

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ
СПЛАВОВ Al_xNbTiV ($x=0-1,5$)

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки

28.03.03. Наноматериалы

очной формы обучения,

группы 12001517

Леоновой Ольги Алексеевны

Научный руководитель

С.н.с. Степанов Н.Д

БЕЛГОРОД 2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	5
1 Обзор литературы	5
1.1 Четыре основных эффекта, наблюдающихся в ВЭСах.....	5
1.2 Высокая энтропия смешения	5
1.3 Искажение кристаллической решетки.....	7
1.4 Эффект перемешивания	10
1.5 Термодинамика высокоэнтропийных сплавов.....	10
1.6 Условия фазообразования в высокоэнтропийных сплавах	16
1.7 Высокотемпературная прочность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов	21
1.8 Пластичность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов.....	25
1.9 Плотность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов	28
Цель и задачи исследования	31
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	32
2 Материалы, методики исследования и техника безопасности.....	32
2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов.....	32
2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига	32
2.3 Методика проведения испытаний на одноосное сжатие	33
2.4 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям.....	34
2.5 Растровая электронная микроскопия	34
2.7 Определение объёмной доли фаз	36
2.8 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих	36
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ	38
3.1 Исследование структуры сплавов Al_xNbTiV после отжига при $T=1200$ в течение 24 часов.....	38

3.2 Исследование механических свойств сплавов Al_xNbTiV	39
3.3 Исследование объемной доли и среднего размера зерна в сплавах Al_xNbTiV при $T=800^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$	42
3.4 Исследование структуры сплавов Al_xNbTiV после осадки при температуре $T=20^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$	43
3.5 Исследования влияния температуры осадки на микротвердость сплава Al_xNbTiV ($x=0;0,5;1;1,5$).....	48
3.6 Экономическая целесообразность проведения работ	50
ВЫВОДЫ.....	54
Список литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) принято считать сплавы, имеющие в своем составе 4-5 и более компонентов, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат.%. Полученные в последнее время данные показывают, что исходное предположение о роли высокой конфигурационной энтропии смешения в стабилизации твердых растворов не находят подтверждения. Это обуславливает отсутствие необходимости придерживаться строго эквиатомных пропорций легирующих компонентов в сплавах, и, следовательно, открывает широкие возможности для создания новых сплавов. Одним из наиболее перспективных направлений в развитии ВЭСов является разработка сплавов, работающих при повышенных температурах. В данной работе был исследован сплав Al_xNbTiV ($x=0-1,5$), были проанализированы их структура и механические свойства.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Четыре основных эффекта, наблюдающихся в ВЭСах

Высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс металлических соединений не менее чем с пятью основными элементами, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат.%. Особенность таких сплавов заключается в преимущественном формировании неупорядоченных твердых растворов, стабилизация которых обеспечивается высокой энтропией смешения. В работе [1] выделены следующие основные особенности ВЭС:

- высокая энтропия смешения;
- искажения кристаллической решетки;
- замедленная диффузия;
- эффект перемешивания;

Ниже кратко рассмотрена каждая из этих особенностей.

1.2 Высокая энтропия смешения

Высокоэнтропийные сплавы формируют однофазный стабильные твердый раствор замещения. Такое утверждение противоречит правилу фаз Гиббса, а именно: число фаз, находящихся в сплаве при постоянных давлении и температуре, определяется по формуле

$$P = C + 1 - F \quad (1)$$

где C - число составляющих элементов, F -максимальное число термодинамических степеней свободы в системе. Так, Рассматривая систему из пяти элементов, ожидаем получить 6 равновесных фаз. Однако

высокоэнтропийные сплавы в основном формируют неупорядоченный твердый раствор, а также упорядоченные соединения (интерметаллиды).

Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз в процессе кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения в исходном и жидком состояниях. В соответствии с гипотезой Больцмана, уравнение конфигурационной энтропии смешения может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta S_{conf} = R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (2)$$

где n – число элементов.

Максимальное значение энтропии достигается при эквимолярном соотношении элементов.

Таким образом, конфигурационная энтропия при образовании твердого раствора увеличивается с ростом числа элементов (рис.1.1). В свою очередь, интерметаллические соединения, представляющие собой упорядоченную фазу, обладают низкой конфигурационной энтропией, а при стехиометрическом составе она и вовсе равна нулю.

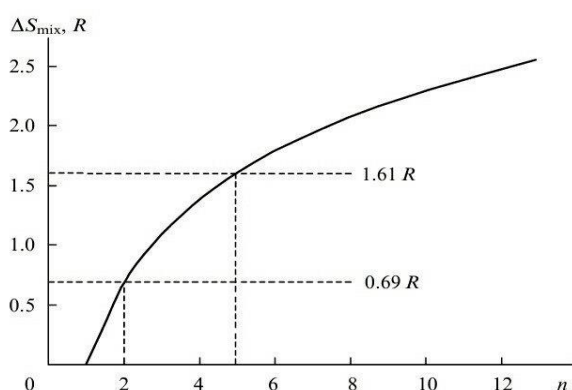


Рис. 1.1 Изменение энтропии смешения эквимолярного сплава в зависимости от числа составляющих элементов

1.3 Искажение кристаллической решетки

Принципиальным отличием разработки ВЭС от традиционной стратегии разработки сплавов (предусматривающей наличие, как растворителя, так и растворенного веществ) является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять тот или иной узел кристаллической решетки (Рис. 1.2), что существенно скажется на структуре, так и на свойствах сплавов.

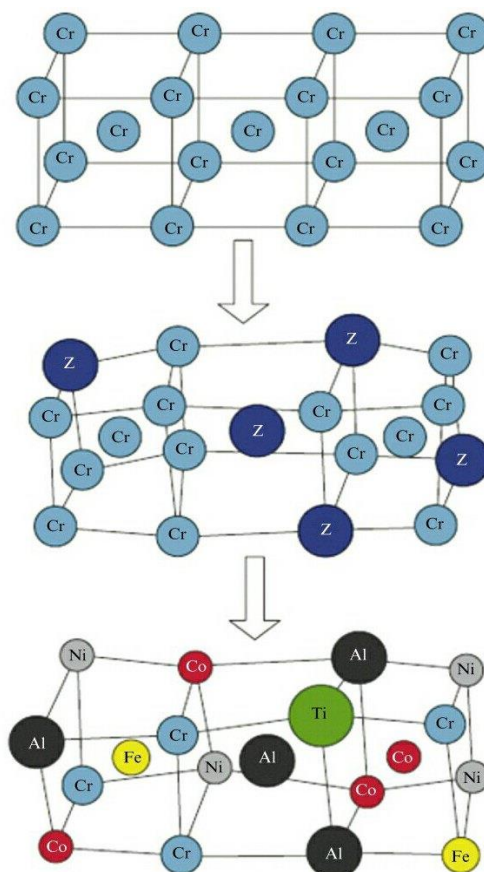


Рис. 1.2 Схема формирования ОЦК-решетки многокомпонентного сплава $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0,5}$

Авторами работы [2] рассмотрены электрические, магнитные и теплофизические свойства высокоэнтропийные многокомпонентные сплава

$Al_xCoCrFeNi$. Обнаружено значительное возрастание удельного электрического сопротивления с увеличением концентрации алюминия в сплаве. Показано, что за электронный перенос в исследуемой системе положение между аморфными и кристаллическими сплавами. Таким образом, электро- и теплопроводность уменьшаться вследствие электронного и фонного рассеяния.

Рост числа составляющих элементов может сопровождаться заметными изменениями структуры. Так в работе [3] при исследовании сплавов на основе $Cu_{0,5}Ni$ было обнаружено четкое изменение состояния – от кристаллического к аморфному (Рис. 1.3). Заметим, что с увеличением числа элементов уширение дифракционных пиков сопровождается снижением их интенсивности. Более подробно снижение интенсивности дифракционных пиков высокоэнтропийной системы рассмотрено в работе [4]

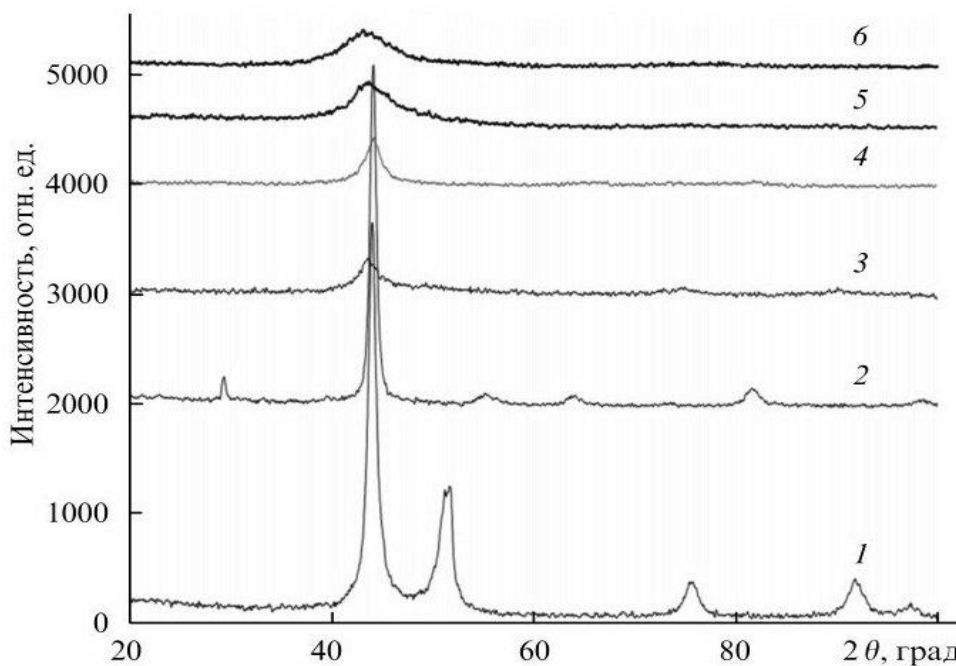


Рис. 1.3 Рентгенограммы сплавов на основе $Cu_{0,5}Ni$:

Сплав 1 – $Cu_{0,5}Ni$, ГЦК – фаза; 2 – $Cu_{0,5}NiAl$, упорядоченная ГЦК-фаза; 3 – $Cu_{0,5}NiAlCo$, ГЦК-фаза; 4 – $Cu_{0,5}NiAlCoCr$, ОЦК-фаза; 5 – аморфный сплав $Cu_{0,5}NiAlCoCrFe$; 6 - аморфный сплав $Cu_{0,5}NiAlCoCrFeTi$

Известно что с повышением температуры амплитуда колебания атомов (так называемый тепловой эффект) возрастает и вследствие этого снижается интенсивность отраженных рентгеновских лучей [5]. Похожая ситуация наблюдается при деформировании кристаллической решетки приводящем к искажению атомных плоскостей (Рис.1.4). В этом случае уменьшение высоты дифракционного пика с увеличением числа составляющих элементов происходит заметно интенсивней, чем при тепловом эффекте. При искажении решетки, разнородностью составляющих элементов, значительно снижаются степень кристалличности рентгеновское рассеяние, что и приводит к аномальному уменьшению высоты пиков.

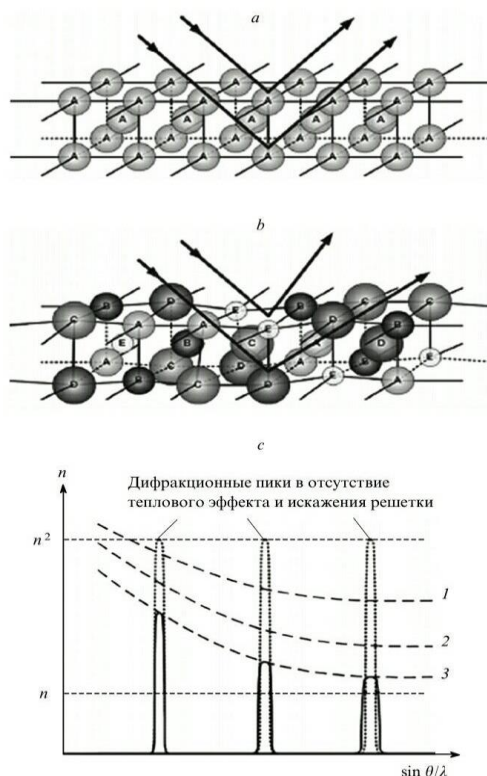


Рис. 1.4 Схема, иллюстрирующая влияние искажений решетки на величину брегговского рассеяния. *a* - идеальная кристаллическая решетка, *b* – деформированная кристаллическая решетка со случайным расположением атомов в узлах; *c* – влияние искажений решетки и теплового эффекта на интенсивность дифракционного пика: 1 – температурный фактор, – искажение решетки; 3 – совместный эффект

1.4 Эффект перемешивания

Следует, отметить, что свойства многокомпонентных сплавов обусловлены свойствами не только составляющих элементов, но и формируемых фаз. В высокоэнтропийных сплавах формируются преимущественно однофазные твердые растворы замещения. Однако, как показано в работах [6,7] возможно формирование других упорядоченных и неупорядоченных фаз (в зависимости от состава Метода получения и обработки сплава). Таким образом, в свойства ВЭС вносят вклады как атомы отдельных элементов, так и формируемые фазы (в этом заключается эффект перемешивания). Приведенные ниже примеры иллюстрируют способность ВЭС приобретать (улучшать) различные свойства.

