

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Эволюция структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов системы
TiZrHfTa(NbSn) в ходе деформации**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.03.01 Материаловедения и технологии материалов
очной формы обучения группы 07001312
Понкратова Евгения Сергеевича

Научный руководитель
д.т.н. Жеребцов С.В.

БЕЛГОРОД 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	6
1.1 ОТКРТИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ.....	6
1.2 ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ.....	7
1.3 ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ	10
1.4 СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ	12
1.5 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЖАРОПРОЧНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	18
2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.	21
2.1 МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	21
2.2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	21
2.2.1 МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ.....	21
2.2.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ОБРАЗЦА.....	22
2.2.3 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	22
2.2.4 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	23
2.5.5 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ТРУДА	23
3.РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
3.1 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ ВЭСов	24
3.2 МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	26
3.2.1 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	26

3.2.1.1 МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ.....	26
3.2.1.2 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ В ХОДЕ ПРОКАТКИ	33
3.2.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ	37
3.2.2.1 МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ.....	37
3.2.2.2 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ В ХОДЕ ПРОКАТКИ	40
3.3 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	50
3.3.1 МИКРОТВЕРДОСТЬ ВЭС _{ов}	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	53

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых конструкционных и функциональных материалов с высокими прочностными характеристиками является достаточно важной задачей материаловедения. К таким материалам относятся и новый класс сплавов - высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), отличающиеся термодинамической стабильностью механических свойств [1–9]. К данному классу материалов относятся сплавы, содержащие 5 и более элементов, при этом атомная концентрация каждого элемента должна находиться в пределах от 5 до 35%. Предполагается, что устойчивость такой структуры достигается вследствие высокого значения энтропии смешения. Снижение свободной энергии за счет высокой энтропии смешения дает возможность получить простые структуры в многокомпонентных сплавах [5–7]. В результате этого ВЭС более термически стабильны и обладают большей прочностью по сравнению с традиционными сплавами [8,9].

Установлено, что высокотемпературные прочностные характеристики ВЭС определяются подбором элементов сплава, отличающихся атомными радиусами, температурой плавления, коэффициентами диффузии и их концентрацией. Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее существенному искажению. Это способствует значительному твердорастворному упрочнению и термодинамической стабильности свойств. Таким образом, получение ВЭСов обладающих комбинацией привлекательных свойств во многом зависит от состава и микроструктуры сплава.

Однако подходы, позволяющие предсказать формирование необходимой структуры на сегодняшний день, не в полной мере изучены. Еще одной неизученной стороной ВЭС является влияние холодной прокатки на эволюцию структуры и механические свойства. Следовательно, для получения простой или сложной многофазной структуры, обладающей

оптимальными прочностными, пластическими и упругими свойствами, необходимы более тщательные исследования, направленные на изучение влияния легирования различными элементами и воздействия механической обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов.

Таким образом, целью исследования является:

Установить влияние холодной прокатки на эволюцию структуры и механические свойства ВЭСов системы Ti-Zr-Hf-Ta-(Sn, Nb)

Для выполнения цели курсового проекта, были поставлены следующие задачи:

1. На основании анализа Vo-Md диаграммы для β -титановых сплавов определить химические составы ВЭСов систем Ti-Zr-Hf-Ta-Nb и Ti-Zr-Hf-Ta-Sn в разных концентрациях;
2. Изучить эволюцию микроструктуры сплавов в ходе прокатки при комнатной температуре в интервале деформаций 10-20%;
3. Исследовать механические свойства сплавов систем Ti-Zr-Hf-Ta-Nb и Ti-Zr-Hf-Ta-Sn после деформации.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ОТКРЫТИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Открытие высокоэнтروпийных сплавов [10,11] подтвердило понимание людьми важности энтропии при формировании структуры твердого вещества. Впервые в термодинамику понятие энтропии ввел, Клаузиус Р.Ю.Э. в 1865 году [12]. А Больцман дал теоретическое объяснение энтропии с точки зрения в микроскопическом масштабе [13]. По определению, энтропия является мерой беспорядка, неопределенности в физической системе. Условие термодинамического равновесия для системы с конденсированной материи определяется минимизацией свободной энергии Гиббса (см. формулу 1).

$$G = U + PV - TS; (1)$$

где U , S , P , V и T - внутренняя энергия, энтропия, давление, объем системы, и температуры соответственно.

Частичные системы, состоящие из атомов, ионов или молекул, могут существовать в различных состояниях от газа, жидкости до твердого тела при различных условиях температуры и давления. Стабильность структуры твердой фазы тесно связана с окружающей ее средой. Стабильная фаза при высокой температуре может быть нестабильной или метастабильной при низкой температуре и наоборот. В условиях атмосферного давления внутренняя энергия и энтропия системы являются двумя основными факторами фазовой устойчивости при конечной температуре, особенно энтропия S , которая играет ведущую роль в условиях высокой температуры. Образование твердых растворов в многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах происходит из-за высокой значения их смешанной / конфигурационной энтропии по мере затвердевания сплава [10]. Чем выше конфигурационная энтропия, тем легче формирование случайных фаз раствора при высоких температурах. Поэтому необходимо исследовать

атомные структуры, характеризующиеся максимальной энтропией для этих уникальных сплавов, имеющие случайные твердые растворы.

Высокоэнтропийные сплавы обычно содержат пять или более компонентных элементов в почти эквиатомном составе [10,14,15,16]. В этом отношении сплавы с высокой энтропией также называются сплавами с несколькими главными элементами (МРЕ). Сообщалось об успешной экспериментальной подготовке четвертичных высокоэнтропийных сплавов с составами WNbMoTa [17] и FeCoCrNi [18]. Удивительно, что некоторые высокоэнтропийные сплавы обладают довольно простыми структурами решетки, несмотря на их очень сложные элементарные композиции. Эти сплавы обнаруживаются в значительной степени в отношении плотноупакованных и неупорядоченных кристаллических структур. Наиболее часто встречающиеся структурные структуры сплавов с высокой энтропией образующие, объемно центрированные кубические решетки (ОЦК) [10,15,16,17,18] или грани центрированные кубические решетки (ГЦК) [10,14,16] решетки. Сплавы с высокой энтропией с структурой гексагональной плотной упаковки (ГПУ) были предсказаны теоретически, но еще не реализованы экспериментально.

1.2 ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

В отличие от «классических сплавов», имеющих элемент - основу и легирующие элементы, высокоэнтропийные сплавы содержат значительное количество элементов (от 5 до 12-15), вводимых в равных или близких к равным долям. В небольшом количестве могут также добавляться металлоиды [20,21]. Основную роль, определяющую специфику строения и свойств данных сплавов, играет конфигурационная энтропия.

Известно, что энергия Гиббса системы, определяющая ее стабильность, определяется выражением (2):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix};(2)$$

Эти сплавы имеют преимущественно небольшую положительную энергию смешения, что должно уменьшать стабильность твердого раствора. Однако за счет большой степени беспорядка и большой величины конфигурационной энтропии, идет преимущественное формирование твердого раствора на базе кристаллических решеток ОЦК или ГЦК. При высоких температурах эта энергия ($T\Delta S_{mix}$) близка даже к энтальпии образования интерметаллических соединений, и вследствие этого подавляет возможность их образования. Естественно, что именно энтропийный вклад определяет свойства сплавов. Энтропия смешения в мульти компонентных системах определяется по формуле (3):

$$\Delta S_{mix} = -R \sum X_i \ln X_i;(3)$$

где X_i – мольная доля компонента в сплаве

В зависимости от количества компонентов в соответствии с формулой (3) при переходе, например от двухкомпонентной системе к семикомпонентной, максимальная энтропия смешения увеличивается почти в 3 раза, также как и ее энергетический вклад, равный $T\Delta S_{mix}$. Поэтому становится понятным, почему в высокоэнтропийные сплавы обладают:

1. Такой высокой термодинамической стабильностью существования твердого раствора.
2. .Высокой прочностью, жаропрочностью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью.

Естественно, что результат будет определяться величиной изменения свободной энергии, на которую также влияет энергия (энтальпия) смешения, которая при ее положительной величине, характерной для многих растворов, несколько ослабляет этот эффект. Но энтропийный вклад здесь является определяющим.

В настоящее время существующие высокоэнтропийные сплавы можно условно разделить на 3 группы:

1. Сплавы на основе Fe, Ni, Co, Mn, Cr, V, Mo, Al, Ti, Cu и др. [22].

2. Сплавы на основе тугоплавких металлов Nb, V, Mo, Ta, W, Re, Ru и др. [23].
3. «Легкие» сплавы на основе Al, Mg, Be, Ti, Si и др.

Уникальность высокоэнтروпийных сплавов заключается в том, что они обладают высокой прочностью, жаропрочностью, устойчивостью к ползучести и высокой коррозионной стойкостью в различных средах. При этом свойства качественно улучшаются, по сравнению с аналогами - обычными твердыми растворами с упрочняющими интерметаллидными фазами.

С точки зрения классической теории сила межатомной связи, определяемой энтальпией (не энтропией) смешения, должна уменьшаться (поглощение энергии идет за счет ослабления межатомных связей) и сплавы не должны обладать такими свойствами. Поэтому их свойства пытаются объяснить формированием гипотетических наноструктур или даже аморфных фаз.

На самом деле этот эффект объясняется с изложенных выше позиций усиления межатомных связей при увеличении конфигурационной энтропии, которая даже перекрывает эффект ослабления связей за счет положительной энтальпии смешения.

Результирующая величина прочности связи будет определяться величиной изменения свободной энергии, которая в данной случае численно равна усилению энергии межатомной связи. Следуя именно этому принципу легко рассчитать оптимальные составы высокоэнтропийных сплавов для разных систем.

Поэтому, при легировании нужно обращать внимание не только на максимальное число легирующих компонентов, чей энергетический вклад в усиление межатомной связи можно подсчитать по изменению потенциала Гиббса-Геймгольца, но также добавлением элементов, причем в ощутимом количестве, с большой величиной отрицательной энергии смешения. Это, прежде всего, Al, Si, C, B, Ti, P и т. д. в различных сочетаниях. Их

растворимость в данном типе сплавов будет значительно выше из-за стабилизации твердого раствора энтропийным фактором.

1.3 ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Титан является полиморфным металлом, который при комнатной температуре имеет гексагональную плотноупакованную решетку (α -модификация) с периодами $a=0,2952$ нм и $c=0,4679$ нм. Соотношение c/a в α -титане равно 1,5873, что меньше теоретического для идеальной гексагональной плотноупакованной структуры ($c/a=1,633$). Это обусловлено тем, что помимо металлической связи, между атомами в базисных плоскостях действует ковалентная связь, которая сближает их вдоль оси c [24].

При температуре $T=882,5^{\circ}\text{C}$ происходит переход к объемно-центрированной (ОЦК) кубической решетке (β -модификация). Определенный период решетки β -титана с помощью экстраполяции составляет $b=0,328$ нм.

Титановые сплавы, как правило, представляют собой твердые растворы на основе α и β - модификаций; к стабильным фазам также относят гидриды, интерметаллиды и другие промежуточные фазы [25]. В зависимости от типа растворенного элемента титановые сплавы могут быть твердыми растворами внедрения (кислород, азот, углерод и водород) или замещения.

К метастабильным фазам в титановых сплавах относят α и β - фазы неравновесных составов (α_m и β_m), мартенситные фазы α' и α'' , а так же ω -фазу.

Основными легирующими элементами в титановых сплавах являются: Al, Mo, V, Cr, Fe, Mn, Si, Zr и Sn. В качестве основы для классификации легирующих элементов с титаном положен характер их взаимодействия [25], по влиянию на температуру полиморфного превращения легирующие элементы разбивают на 3 группы (рис.1)

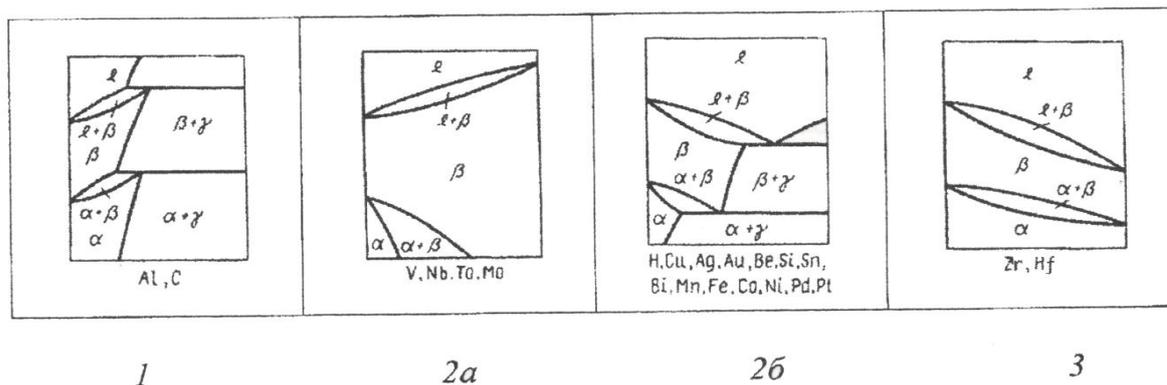


Рисунок 1 - Влияние легирующих элементов на температуру начала полиморфного превращения

1 группа – α -стабилизаторы – это элементы, которые повышают стабильность α -фазы, т.е. расширяют область ее существования и повышают температуру полиморфного превращения. К ним относятся алюминий, кислород, азот и углерод.

2 группа – β -стабилизаторы, которые расширяют область существования β -фазы и понижают температуру полиморфного превращения. Они подразделяются на две подгруппы:

а) β -фаза сохраняется до комнатной температуры в случае достаточно высоких концентраций легирующих элементов. Это β -изоморфные стабилизаторы такие как: ванадий, ниобий, молибден и тантал.

б) Происходит эвтектоидный распад β - фазы при пониженных температурах. Это β - эвтектоидные стабилизаторы: хром, марганец, железо, никель, меди и кобальт.

3 группа - это «нейтральные» элементы такие как: германий, цирконий, гафний и олово. Эти элементы практически не влияют на температуру полиморфного превращения.

Вводимые легирующие элементы изменяют температуру полиморфного превращения, и меняют как следствие – фазовый состав материала. Меняя соотношением легирующих элементов можно контролировать получаемую структуру и механические свойства титановых

сплавов. Так, существует классификация сплавов по типу структуры в стабильном состоянии, в которой все промышленные титановые сплавы разделяют на 5 групп [26].

Первая группа - α -сплавы, не содержащие β -стабилизаторов. Например, технически чистый титан VT1-00, VT1-0, сплав VT-5. Следующая группа - псевдо- α -сплавы, коэффициент β -стабилизации которых не больше 0,25 (VT4, OT4, AT6 и т.д.).

Двухфазные $\alpha+\beta$ -сплавы, в свою очередь делятся на сплавы мартенситного и переходного класса. К сплавам мартенситного класса относят сплавы типа VT6, VT8, VT14 и др., которые при резком охлаждении из β -области приобретают структуру мартенсита α' или α'' , и имеют в стабильном состоянии от 5 до 25% β -фазы. Сплавы переходного класса – это сплавы типа VT22 и VT30, при резком охлаждении которых с температур β -области β -фаза сохраняется.

