

Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах

С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка,
Э. П. Печковский, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец

С использованием термодинамического подхода изготовлены девять высокоэнтропийных ($S = 13,3—19,1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) литых металлических сплавов с содержанием в каждом из них от 5 до 10 элементов преимущественно эквиатомных составов. После охлаждения расплавов с высокими скоростями получены одно- или двухфазные сплавы на основе твердых растворов замещения с ОЦК или в сочетании с гексагональными кристаллическими решетками. Сплавы имеют дендритную структуру различной степени дисперсности и соотношения с междендритным объемом. В некоторых сплавах наблюдаются выделения вторых фаз. Сплавы обладают повышенной термической стабильностью, имеют высокие значения прочностных характеристик в интервале температур 20—1000 °С при кратковременном и длительном способах нагружения, при высоких температурах проявляют низкую ползучесть.

Введение

Идея развиваемого в последнее время термодинамического подхода к конструированию многокомпонентных сплавов состоит в следующем [1—3]. Многокомпонентный сплав можно получить в состоянии однофазного твердого раствора замещения, который по своей природе является одновременно более высокопрочным и термодинамически устойчивым по сравнению с многофазным. Достигается это подбором такого количества компонентов и соотношения их концентрации в сплаве, при которых в расчетном (шихтовом) составе создается повышенное значение энтропии смешения (а значит, в соответствии с уравнением Гиббса — пониженная свободная энергия сплава) и сохраняется оно не только в расплавленном состоянии, но и после затвердевания. Пониженная свободная энергия сплава обуславливает устойчивость твердого раствора при последующей термической обработке. Повышенные прочностные характеристики при высоких температурах обеспечиваются благодаря сильному искажению кристаллической решетки (как правило, ОЦК) из-за различия атомных радиусов элементов замещения. При этом чем выше энтропия смешения, тем более выражены эти характеристики сплава. Расчет числа элементов и их концентрации в сплаве производится по формуле Больцмана, из которой следует, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквиатомного состава.

Важным технологическим фактором, обеспечивающим получение высокоэнтропийного сплава в твердом состоянии, является достаточно высокая скорость охлаждения сплава в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к образованию химических соединений, то есть к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения.

© С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский,
Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, 2009

Такой “энтропийный” подход к конструированию многокомпонентного сплава с заданными свойствами позволяет априори определить число элементов в нем и их соотношение и выполнить оценочный прогноз фазового и структурного состояний, а также термической стабильности сплава. К сожалению, этот подход не может решить проблему подбора конкретного качественного и количественного сочетания элементов сплава. Поэтому, положив в основу результаты “энтропийной” оценки поведения сплава, его качественный состав устанавливают эмпирически с учетом влияния большого количества факторов на различных уровнях (от атомного до технологического).

В данной работе на примере изучения поведения полученных высокоэнтропийных литых металлических сплавов (преимущественно эквиатомных составов) в условиях термического воздействия, а также кратковременного и длительного нагружения в интервале температур 20—1000 °С продемонстрирован положительный результат использования изложенного направления конструирования высокожаропрочных многокомпонентных сплавов.

Методика эксперимента

Шихтовые составы изученных сплавов и расчетные значения энтропии смешения S приведены в табл. 1. Практически все выбранные элементы образуют друг с другом твердые растворы замещения с различными пределами растворимости [1]. Заметные различия в атомных радиусах выбранных элементов позволили предположить получение высоких значений прочностных характеристик сплавов благодаря сильному искажению кристаллических решеток однофазных твердых растворов.

Высокие значения энтропии смешения сплавов и скорости охлаждения ($V_1 \approx 800$, $V_2 \approx 3000$ °С/с) должны обеспечить возможность их значительного переохлаждения. Последнее, как известно [4], необходимо для образования большого количества центров кристаллизации в жидком растворе, то есть создания сверхмелкозернистой структуры сплава в твердом состоянии — как дополнительный фактор достижения высокой прочности.