Электрические и магнитные свойства ВЭС подробно рассмотрены в работах [8,7,9,10,] Согласно исследованиям представленным. Например, в работе высокоэнтропийная система FeCoNi(AlSi)_x представляет собой магнито-мягкий материал с оптимальным соотношением электрических магнитных и механических свойств: намагниченность насыщения составляет 1.15 Тл, коэрцитивная сила (H_c) $1.400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ электрическое сопротивление $69.5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}^{-1}$ предел упругости - 320 МПа, деформация без разрушения -50%.

Авторами публикаций [11,12,] проведен цикл исследований электрохимических свойств высокоэнтропийных сплавов $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}_n\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$. Исследования AlCrFeCuCo показал, что данный сплав обладает очень высокой стойкостью к коррозии.

1.5 Термодинамика высокоэнтропийных сплавов

Энтропия является функцией состояния системы и определяет качество энергии:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

где dQ количество энергии, поглощённой системой при изотермическом обратимом процессе; T – абсолютная температура.

Для описания макроскопической системы через микроскопические состояния Больцмана предложил использовать следующую формулу

$$S = k \ln W \quad (4)$$

Где k – постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж К⁻¹); W - число равновероятных микросостояний (термодинамическая вероятность), посредством которых возможна реализация макросостояния

В термодинамике образование твердых растворов рассматривают с позиции минимума свободной энергии Гиббса [13]

$$G_{1-s} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} \quad (5)$$

где G_{1-s} -разность свободных энергий жидкого сплава и затвердевшей фазы; H_{mix} и S_{mix} -соответственно энтальпия и энтропия смешения. Зная значения H_{mix} и S_{mix} , можно оценить свободную энергию Гиббса. Если среди всех возможных фаз, фаза твердого раствора имеет минимум свободной энергии Гиббса, то наиболее вероятно образование именно твердого раствора.

В неупорядоченных растворах (в отсутствие ближнего порядка) конфигурационная энтропия смешения определяется выражением, которое в случае равных молярных концентраций каждого элемента (c_i) принимает вид уравнения (2).

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (6)$$

Таким образом, с увеличением числа элементов энтропия смешения логарифмически увеличивается (см. рис. 1), что приводит к уменьшению свободной энергии, а в результате – к повышению устойчивости формируемого твёрдого раствора при последующей термической обработке³. Конфигурационная энтропия непосредственно связана с числом вариантов размещения атомов элементов в одних и тех же узлах кристаллической решетки (чем больше вариантов, тем больше энтропия). Вклад конфигурационной энтропии смешения в полную энтропию наиболее

значим, однако не стоит забывать и о колебательном, магнитном электронном вкладах. Так, при умеренных температурах значение колебательной энтропии больше, чем конфигурационной, однако если рассматривать переход между фазами, то ΔS_{conf} существенно изменяется по сравнению с конфигурационной энтропией.[14,15] Стандартная энтальпия смешения рассчитывается методом Миедемы [16,17]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (7)$$

где $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ - параметр взаимодействия между i -ым и j -ым элементами в растворе ($\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ - энтальпия смешения бинарного жидкого эквимолярного сплава).

Согласно результатам, полученным в работе [18], рост конфигурационной энтропии смешения определяется вероятностью формирования высокоэнтропийными сплавами однофазного твердого раствора. Однако проведенные в работе [19] исследования структуры высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiTi показали наличие ГЦК-фазы, фаз Лавеса и даже аморфной фазы. При исследовании сплава AlCoCrCuNiTi обнаружены три фазы, при этом энтропия смешения имела довольно большое значение. Таким образом, только ВЭС определённого химического состава способны формировать неупорядоченные Твёрдые растворы, [15,16] остальные ВЭС могут быть как твёрдыми растворами или находиться в аморфном состоянии, так и содержать интерметаллические соединения. [4,7]. Из этого следует, что энтропия смешения не всегда выступает доминирующим фактором, обеспечивающим формирование однофазной структуры и тем более влияющим на микроструктуру. В связи с этим возникают следующие вопросы:

– при каких условиях высокая энтропия смешения будет способствовать формированию твёрдого раствора, а при каких будет формироваться аморфная фаза?

– достаточно ли значения энтропии смешения как основного критерия, определяющего образование однофазного твёрдого раствора?

– возможны ли отклонения свободной энергии Гиббса при сохранении и устойчивости твёрдого раствора?

С этих позиций рассмотрены работы, которые в первую очередь связаны с определением сил, обуславливающих вероятность формирования неупорядоченных твёрдых растворов, и исследованием процессов размещения разнородных атомов в узлах кристаллической решетки.

Согласно результатам работы [17], при изучении структуры высокоэнтропийных сплавов AlCoCrCuFe и NiCoCrCuFe обнаружено, что конфигурационная энтропия не может полностью отвечать за формирование фаз.

Как видно, в каждом сплаве, за исключением NiCoFe, присутствует не менее двух фаз. Появление фаз, обогащенных медью, по мнению авторов, обусловлено положительной энтальпией при большом числе элементов (Co, Cr и Fe) Сплавы, включающие хром, образуют σ -фазу, которую можно идентифицировать как CoCr или FeCr. Анализ значений энтропий смешения всех сплавов показал, что NiCoFe характеризуется наименьшим значением конфигурационной энтропии; в нем присутствует однофазный твёрдый раствор устойчивость которого сохраняется даже после спекания при 900°C. Данное исследование показало, что энтропия смешения - необходимый, но недостаточный критерий формирования однофазного твёрдого раствора. Подобный вывод сделан и при исследовании высокоэнтропийной системы AlCrFeCoNiCu. [18]

Авторы публикации [20], изучая нанокристаллический высокоэнтропийный сплав AlCrCuFeNiZr, приготовленный механическим сплавлением с последующим горячим прессованием при 600°C, также указали на ограниченность энтропии смешения как критерия формирования однофазного твёрдого раствора. Так, после механического сплавления структура многокомпонентного сплава представляла собой ОЦК-матрицу с

незначительным добавлением ГЦК-фазы. После горячего прессования структура сплава представляла собой чередующиеся твердые Ni-Al- и Cr-Fe-фазы, образующие ОЦК-матрицу, разделенные более пластичной α -фазой. В результате был сделан вывод, что в многокомпонентной системе свободная энергия Гиббса всех конкурирующих фаз определяет термодинамическую стабильность твердого раствора.

Использование энтропии смешения в качестве определяющего критерия формирования структуры в высокоэнтропийных системах было поставлено под сомнение после тщательного сопоставления экспериментальных данных. Чтобы понять, какие именно факторы влияют на формирование структуры, было сделано следующее предположение: если любой элемент сплава CoCrFeMnNi можно заменить другим элементом (с близкими значениями электроотрицательной и атомного размера), сохранив при этом общее число составляющих элементов, то конфигурационная Энтропия, а, соответственно, и формируемая структура сплава, должны быть постоянными. Исходный сплав CoCrFeMnNi состоит только из одной ГЦК-фазы. Наличие больших удлиненных зерен направленной кристаллизацией во время литья. После замены Co, Cr, Fe и Ni соответственно на Ti, Mo (или V), V и Cu, полученные сплавы характеризовались высоким значением конфигурационной энтропии. Тем не менее, однофазная структура была получена лишь в исходной Многокомпонентной системе. Модифицированные сплавы представляли собой смеси нескольких фаз твердого раствора или смеси промежуточных фаз (типа δ , μ , κ) и фаз Лавеса.

Изменения свободной энергии Гиббса анализировали путем сравнения значений энергий бинарных соединений для равновесного состояния и для состояния, соответствующего идеальному твердому раствору. Как показали исследования исходного сплава CoCrFeMnNi, свободная энергия Гиббса лишь незначительно отклонялась в сторону отрицательных значений в сравнении с этой величиной для идеального твердого (с ГЦК) раствора. Из этого следует, что термодинамические свойства сплава CoCrFeMnNi близки

к свойствам идеального твердого раствора, конфигурационная энтропия которого препятствует формированию упорядоченных структур. Значения свободной энергии модифицированных сплавов существенно отклоняются от свободной энергии соответствующей идеальному твердому раствору. Такой результат согласуется с данными по исследованию микроструктур полученных сплавов, которое показало наличие упорядоченных промежуточных структур и интерметаллических соединений [19].

Таким образом, можно заключить, что энтропия смешения представляет собой необходимый, но недостаточный критерий следует учитывать также влияние энтальпии смешения не конфигурационных вкладов энтропии в свободную энергию Гиббса. Если в качестве составляющих элементов ВЭС используют элементы с отрицательной энтальпией смешения, то это приводит к формированию более сложной структуры (наличие интерметаллических соединений, выделений, упорядоченных фаз и др.), и в этом случае ВЭС обладают большим значением конфигурационной энтропии. Показано, что формирование неупорядоченного однофазного твердого раствора возможно даже при низком значении энтропии смешения (нет необходимости в увеличении составляющих элементов). Вследствие этого применение такого понятия как «высокоэнтропийный сплав» ставится под сомнение. Лишь при определенном элементном составе [21,22,25] формируется неупорядоченный раствор энтропия смешения которого полностью компенсирует влияние как положительного, так и отрицательного значений энтальпии. С учетом этого в термин «высокоэнтропийный сплав» включен не только эффект высокой энтропии смешения, но и способность формировать неупорядоченный твердый раствор; сплавы, не подчиняющиеся такому правилу, разумно было бы называть многокомпонентными.

1.6 Условия фазообразования в высокоэнтропийных сплавах

Правила формирования твердых растворов не могут применяться к ВЭС. В соответствии с традиционной стратегией разработки сплавов, предполагается использование одного или двух элементов в качестве основных. Согласно классическому правилу Юм-Розери, для образования твердого раствора составляющие элементы должны обладать близкими значениями атомных радиусов и электроотрицательностей. [27] Нарушение этого принципа с большой вероятностью может привести к формированию упорядоченных соединений, а не твердых растворов. В высокоэнтропийных сплавах каждый атом составляющих элементов имеет равную вероятность занять узел кристаллической решетки, следовательно, каждый элемент может быть рассмотрен как компонент раствора.

В работе [17] проанализированы структуры ВЭС и сформулированы три принципа образования твердых растворов:

- Для получения высокой энтропии смешения необходимо, чтобы число основных составляющих элементов было не менее пяти;
- Максимальное различие атомных радиусов элементов не должно превышать 12%;
- энтальпия смешения должна изменяться в диапазоне от 40 до 10 кДж·моль⁻¹;

В дальнейших исследованиях факторов, стабилизирующих процесс формирования твердого раствора, установлены более точные параметры, а именно коэффициенты Ω и δ . Параметр Ω учитывает влияние энтропии и энтальпии смешения, а также температуры плавления на образование твердого раствора

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (8)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (9)$$

где T_m - средняя температура плавления n-элементного сплава, $(T_m)_i$ - точка плавления i-го элемента.

Необходимо отметить, что значение коэффициента Ω используется в качестве оценки способности к формированию твердого раствора. При высоком значении энтропии значительно увеличивается степень смешения и понижается свободная энергия. В соответствии с уравнением Гиббса, снижение свободной энергии приводит к повышению вероятности образования случайных твердых растворов, а не интерметаллических соединений. Очевидно, вклад энтропии смешения в формирование такой структуры становится более весомым при повышенной температуре. Энтальпия смешения также существенно влияет на формирование структуры: при ее отрицательном значении образуются более сложные соединения (интерметаллиды); при положительном значении меньше степень смешения, что приводит к сегрегации элементов в сплаве. Лишь нулевое значение энтальпии способствует случайному расположению атомов в узлах кристаллической решетки, т.е. формированию твердого раствора.

Для описания влияния различий атомных радиусов составляющих элементов параметр δ может быть выразит так:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2} \quad (10)$$

где r_i -атомный радиус i-го компонента, c_i - его концентрации(ат.%)

$$r = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (11)$$

-средний атомный радиус. Большое несоответствие атомных радиусов элементов значительно влияет на формирование твердого раствора. Сильные искажения решетки приводят к увеличению энергии деформации, а следовательно, к повышению свободной энергии, что сопровождается уменьшением вероятности образования твердого раствора.

Для более точной характеристики коллективного поведения составляющих элементов в высокоэнтропийных системах авторы работ [11,16] предложили дополнительно два параметра разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) и концентрацию валентных электронов (VEC). Величину ($\Delta\chi$) определяют в соответствии с классическим правилом Юм-Розери

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (12)$$

где χ_i - электроотрицательность Полинга для i -го элемента,

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i \quad (13)$$

Величина $\Delta\chi$ практически не влияет на формирование твердого раствора или аморфной фазы, [24] однако недавние исследования показали,[18] что при большом значении $\Delta\chi$ более вероятно формирование сложных (например, интерметаллических) соединений.