Четвертая и пятая группы представлены псевдо- β и β -титановыми сплавами. Структура этих сплавов благодаря высокому значению стабилизаторов представлена преимущественно β -фазой и небольшим количеством α -фазы.

1.4 СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Стабильность структуры титановых сплавов можно оценить из электронной структуры сплавов используя метод молекулярных орбиталей. В качестве одного из параметров используется величина V_o - порядок связи. Эта величина является мерой силы ковалентной связи между титаном и легирующим элементом. Другим параметром является величина M_d которая характеризует энергию d-орбитали металлической связи. Этот параметр коррелирует с электроотрицательностью и металлическим радиусом элементов. Параметры V_o и M_d приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения B_0 и M_d легирующих элементов для β -Ti

Элемент	B_0	$M_d, \text{эВ}$	Элемент	B_0	$M_d, \text{эВ}$
3d-элементы			5d-элементы		
Ti	2,790	2,477	Hf	3,110	2,975
V	2,805	1,872	Ta	3,144	2,531
Cr	2,799	1,478	W	3,125	2,072
Mn	2,733	1,194	Re	3,061	1,490
Fe	2,651	0,969	Os	2,980	1,018
Co	2,529	0,807	Yr	3,168	0,677
Ni	2,412	0,724	Pt	2,252	0,146
Cu	2,114	0,567	Au	1,953	0,258
4d-элементы			Непереходные материалы		
Zr	3,086	2,934	Al	2,426	2,200
Nb	3,099	2,424	Si	2,561	2,200
Mo	3,063	1,961	Sn	2,283	2,100
Tc	3,026	1,294			
Ru	2,704	0,859			
Rh	2,736	0,561			
Pd	2,208	0,347			
Ag	2,094	0,196			

В сплавах усреднённые значения B_0 и M_d вычисляются по правилу аддитивности (формула 4 и 5):

$$\overline{B_0} = \sum_i x_i B_{0i}; (4)$$

$$\overline{M_d} = \sum_i x_i M_{di}; (5)$$

В координатах $\overline{B_0}$ - $\overline{M_d}$ построена карта стабильности фаз в титановых сплавах (рис 1). В этих координатах четко разделены области сплавов с $\alpha, \beta+\omega, \beta+\omega+\alpha''$, α'' и β - структурой. Область стабильности β - фазы соответствует большим значениям $\overline{B_0}$ и малым значениям $\overline{M_d}$. Сплавы с α -

структурой напротив, характеризуются большими значениями \overline{Md} и малыми величинами \overline{Bo} . Между этими областями располагаются двух и трехфазные сплавы. На этой диаграмме пунктирной линией показано такое положение линии начала мартенситного превращения, соответствующее комнатной температуре. Закаленные из β - области β - сплавы могут деформироваться или двойникованием или скольжением. Склонность к деформации скольжением возрастает с повышением стабильности β - фазы, т.е. с увеличением \overline{Bo} и уменьшением \overline{Md} . Переходу от преимущественной деформации двойникованием к преимущественному скольжению соответствуют определенные соотношения между \overline{Bo} и \overline{Md} . Вблизи этой же границы лежат составы сплавов, в которых при закалки образуется ω – фаза.

Механизм деформации псевдо β – сплавов во многом определяет их свойства. В общем случае можно ожидать больших значений удлинения и более низких пределов текучести в сплавах, которые деформируются двойникованием, а не скольжением. Двойникование обеспечивает повышенную способность к холодной деформации, в то время как скольжение обеспечивает повышенный уровень прочности. Для обеспечения оптимального сочетания технологичности и прочности. Для обеспечения оптимального сочетания технологичности и прочности, нужно так подбирать составы β – сплавов, чтобы в закаленном состоянии они деформировались двойникованием, а после старения в основном путем скольжения. На диаграмме стабильности фаз (рисунок 2), показано положение титановых сплавов с указанием способа их деформации.

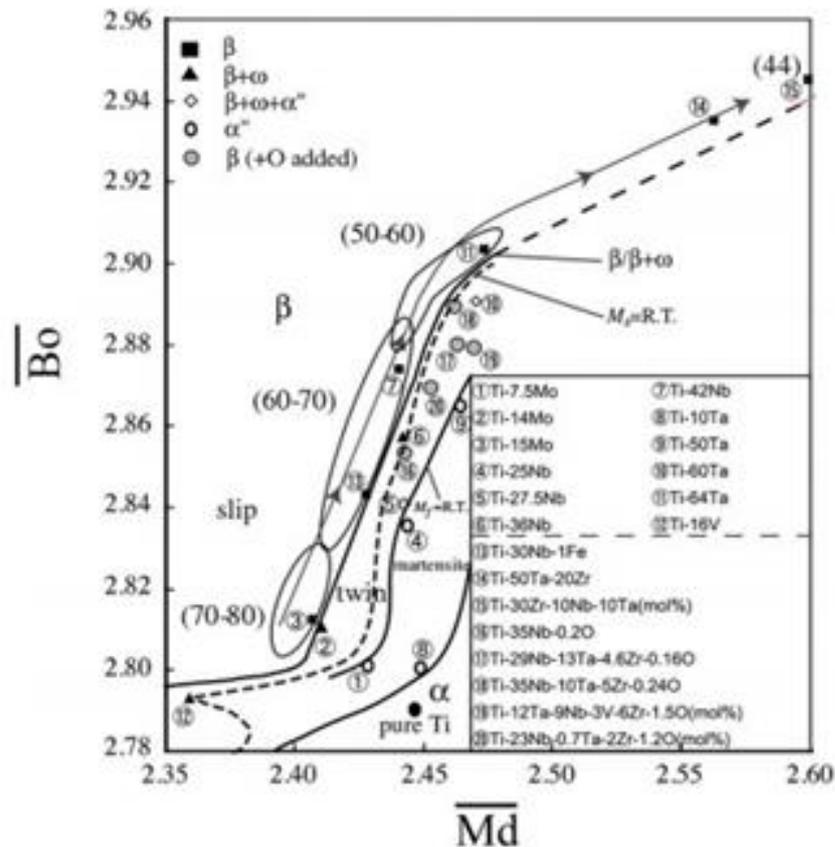


Рисунок 2 - Карта стабильности фаз в координатах $\overline{Bo} - \overline{Md}$ [27]

Все перспективные псевдо β - сплавы лежат между границей, соответствующей условиям подавления образования мартенсита при закалке, и линией, близкой к составам, в которых происходит смена преимущественного механизма деформации от двойникования к скольжению.

В практике производства и обработки многокомпонентных сплавов часто используют условный коэффициент β - стабилизации - K_β , который показывает отношения содержания β - стабилизатора в рассматриваемом сплаве к его содержанию в двойном сплаве критического состава (т.е. наименее легированном сплаве, который может закаливаться из β - области на 100% β - структуру).

$$K_\beta = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_i}{C_{i\text{кр}}} \right); (6)$$

где C_i – содержание i -го элемента в сплаве; $C_{i\text{кр}}''$ – критическая концентрация i -го элемента, необходимая для получения в сплаве 100% β – фазы при закалке; N – количество легирующих элементов в сплаве. Фактически K_β – аналог молибденовому эквиваленту, но он более удобен в практической деятельности.

Действие нескольких β – стабилизирующих элементов, одновременно присутствующих в сплаве, считается аддитивным. При этом совершенно не учитывается влияние алюминия и других α - стабилизаторов, “нейтральных” элементов, а также растворимость легирующих элементов в α - титане. Поэтому K_β является относительным показателем, но он позволяет с достаточной для практики точностью прогнозировать фазовый состав и поведение сплавов при термической обработке. В зависимости от фазового состава все титановые сплавы по величине K_β делят на шесть групп: α – сплавы ($K_\beta \approx 0$); псевдо α – сплавы ($K_\beta \leq 0,20$); ($\alpha+\beta$)-сплавы мартенситного класса ($K_\beta = 0,25 \dots 0,9$); сплавы переходного класса ($K_\beta = 1,0 \dots 1,4$); псевдо β -сплавы ($K_\beta = 1,4 \dots 2,4$) и β -сплавы ($K_\beta > 2,4$).

Химический состав, молибденовый и алюминиевый эквиваленты наиболее распространённых отечественных титановых сплавов показан в таблице 2

Таблица 2

Химический состав, молибденовый и алюминиевый эквиваленты наиболее распространённых отечественных сплавов

Класс сплава	Марка сплава	Состав сплава, мас. %	$[Mo]_{\text{ЭКВ}}$	$[Al]_{\text{ЭКВ}}$
α – сплавы	BT1-00	Ti-0,05C-0,04N-0,1O ₂ - 0.15Fe-0,08Si	-	1,0
	BT1-0	Ti-0,3Al-0,07C-0,04N- 0,12O ₂ -0.25Fe-0,1Si	-	2,0
	ПТ-1М	Ti-0,5Al-0,07C-0,04N- 0,12O ₂ -0.2Fe-0,1Si	-	2,5

	4200	Ti-0,2Pd-0,07C-0,04N- 0.18Fe-0,1Si	-	1,0
	ПТ-7М	Ti-2Al-2,5Zr	-	3,4
	BT-5	Ti-5Al	-	6,0
	BT5-1	Ti-5Al-2,5Sn-(0,3Fe- 0,1C-14O ₂ -0,05N)	0,5	7,3
псевдо α – сплавы	OT4-0	Ti-0,8Al-0,8Mn	1,0	1,8
	OT4-1	Ti-2Al-1,5Mn	2,5	3,0
	OT4	Ti-4Al-1,5Mn	2,5	5
	ПТ-3В	Ti-4Al-2V	1,4	5
	BT-20	Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V	1,7	7,8
	BT18y	Ti-6.5Al-4Zr-2,5Sn- 0,6Mo-1Nb-0,15Si	1,0	9,2
$(\alpha+\beta)$ - сплавы мартенситного класса	BT6C	Ti-6Al-4V	2,9	7,0
	BT6	Ti-6Al-4,5V	3,2	7,0
	BT9	Ti-6,4Al-1,5Zr-3,4Mo- 0,25Si	3,4	7,7
	BT8	Ti-6,5Al-3,3Mo-0,30Si	3,3	7,2
	BT8M	Ti-6,3Al-1Sn-1Zr-3,3Mo- 0,15Si	3,3	7,8
	BT8-1	Ti-6,3Al-1Sn-1Zr-3,3Mo- 0,18Si	3,3	7,8
	BT8M-1	Ti-5,4Al-1Sn-1Zr-4Mo- 0,15Si	4	6,9
	BT14	Ti-5Al-3Mo-1,4V	4,0	6,0
	BT25y	Ti-6,5Al-1,8Sn-3,8Zr- 4Mo-1W-0,2Si	4,5	8,7
	BT16	Ti-3Al-4,5V-5Mo	8,2	4,0

	BT23	Ti-5,5Al-2Mo-4,5V-1Cr-0,6Fe	8,1	6,5
(α+β) – сплавы переходного класса	BT22	Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe	12,2	6,0
	VST5553	Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr	13	6,5
	BT30	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	11,5	3,5
	VST3553	Ti-3Al-5Mo-5V-3Cr	13	3,5
Псевдо β - сплавы	BT35	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn-1Zr-1Mo	16,7	5,2
	BT19	Ti-5,5Mo-5,5Cr-3,5V-3Al-1Zr	17,2	4,2
	BT32	Ti-8Mo-8V-1,2Cr-1,2Fe-3Al	19,2	4,0
	BT15	Ti-3Al-7Mo-11Cr	26	3,5
	TC6	Ti-11Cr-5Mo-5V-3Al	27	3,5

1.5 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЖАРОПРОЧНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Жаропрочность – это особенность материалов работать при действии напряжения в условиях больших температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Основной проблемой создания жаропрочного материала является требование сохранения значительных прочностных свойств с повышением температуры при желаемой пластичности. Достижение этих требований возможно только при создании термически стабильных структур[28].

Главными характеристиками, по которым можно оценить тугоплавкость материала, является: длительная прочность и предел ползучести.

Длительная прочность - это наивысшие напряжения, во время, действие которого материал при данной температуре разрушается через некоторый промежуток времени[29].

Предел ползучести – это наивысшие напряжения, во время, действие которого материал при некоторой температуре деформируется на заданную величину через некоторый промежуток времени[30].

Длительную прочность оценивают по результатам испытаний, при которых, образец нагружаются до разрушения постоянными напряжениями при разных температурах. Так же определяют и предел ползучести, но измеряемой величиной служит не напряжение, при котором происходит разрушение, а не деформация[31].

Действие легирующих элементов на жаропрочные свойства объясняют, исходя из прочности химической связи: чем сильнее эти элементы повышают силы связи, тем больше жаропрочность сплава. О силах связи косвенно судят по характеристической температуре и величине среднеквадратичных отклонений атомов от положения равновесия в решетке.

Термическая стабильность двухфазной структуры определяется значениями коэффициента диффузии легирующих элементов, энергией межфазных границ раздела и шириной области гомогенности твердого раствора, на базе которого создан материал. Чем меньше все эти параметры, тем выше стабильность сплава и тем самым больше характеристики жаропрочности. Кроме того, необходимо учитывать эффекты дисперсионного упрочнения и размер зерна высокотемпературной матрицы [28].

Однако, для создания высокого сопротивления ползучести при высоких температурах необходимо наряду легированной основой α - фазой, иметь некоторое количество стабильного β - твердого раствора, в который введены атомы с низкой диффузионной подвижностью. Для создания низкой диффузионной подвижности атомов в качестве легирующих элементов используют элементы с высокой температурой плавления: цирконий, ниобий

молибден, вольфрам и тантал. Все они, в том числе при малых концентрациях стабилизируют β - фазу, которая не отличается, повышенной термической стабильностью из-за большого числа систем скольжения, свойственных ОЦК твердым раствором. Поэтому рекомендуют считать, что предельная концентрация легирующих элементов для жаропрочных титановых сплавов, работающих при температуре до 500С, не должна превышать 4% по молибденовому эквиваленту- $[Mo]_{\text{экв}}$, до 550С-не более 2% по $[Mo]_{\text{экв}}$, до 600С-0,5÷1% по $[Mo]_{\text{экв}}$. Целесообразность введения β - стабилизатора обусловлена тем, что создавая при термической обработке продукты превращения с большим количеством межфазных границ удается уменьшить длину свободного пробега дислокаций и тем самым повысить прочностные характеристики сплава. Кроме того, присутствие β - фазы повышает деформируемость сплавов при изготовлении полуфабриката[31].

Например, Zr в сплавы вводят, главным образом для повышения жаропрочности твердого раствора, и хотя он не является существенным упрочнителем матрицы, но увеличивает прокаливаемость и модифицирует структуру. Добавка циркония в меньшей степени повышает жаропрочность, чем соответствующая добавка алюминия.