Для изготовления сплава навески массой 100 г плавил в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавляли 6—7 раз для гомогенизации состава, после чего проливали в медную водоохлаждаемую изложницу диаметром 10 и длиной 100 мм ($V_{\text{охл}} = V_1 \approx 800\text{—}900$ °С/с) или непосредственно на подину ($V_{\text{охл}} = V_2 \approx 3000$ °С/с).

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый (дифрактометр ДРОН-УМ1, в монохроматическом CuK_α -излучении) анализ; растровая (Superprobe-733) и просвечивающая (JEM-2100F) электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализатором INCA (диаметр электронного пучка 0,7 нм); низкотемпературное ($T = 20$ °С) автоматическое микроиндентирование (прибор Микрон-гамма) пирамидой Берковича по методу работ [5, 6]; высокотемпературное ($T = 20\text{—}1000$ °С) кратковременное (1 мин) и длительное (1—60 мин) индентирование пирамидой Виккерса; одноосное

Т а б л и ц а 1. Шихтовые составы изученных сплавов и расчетные значения энтропии смешения S

Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	Sn	Re	S , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	2	35				30	5	8	5	15							13,3
		20	20							20	20	20					13,4
		17	17		15		17			17							14,9
15		17	17	17						17	17						14,9
		17	17	17						17	17		17	15			14,9
		25	10			10	10			25	10	10					15,3
14		14	14				14	14		16		14					16,2
11		11							12	11	11	11	11	11	11		18,3
10		10	10	10						10	10	10	10	10		10	19,1

сжатие в интервале температур 20—900 °С (образцы 3x3x5 мм, скорость деформации составляла $8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

Фазовые составы и структурные состояния

Результаты рентгенофазового анализа сплавов и структурные состояния некоторых из них представлены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Т а б л и ц а 2. Фазовые составы сплавов после охлаждения из жидкого состояния с высокой скоростью и механические свойства при комнатной температуре

Номер сплава	Фаза			H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	ε_{es} , %	ε_{cr} , %	$V_{охл}$
	Тип	Количество, % (объем.)	Параметр решетки, нм					
1	ОЦК (β -Ti)	80	$a = 0,3099$	10	68	2,7	1,1	V_1
	Ti ₅ Si ₃	20	$a = 0,7403$ $b = 0,5103$					
2	ОЦК (β -Ti)	65	$a = 0,3219$	7,5	113	2,1	1,4	V_1
	Гексагон. (ZrAlCo)	35	$a = 0,5263$ $c = 0,8574$					
3	ОЦК (β -Ti)	71	$a = 0,3010$	8,6	148	1,9	1,7	V_2
	Гексагон. (ZrAlCo)	29	$a = 0,4870$ $c = 0,7926$					
4	ОЦК (β -Ti)	84	$a = 0,3274$	9,4	143	2,2	1,7	V_2
	Гексагон. (ZrAlCo)	16	$a = 0,5166$ $c = 0,8431$					
5	ОЦК (β -Ti)	<100	$a = 0,3349$	5,7	86	2,1	1,5	V_2
6	ОЦК (β -Ti)	37	$a = 0,3208$	5,9	69	2,7	0,4	V_1
	Гексагон. (ZrAlCo)	63	$a = 0,5203$ $c = 0,8432$					
7	ОЦК (β -Ti)	<100	$a = 0,3126$	9,4	145	2,2	1,4	V_2
8	ОЦК (β -Ti)	<100	$a = 0,3131$	7,1	108	2,1	0,8	V_1
9	ОЦК (β -Ti)	62	$a = 0,3214$	8,0	127	2,1	0,8	V_1
	Гексагон. (ZrAlCo)	38	$a = 0,5261$ $c = 0,8574$					