Выше было отмечено, что ВЭС образуют преимущественно однофазные твердые растворы замещения с ГЦК или ОЦК-решеткой. Попытки получить сплав с ГПУ-решеткой завершались неудачей. [25] Концентрацию валентных электронов также можно использовать для прогнозирования образования интерметаллидов [27,28]; она определяется из следующего уравнения

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i \quad (14)$$

где $(VEC)_i$ - VEC для i -го элемента. Согласно трактовке авторов, VEC представляет собой физический параметр, который контролирует вероятность образования ОЦК и ГЦК-фаз твердых растворов: при высоком значении VEC (≥ 8) формируется ОЦК-фаза, в интервале $6.87 < VEC < 8$ - смешанная структура ГЦК + ОЦК, а при более низком значении VEC (6.87) - ГЦК-фаза.[18]

На основе анализа структур высокоэнтропийных систем можно утверждать, что формирование твердого раствора вероятно при следующих значениях упомянутых выше параметров: $\Omega > 1.1$ и $\delta \leq 6.6\%$

Очень интересны работы [16,19] позволяющие понять критерии, которые могут предсказать формируемую структуру ВЭС. Используя Методику CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), авторы публикации [22] предприняли попытку спрогнозировать формирование ГЦК или ОЦК-фазы в ВЭС. По результатам их исследования можно заключить, что данный подход позволяет более точно предсказать появление структуры с ОЦК-решеткой. В случаях с более плотно упакованной ГЦК-решеткой проявляются значительные кинетические эффекты, что осложняет прогноз.

Необходимо отметить, что термодинамический анализ образования фаз в ВЭС позволил ввести несколько новых параметров, например, таких как энтропии несоответствия ($\Delta S_{\sigma/k}$) и плавления (ΔS_m). [26] Энтальпия несоответствия характеризует меру различия между составляющими элементами и находится из интегрального уравнения Перкуса-Йевики

$$\frac{\Delta S_{\sigma}}{k} = \frac{3(\zeta^2-1)y_1}{2} + \frac{3(\zeta-1)y_2}{2} - \left[\frac{(\zeta-1)(\zeta-3)}{2} + \ln \zeta \right] (1 - y_3), \quad (15)$$

$$\zeta = \frac{1}{1-\xi} \quad (16)$$

где ξ - коэффициент атомной упаковки; коэффициенты y_1 , y_2 , y_3 , k можно найти, например, соответственно уравнениям (8), (9), (10), (11) работе [16]

Энтропия плавления определяется как:

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta S_{m,i} \quad (17)$$

где ΔS_m - энтропия плавления i -го составляющего сплав элемента.

Критерий $\Delta S_{\sigma/k}$ - один из топологических параметров, описывающих деформацию кристаллической решетки вследствие разнородности составляющих атомов. ГЦК-структура характерна для систем с более высоким значением ΔH_{mix} и небольшим значением $\Delta S_{\sigma/k}$; ОЦК-структура характерна для систем с небольшим значением ΔH_{mix} и высоким значением $\Delta S_{\sigma/k}$; смесь структур ГЦК+ОЦК отвечает средним значениям обоих параметров

Для оценки формируемой структуры ВЭС в работе [15] использовали произведение $\Delta H_h \Delta S$ (ΔH_h - энтальпия образования вакансий), которое, по мнению авторов, характеризует тенденцию к формированию интерметаллических соединений. Исходя из значений параметра для $\Delta H_h \Delta S$ для существующих ВЭС, можно заключить, что при его небольшом значении проявляется тенденция к формированию однофазного (ГЦК или ОЦК) твердого раствора; при увеличении данного параметра происходит формирование двух (и более) структур, а также аморфной фазы. Необходимо отметить, что марганецсодержащие сплавы не подчиняются этому правилу, что, по-видимому, связано с интенсивным испарением в процессе плавления.

Вероятность формирования структуры с высокой степенью кристалличности уменьшается с увеличением числа составляющих элементов, поэтому возникает вопрос о влиянии энтропии смешения на образование аморфной фазы. Наиболее детально этот вопрос рассмотрен в работах. Основой подобных исследований стала оценка параметров ΔH_{mix} , $\Delta \chi$, δ , ΔS_{mix} и VEC для известных высокоэнтропийных систем. На основе представленных в работе [8] данных было обнаружено, что твердый раствор формируется при небольших (положительных или отрицательных) значениях энтальпии смешения, малой разности атомных радиусов и высокой энтропии смешения. Аморфная фаза формируется при больших отрицательных значениях ΔH_{mix} , существенной разности атомных радиусов и небольшом значении ΔS_{mix} . Следует подчеркнуть что эквимольность составляющих элементов не играет принципиальной роли. Согласно данным работы [20], доминирующими критериями образования аморфной фазы являются энтальпия смешения и разность атомных радиусов (чем она больше, тем больше деформируется решетка сплава). При достижении определённого значения упругой деформации, так называемой критической точки, система становится топологически не стабильной и переходит в стеклообразное состояние. Отрицательное значение энтальпии способствует формированию кластеров ближнего порядка. Однако если при

этом разность атомных радиусов относительно невелика, то более вероятно образование интерметаллических соединений.

Таким образом, параметров ΔH_{mix} , $\Delta\chi$, δ , ΔS_{mix} и VEC недостаточно для предсказания структуры ВЭС. Очевидно, необходимо использовать другие рассмотренные выше параметры ($\Delta S\sigma/k$, $\Delta S\sigma_{\text{conf}} / \Delta S_f$, ΔH_h , ΔS), учитывать роль каждого составляющего элемента в формировании той или иной структуры, а также следует более детально изучить влияние энтальпии смешения. Неясно влияние количества сильно химически связанных пар атомов на формирование аморфной или интерметаллической фазы и критическую точку перехода в стеклообразное состояние. Дополнительно следует обратить внимание на исследование дестабилизирующего эффекта энтальпии смешения на твердый раствор, если покрытия получают при относительно низкой температуре (несколько сотен градусов по Цельсию).

1.7 Высокотемпературная прочность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

Сплавы на основе тугоплавких металлов с температурой плавления выше 1650°C , например сплавы ниобия и тантала, имеют высокую прочность при высокой температуре. К сожалению, эти тугоплавкие сплавы показывают плохую пластичность, высокую плотность и плохую стойкость к окислению при повышенной температуре. Тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы, состоящие из тугоплавких элементов, были предложены Сеньковым и соавт. [23,25], где два тугоплавких высокоэнтропийных сплава NbMoTaW и VNbMoTaW с однофазной неупорядоченной ОЦК – структурой (Рис. 1.5) имеют чрезвычайно высокий предел текучести более 400 МПа при 1600 С.

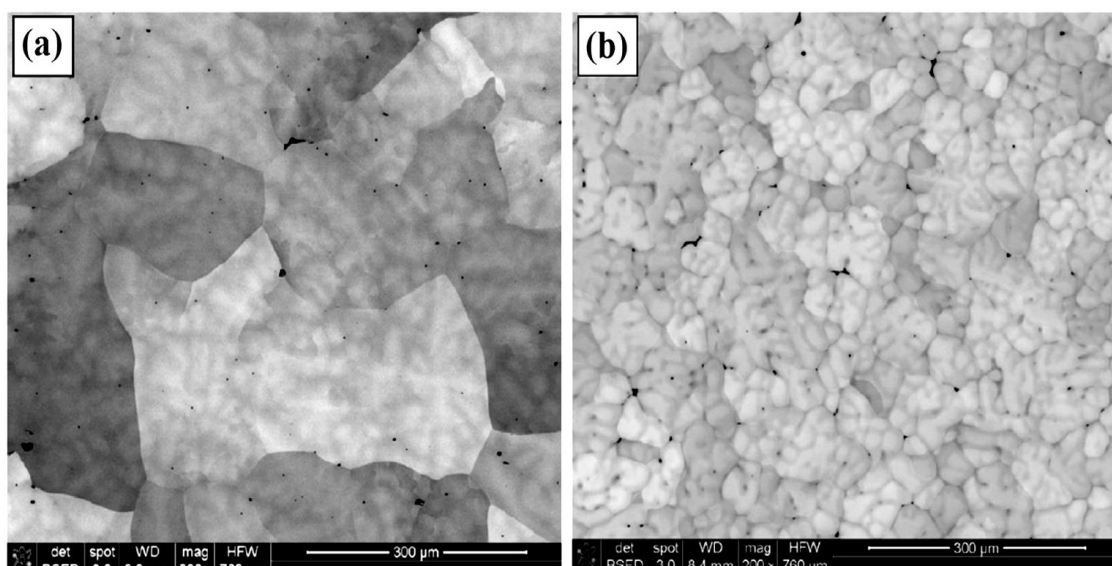


Рис. 1.5 Микроструктура сплавов $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ (a) и $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ (b)

Помимо высокой температуры плавления, тугоплавкие высокоэнтروпийные сплавы имеют также следующие высокотемпературные механизмы упрочнения. Во-первых, зернограничное скольжение, которое размягчает сплавы при высокой температуре, тесно связано с коэффициентами диффузии элементов. Диффузия элементов в тугоплавких высокоэнтропийных сплавах является низкой даже при высокой температуре. Например, сплавы $NbMoTaW$ и $VNbMoTaW$ все еще имеют дендритную структуру после деформации при $1400^{\circ}C$ [26]. Таким образом, зернограничное скольжение достаточно сложно. Во-вторых, движущая сила рекристаллизации для устранения дислокаций и дефектов упаковки зависит от энергии дислокации и энергии границы зерен, которую можно рассматривать как разность между состоянием энергии дислокации и матрицы, и между энергетическим состоянием границы зерна и матрицы соответственно [27]. Эффект структурного искажения в высокоэнтропийных сплавах увеличивает энергетическое состояние матрицы и тем самым уменьшается движущая сила для рекристаллизации. Как следствие, температура рекристаллизации (выше $0,6 T_m$, а T_m температура плавления)

высокоэнтропийных сплавах намного выше, чем ($0.33 - 0.5 T_m$) традиционных сплавов.

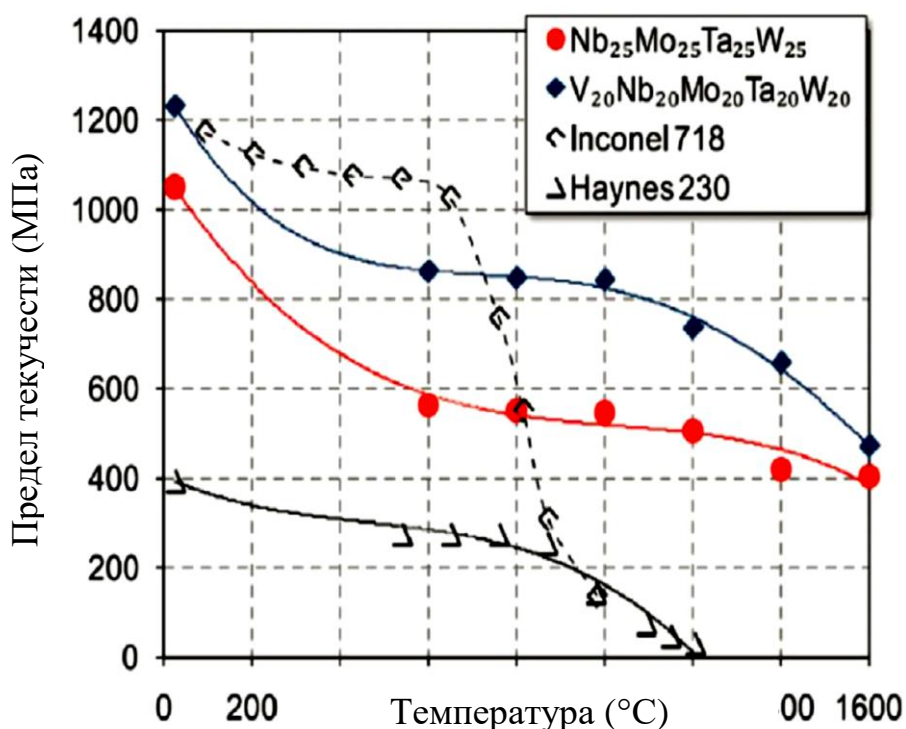


Рис. 1.6 Предел текучести в зависимости от температуры для сплавов NbMoTaW и VNbMoTaW, и двух суперсплавов

Кроме того, высокотемпературная прочность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов может быть улучшена путем оптимизации микроструктуры. Было выявлено что сплав $V_{35}Ti_{35}Fe_{15}Cr_{10}Zr_5$ состоит из двух твердых растворов ОЦК фазы и его прочность увеличивается с ростом температуры до $500^{\circ}C$ [14], где предел текучести при сжатии составляет $917,8 \text{ МПа} - 1238,1 \text{ МПа}$ при комнатной температуре и 500 С , соответственно. Микроструктурный анализ сплава, деформированного при 500 С показывает, что скольжение ограничено определенной плоскостью скольжения и дислокация накапливается на границах фаз, что делает затруднительным ее скольжение. Сплав $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ имеет две когерентные нано-фазы ОЦК (см. Рис. 1.7 б). Таким образом, сплав

$\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ имеет увеличение предела текучести на 36–50% при 1000 и 1200°C по сравнению со сплавом $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (см. Рис. 1.7 а) [18,19]. Добавление Cr в тугоплавкий высокоэнтропийный сплав может привести к образованию Фазы Лавеса. Сила гексагональной фазы Лавеса C14 составляет $\sigma_{\text{Laves}} = 3000$ МПа при комнатной температуре, $\sigma_{\text{Laves}} = 2000$ МПа при 600°C и 800°C, $\sigma_{\text{Laves}} = 100$ МПа при 1000°C . Таким образом тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы, содержащие фазу Лавеса, имеют высокую прочность от 23°C до 800°C. Например, предел текучести сплава $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$ составляет 1700 и 970 МПа при 23°C и 800°C соответственно. Кроме того, Лю и другие (соавторы) [21] обнаружили, что добавление Si в $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}$ приводит к образованию многокомпонентного силицида $(\text{Hf, Nb, Ti})_5\text{Si}_3$ и увеличивает предел текучести от 60 МПа для $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}$ -до 235 МПа для $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}\text{Si}_{0.7}$, для сплавов при $T=1200^\circ\text{C}$.