Помимо перечисленных выше элементов в качестве легирующей добавки в жаропрочные сплавы вводят небольшое количество Si. Кремний является β - стабилизатором, но он достаточно интенсивно растворяется и в α -фазе. Кремний вводят в жаропрочные сплавы титана для снижения скорости ползучести за счет скопления атомов кремния на дислокациях. С увеличением содержания Si (до 0,5 мас. %) в Ti происходит увеличения прочности (порядка 50 МПа на каждые 0,1 мас. % Si).

Дальнейшее увеличение его содержание ведет к менее интенсивному повышению прочности[29].

2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1 МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования, были использованы высокоэнтропийные сплавы системы Ti-Zr-Hf-Nb-Ta и Ti-Zr-Hf-Ta-Sn. Сплавы системы Ti-Zr-Hf-Nb-Ta и Ti-Zr-Hf-Ta-Sn были получены с помощью индукционной плавки составляющих элементов с последующим электрошлаковым переплавом и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. Химический состав сплавов представлен в таблице 3.

Таблица 3

Обозначение и номинальный состав сплавов в ат. %

Обозначение	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Sn
Ti ₃₅ Zr _{27.5} Hf _{27.5} Ta ₅ Nb ₅	35	27,5	27,5	5	5	-
Ti ₃₈ Zr ₂₅ Hf ₂₅ Ta ₁₀ Sn ₂	38	25	25	-	10	2
Ti ₃₈ Zr ₂₅ Hf ₂₅ Ta ₇ Sn ₅	38	25	25	-	7	5

2.2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.2.1 МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась следующим образом: шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5. После шлифования поверхности образца следует полировка, которая должна устранить риски, оставшиеся от воздействия

абразивных частиц. Полировка образцов проводилась с использованием полировочных дисков, DP- суспензий размером абразивных частиц 3 мкм и коллоидно-кремниевой суспензии OP-S с размером абразивных частиц 0.04 мкм.

2.2.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ОБРАЗЦА

Микротвердость сплавов измеряли на твердомере Bluehler 402 MVD по Виккерсу, согласно ГОСТ 9450-76. Для получения наиболее достоверных результатов микротвердость образцов определяли при использовании нагрузки (300 Н). Время выдержки образцов под нагрузкой составляло 15 секунд. Для каждого образца проводили не менее 20 измерений микротвердости.

2.2.3 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для изучения микроструктуры сплава и определения химического состава, образовавшихся частиц был использован просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM-2100 с энергодисперсионным анализатором химического состава.

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2100 с ускоряющим напряжением 200кВ. Объекты для исследований тонкой структуры изготавливали методом струйной полировки в растворе хлорной кислоты (HCl), метанола (CH₃OH) и бутанола (C₄H₉OH) при напряжении U=27В и температуре T = -35°C.

2.2.4 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для изучения микроструктуры был использован сканирующий электронный микроскоп Quanta 200. Съемку проводили в режиме дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30kV. Перед проведением исследований фазового контраста в сканирующем электронном микроскопе на объектив устанавливается детектор обратно рассеянных электронов.

Структуру сплава выявляли путем травления раствором $10\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 87\text{H}_2\text{O}$.

Размеры структурных элементов оценивали по методу случайных секущих. Средний размер зерна (d) определяли в соответствии с ГОСТ 21.073.3-75.

2.5.5 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ТРУДА

Охрана труда и техника безопасности представляет собой целый комплекс мероприятий, которые разработаны и направлены на обеспечение безопасности здоровья работников на рабочих местах в рабочее время при выполнении своих обязанностей, при работе с оборудованием.

Выполнять лабораторную работу можно только после получения инструктажа по технике безопасности и разрешения преподавателя. Приступая к работе, необходимо: осознать методику работы, правила ее безопасного выполнения; проверить соответствие взятых веществ тем веществам, которые указаны в методике работы. Работать в халате, защищая одежду и кожу от попадания и разъедания реактивами. Рабочее место следует поддерживать в чистоте, не загромождать его посудой и побочными вещами. Студентам запрещается работать в лаборатории без присутствия преподавателя или лаборанта, а также в неустановленное время без разрешения преподавателя.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ ВЭСОВ

Диаграмма фазовой стабильности с параметрами \overline{Bo} - \overline{Md} несет полезную информацию об их структуре и свойствах. Эта диаграмма может быть использована для разработки новых высокоэнтропийных сплавов. В качестве примера был взят хорошо изученный эквиатомный сплав $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Ta_{20}Nb_{20}$, который деформируется скольжением (точка 0 на диаграмме). Для выполнения ВКР, были подобраны такие сплавы, которые могли бы деформироваться не только скольжением, а так же двойникованием или мартенситным превращением. Путем изменения химического состава можно изменить и способ деформации. Например, сплав $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ деформируется двойникованием (точка 1 на диаграмме), а сплав $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ деформируется двойникованием и мартенситным превращением (точка 2 на диаграмме). А вот сплав $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$, на основании карты стабильности фаз деформируется только мартенситным превращением (точка 3 на диаграмме).

Расчет параметров \overline{Bo} - \overline{Md} для сплавов $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$, $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$, $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$, был выполнен на основании таблицы 1 с помощью формул (3) и (4). Химический состав сплавом и параметры \overline{Bo} - \overline{Md} представлены в таблице 4.

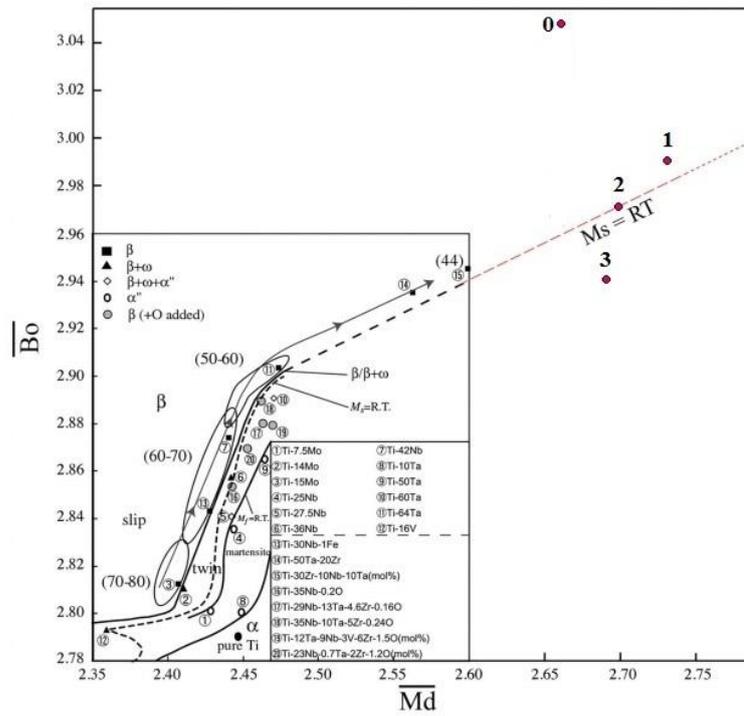


Рисунок 3 - Диаграмма стабильности исследуемых сплавов

Таблица 4

Составы высокоэнтропийных сплавов

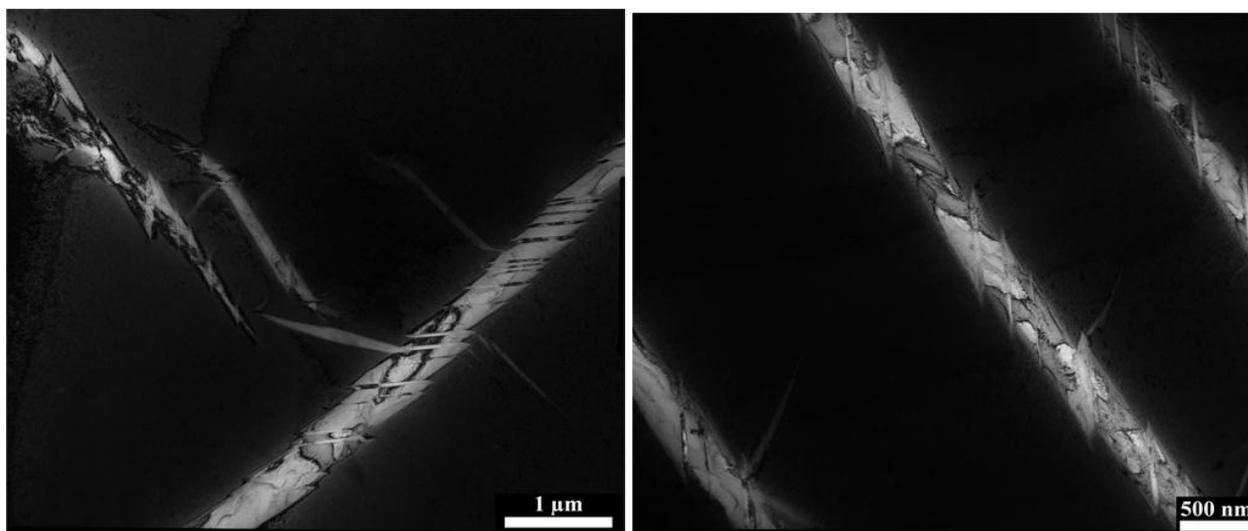
Обозначение	Сплав	Bo	Md
0	$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Ta_{20}Nb_{20}$	3,05	2.66
1	$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$	2.99	2.73
2	$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$	2.97	2.7
3	$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$	2.94	2.69

3.2 МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.2.1 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

3.2.1.1 МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

На рисунке 4 представлена микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии. Сплав имеет двухфазную структуру (темная фаза – матрица).



а

б

Рисунок 4 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии

Расшифровка дифракционных картин (рис.5) показала, что матрица имеет ОЦК (β -структуру), а светлая пластинчатая фаза – это α'' мартенсит, обладающая орторомбической решеткой.

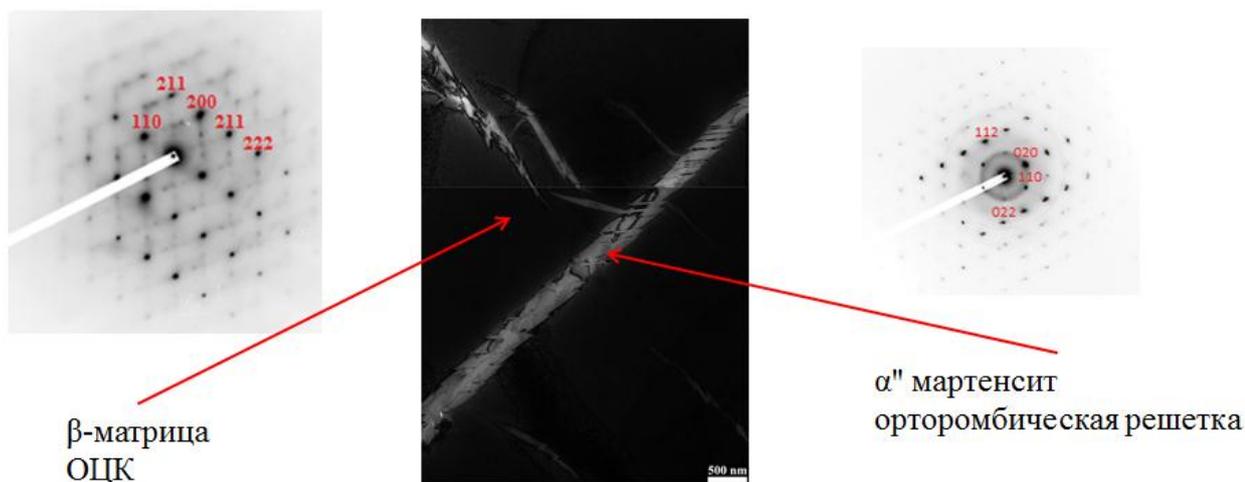


Рисунок 5 - Дифракционная картина сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии

Ширина мартенситной α'' фазы составляет примерно $0,39 \pm 0,04$ мкм. В светлой фазе отмечается присутствие двойников. Все исследуемые двойники принадлежат к системе $\{332\} \langle 113 \rangle$. Средняя ширина двойников составляет 39 ± 5 нм., а расстояние между ними $0,228 \pm 0,02$ микрометра.

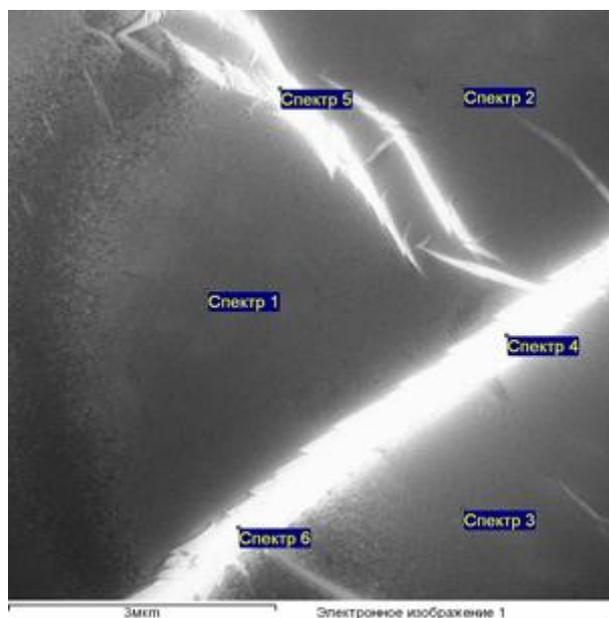


Рисунок 6. Энергодисперсионный анализ сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии

На рисунке 6 представлен химический анализ по заданным спектрам. Данные химического анализа в каждой точке в атомных процентах представлены в таблице 4. Усредненный фазовый состав выглядит так: состав мартенситной фазы - $Ti_{27}Zr_{24}Hf_{32}Ta_{12}Nb_5$; химический анализ для ОЦК матрицы - $Ti_{28}Zr_{24}Hf_{32}Ta_{11}Nb_4$. Стоит отметить, элементный состав, как для матрицы, так и для мартенсита одинаков.

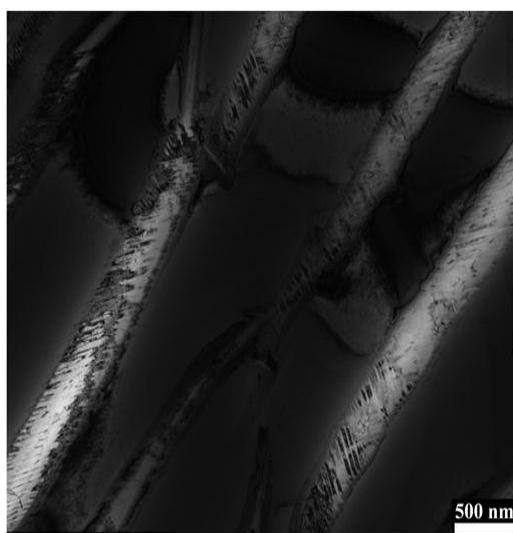
Таблица 5

Химический состав сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии

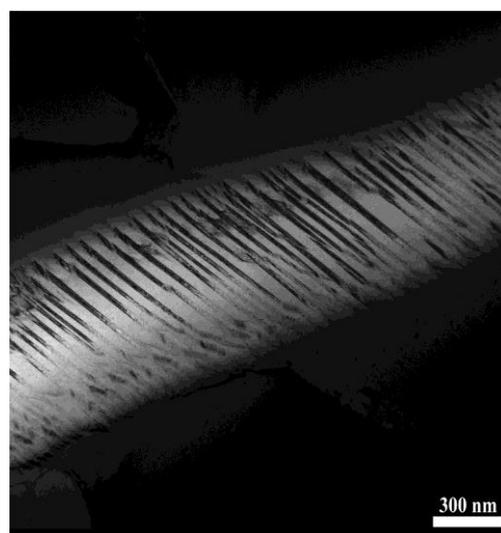
Наименование	Ti	Zr	Hf	Ta	Nb
Спектр 1	28	25	32	11	4
Спектр 2	28	24	32	11	5
Спектр 3	28	26	31	11	4
Спектр 4	29	24	30	12	5
Спектр 5	27	23	34	11	5
Спектр 6	26	25	33	12	5
Среднее значение для ОЦК матрицы	28	25	32	11	4
Среднее значение для мартенсита α'' фазы	27	24	32	12	5

На рисунке 7 представлена микроструктура сплавов $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$. (Рисунок 7 а, б), и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ (Рисунок 7 в, г) в исходном состоянии.