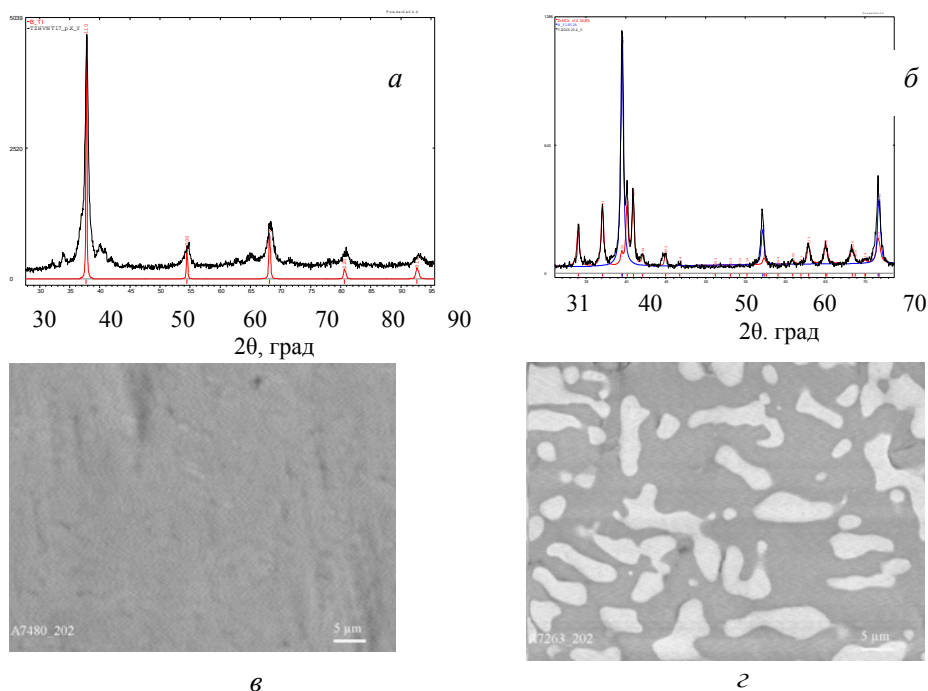


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов с наложенными эталонными дифрактограммами двух фаз (*а*, *б*) и соответствующие структуры РЭМ (*в*, *г*): *а*, *в* — однофазный сплав № 5 с ОЦК (β -Ti) решеткой; *б*, *г* — двухфазный сплав № 2 с ОЦК (β -Ti) и гексагональной (ZrAlCo) решетками.

Получение сплава, представляющего собой однофазный твердый раствор всех содержащихся в нем элементов, зависит от нескольких факторов, в первую очередь, от качественного и количественного состава и скорости охлаждения. Как правило, образуются две фазы — с ОЦК и гексагональными кристаллическими решетками в различном соотношении. При этом параметры кристаллических решеток, как и следовало ожидать, у каждого сплава имеют значения, близкие к фазам, соответственно, типа β -Ti и ZrAlCo.

Структура сплавов состоит из дисперсных дендритных кристаллов глобулярного типа, относительно равномерно распределенных в матрице. Размеры глобулей и ветвей дендритов находятся в пределах 1—5 мкм при скорости охлаждения V_1 и в 5—10 раз меньше при V_2 .

Выполненный микроанализ сплава № 1 позволил установить характерные особенности распределения элементов между структурными составляющими (рис. 2). Выявлено, что и в дендритах и в матрице сплава содержатся все элементы, введенные в шихтовый состав сплава, однако произошло их количественное перераспределение. В результате изменилось соотношение концентраций элементов по сравнению с шихтовым составом в сторону меньшего различия между ними.