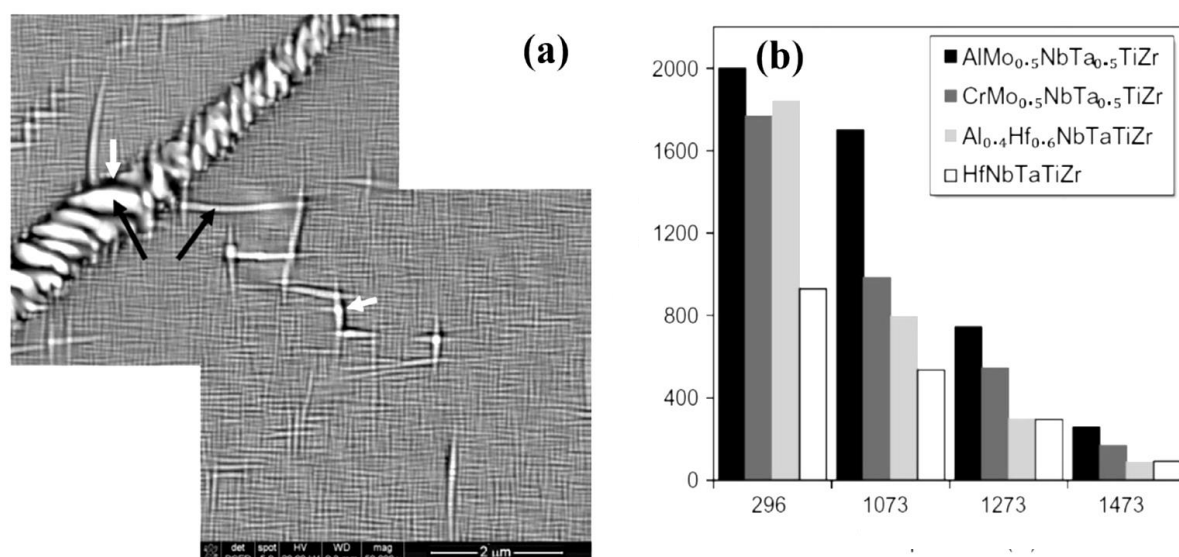


Рис. 1.7 Пластинчатая структура $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (а) и сравнение предела текучести $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$, $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$, $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ и HfNbTaTiZr (b)

1.8 Пластичность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

Тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы WTaNbMo и WTaNbMoV имеют очень низкую пластичность при комнатной температуре, которая составляет 2,6% и 1,7%, соответственно [23,25]. Это аналогично обычным тугоплавким сплавам. Таким образом, некоторые усилия были направлены на увеличение пластичность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов. Было установлено, что деформация сжатия HfMoNbTaTiZr составляет около 12%. При содержании Hf в сплаве $Hf_xMoNbTaTiZr$ где $x \leq 0,75$ наблюдается превосходная пластичность при комнатной температуре и деформация при одноосном сжатии $>50\%$ без каких-либо признаков разрушения [26]. Относительное удлинение при растяжении тугоплавких высокоэнтропийных сплавов $Hf_{0,5}Nb_{0,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr$ [26], HfNbTiZr [28] и HfNbTaTiZr [27] составляет 18,8%, 14,9% и 6%–9% соответственно. Как показано на Рис. 1.8, при концентрации валентных электронов ≤ 4.4 , тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы являются пластичными, в то время как при концентрации валентных электронов ≥ 4.6 , они хрупкие. Таким образом, уменьшение концентрации валентных электронов путем контролируемого легирования является эффективным для повышения вязкости тугоплавких высокоэнтропийных сплавов. Тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы составляют группы IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) и VI (Cr, Mo, W) тугоплавких элементов. Это говорит о том, что увеличение содержания элементов IV группы (VEC = 4) приводит к повышению вязкости тугоплавких высокоэнтропийных сплавов, при этом увеличение содержания элементов VI группы (VEC = 6) снижает их пластичность.

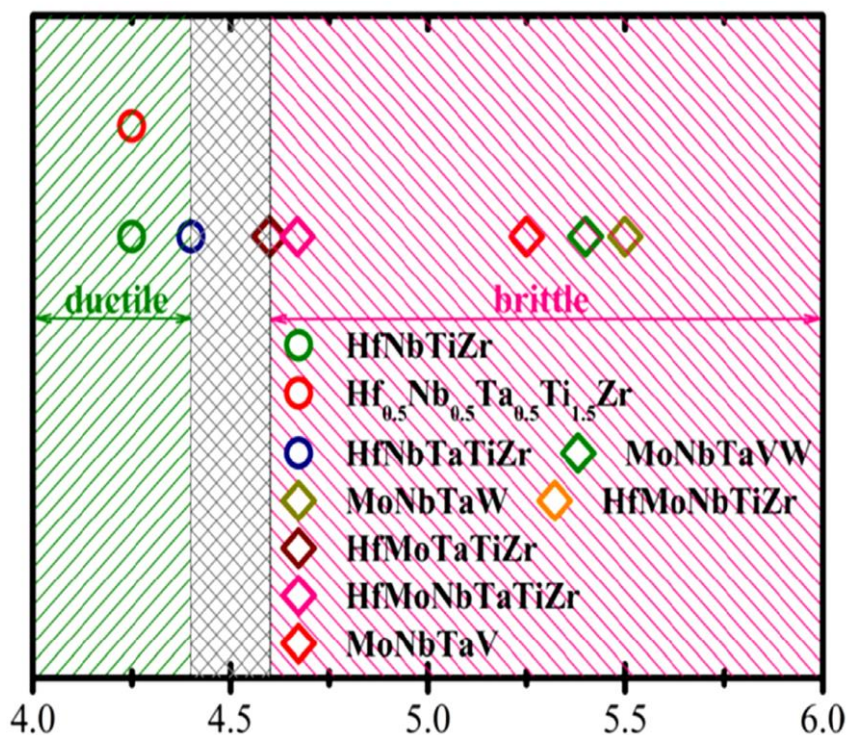


Рис. 1.8 Разделение пластичных и хрупких тугоплавких высокоэнтропийных сплавов по концентрации валентных электронов

С точки зрения механизма деформации, низкая пластичность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов при комнатной температуре может быть объяснена непростой активацией винтовой дислокации с $b = a / 2 \langle 111 \rangle$. Индуцированная кручением пластичность и трансформационная пластичность использовались для повышения пластической деформации стали с высоким содержанием марганца, титановых сплавах и высокоэнтропийных сплавах [20, 21, 22].

Деформационные двойники могут наблюдаться в тугоплавком высокоэнтропийном сплаве TaNbHfZrTi в процессе деформации при комнатной температуре, степень деформации при одноосном сжатии выше 50% [28]. Тугоплавкий высокоэнтропийный сплав Ta_xHfZrTi с относительно низким содержанием Ta при деформации переходит из решетки ОЦК в решетку ГПУ. Когда концентрация Ta в высокоэнтропийном сплаве Ta_xHfZrTi уменьшается от $x = 1$ до $x = 0,4$, относительное удлинение при растяжении увеличивается с 4% до 30% [21]. В работе Лиленстен и соавт.

[25], высокая пластичность также достигается за счет фазового превращения в тугоплавком высокоэнтропийном сплаве $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$, где мартенситная орторомбика a'' генерируется в матрице ОЦК под нагрузкой, а удлинение при разрушении составляет 23%.

Интерметаллическое соединение, такое как фаза Лавеса, резко снижает пластичность при комнатной температуре тугоплавких высокоэнтропийных сплавов [26]. Например, сплав $NbTiVZr$ имеет степень деформации при сжатия около 40% при комнатной температуре, степень деформации при сжатия для сплава $CrNbTiVZr$, содержащий фазу Лавеса, составляет около 3% [18, 19]. Фаза Лавеса имеет общий состав AB_2 с большим атомом «А», и отношение радиусов r_A / r_B составляет от 1,05 до 1,70. Отношение атомного радиуса между Cr и другими тугоплавкими элементами находится в диапазоне от 1,05 до 1,70. Таким образом, добавление Cr в тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы вызывает образование фазы Лавеса, такой как Cr_2Nb [29], Cr_2Hf [29] $(Cr, Nb)_2(Ti, Zr)$ [18], $(Cr, Nb, V)_2(Ti, Zr)$ [21]. Степанов и др. [23] исследовали влияние содержания Cr на образование фазы Лавеса в сплавах $AlCr_xNbTiV$. После гомогенизации при 1200°C сплавы $AlNbTiV$ и $AlCr_{0,5}NbTiV$ представляют собой однофазные твердые растворы с ОЦК решеткой, в то время как для сплавов $AlCrNbTiV$ и $AlCr_{1,5}NbTiV$, 13% и 35% гексагональной C14 фазы Лавеса не обнаружено. Это говорит о том, что фаза Лавеса образуется только тогда, когда концентрация Cr в тугоплавких высокоэнтропийных сплавах выше определенного значения. Юрченко и соавт. [26] предложили критерий формирования фазы Лавеса по данным высокоэнтропийным сплавам, содержащих фазу Лавеса. Было выяснено, что при несоответствии размера атома $\delta r > 5,0\%$ и разности электроотрицательности Аллена $\Delta\chi_{Allen} > 7,0\%$ фаза Лавеса может наблюдаться в высокоэнтропийных сплавах.

1.9 Плотность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

Тугоплавкие высокоэнтропийные сплавы WTaNbMo и WTaNbMoV имеют высокую плотность, которая составляет $13,75 \text{ г/см}^3$ и $12,36 \text{ г/см}^3$, соответственно [15]. Кроме того, плотность важна для компонента в транспортной системе, особенно для вращающихся частей, так как большая часть эксплуатационного напряжения происходит от самоагрузки. Таким образом, было проведено много исследований для снижения плотности тугоплавких высокоэнтропийных сплавов. Хан и соавт. [18] проанализировали влияние Ti с низкой плотностью на прочность тугоплавких высокоэнтропийных сплавов NbMoTaW и VNbMoTaW и обнаружили, что добавка Ti приводит к относительно высокой твердости твердого раствора. Сеньков и соавт. [22] разработал тугоплавкий высокоэнтропийный сплав TaNbHfZrTi с фазой ОЦК путем замены W, Mo и V в сплаве VNbMoTa, относительно легкими элементами Hf, Zr и Ti. Сообщалось, что плотность для сплава TaNbHfZrTi составляет $9,94 \text{ г/см}^3$, но прочность быстро снижается до уровня ниже 100 МПа при температуре выше 1200°C , и кавитация происходит во время деформации при 800°C . Гуо и соавт. [19] представили сплав MoNbHfZrTi, заменив Ta ($16,65 \text{ г / см}^3$) в сплаве TaNbHfZrTi на Mo ($10,28 \text{ г/см}^3$). Сеньков и соавт. [20] разработали тугоплавкий высокоэнтропийный сплав NbCrMo_{0,5}Ta_{0,5}TiZr, заменив Hf и половину Ta в сплаве TaNbHfZrTi на более легкие Cr и Mo соответственно. Хуан и соавт. [27] представили два огнеупорных высокоэнтропийных сплава. Первым является TaMoHfZrTi, который получается путем замены Nb в сплаве TaNbHfZrTi на Mo. Вторым является MoTa NbHfZrTi, получается добавлением Mo к базовому сплаву TaNbHfZrTi. Очевидно, что жаропрочность сплавов MoNbHfZrTi, NbCrMo_{0,5} - Ta_{0,5}TiZr, TaMoHfZrTi и MoTa NbHfZrTi заметно возрастают по сравнению со сплавом TaNbHfZrTi. Например, предел текучести MoTa NbHfZrTi более чем в шесть раз превышает предел текучести TaNbHfZrTi при температуре 1200°C .