Как и сплав $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ сплавы имеют двухфазную структуру. Сплавы $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ имеют схожую с друг с другом микроструктуру. Фаза с орторомбической решеткой (α'' мартенсит) имеют форму пластины, а ее ширина одинакова для двух сплавов и составляет примерно 0.4 ± 0.05 микрометров. Расстояние между пластинами мартенсита не имеет существенных отличий для сплавов с оловом и составляет примерно $0,71 \pm 0,05$ мкм. Ширина двойников составляет 20 нм а расстояние между ними 36 ± 5 нм., для сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ и 15 ± 5 нм. для сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$.



а



б



в



г

Рисунок 7 - Микроструктура сплавов $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ (а, б) и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ (в, г) в исходном состоянии

На рисунке 8 представлен химический анализ по заданным спектрам. Данные химического анализа в каждой точке в атомных процентах представлены в таблице 5. Состав для каждого элемента одинаков, как для матрицы, так и для мартенсита

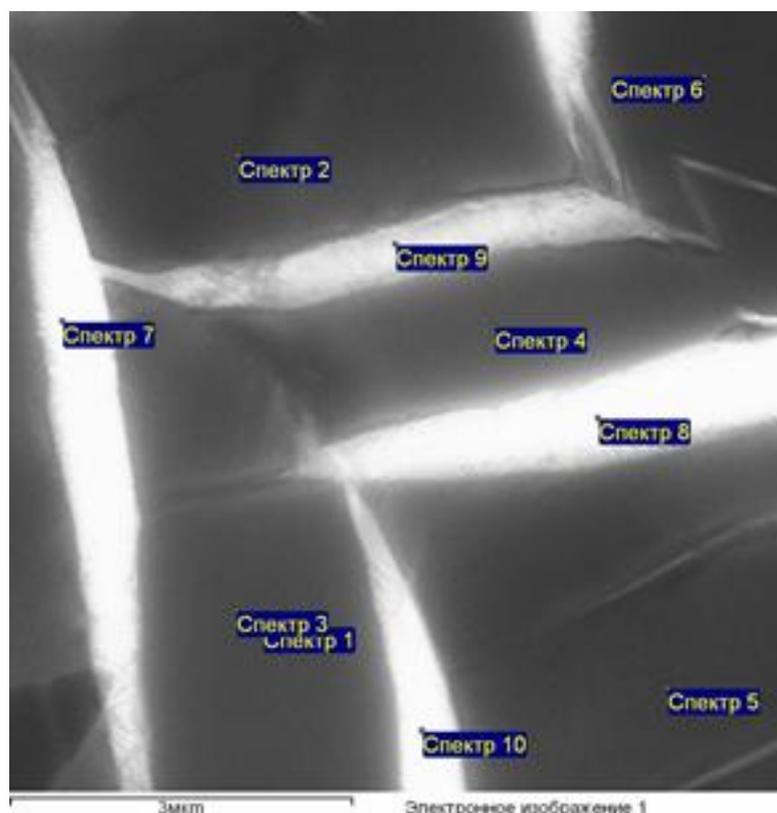


Рисунок 8 - Энергодисперсионный анализ сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ в исходном состоянии

Таблица 6

Химический состав сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ в исходном состоянии

Наименование	Ti	Zr	Hf	Ta	Sn
Спектр 1	30	21	31	16	2

Спектр 2	32	21	30	17	0
Спектр 3	30	21	30	17	2
Спектр 4	30	22	30	16	2
Спектр 5	30	22	30	16	1
Спектр 6	29	22	30	17	2
Спектр 7	27	22	28	23	1
Спектр 8	27	20	31	22	1
Спектр 9	30	22	30	17	2
Спектр 10	28	19	32	21	1
Среднее значение ОЦК матрицы	30	22	30	17	1
Среднее значение для мартенсита α'' фазы	28	21	30	20	1

На рисунке 9 представлен химический анализ по заданным спектрам. Данные химического анализа в каждой точке в атомных процентах представлены в таблице 6. Как и для сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ химический состав одинаков, как для матрицы, так и для мартенсита.

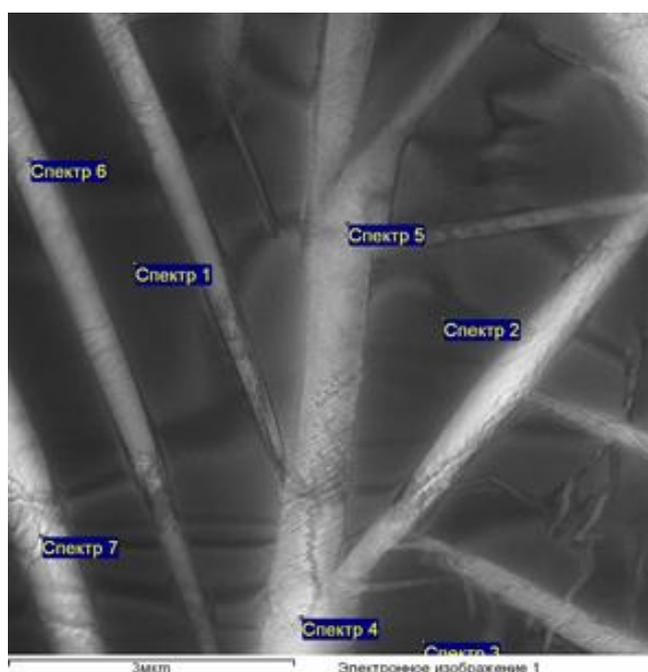


Рисунок 9 - Энергодисперсионный анализ сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ в
ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

Таблица 7

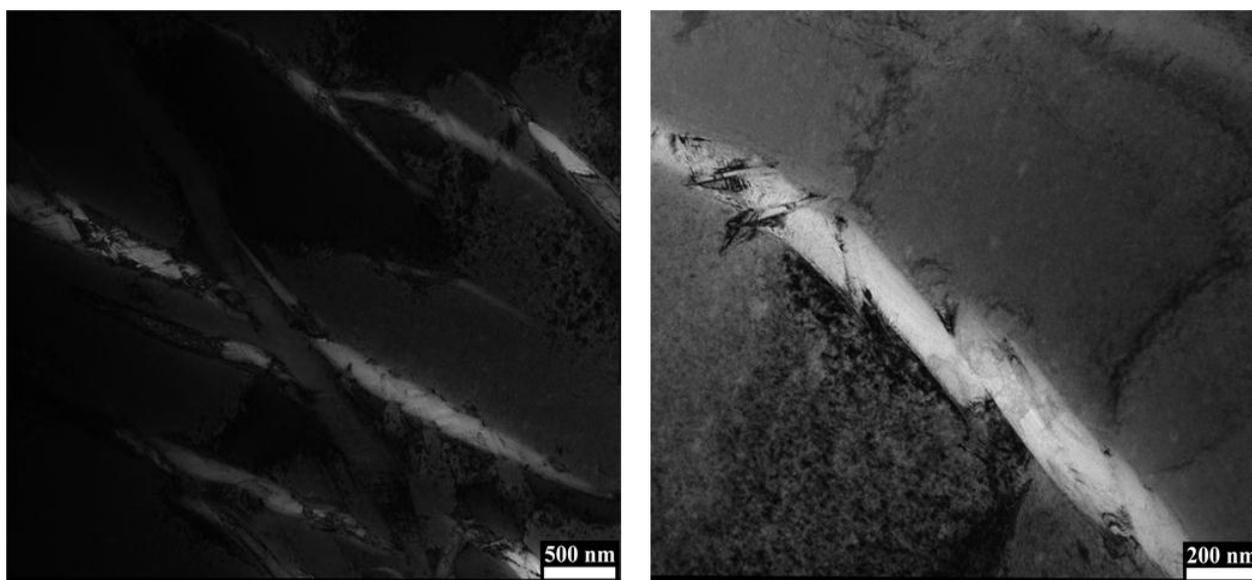
Химический состав сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ в исходном состоянии

Наименование	Ti	Zr	Hf	Ta	Sn
Спектр 1	30	22	30	13	5
Спектр 2	29	23	31	13	4
Спектр 3	27	25	32	13	3
Спектр 4	27	24	30	15	4
Спектр 5	30	22	31	13	5
Спектр 6	30	21	31	14	4
Спектр 7	28	23	31	13	5

Среднее значение ОЦК матрицы	29	23	31	13	4
Среднее значение для мартенсит α'' фазы	29	22	31	14	4

3.2.1.2 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ В ХОДЕ ПРОКАТКИ

На рисунке 11 представлена микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ подвернутого прокатке на 10%. Светлая фаза разрезана на части, а ее ширина уменьшилась по сравнению с исходным состоянием с $0,39 \pm 0,04$ до $0,17 \pm 0,08$ мкм.

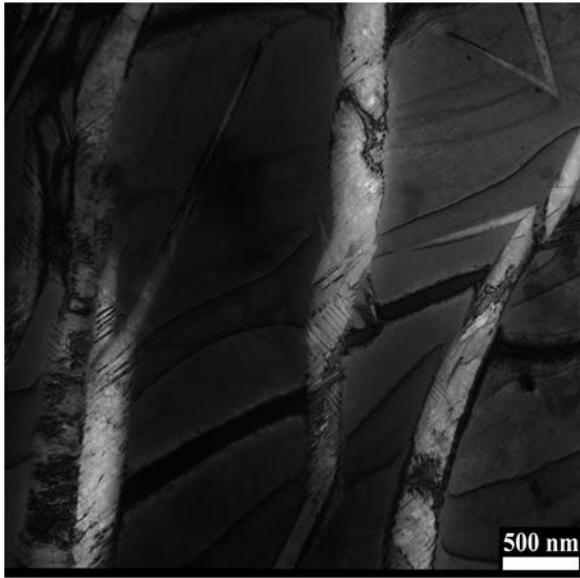


а

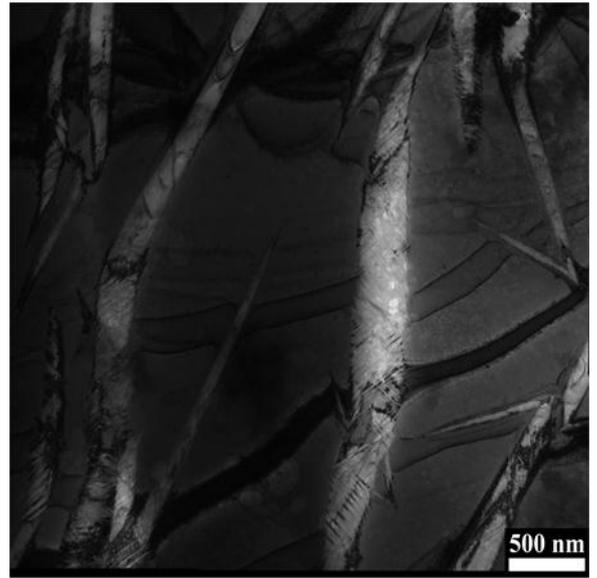
б

Рисунок 11 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ после прокатки на 10%

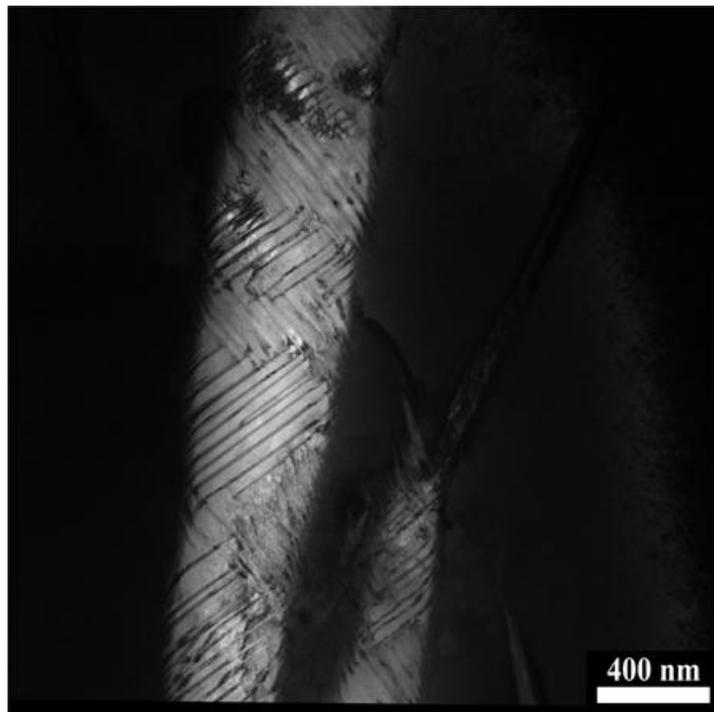
На рисунке 12 представлена микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ после прокатки на 10%.



а



б



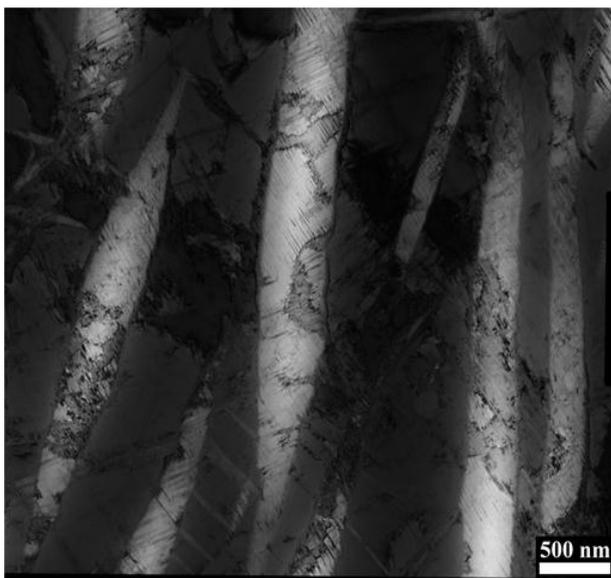
в

Рисунок 12 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ после прокатки на 10%

Ширина темной фазы равна $0,87 \pm 0,09$ микрон. Ширина мартенситной α'' фазы составляет примерно $0,32 \pm 0,03$ мкм. В светлой фазе

происходит множественное двойникование. Средняя ширина двойников составляет 19 ± 4 нм., а расстояние между ними 32 ± 8 нанометра.