Это отразилось на изменении (главным образом, в сторону увеличения) энтропии смешения в обоих структурных составляющих. Расчетное значение энтропии смешения данного 7-компонентного сплава в шихтовом

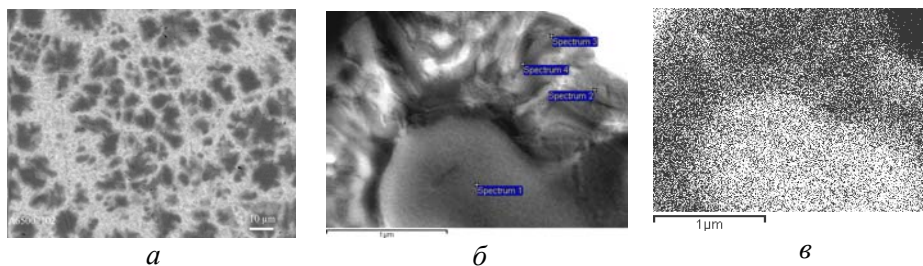


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава № 1 после охлаждения расплава с высокой скоростью: *a* — дендритная структура (РЭМ); *б* — фрагмент участка дендрита и междендритного объема (ПЭМ) с указанием точек микроанализа элементов сплава; *в* — распределение титана в сплаве (соответствует рис. 1, *б*).

составе равно $13,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, после затвердевания — $12,7\text{--}15,0$, а расчетное значение для эквиатомного состава (то есть при отсутствии различия в концентрациях элементов) — $16,2$.

Термическая стабильность

Влияние режимов высокотемпературных отжигов на механические свойства сплава № 1 при комнатной температуре продемонстрировано на рис. 3 [7]. Сплав имеет высокую твердость — $H_{\text{IT}} = 9,5\text{--}10,5 \text{ ГПа}$. Модуль Юнга находится на уровне $E = 110\text{--}130 \text{ ГПа}$. Упругая деформация при индентировании высока и составляет $\varepsilon_{\text{es}} = 2,5\%$, а соответствующее ей напряжение $\sigma_{\text{es}} = 3 \text{ ГПа}$. Сплав обладает высокой термической стабильностью: после отжигов в интервале температур $400\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ все характеристики прочности и деформации при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ остаются постоянными. И только после отжига при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ появляются локальные места с повышенными значениями твердости H_{IT} , модуля Юнга E и напряжения упругой деформации σ_{es} . Это может быть обусловлено началом распада твердого раствора и образованием дисперсных интерметаллидных фаз [8].

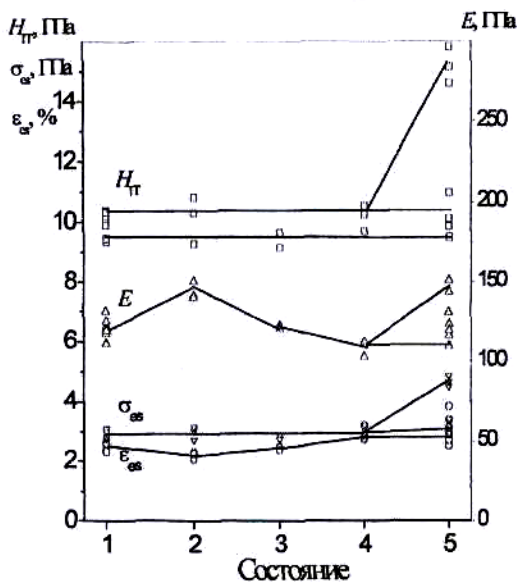


Рис. 3. Влияние режима отжига на характеристики индентирования сплава № 1 при комнатной температуре: 1 — охлаждение расплава со скоростью $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$; 2 — отжиг $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч) + $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч); 3 — отжиг $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 мин); 4 — $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч); 5 — $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 мин). H_{IT} — твердость; E — модуль Юнга; ε_{es} — внеконтактная упругая деформация [6]; σ_{es} — соответствующее ей напряжение [6].