В дальнейшем снижения плотности, тугоплавких высокоэнтропийных сплавов обуславливалось низкой плотностью легких элементов, таких как Al ($2,7 \text{ г/см}^3$), V ($\rho_V 6,11 \text{ г/см}^3$), Zr ($\rho_{Zr} 6,51 \text{ г/см}^3$), Cr ($\rho_{Cr} 7,14 \text{ г/см}^3$) и Ti ($\rho_{Ti} 4,51 \text{ г/см}^3$) [16,18,]. Сеньков и соавторы разработали четыре тугоплавких высокоэнтропийных сплава NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr с плотностями ниже $7,0 \text{ г/см}^3$. Было обнаружено, что сплав NbTiVZr состоит из крупнозернистой неупорядоченной ОЦК-фазы с мелкими выделениями субмикронного размера внутри зерен. Сплав NbTiV₂Zr содержит три неупорядоченные ОЦК-фазы. Предел текучести NbTiVZr и NbTiV₂Zr составляет 1105 МПа и 918 МПа соответственно, а их степень деформации превышает 50%. В дополнение к неупорядоченным фазам твердого раствора ОЦК, Cr-содержащие сплавы CrNbTiZr и CrNbTiVZr по-прежнему содержат упорядоченную фазу ГЦК-Лавеса (C15), что приводит к значительному снижению пластичности ниже 600°C .

В качестве одного общего легкого элемента, добавление Al ($2,7 \text{ г/см}^3$) к тугоплавким высокоэнтропийным сплавам может значительно снизить их плотность. Полное замещение Cr на Al в сплаве CrMo_{0,5}Nb-Ta_{0,5}TiZr снижает плотность на 10,1%, а частичное (40%) замещение Hf в сплаве HfNbTaTiZr на Al снижает плотность на 9,0%. Помимо уменьшения плотности, Al имеет прочную связь с огнеупорными элементами и может также улучшить прочность огнеупорных высокоэнтропийных. Твердость при комнатной температуре и предел текучести увеличиваются на 28,9% и 98%, когда Hf (40%) в HfNbTaTiZr частично заменяется Al. Полное замещение Cr на Al в CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr увеличивает твердость при комнатной температуре, предел текучести на 12% и значительно улучшает, примерно на 50%, жаропрочность в диапазоне температур от 800°C до 1200°C [3,9]. Кроме того, атомный радиус Al очень близок к атомным радиусам других легирующих элементов в тугоплавких высокоэнтропийных сплавах. Когда Cr в тугоплавких высокоэнтропийных сплавах замещен Al, образование интерметаллических фаз может быть затруднено, и, таким образом,

пластичность может быть улучшена. Например, пластичность $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ при комнатной температуре увеличивается на 50% по сравнению с $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ [27,28].

Цель и задачи исследования

Целью данной работы является исследование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов Al_xNbTiV ($x=0-1,5$).

Задачи:

1. Изучить структуру сплавов Al_xNbTiV ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5$) после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 24 часов и после осадки при $T=25^\circ\text{C}$, 600°C , 800°C и 1000°C .
2. Исследовать влияние состава сплавов Al_xNbTiV ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5$) на их механические свойства

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2 Материалы, методики исследования и техника безопасности

2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов

Сплавы были получены посредством электродугового переплава легирующих элементов с чистотой 99,9 ат.% в атмосфере аргона внутри водоохлаждаемой медной кюветы.

Химический состав сплавов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Обозначение и номинальный состав сплава в ат.%

Сплав	Al	Nb	Ti	V
NbTiV	-	33,3	33,3	33,4
Al _{0,25} NbTiV	8,5	30,5	30,5	30,5
Al _{0,5} NbTiV	14,5	28,5	28,5	28,5
Al _{0,75} NbTiV	20,5	26,5	26,5	26,5
AlNbTiV	25	25	25	25
Al _{1,5} NbTiV	32,5	22,5	22,5	22,5

2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига

Из литых заготовок сплавов были вырезаны образцы размером 6×4×4 мм³, которые помещались в кварцевую трубку с вакуумом 10⁻²торр и

выдерживались в печи Nabertherm в течение 24 часов при $T=1200^{\circ}\text{C}$, затем следовало охлаждение на воздухе.

При работе с данным оборудованием следует соблюдать правила техники безопасности. Все провода должны быть изолированы, токонесущие элементы заземлены. При работе с деталями и инструментами, имеющими высокую температуру, следует надеть защитную маску и термостойкую одежду: перчатки и халат. Длинные волосы должны быть убраны в хвост или под косынку. Запрещается хранить, размещать или помещать вблизи печи, огнеопасные материалы. Для помещения и извлечения образцов следует использовать специальные щипцы.

2.3 Методика проведения испытаний на одноосное сжатие

Механические испытания на сжатие образцов сплавов проводили согласно ГОСТ 8817-82 «Металлы. Метод испытания на осадку». Для испытания были использованы образцы размером $6\times 4\times 4\text{ мм}^3$. Деформацию осуществляли по схеме одноосного сжатия с помощью универсальной гидравлической испытательной машины для статических испытаний Instron 300LX при температурах 20°C , 600°C , 800°C , 1000°C и скорости деформации 10^{-4}с^{-1} .

При проведении испытаний на одноосное сжатие следует соблюдать технику безопасности. Перед началом работы проверить исправность установки. Проводить испытаний следует на расстоянии не менее одного метра от машины; Необходимо избегать контакта с образцом, установленным в захваты испытательной установки и находящегося под нагрузкой. Проводить испытания следует с использованием средств индивидуальной защиты: (халат, защитные очки, респиратор, резиновые перчатки, нескользящие ботинки). Длинные волосы следует убрать под косынку. Принимать пищу в строго отведенных для этого местах. Перед началом и по окончании работ проветривать помещение.

2.4 Методика пробоподготовки 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 фирмы StruersA/S (Дания), механическая полировка на сукне с использованием коллоидной суспензии OP – S с размером частиц 50 нм.

Работать на данном оборудовании следует в перчатках или использовать специальные удерживающие устройства зажимы или струбцины. Подготовка образцов осуществляется с использованием средств индивидуальной защиты: (халат, защитные очки, респиратор, резиновые перчатки, нескользящие ботинки). Запрещается прикасаться к движущимся частям прибора, так же не допускать попадания на них элементов одежды и проводов. Длинные волосы следует убрать под косынку. Принимать пищу в строго отведенных для этого местах. Перед началом и по окончании работ проветривать помещение.

2.5 Растровая электронная микроскопия

Для изучения микроструктуры был использован сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 600. Съёмку проводили в режиме дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20кВ. Перед проведением исследований фазового контраста в сканирующем электронном микроскопе, на объектив устанавливается детектор обратно рассеянных электронов

Работы проводились в специально оборудованном помещении с хорошей вентиляцией. Все химические реактивы хранятся закрытыми, в темной стеклянной посуде (за исключением плавиковой кислоты), с указанным составом и датой изготовления. При работе с реактивами следует иметь специальную одежду: халат, защитные очки, респиратор, резиновые перчатки, нескользящие ботинки. Длинные волосы должны быть завязаны в хвост или убраны под косынку. Не допускаются лица с повышенной чувствительностью к химическим препаратам. В случае попадания кислоты на кожу необходимо промыть проточной водой в течение 10 – 15 минут, а затем нейтрализовать 2 – 5% раствором карбоната натрия, при попадании сильных кислот обратиться к врачу. Обязательно включать вытяжку во время работы, при протекании электролита или кислот на поверхность стола или пола, протереть и проветрить помещение. При работе на электронном микроскопе руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80. Беременные и кормящие грудью женщины не допускаются к работе на данном приборе. Принимать пищу и строго в отведенных для этого помещениях.

2.6 Методика измерения микротвердости по Виккерсу

Метод заключается во внедрении алмазной четырехгранной пирамидки с углом при вершине 136° (индентора) в образец, строго перпендикулярно поверхности и измерении сопротивления образца деформации. Измерения проводились на цифровом микротвердомере Micro Vickers Hardness Tester digital auto turret (model 402 MVD). Плоскопараллельный отполированный образец помещается на столик, затем выбиралось место для внедрения индентора. Пирамидка вдавливалась в образец, в течение 15 секунд с нагрузкой 300Н (HV 0,3), после измерялись и усреднялись диагонали отпечатка и с их помощью подсчитывались значения твердости HV (МПа). На одном образце делали 15-20 измерений.

При работе на микротвердомере следует помнить о технике безопасности с электрическими приборами, избегать оголенных проводов и при начале работы проверить заземление установки. Не засовывать посторонние предметы под индентор, в том числе руки. Соблюдать чистоту пирамидки и ее целостность. Все манипуляции выполнять в перчатках и с осторожностью.

2.7 Определение объёмной доли фаз

Объемная доля пор и структурных составляющих определялась согласно ГОСТ Р ИСО 9042-2011 ручным методом с использованием точечной измерительной сетки. Метод заключается в наложении точечной сетки на количество полей исследуемой поверхности, подсчете числа точек сетки, находящихся в структурной составляющей, и последующем вычислении ее объемной доли. Объемная доля вычислялась по формуле:

$$V_v = \bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i) \quad (18)$$

где n – количество исследованных полей; \bar{P}_p – среднее арифметическое значение $P_p(i)$;

$P_p(i) = \frac{P_i}{P_T}$ – доля точек сетки, находящихся в рассматриваемой структурной составляющей на i – м поле; P_i – подсчет точек на i -м поле; P_T – полное число точек сетки.

2.8 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов был использован метод подсчета пересечений границ зерен/структурных элементов, который состоит в подсчете зерен/структурных элементов, пересеченных отрезком прямой, и определении среднего условного

диаметра. Для того чтобы провести статистический анализ, прежде всего, необходимо определиться с количеством измерений. Обычно количество измерений колеблется в пределах 300...500.

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов на изображениях, полученных при помощи растрового электронного микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Было посчитано количество пересечений границ зерен/структурных элементов с проведенными секущими линиями. На основании данных результатов был оценен средний размер зерен/структурных элементов по формуле (19):

$$D_{cp} = L/N, \quad (19)$$

где L – длина секущей линии (мм);

N – Количество пересечений границ зерен с секущей линией.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Исследование структуры сплавов Al_xNbTiV после отжига при $T=1200$ в течение 24 часов

На Рис. 3.1 представлена микроструктура сплавов Al_xNbTiV ($x=0; 0,5; 1; 1,5$). Сплавы Al_xNbTiV ($x=0; 0,5; 1$) имеют однофазную оцк структуру, никаких выделений в теле зерна и по границам не наблюдается. В сплаве $Al_{1,5}NbTiV$ выделяются частицы, обогащенные Nb и Al, и идентифицированные как сигма-фаза (рис. 3.1 г)

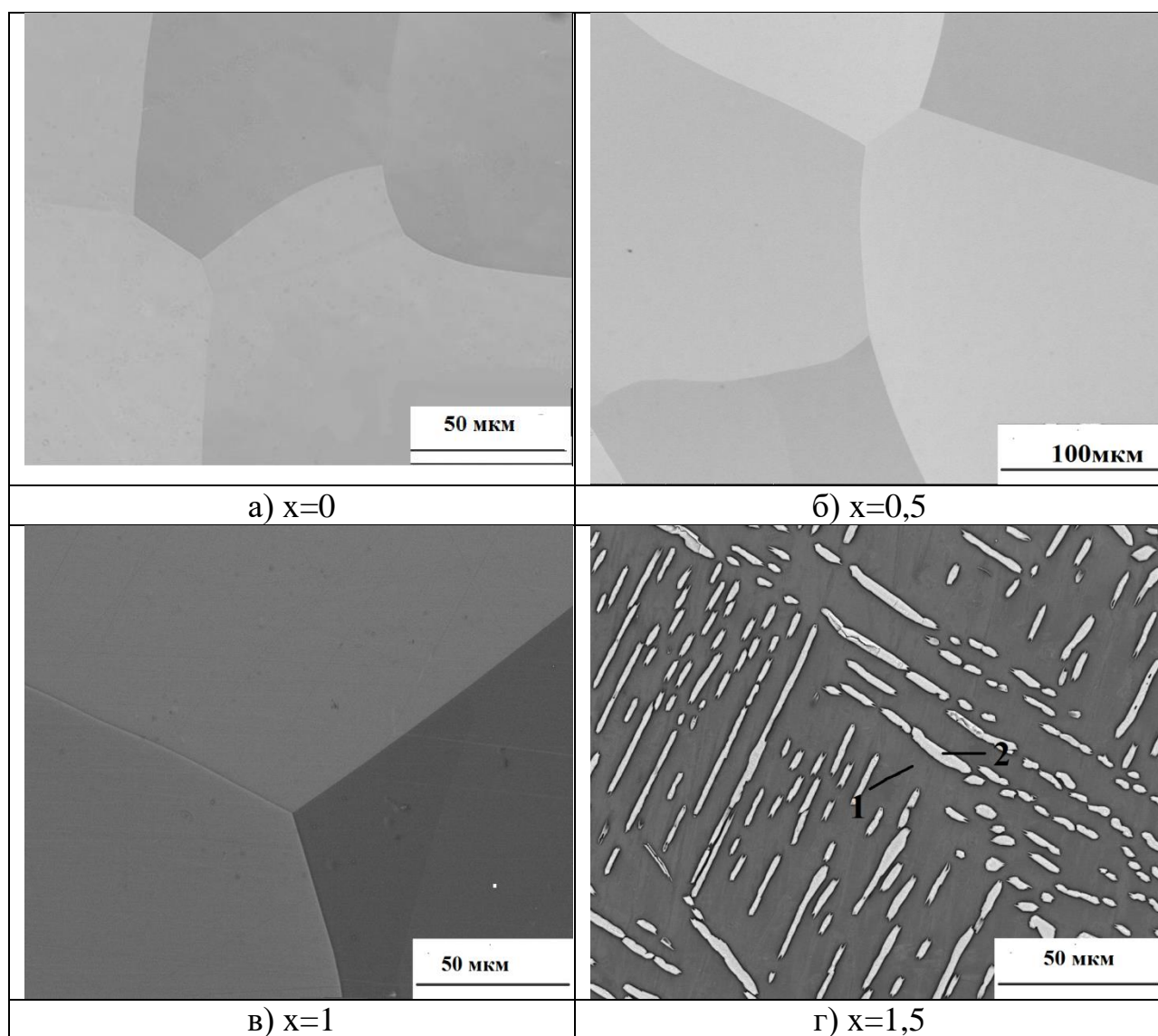


Рис. 3.1 Микроструктура сплавов Al_xNbTiV ($x=0; 0,5; 1; 1,5$)

3.2 Исследование механических свойств сплавов Al_xNbTiV

На Рис. 3.2 представлен график зависимости микротвердости от значения X в сплавах Al_xNbTiV ($x=0;0,25;0,5;0,75;1;1,5$). Можно наблюдать, что с увеличением значения X (содержания Al) микротвердость увеличивается от 290 HV для сплава NbTiV и до 540 HV для сплава $Al_{1,5}NbTiV$.