На рисунке 13 представлена микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ подвергнутого прокатке на 20%. Количество мартенситных пластин заметно выросло по сравнению с исходным состоянием. Расстояние между пластинами уменьшается по сравнению с исходным состоянием с $0,45\pm 0,08$ до $0,42\pm 0,06$ микрометров. Ширина пластин составляет примерно $0,31\pm 0,02$ мкм. В мартенсите происходит множественное двойникование. Средняя ширина двойников и расстояние между ними составляет 19 ± 3 и 27 ± 2 нанометра соответственно.



а



б



В

Рисунок 13 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ подвергнутого деформации на 20%

Кинетика изменения микроструктуры с увеличением степени деформации представлена в таблице 8. При увеличении степени деформации на 10%, ширина мартенситных пластин уменьшается, а расстояние между ними растёт. Для сплава с Nb, ширина и расстояние между двойниками уменьшается по сравнению с исходным состоянием. При увеличении степени деформации с 10% до 20% в сплаве $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ уменьшается расстояние между мартенситными пластинами, из-за того что количество пластин выросло.

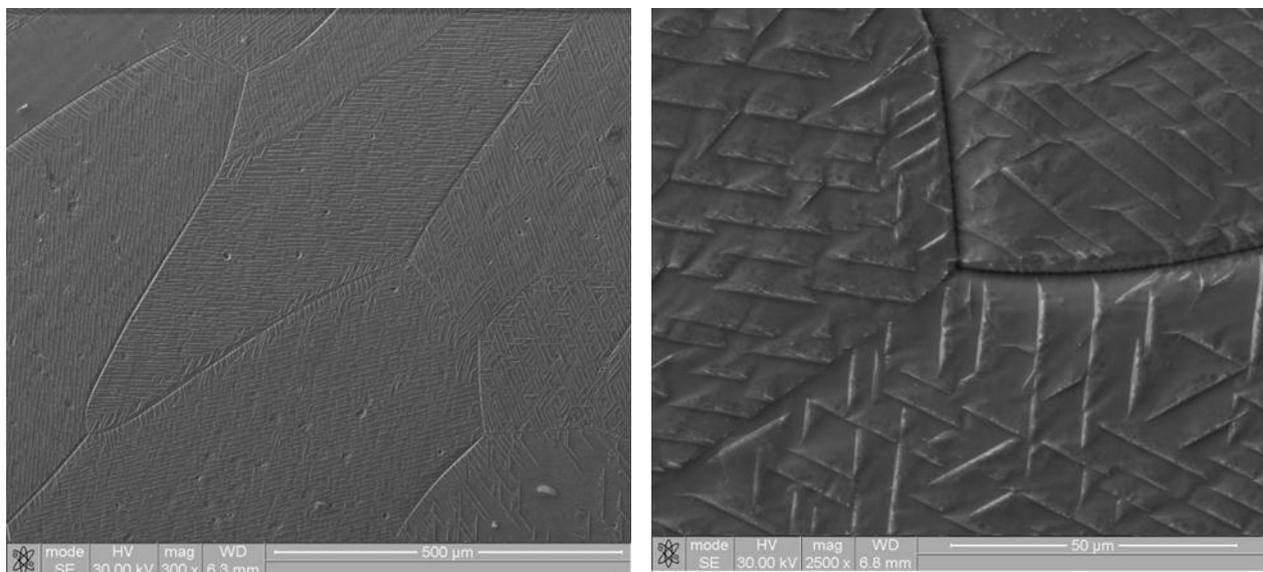
Кинетика микроструктуры исследуемых сплавов

Исследуемые сплавы	Ширина мартенситных пластин, мкм.	Расстояние между мартенситными пластинами, мкм.	Ширина двойников, нм.	Расстояние между двойниками, нм.
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$	$0,39 \pm 0,04$	-	39 ± 5	228 ± 12
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$	$0,45 \pm 0,08$	$0,73 \pm 0,1$	23 ± 4	36 ± 5
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$	$0,37 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,07$	19 ± 4	15 ± 5
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ - 10%	$0,17 \pm 0,08$	$0,84 \pm 0,05$	23 ± 4	160 ± 6
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ - 10%	$0,32 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,09$	19 ± 4	32 ± 8
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ - 20%	$0,31 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,06$	19 ± 3	27 ± 2

3.2.2 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**3.2.2.1 МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ**

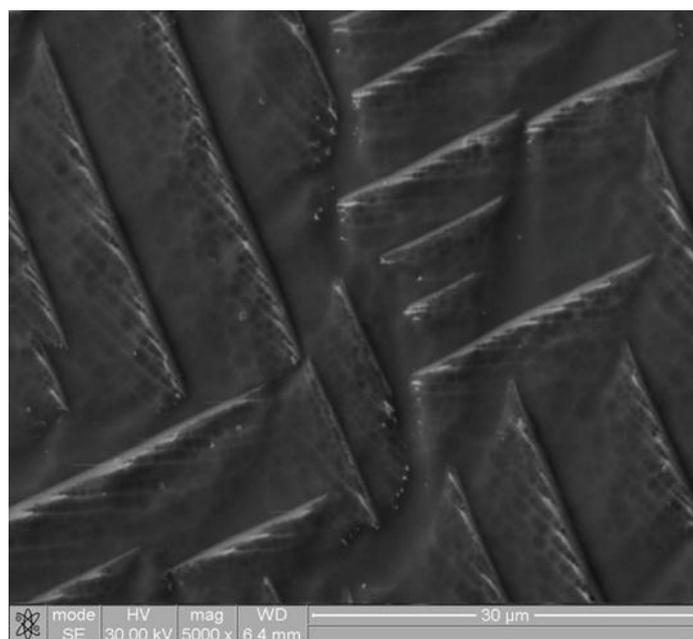
На рисунке 14 представлена микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии. Сплав имеет явно выраженную зерненую структуру состоящую из ОЦК матрицы и пластин мартенсита. Средний размер зерен равен $0,3 \pm 0,2$ миллиметра. Почти все зерна включают в себя пластины мартенсита. Пластины располагаются параллельно

относительно друг друга или под углом 130 и 90 градусов. Их ширина составляет порядка $0,9 \pm 0,2$ мкм., а вот расстояние между ними находится в пределе $6 \pm 1,2$ микрометра.



а

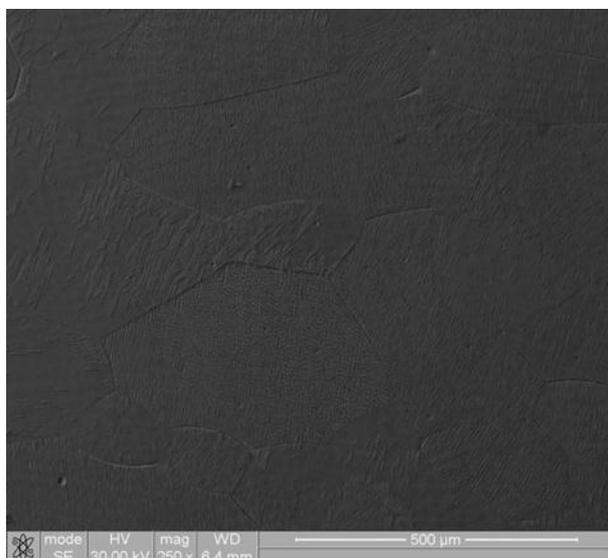
б



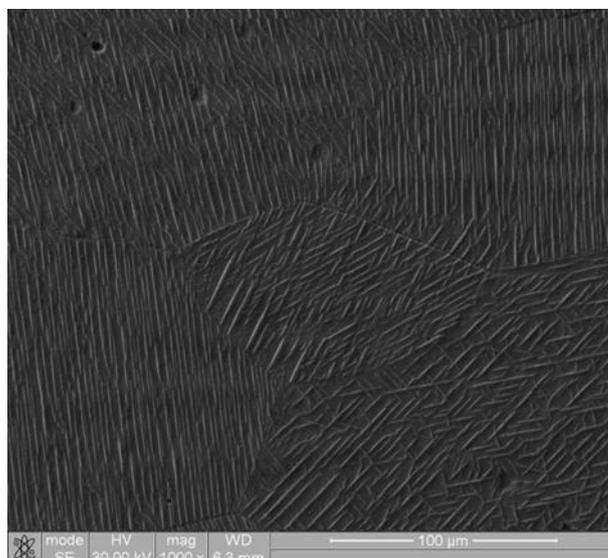
в

Рисунок 14 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ в исходном состоянии

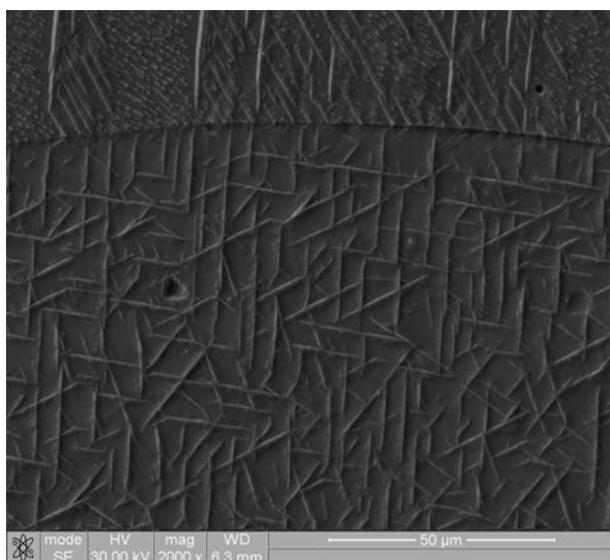
На рисунке 15 представлена микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ в исходном состоянии. Размеры зерен, разориентировка пластин и их ширина такая же, как у сплава с ниобием. А вот расстояние между пластинами немного меньше составляет порядка $3,20 \pm 1,23 \mu m$.



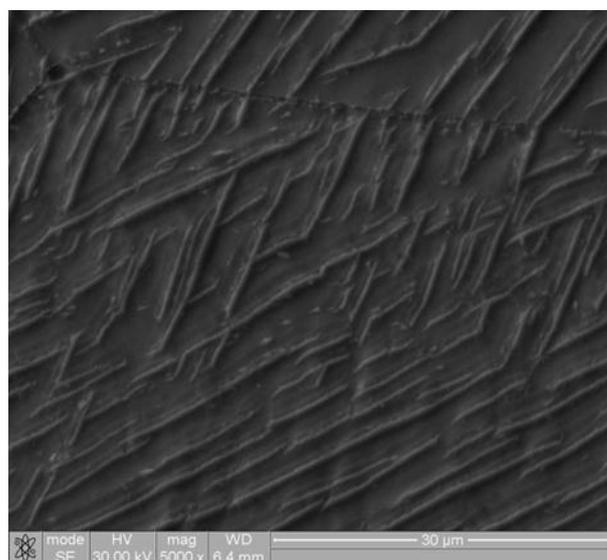
а



б



в

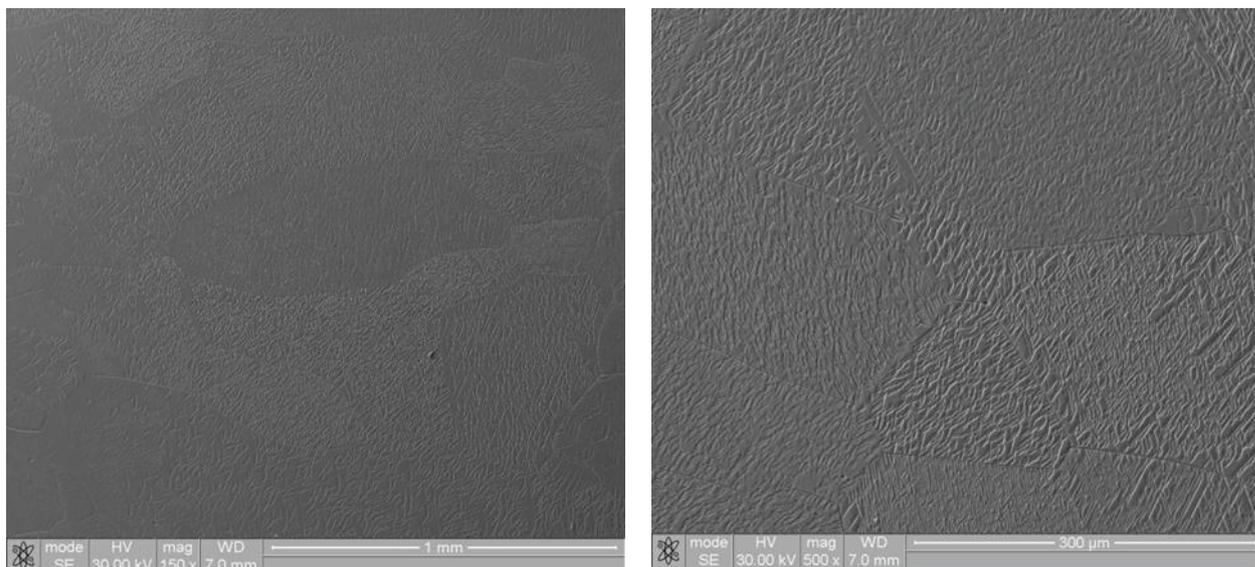


г

Рисунок 15 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ в исходном состоянии

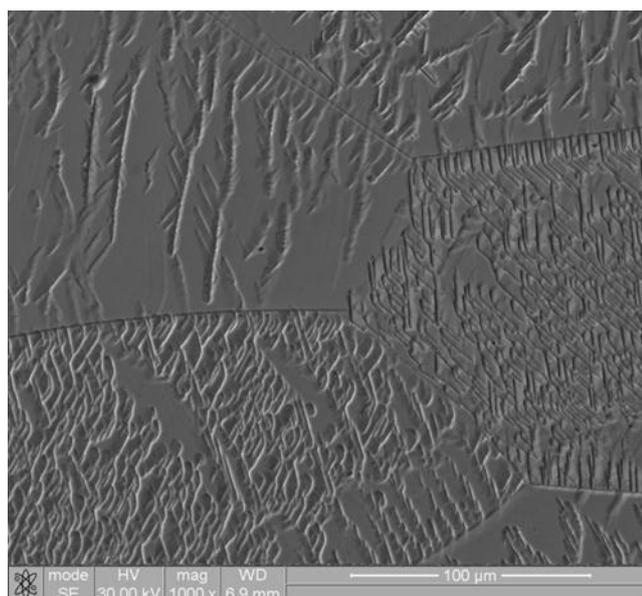
На рисунке 16 изображена микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ в исходном состоянии. Размер зерен практически такой же, как у сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ и сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$. Вследствие обратного

мартенситного превращения образовались дефекты микроструктуры
впадины и канавки.