Высокотемпературная кратковременная твердость и прочность

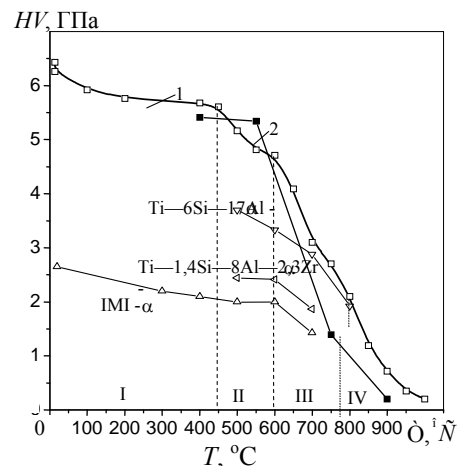
Температурная зависимость кратковременной твердости сплава № 1 может быть разделена на четыре интервала (рис. 4). В температурном интервале I (от комнатной до ~450 °C) твердость имеет высокие значения ($HV = 5,8—6,5$ ГПа) и снижается с очень малой скоростью. Температура 450 °C является первой критической температурой $T_{кр}^I$. В районе $T_{кр}^{II} \approx 600$ °C происходит еще более значительное увеличение скорости снижения твердости. Критическая температура $T_{кр}^{III} \approx 780$ °C знаменует переход к четвертому температурному интервалу снижения твердости. Наличие температурных интервалов твердости обычно объясняют различными механизмами деформации материала [7, 9]. Результаты высокотемпературного испытания на одноосное сжатие представлены в табл. 3. Видно, что сплав обладает очень высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах, имея при этом и высокую пластичность.

Длительная твердость и ползучесть

Влияние времени выдержки (1, 5, 10, 20, 30, 60 мин) индентирования на снижение твердости сплава № 1 под действием силы 1 Н при постоянной температуре изучали в интервале температур 400—900 °C. Зависимость твердости HV сплава от времени выдержки t под индентором слабониспадающая (рис. 5, а): снижение твердости практически прекращается после 5—10 мин выдержки под нагрузкой. Такое поведение длительной твердости является признаком повышенной жаропрочности данного сплава. Следующим аспектом высокотемпературного индентирования в условиях выдержки индентора при постоянных температуре и приложенной силе является ползучесть материала, которая проявляется в увеличении размеров отпечатка [9, 10]. В результате представляется возможным строить и анализировать первичные кривые ползучести — зависимость размеров отпечатка (диагонали и глубины внедрения) от времени, то есть контролировать кинетику внедрения индентора в сплав (рис. 5, б). В первую минуту нагружения внедрение индентора происходит на значительную глубину $h_{мгн}$, то есть с большой скоростью $V_{мгн}$. Эту стадию I ползучести можно назвать начальной (как показано в работе [10], она соответствует стадии мгновенной деформации при растяжении).

Следующий участок первичной кривой ползучести на протяжении 5—30 мин (в зависимости от температуры) довольно

Рис. 4. Температурная зависимость кратковременной (1 мин) (1) и длительной (60 мин) (2) твердости сплава № 1. Приведены также данные для трех известных α -титановых сплавов [7].



Т а б л и ц а 3. Высокотемпературные прочность и деформация при сжатии сплава № 1

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{пл}}, \text{ГПа}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{ГПа}$	$\epsilon_{\text{разр.}}, \%$
20	2,48	2,48	0
700	1,72	2,20	5,6
750	1,34	1,68	25,5
900	0,35	0,40	50