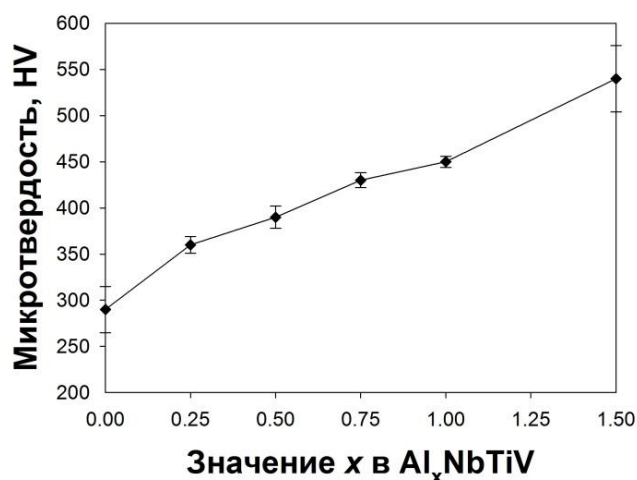


Рис. 3.2 Зависимость микротвердости от содержания Al в сплавах Al_xNbTiV

На Рис. 3.3 представлены кривые зависимости предела текучести от содержания Al в сплаве Al_xNbTiV ($x=0-1,5$), полученные в ходе одноосного сжатия, после отжига при $T=1200^{\circ}C$ в течение 24 часов. Механические характеристики сплава после одноосного сжатия при различных температурах представлены в таблице 3.1.

Как видно из Рис. 3.3 и таблицы 3.1 у сплавов Al_xNbTiV при одноосном сжатии при температуре $T=20^{\circ}C$ предел текучести сначала возрастает от 920 Мпа для сплава NbTiV до 1270 для сплав $Al_{0,75}NbTiV$, затем снижается до 1070 для сплава $AlNbTiV$, а потом увеличивается до 1290 для сплава $Al_{1,5}NbTiV$. Степень деформации до разрушения для сплавов NbTiV, $Al_{0,25}NbTiV$, $Al_{0,75}NbTiV$ остаётся постоянной $>50\%$, далее уменьшается от

15% для сплава $Al_{0,75}NbTiV$ до 6% для сплава $Al_{1,5}NbTiV$. При $T=600^{\circ}C$ предел текучести увеличивается от 430 для сплава $NbTiV$ до 860 для сплава $Al_{1,5}NbTiV$. Степень деформации до разрушения для сплавов $NbTiV$, $Al_{0,25}NbTiV$, $Al_{0,75}NbTiV$ как в случае и для $T=20^{\circ}C$ остается постоянной $>50\%$. При температуре $800^{\circ}C$ предел текучести сначала возрастает от 320 для сплава $NbTiV$ до 500 для сплава $Al_{0,25}NbTiV$, затем уменьшается до 400 для сплава, $Al_{0,5}NbTiV$ после этого увеличивается до 700 для сплава $Al_{0,75}NbTiV$, далее снова уменьшается до 610 для сплава $AlNbTiV$, затем опять снижается до 470 для сплава $Al_{1,5}NbTiV$. Степень деформации до разрушения для всех сплавов постоянная $>50\%$.

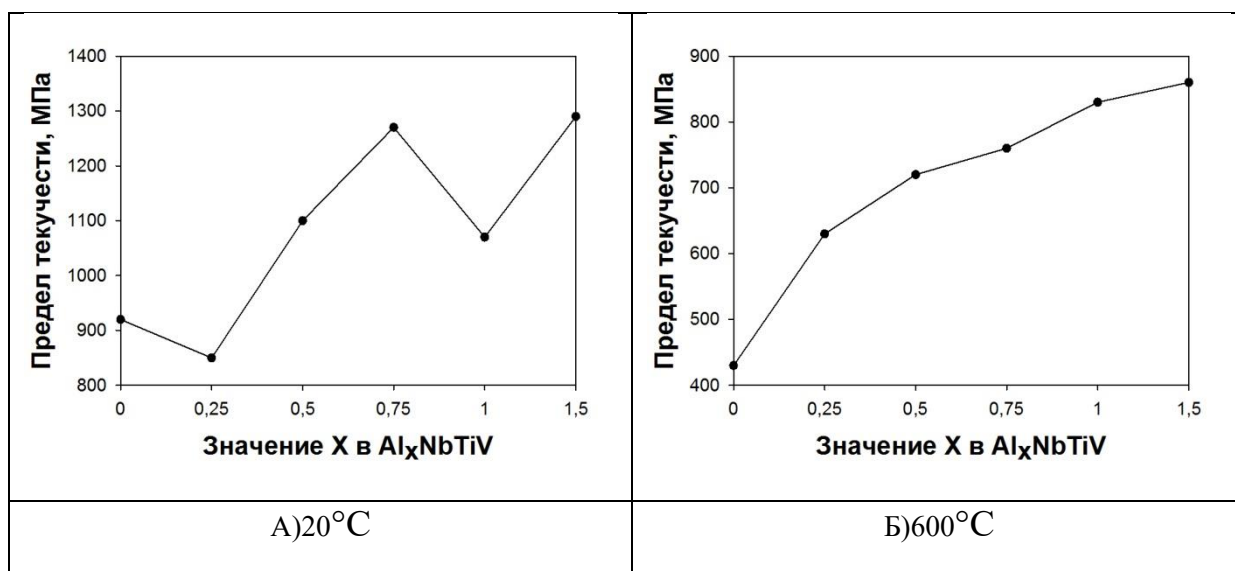


Рис. 3.3 Кривые напряжения-деформации сплавов Al_xNbTiV ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5$) При температуре А) $20^{\circ}C$, Б) $600^{\circ}C$, В) $800^{\circ}C$

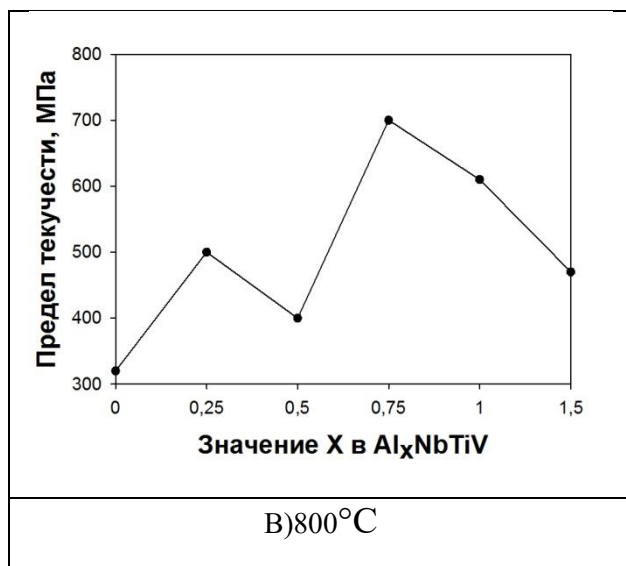


Рис. 3.3 (Продолжение) Кривые напряжения-деформации сплавов Al_xNbTiV (x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5) При температуре А) 20°C , Б) 600°C, В) 800°C

Таблица 3.1

Механические характеристики сплава после одноосного сжатия при различных температурах

Температура	T=20			T=600			T=800		
	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_{п}$ МПа	ε %	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_{п}$ МПа	ε %	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_{п}$ МПа	ε %
NbTiV	920	-	>50	430	-	>50	320	703	>50
Al _{0,25} NbTiV	850	-	>50	630	-	>50	500	765	>50
Al _{0,5} NbTiV	1100	-	>50	720	-	>50	400	750	>50
Al _{0,75} NbTiV	1270	1314	15	760	920	20	700	984	>50
AlNbTiV	1070	1318	10	830	1050	18	610	1000	>50
Al _{1,5} NbTiV	1290	1300	6	860	945	7	470	708	>50

3.3 Исследование объемной доли и среднего размера зерна в сплавах Al_xNbTiV при $T=800^\circ C$ и $1000^\circ C$

В таблице 3.2 представлены объемная доля и средний размер рекристаллизованных зерен в сплавах Al_xNbTiV ($x=0-1,5$). При $T=800^\circ C$, в приграничных областях наблюдается формирование рекристаллизованных зерен в сплавах Al_xNbTiV ($x = 0- 0,75$), причем рекристаллизованный объем и средний размер рекристаллизованных зерен уменьшается с увеличением содержания Al с 8,0 % и 1 мкм, для сплава NbTiV до 2,7 % и 0,5 мкм, для сплава $Al_{0,75}NbTiV$. Заметное увеличение рекристаллизационного объема и среднего размера рекристаллизованных зерен наблюдается после осадки сплавов Al_xNbTiV ($x = 0,25 - 0,75$) при $T=1000^\circ C$, при этом рекристаллизованный объем растет, а средний размер рекристаллизованных зерен уменьшается с увеличением содержания Al. Так, в сплаве $Al_{0,25}NbTiV$ рекристаллизованный объем и средний размер рекристаллизованных зерен составляют 44 % и 11 мкм, тогда как для сплава $Al_{0,75}NbTiV$ данные величины равны 50 % и 7,5 мкм.

Таблица 3.2

Объемная доля и средний размер рекристаллизованных зерен в сплавах Al_xNbTiV

Сплав	Температура, $^\circ C$			
	800		1000	
	Объемная доля, %	Средний размер, мкм	Объемная доля, %	Средний размер, мкм
NbTiV	8,0	$1,0 \pm 0,4$	-	-
$Al_{0,25}NbTiV$	2,4	$0,8 \pm 0,4$	44,1	$11,2 \pm 7,4$
$Al_{0,5}NbTiV$	3,9	$0,7 \pm 0,3$	48,9	$6,0 \pm 3,7$
$Al_{0,75}NbTiV$	2,7	$0,5 \pm 0,3$	50,6	$7,5 \pm 5,7$
AlNbTiV	-	-	-	$1,9 \pm 1,5$
$Al_{1,5}NbTiV$	-	-	-	-

3.4 Исследование структуры сплавов Al_xNbTiV после осадки при температуре $T=20^\circ C$, $600^\circ C$, $800^\circ C$ и $1000^\circ C$

На Рис.3.4 представлена микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0-0,5$) после осадки при температуре: $T=20^\circ C$ и $T=600^\circ C$. В сплава Al_xNbTiV ($x=0-0,5$) после осадки при комнатной температуре наблюдается формирование сильно деформированной структуры со значительными внутренними разворотами в приграничных областях, большим числом пересекающихся линий скольжения и полос сдвига (Рис. 3.4 *a, в, д*). В свою очередь, структура сплавов $Al_{0,25}NbTiV$ и $Al_{0,5}NbTiV$ после осадки при $600^\circ C$, в целом, идентична структуре после осадки при $20^\circ C$ (Рис. 3.4 *з, е*).