а

б



в

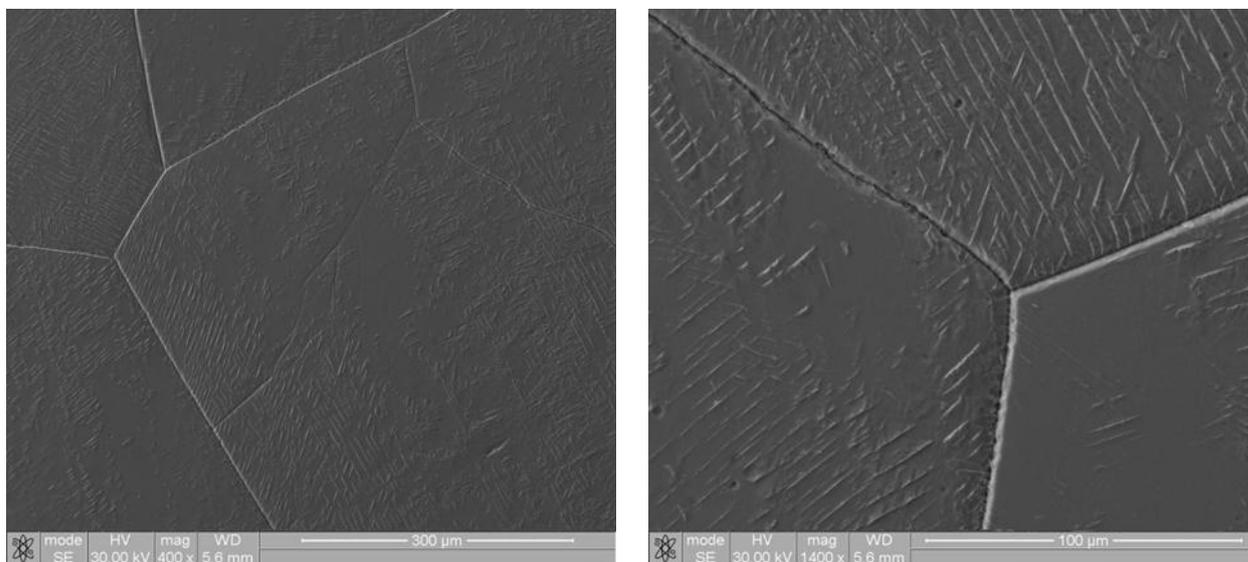
Рисунок 16 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ в исходном состоянии

3.2.2.2 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ В ХОДЕ ПРОКАТКИ

С увлечение степени деформации с 0 до 10% для сплавов $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ характерен рост зерен вдоль направления прокатки. Зерен с мартенситными пластинами стало значительно меньше. Пластины

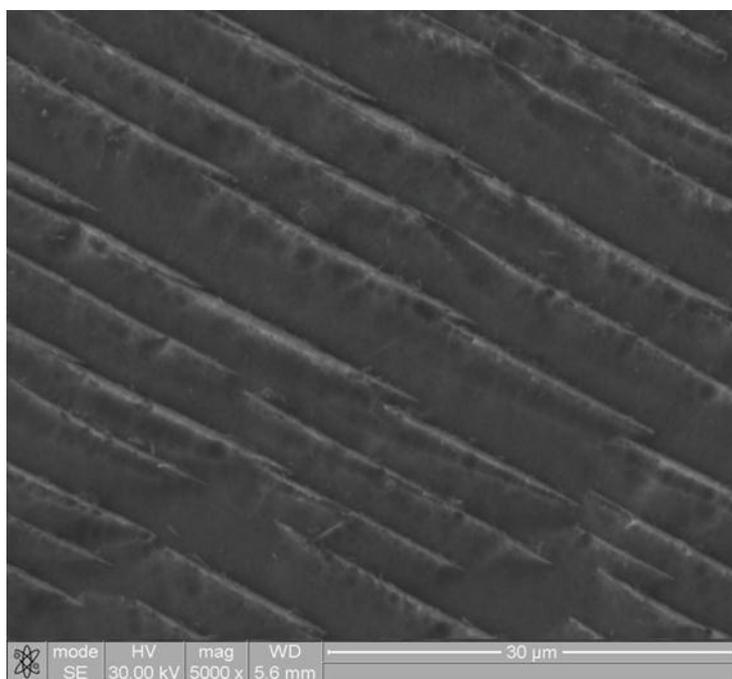
стали длиннее, а вот их ширина стала меньше с увеличением степени деформации. Деформация не повлияла на разориентировку пластин.

Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ представлена на рисунке 17,18.



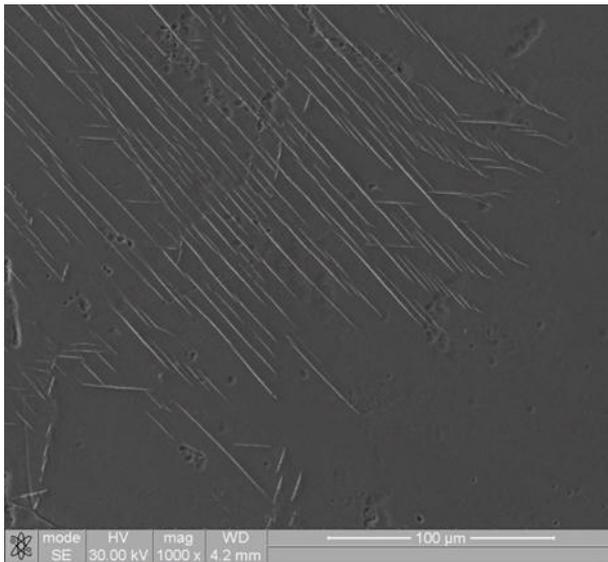
а

б

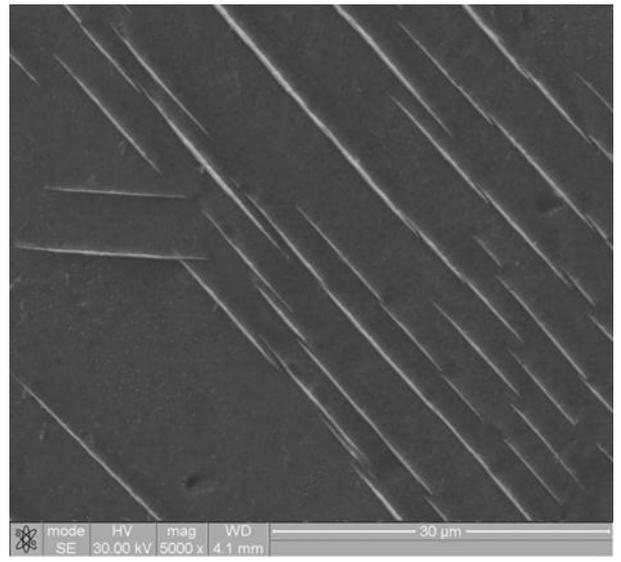


в

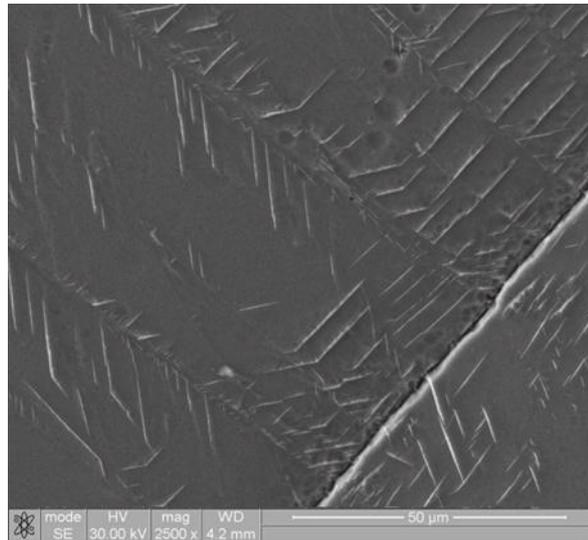
Рисунок 17 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ после прокатки на 5%



а



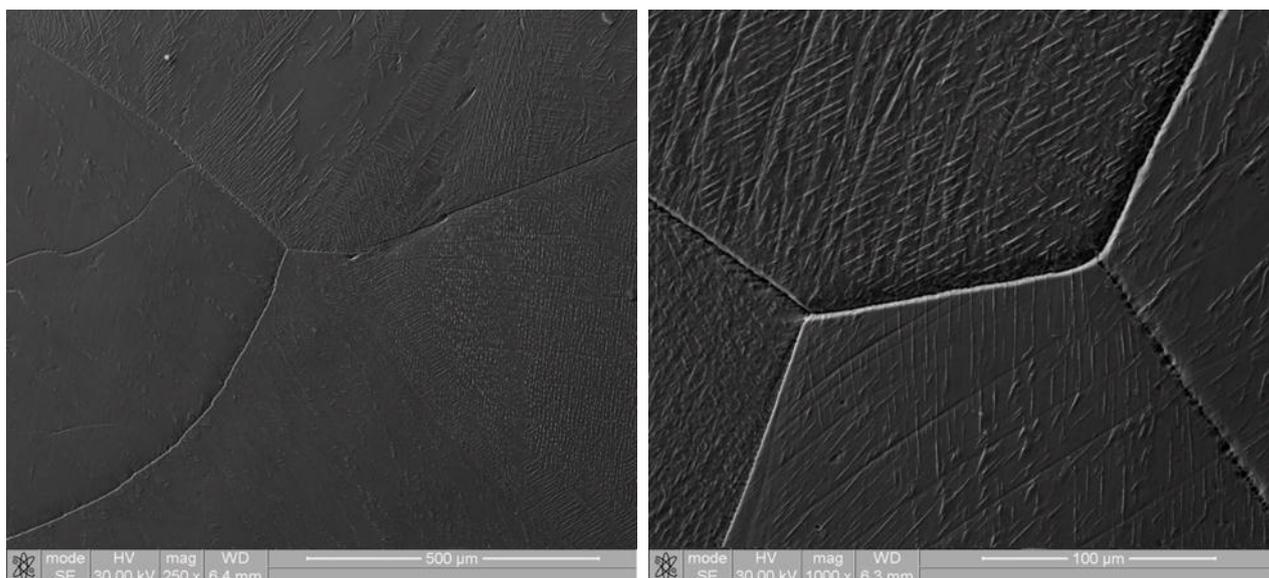
б



в

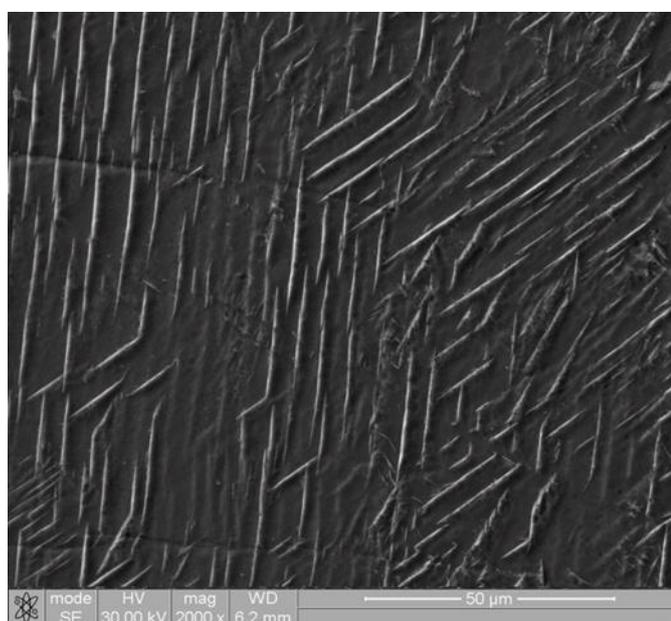
Рисунок 18 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ после прокатки на 10%

С увеличением степени деформации с 10% до 20% длина мартенситных пластин уменьшается, но за то их количество в отдельных зернах растёт. Разориентировка их при этом не как не меняется. Микроструктура после деформации на 20% представлена на рисунке 19.



а

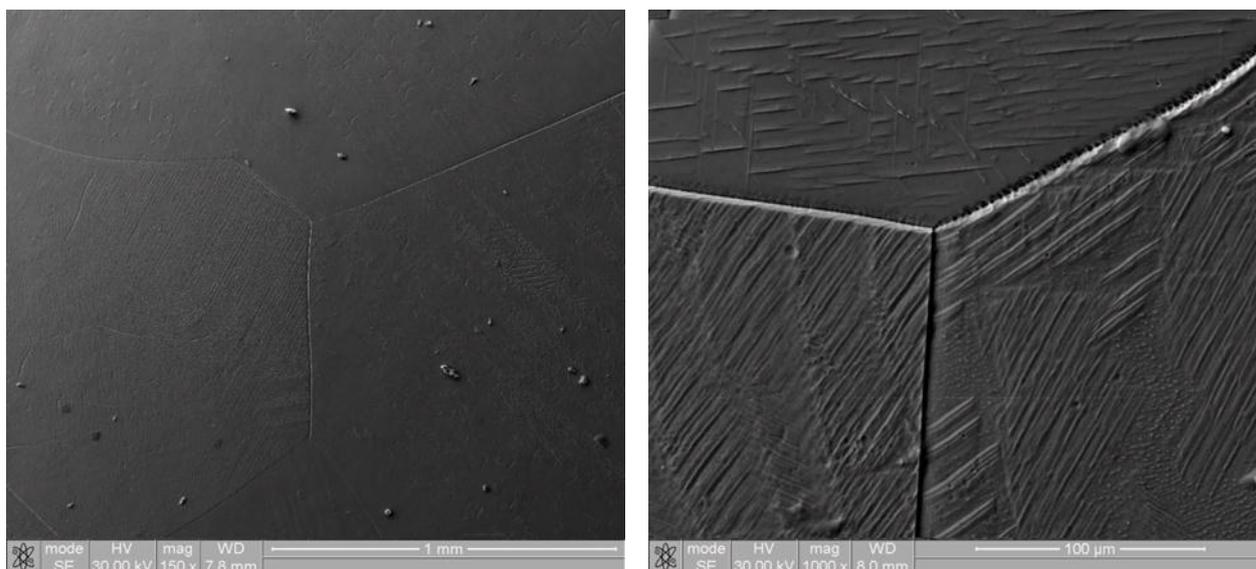
б



в

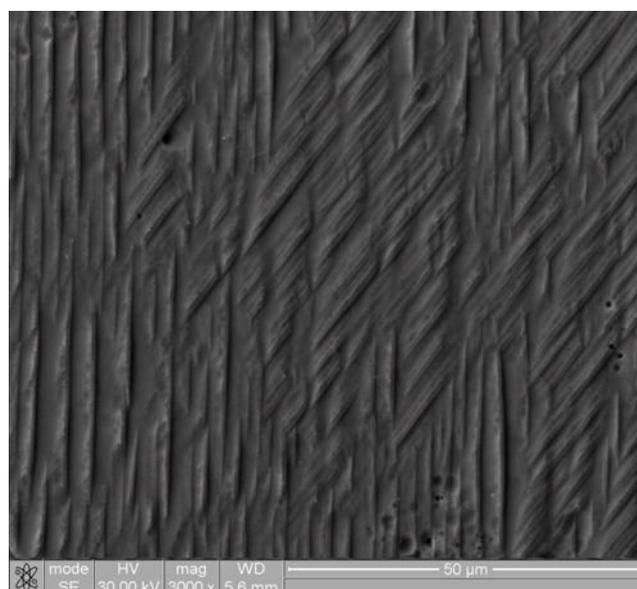
Рисунок 19 - Микроструктура сплава $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ после прокатки на 20%

В сплаве $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ с увеличением степени деформации с 0 до 5% на отдельных зернах увеличилось количество мартенситных пластин. Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ представлена на рисунке 20.