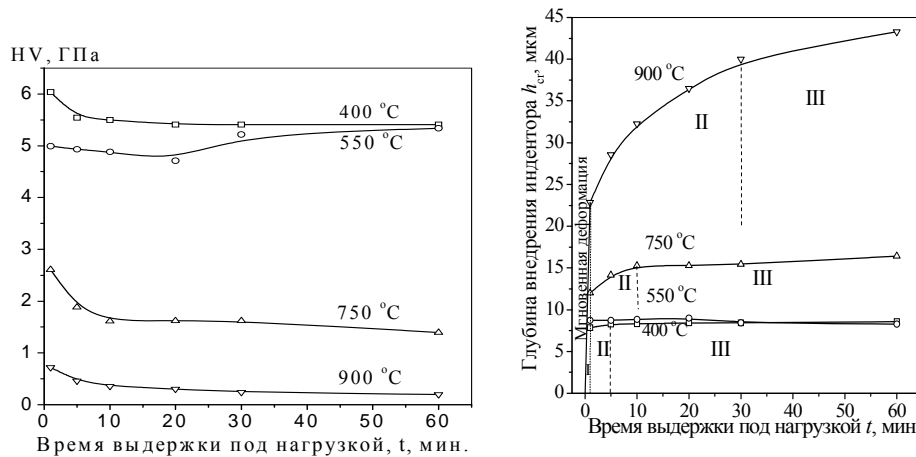


Рис. 5. Высокотемпературные длительная твердость (а) и ползучесть (б) сплава № 1 при различных температурах в зависимости от времени выдержки при нагрузке $P = 10 \text{ Н}$ [7].

четко описывается затухающей экспоненциальной зависимостью типа $y = y_0 + a \cdot \exp(-x/b)$ [10].

Стадия II ползучести при индентировании по аналогии с растяжением названа стадией неустановившейся ползучести [10]. При этом при температурах 450 и 550 °C эта стадия заканчивается после 5-минутной выдержки и при дальнейшем увеличении времени выдержки ползучесть практически отсутствует. При 750 °C стадия II заканчивается после 10-минутной выдержки, а скорость ползучести уже становится заметной. При 900 °C стадия II заканчивается после 30-минутной выдержки, а скорость ползучести значительно возрастает. Участки кривых ползучести при этих температурах, соответствующие стадии III, практически прямые, то есть на этих участках скорости ползучести постоянны — это стадии установившейся ползучести. При температурах 400 и 550 °C ползучесть отсутствует, при 750 °C на стадии III ползучесть проявляется, однако протекает с очень малой скоростью — $V_{\text{hcr}} = 0,02 \text{ мкм/мин}$, при 900 °C скорость ползучести становится заметной — $V_{\text{hcr}} = 0,12 \text{ мкм/мин}$.

Выводы

Анализ фазовых и структурных состояний и механического поведения полученных высокоэнтропийных литых металлических сплавов показал эффективность использования термодинамического подхода к конструированию многокомпонентных сплавов, обладающих термической стабильностью до 1000 °С, высокими характеристиками прочности в интервале температур 20—1000 °С, низкой высокотемпературной ползучестью. Факторами, которые обуславливают повышенные высокие прочностные характеристики сплавов конкретных составов, явились наличие одной или двух фаз в составе твердого раствора, высокая дисперсность, разветвленность и равномерность распределения дендритных кристаллов, а также содержание некоторого количества высокодисперсной второй фазы в междендритном объеме. В свою очередь, влияние этих факторов обусловлено конкретным качественным и количественным составом сплавов в совокупности с высокоскоростным охлаждением из жидкого состояния.

1. *Ranganathan S.* Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Current Science*. — 2003. — **85**, No. 10. — P. 1404—1406.
2. *Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. and Chen S. K.* High-entropy alloys — a new era of exploitation // *Mater. Science Forum*. — 2007. — **560**. — P. 1—9.
3. *Zhang Y. and Zhou Y. J.* Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Ibid.* — 2007. — **561—565**. — P. 1337—1339.
4. *Inoue A.* Bulk amorphous alloys // *J. Appl. Phys.* — 2000. — **87**. — P. 1141—1152.
5. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А.* Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // *Материаловедение*. — М.: Наука и Технологии. — 2007. — № 11. — С. 26—31.
6. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П.* Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования // *Там же*. — 2008. — № 8. — С. 15—21.
7. *Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Бурка М. П. и др.* Высокопрочный литой β -титановый сплав // *Современные проблемы физического материаловедения*. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 17. — С. 126—139.
8. *Барабаш О. М., Коваль Ю. Н.* Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.). Кристаллическая структура металлов и сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 598 с.
9. *Борисенко В. А.* Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — К.: Наук. думка, 1984. — 212 с.
10. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А.* Ползучесть титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при индентировании // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 13. — С. 72—86.