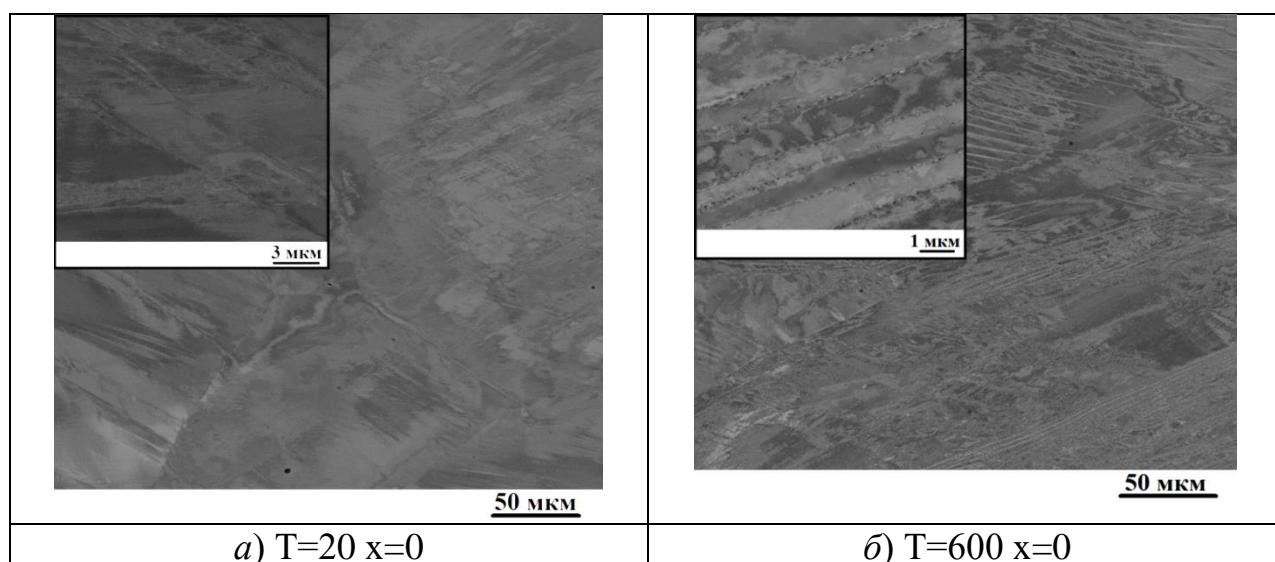


Рис. 3.4 Микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0-0,5$) после осадки при температуре: $T=20^\circ C$ и $T=600^\circ C$

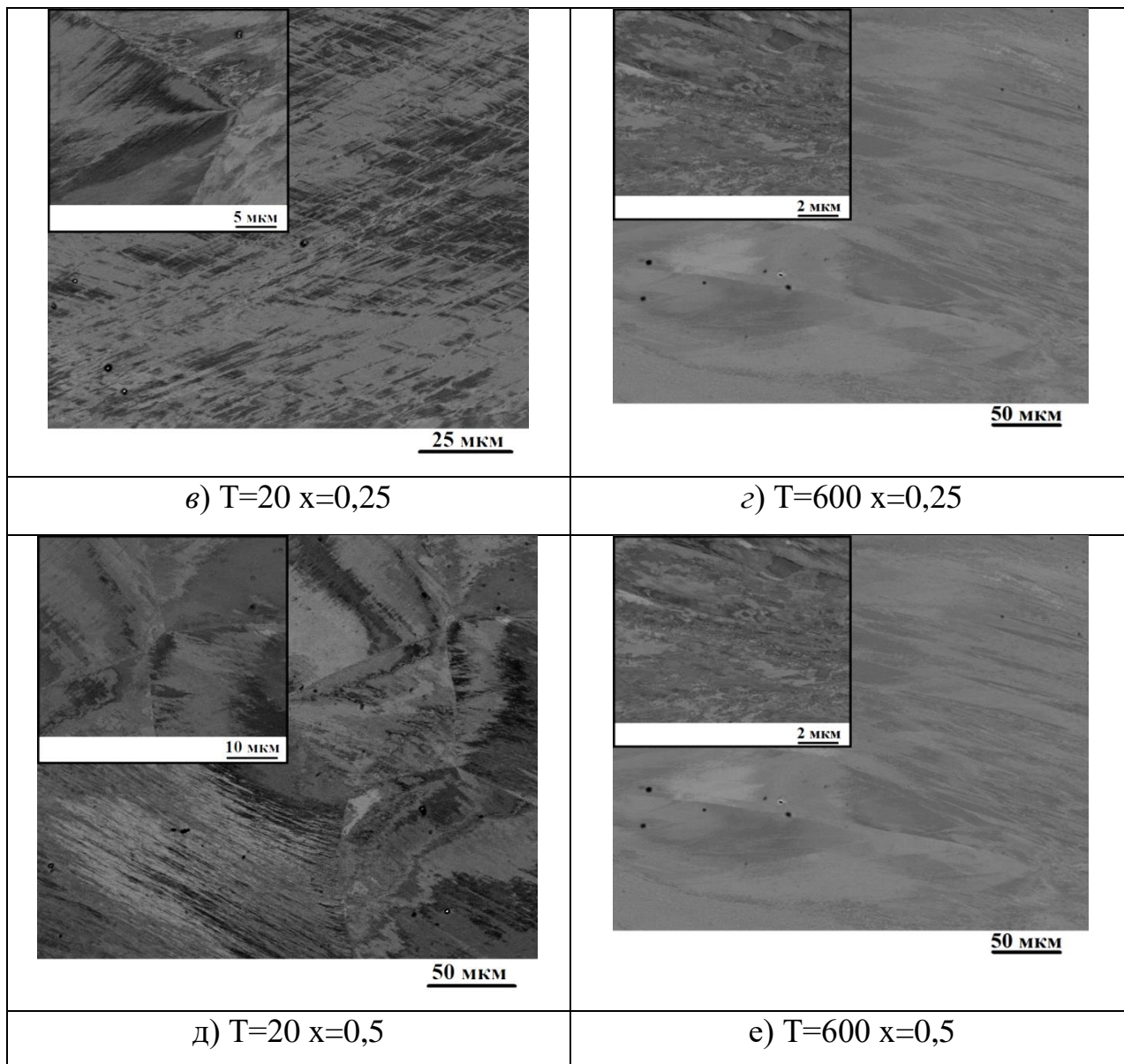


Рис. 3.4 (Продолжение) Микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0 - 0,5$) после осадки при температуре: $T=25^\circ C$ и $T=600^\circ C$

На Рис. 3.5 представлена микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0 - 0,5$) после осадки при температуре: $T=800^\circ C$ и $T=1000^\circ C$. Исследования посредством СЭМ выявили что в сплаве $Al_{0,75}NbTiV$ после осадки при температуре равной $800^\circ C$ наблюдается выделение дисперсных частиц, обогащенных Al и Nb, и идентифицированных как сигма-фаза типа Nb_2Al (Рис. 3.5 а). Из Рис. 3.5 в, д и таблицы 3.3, 3.4 можно наблюдать что такие же частицы были найдены после осадки при $T=800^\circ C$ в сплавах $AlNbTiV$ и

$Al_{1,5}NbTiV$ с объемной долей 1 % и 4 %, соответственно. В сплаве $AlNbTiV$, при данной температуре, также можно обнаружить образование механических двойников (Рис. 3.5 в). Из Рис. 3.5 б видно, что в сплаве $Al_{0,75}NbTiV$ после осадки при $T=1000^{\circ}C$ отсутствуют обнаруженные после осадки при $T=800^{\circ}C$ частицы сигма-фазы. В сплаве $AlNbTiV$ при $T=1000^{\circ}C$ наблюдается образование рекристаллизованных зерен в приграничных областях и увеличение объемной доли сигма-фазы до 2 % (Рис. 3.5 г). Из таблицы 3.3 и Рис. 3.5 д можно наблюдать что в сплаве $Al_{1,5}NbTiV$ после осадки при $1000^{\circ}C$ объемная доля сигма-фазы резко возрастает до 66 %; выделившиеся частицы имеют как пластинчатую, так и круглую форму.

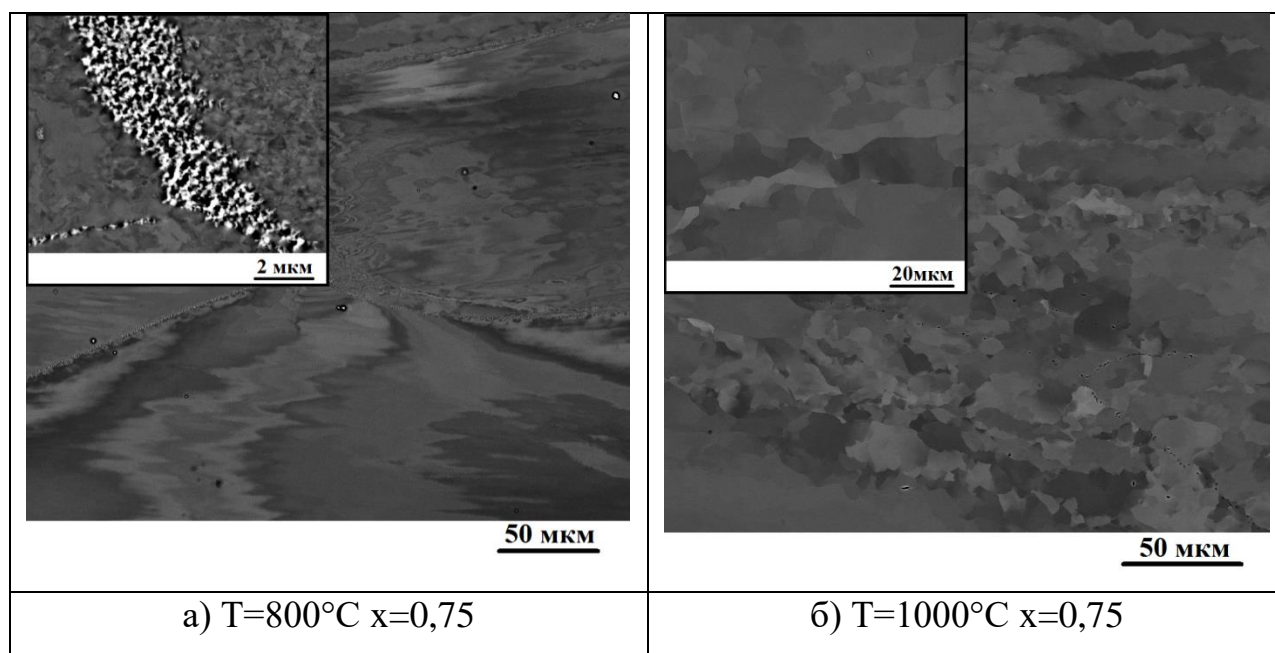


Рис. 3.5 Микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0,75 - 1,5$) после осадки при температуре: $T=800^{\circ}C$ и $T=1000^{\circ}C$

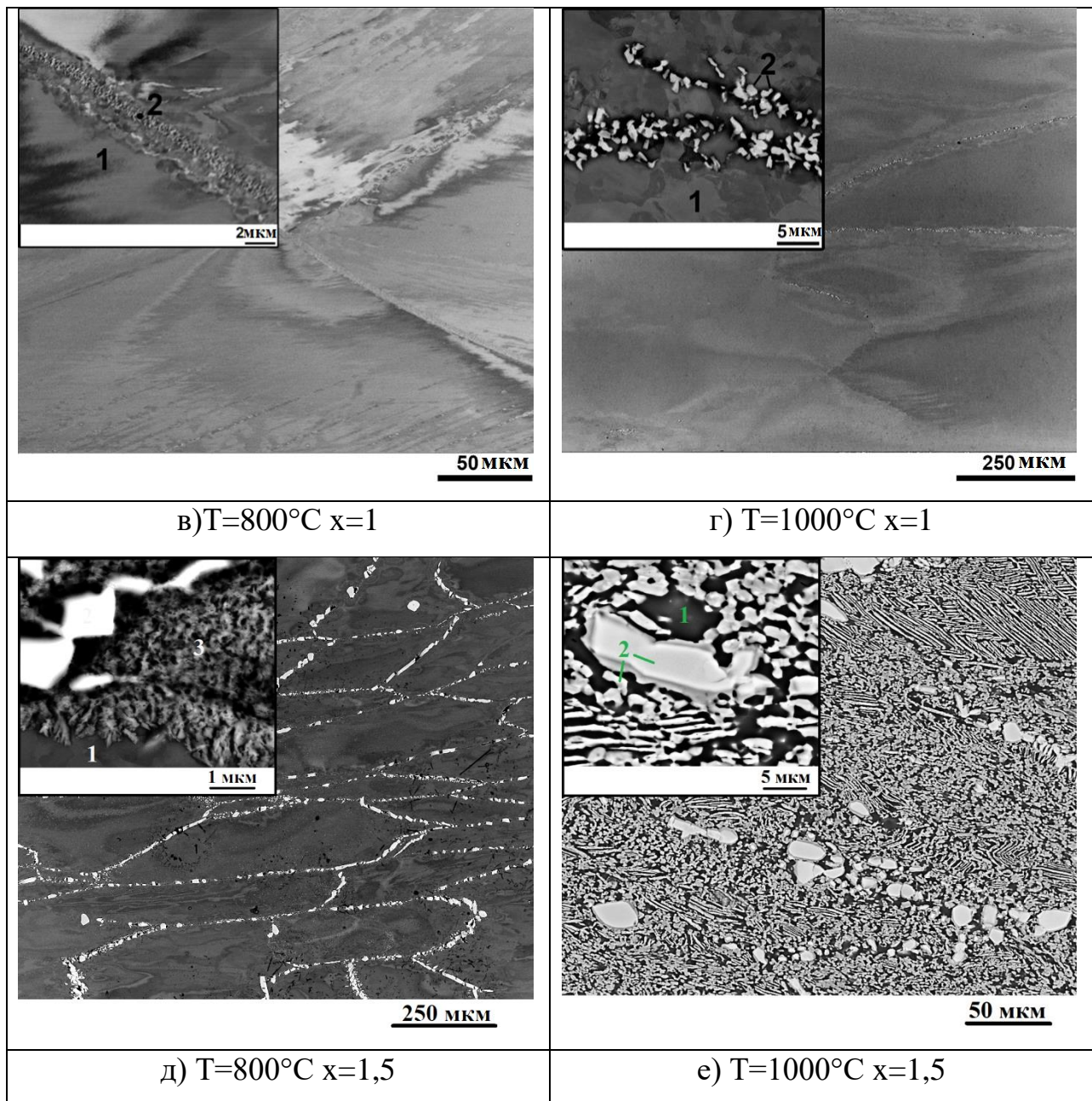


Рис 3.5 (Продолжение) Микроструктура сплава Al_xNbTiV ($x=0,75; 1; 1,5$) после осадки при температуре: $T=800^{\circ}\text{C}$ и $T=1000^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.3