а

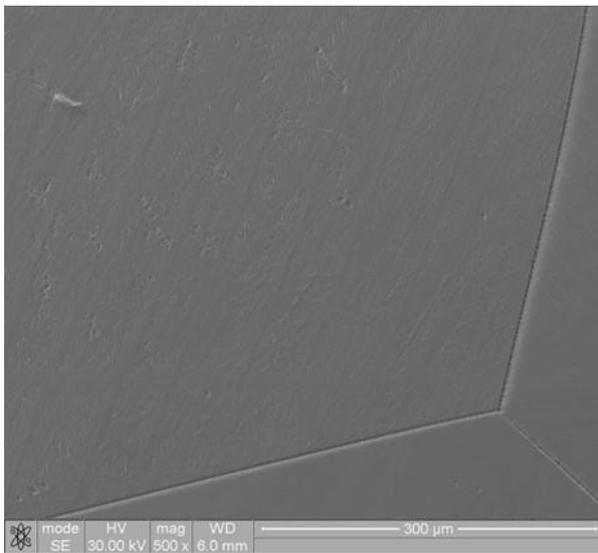
б



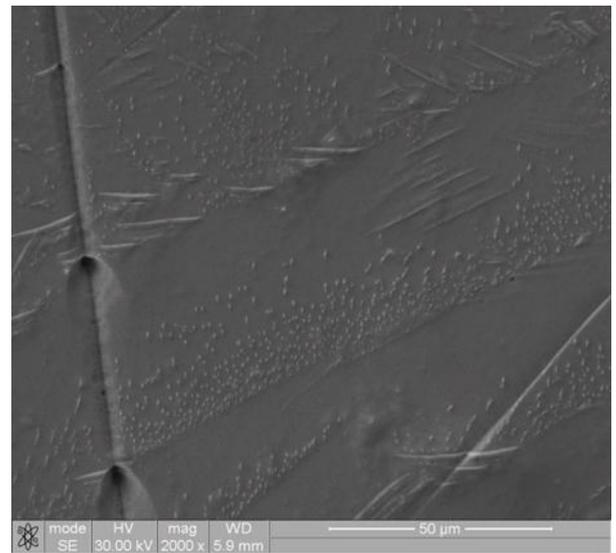
в

Рисунок 20 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ после прокатки на 5%

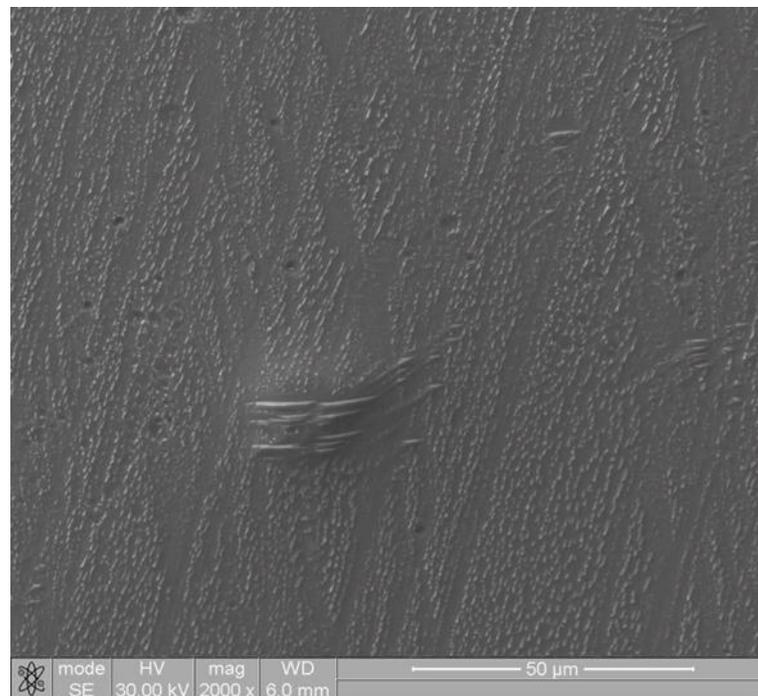
С ростом степени деформации с 5 до 10% в сплаве $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ пластины мартенсита почти всегда образуются на дефектах и в некоторых случаях проходят через границу зерна (см. рисунок 21).



а



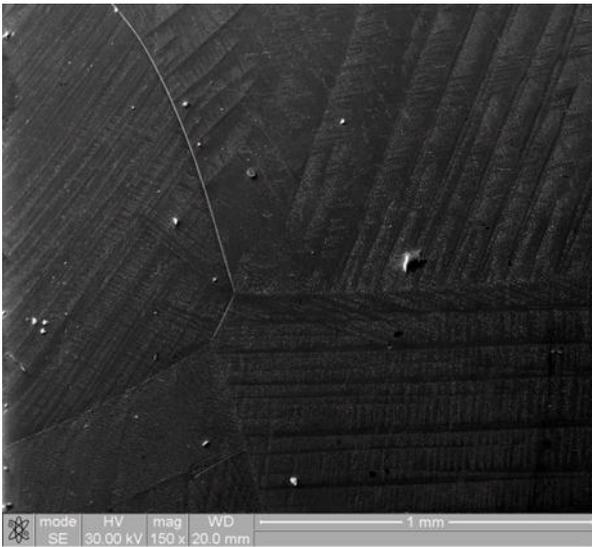
б



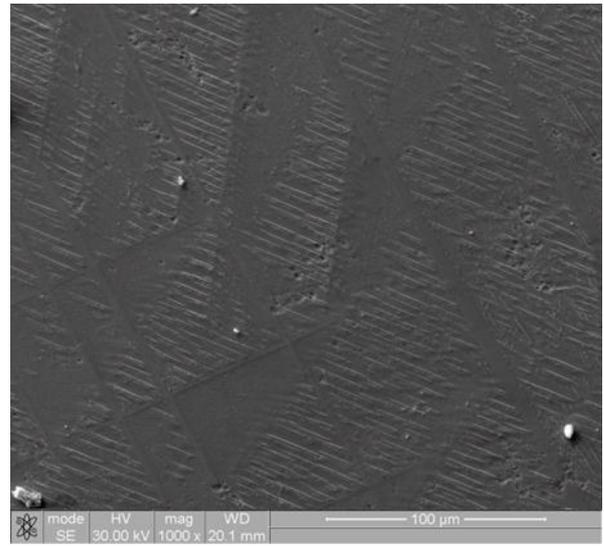
в

Рисунок 21 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ после прокатки на 10%

При росте деформации с 10 до 20% для сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ характерно плотно упакованные скопление параллельных относительно друг друга мартенситных пластин (см. рисунок 22).



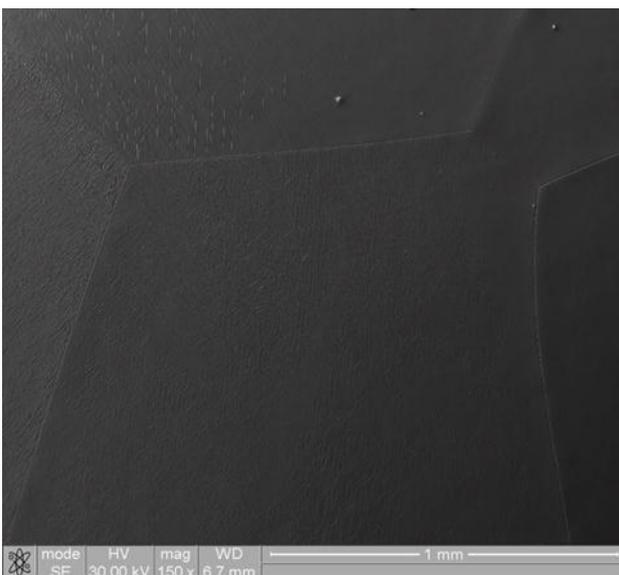
а



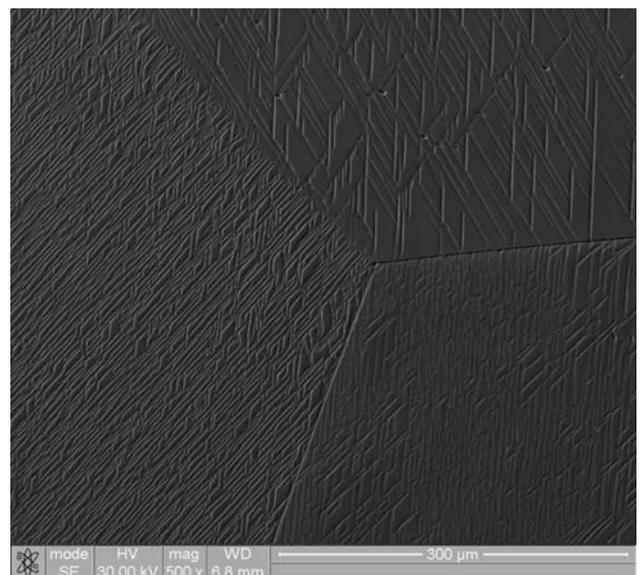
б

Рисунок 22 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ после прокатки на 20%

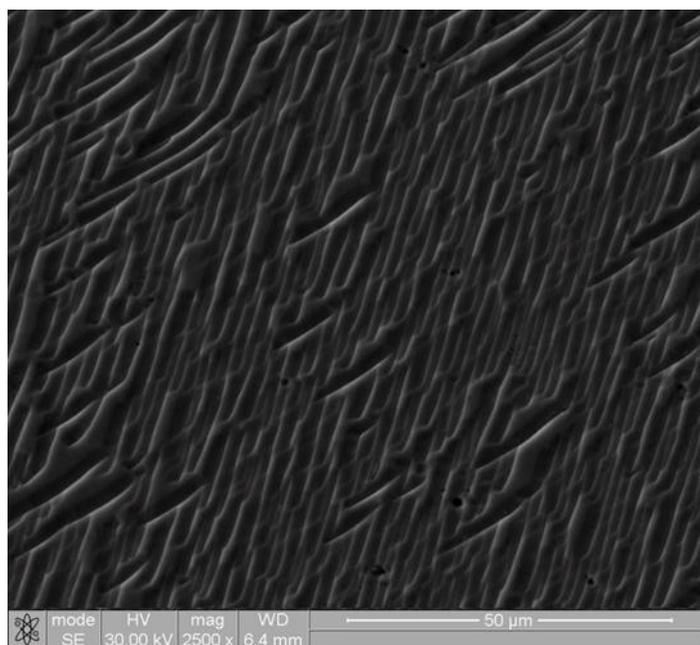
С повышением степени деформации с 0 до 5% в сплаве $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ можно заметить, что количество впадин заметно возросло (см. рисунок 23). А вот при степени деформации 10% и 20% впадины ориентируются ансамблями вдоль оси кристаллографического направления (см. рисунок 24,25).



а

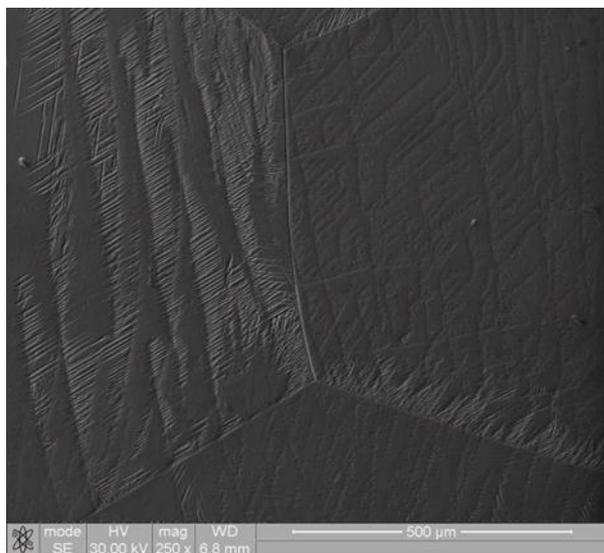


б

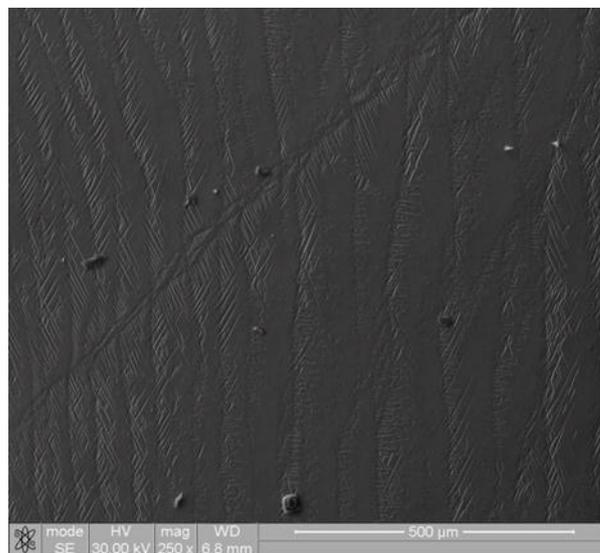


В

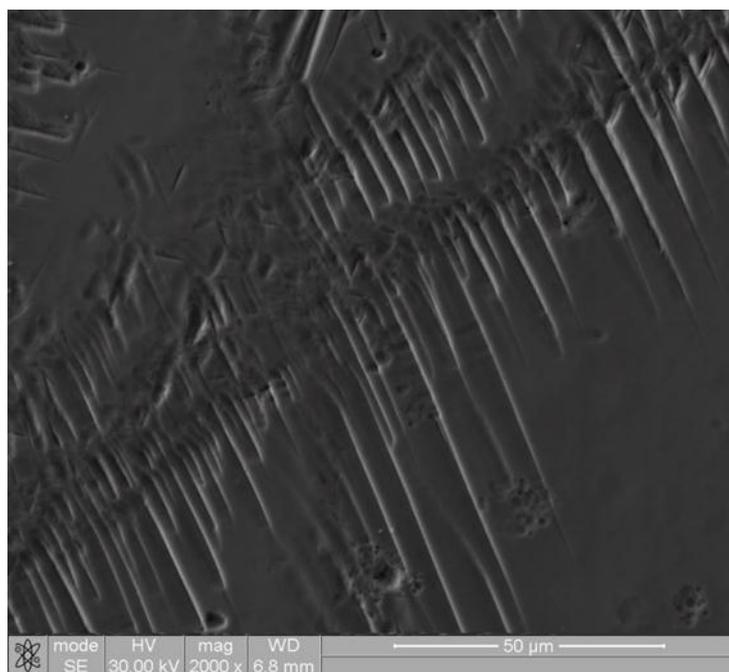
Рисунок 23 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ после прокатки на 5%



а

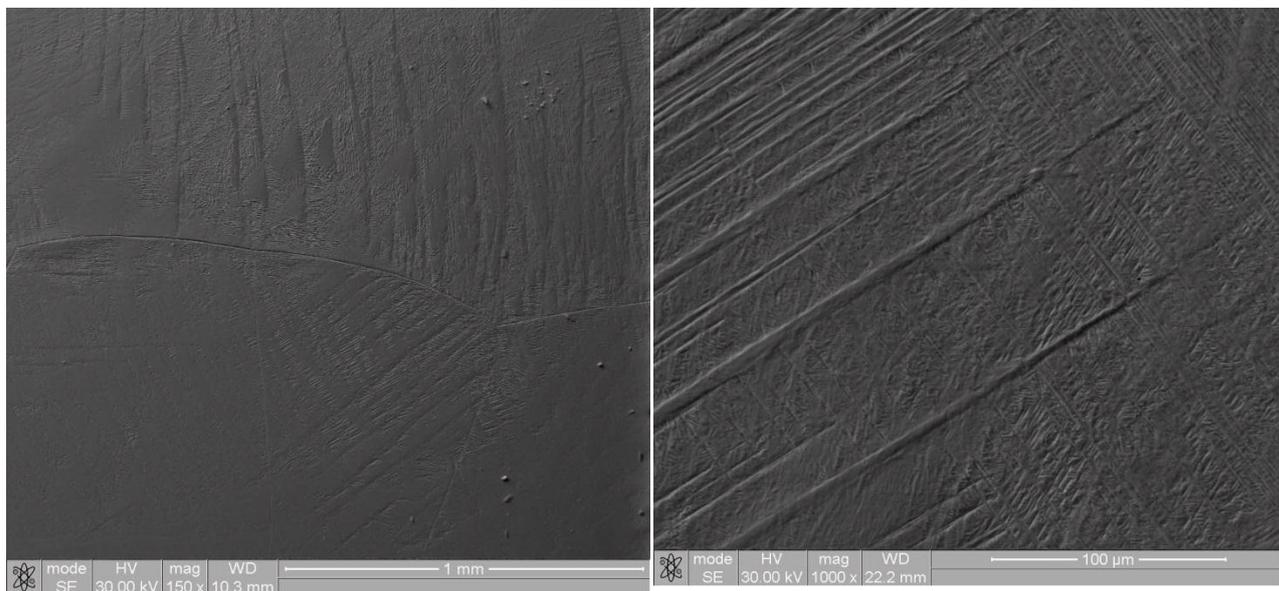


б



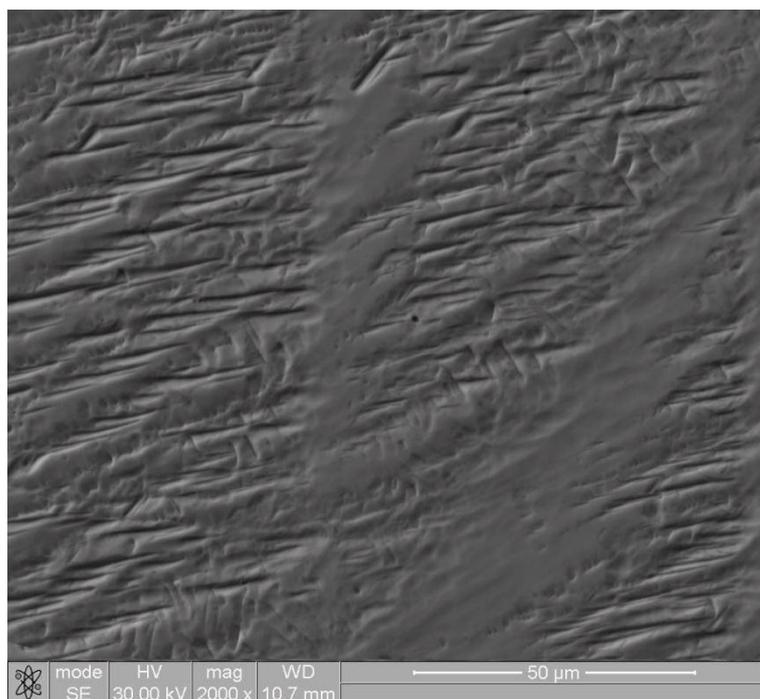
В

Рисунок 24 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ после прокатки на 10%



а

б



В

Рисунок 25 - Микроструктура сплава $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ после прокатки на 20%

Во всех исследуемых сплавах, в исходном состоянии, ширина мартенситной фазы и размер зерен одинаков. Угол ориентации пластин при увеличении степени деформации не меняется, но зато увеличивается, длина мартенситных пластин. Ширина пластин и расстояние между ними меняются с ростом деформации. Кинетика микроструктуры представлена в таблице 9.

Таблица 9

Кинетика микроструктуры сплавов

Наименование	Ширина мартенситных пластин(впадин), мкм.	Расстояние между мартенситным и пластинами (впадин), мкм.	Угол разориентировки пластин(впадин)	Размер зерен, мм.
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$	$0,9\pm 0,2$	$6\pm 1,2$	130, 90	$0,3\pm 0,2$
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$	$0,92\pm 0,18$	$3,83\pm 0,2$	130, 50, 90	$0,28\pm 0,18$

$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$	0,99±0,6	2,35±2,10	130, 50	0,32±0,11
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ - 5%	0,7±0,1	7.21±2,35	130, 50	>1
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ - 10%	0,66±0,9	6,2±1,38	130	>1
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ - 20%	0,8±0,2	4,10±3,03	130, 50	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ -5%	0,92±0,11	3,64±2,74	130	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ -10%	0,8±0,27	4,06±2,62	130, 50	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ -20%	0,73±0,13	2,65±1,45	130, 50	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ -5%	0,99±0,38	3,3±0,22	130	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ -10%	0,96±0,42	4,21±2,21	130, 50	>1
$Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ -20%	0,32±0,27	2,10±1,15	90, 130, 50	>1

3.3 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.3.1 МИКРОТВЕРДОСТЬ ВЭСов

График зависимостей микротвердости сплавов $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$, $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ от степени деформации представлен на рисунке 26. Учет стандартного отклонения при измерении представлен в таблице 10.

Измерение микротвердости сплавов $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$, $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_{10}Sn_2$ и $Ti_{38}Zr_{25}Hf_{25}Ta_7Sn_5$ показало, что сплав с содержанием Nb 5% в исходном состоянии имеет микротвердость $301\pm 7HV$, а сплав с содержанием Sn 2% - $311\pm 11 HV$, и сплав с содержанием Sn 5% - $339\pm 13 HV$. Микротвердость ВЭСов системы Ti-Zr-Hf-Ta-(Nb, Sn) увеличиваются с увеличением деформации до степени 10%. При увеличении степени деформации в интервале 10%-20% в сплавах с Sn наблюдается падение микротвердости до значений, демонстрируемых в исходном состоянии (313 и $335 HV$) для сплавов с Sn 2% и 5% Sn.

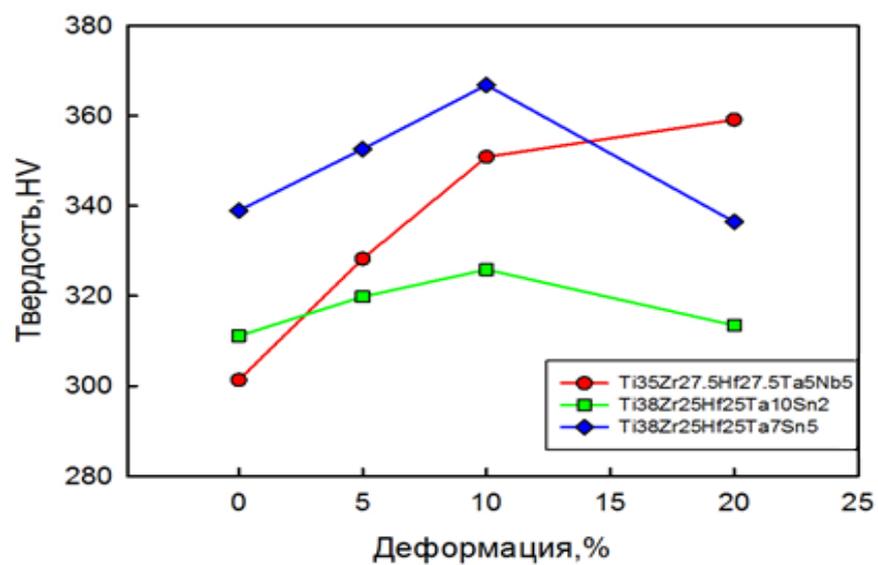


Рисунок 26 - Зависимость твердости, HV от деформации, %

Таблица 10

Микротвердость исследуемых сплавов

Степень прокатки	Ti ₃₅ Zr _{27.5} Hf _{27.5} Ta ₅ Nb ₅	Ti ₃₈ Zr ₂₅ Hf ₂₅ Ta ₁₀ Sn ₂	Ti ₃₈ Zr ₂₅ Hf ₂₅ Ta ₇ Sn ₅
%	«1»	«2»	«3»
0	301±7	311±11	339±13
5	328 ±21	320±11	353±8
10	351±15	325±12	367±14
20	359±14	313±18	337±16

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Но основе полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Высокоэнтропийные сплавы на основе титана системы Ti-Zr-Hf-Ta-(Nb, Sn) в исходном состоянии имеют двухфазную структуру: β -матрицу(ОЦК) и α'' мартенсит(ромбическая решетка). Химический состав двух фаз идентичен. Микроструктура сплавов представлена двойниками системы (332) [113].
2. Во всех исследуемых сплавах, в исходном состоянии, ширина мартенситной фазы и размер зерен одинаков. Угол ориентации пластин при увеличении степени деформации не меняется, но за то происходит рост зерен, в сторону направления прокатки.
3. Эволюция микроструктуры сплавов связана с развитием двойникования (TWIP эффект) и мартенситного превращения(TRIP эффект). Однако деформация двойникованием более развита в сплаве с Nb , тогда как в сплаве с содержанием Sn 2% более выражен TRIP эффект. Несмотря на теоретические предположения микроструктурные изменение происходящие при деформации в сплаве с содержанием Sn 5% идентичны эволюции структуры в сплаве с 2% Sn.
4. Микротвердость ВЭСов системы Ti-Zr-Hf-Ta-(Nb, Sn) увеличиваются с увеличением деформации до степени 10%. Однако в сплавах с Sn наблюдается падение микротвердости до значений, демонстрируемых в исходном состоянии(313 и 335 HV) для сплавов с Sn 2% и 5% Sn.
5. Таким образом, подход, основанный на анализе диаграммы Vo-Md для титановых сплавов, является не совсем корректным для предсказания микроструктуры и деформационного поведения ОЦК ВЭСов обогащенных титаном.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tanget W.Y. al., —Microstructure and Mechanical Performance of Brand-New $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ High-Entropy Alloys//Advanced Engineering Materials, 2009, No. 10, p.788-794,
2. Фирстов С. А., Рогуль Т. Г., Крапивка Н. А., Пономарев С. С. и др. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава $AlTiVCrNbMo$ //Деформация и разрушение материалов.2013, No 2, с.9-16
3. Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B., et al. Refractory high-entropy alloys //Intermetallics. 2010, V 18, P. 1758—1765
4. Chen Min- Rui, LIN Su -Jien, YEN Jien-Wei, and et. al. Microstructure and properties of $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x(x= 0-2.0)$ high-entropy alloys// Materialstransactions2006, vol. 47, pp. 1395-1401
5. Yang X, Zhang Y, Liaw PY Microstructure and Compressive Properties of $TiZrNbMoV_x$ High-entropy Alloys//Procedia Engineering2012, P.292-298
6. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов//Композиты и Наноматериалы, 2011, No2, С. 5-20.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. и др. . Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах//Современные проблемы физического материаловедения..2009, Вып.18, с.140-147.
8. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // Композиты Наноматериалы.2012, No3, с. 48-65
9. Горбань В.Ф., Назаренко В.Ф., Даниленко М.И., Карпец М.В., и др. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов// Деформация разрушение материалов.2013, No 9, с.2-6.

10. Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299–303.
11. Huang, P.-K.; Yeh, J.-W.; Shun, T.-T.; Chen, S.-K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 74–78.
12. Clausius, R. Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. *Monatsh. f. Physik und Chemie* 1865, 125, 353–400. (in German).
13. Boltzmann, L. *Lectures on Gas Theory*; University of California Press: Berkeley, CA, USA, 1898.
14. Cantor, B.; Chang, I.T.H.; Knight, P.; Vincent, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 375, 213–218.
15. Zhang, Y.; Yang, X.; Liaw, P.K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM* 2012, 64, 830–838.
16. Chen, Y.L.; Hu, Y.H.; Tsai, C.W.; Hsieh, C.A.; Kao, S.W.; Yeh, J.W.; Chin, T.S.; Chen, S.K. Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti-Mo during mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* 2009, 477, 696–705.
17. Senkov, O.N.; Wilks, G.B.; Miracle, D.B.; Chuang, C.P.; Liaw, P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* 2010, 18, 1758–1765.
18. Lucas, M.S.; Wilks, G.B.; Mauger, L.; Munoz, J.A.; Senkov, O.N.; Michel, E.; Jorwath, J.; Semiatin, S.L.; Stone, M.B.; Abernathy, D.L.; Karapetrova, E. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 251907.
19. Wissner-Gross A.D., Freer C.E., Causal entropic forces. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 168702-5.

20. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S.Y., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299-303.
21. Wang Shaoqing, Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy, *J. Entropy*, 2013, 15, 5536-5548.
22. Zhu Z.M., Fu H.M., H.GF. Zhanga, Wang A.M., Li H., Hu Z.Q., Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMox alloys, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 6975-6979.
23. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K, Refractory High-Entropy Alloys, *Intermetallics* 2010, 18, 1758-1565.
24. Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов. М.: Машиностроение, 1979.
25. Чучалин Б.Б., Ушаков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении — Л.: Машиностроение, 1977.
26. Механические свойства сталей и сплавов при пластическом деформировании. Карманный справочник/А.В.Третьяков, Г.К. Трофимов, М.К. Гурьянова. — М.: Машиностроение, 1971.
27. Lola Lilensten, Jean-Philippe Couzinié, Julie Bourgon, Loïc Perrière, Guy Dirras, Frédéric Prima & Ivan Guillot (2017) Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity, *Materials Research Letters*, 5:2, 110-116
28. Бибииков Е. Л. Производство фасонных отливок из титановых сплавов М.: Металлургия, 1983. 296 с.
29. Колачева Б. А. Полуфабрикаты из титановых сплавов; под ред.. М.: ОНТИ ВИЛС, 1996. 581 с.

30. Макарова Э. Л. Сварка и свариваемые материалы: в 3 т. Т.1. Свариваемость материалов : справ. изд. ; под ред.: Металлургия, 1991. С. 352–361.
31. Колачев Б. А. Р. М. Габидулин, Ю. В. Пигузов. М Технология термической обработки цветных металлов и сплавов: учеб. пособие для студентов вузов.: Металлургия, 1980. 279 с
32. Колачев Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, А. А. Буханова Механические свойства титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1974. 544 с.