Химический состав структурных составляющих сплава AlNbTiV после осадки при температуре 800°C и 1000°C

Элемент, ат.%		Al	Nb	Ti	V	Объемная доля, %	Средний размер зерен, мкм
Составляющие		800°C					
№	Обозначение						
1	Матрица	26,4	24,2	25,3	24,4	98,8	1,7±1,2
2	Частицы	26,5	23,9	25,3	24,1	1,2	0,6±0,3
Состав сплава		27,6	24,1	24,8	23,5		
Составляющие		1000°C					
№	Обозначение						
1	Матрица	24,2	23,8	24,8	24,0	98,4	1,9±1,5
2	Частицы	32,3	32,3	19,2	16,2	1,6	0,8±0,4
Состав сплава		27,6	24,1	24,8	23,5		

Таблица 3.4

Химический состав структурных составляющих сплава Al_{1,5}NbTiV после осадки при температуре 800°C и 1000°C

Элемент, ат.%		Al	Nb	Ti	V	Объемная доля, %	Средний размер зерен, мкм
Составляющие		800°C					
№	Обозначение						
1	Матрица	35,8	21,6	21,6	21,0	88,1	286,2±140,4
2	Крупные частицы	35,7	35,8	15,9	12,6	7,7	6,9±4,6
3	Мелкие частицы	36,7	21,6	21,5	20,2	4,2	0,39±0,17
Состав сплава		36,0	22,1	21,3	20,6		

Таблица 3.4 (Продолжение)

Химический состав структурных составляющих сплава $Al_{1,5}NbTiV$
после осадки при температуре $800^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$

Составляющие		1000 $^{\circ}C$					
№	Обозначение						
1	Матрица	34,4	13,7	24,9	27,0	34,0	
2	Частицы	34,6	36,3	16,4	12,7	66,0	4,5 \pm 4,3
Состав сплава		35,0	22,7	21,8	20,5		

3.5 Исследования влияния температуры осадки на микротвердость сплава Al_xNbTiV ($x=0;0,5;1;1,5$)

В таблице 3.5 приведена микротвердость твердость для сплава Al_xNbTiV ($x=0;0,5;1;1,5$). Из таблицы можно наблюдать что микротвердость для сплава $NbTiV$ после отжига при $T=1200^{\circ}C$ равна 290 HV, затем после осадки при $T=800^{\circ}C$ микротвердость снижается до 283 HV. Микротвердость после осадки для сплава $NbTiV$ при $T=1000^{\circ}C$ увеличивается до 306 HV. Для сплава $Al_{0,5}NbTiV$ микротвердость после отжига при $T=1200^{\circ}C$ равна 390 HV, затем при увеличении температуры осадки с $800^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$ микротвердость уменьшается с 378 HV до 359 HV. Для сплава $AlNbTiV$ и $Al_{1,5}NbTiV$ микротвердость после отжига равна 450 HV и 540 HV, затем при увеличении температуры осадки с $800^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$ микротвердость увеличивается с 456 HV до 462 HV для сплава $AlNbTiV$ и с 546 HV до 776 HV для сплава $Al_{1,5}NbTiV$.

Таблица 3.5

Микротвердость сплавов Al_xNbTiV

Сплав	Микротвердость, HV		
	1200°C 24 часа	1200°C 24 часа + осадка при T=800°C	1200°C 24 часа + осадка при T=1000°C
NbTiV	290±25	283±5	306±9
Al _{0.5} NbTiV	390±10	372±8	359±11
AlNbTiV	450±5	456±14	462±23
Al _{1.5} NbTiV	540±35	546±12	776±27

3.6 Экономическая целесообразность проведения работ

В таблице 4.1 приведены все расходы, которые были потрачены на выполнение данной работы. В ней содержатся такие пункты, как цены на израсходованные материалы (сплавы) и комплектующие (химические реактивы, абразивная бумага, суспензия), заработная плата работникам, участвующим в выполнении работы, социальное страхование, и прочие расходы необходимые для выполнения данной работы. Такие как: командировочные, цены на расходные материалы, услуги связи и т.д., структура цен которых представлена в таблицах 4.1 – 4.5.

Таблица 4.1

Структура цены работ

№ п/п	Наименование статей затрат	Стоимость (руб.)
1	Реагенты, комплектующие и материалы	90 288
2	Заработная плата работникам, участвующих в выполнении работы	153 763
3	Социальное страхование	47 124
4	Прочие расходы	165 000
	Итого:	417 107

Материалы, реагенты, комплектующие

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед.	Сумма	Обоснование цены
1	Высокоэнтропийные сплавы Al_xNbTiV ($x=0-1,5$)	кг	1	13700	13700	Прайс-лист поставщика
2	Электролит АЗ	кг	6	4700	28 200	Прайс-лист поставщика
3	Абразивная бумага	шт	70	520	36 400	Прайс-лист поставщика
4	Суспензия (Buehler MasterMet)	шт	18	570	10 260	Прайс-лист поставщика
5	Спирт	литр	3	200	600	Прайс-лист поставщика
6	Ацетон	литр	3	320	960	Прайс-лист поставщика
7	Синтетическое моющее средство	пачка	4	57	228	Прайс-лист поставщика
	Итого:				90 288	

Таблица 4.3

Расходы на оплату труда

Должность	Должностной оклад, руб.	Средняя дневная ставка, руб./день	Затраты времени на эксплуатацию, чел. дней	Фонд заработной платы, руб.
Старший научный сотрудник	20000	667	180	120 000
Лаборант исследователь	1850	92,5	365	33 763
Итого				153 763

Таблица 4.4

Расходы на соц. Страхование

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Страховые взносы от суммы затрат на оплату труда работников	44 446,4	30,2% от ΣФ ОТ
ИТОГО:		44 446,4	

Прочие расходы

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Затраты на командировки	25 000	
2	Затраты на оплату труда административно-управленческого персонала (АУП), включая страховые взносы от суммы заработной платы АУП.	123 000	
3	Оплата услуг связи (включая Интернет) и почты.	—	
4	Расходы на приобретение канцелярских принадлежностей и расходных материалов для оргтехники.	17 000	
5	Арендная плата за помещения.	—	
ИТОГО:		165000	

ВЫВОДЫ

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В исходном состоянии сплавы Al_xNbTiV ($x=0;0,5;1$) имеют однофазную оцк-структуру. В сплаве $Al_{1,5}NbTiV$ выделяются частицы сигма-фазы.
2. Увеличение содержания Al приводит к росту микротвердости от 290 HV для сплава NbTiV до 540 HV для сплава $Al_{1,5}NbTiV$.
3. Исследование механических свойств посредством испытаний на одноосное сжатие показало, что предел текучести сплавов при $T=20^\circ C$ и $800^\circ C$ изменяется нелинейно, тогда как при $T=600^\circ C$ он растет линейно с увеличением Al. При $T=1000^\circ C$ сплавы резко разупрочняются.
4. При $T=20 - 600^\circ C$ сплавы с малым содержанием Al ($x=0-0,5$) обладают высокой пластичностью, в отличие от сплавов с высоким содержанием Al ($x=0,75-1,5$). При температуре $T \geq 800^\circ C$ все сплавы могут быть продеформированы до заданной степени деформации ($\epsilon > 50\%$) без разрушения
5. Исследование структуры после одноосного сжатия выявило, что сплавы Al_xNbTiV ($x=0-0,5$) имеют однофазную структуру после деформации при $T = 25^\circ C$ и $600^\circ C$. При $T=800^\circ C$ рекристаллизованный объем и средний размер рекристаллизованных зерен уменьшается с увеличением содержания Al. Тогда как при $T=1000^\circ C$ рекристаллизованный объем растет, а средний размер рекристаллизованных зерен уменьшается с увеличением содержания Al
6. После одноосного сжатия при $T=800^\circ C$ и $1000^\circ C$ микротвердость сплавов Al_xNbTiV ($x=0;0,5;1$) практически не изменяется, по сравнению с исходным состоянием. В свою очередь, в сплаве $Al_{1,5}NbTiV$ наблюдается резкий рост (до 776 HV) микротвердости при $T=1000^\circ C$, связанный с увеличением объемной доли сигма-фазы.

Список литературы

1. А.Д Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев //Успехи химии.-2014.-№83(11).-с.1028-1036.
2. J.W Yeh, Y.L.Chen, S.J.Lin, S.K.Chen. Mater. Sci. Forum, 560. 1 (2007).
3. C.J Tong, S.K.Chen, J.W.Yeh, T.T.Shun, C.H. Tsau, S.J.LinS.Y.Chang. Metall. Mater. Trans. 36, 881 (2005).
4. Y.F.Kao, S.K.Chen. T.J.Chen. J. Alloys Compd., 509, 1607 (2011) 50. J.W.Yeh, S.Y.Chang, Y.D.Hong, S.K.Chen, S.J.Lin. Mater. Chem. Phys., 103, 41 (2007).
5. YZhang, TTZuo, Y.Q.Cheng, P.K.Liaw. Sci. Rep., 3, 1455 (2013).
6. S.Singh. N.Wanderka, K.Kieler, K.Siemensmeyer, J.Banhart. Ultramicroscopy, 111, 619 (2011).
7. Y.Y.Chen, T.Duval, U.D.Hung, J.W.Yeh, H.C.Shih. CorrosSci, 47, 2257 (2005).
8. S.K.Chen. Corrosion Resistance. (Ed. HShih). (InTech, 2012). Cli. 6, Dol: 10.577233892.
9. X.W.Qiu, Y.P Zhang, LHe, C.G Liu. J. Alloys Campd.,549, 195 (2013).
10. S.Praveen, B.S.Murty, R.S.Kottada. Mater. Sci. Eng. A, 534, 83 (2012).
11. Y.P.Wang, B.S.L, HZFu. Adv. Eng. Mater., 11, 641 (2008).
12. K.G.Pradeep, N.Wanderka, P.Chol, J.Banhart, B.S.MurtyD.Raahe. Acta Mater., 61, 4696 (2013).
13. F Otto, Y Yang, H.Bei, E.P.George. Acta Mater.. 61, 2628 (2013).
14. B Cantor. ITH.Chang, P.Knight, A.J.B.Vincent. Mater. SciEng. A, 375-377, 213 (2004).
15. AK Singh, A.Subramaniam. L Alloys Comma., 587; 113(2014).

16. J.Y.Yang, Y.J.Zhou, Y.Zhang. Chin. Mater. Sci. Techn. Equip.. 5, 61 (2007).
17. X-Ying, Y.7nang. Mater. Chem. Phys 132 33 (2012).
18. Y Zhang. Mater. Sci. Forum, 654-656, 1058 (2010).
19. S Guo, C.Ng. J.Lu, 1.Liu. J. Appl. Phys., 109, 103505 (2011).
20. Y.L Chen, CWTsai, C.C.Juan, M.H.Chuang, J.W.YchT.S.Chin, S.K.Chen. J. Alloys Compa., 506, 210 (2010).
21. R.Raghavan, K C.Ham Kumar, R.S Murty. J. AliaysCompa 544, 1 (2012).
22. B.D.Cullity. Elements X-Ray DUraelion. (Ed. M Cohen) Addison-Wesley, Reading, MA, 1978. P. 391.
23. W.B Pearson. A Handbook a/ Laliice Spacing and Siurctures Metals Alloys. Per Press, New York, 1967. P. 1446.
24. K.Lvnsdale, N.F.M.Henry. In nternational Tables for X-Ray Crystaliograpny. (Ed. G.D.Rieck). Kynoch Press, Birmingham, UK, 1968. P. 14.
25. GGrimvall. Thermophysical Properties of Materials. Elsevier Amsterdam, 1999.
26. B.Fult7. Prog. Mater. Sci., 55, 247 (2010).
27. ARM edema, P F.de Chatel, F.R de Roer. Physica B, 100, 1 (1980).
28. A Takeuchi, A Inoue. Mater. Sci. Eng. A. 304-306, 446 (2001).