

**Т. Л. Кузнецова**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,

*e-mail: pisar@ipms.kiev.ua*

**Н. П. Бродниковский**, канд. физ.-мат. наук, зав. отделом,

*e-mail: dep53@ipms.kiev.ua*

**Н. О. Крапивко**, канд. физ.-мат. наук, ведущ. науч. сотр.,

*e-mail: dep53@ipms.kiev.ua*

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев

## **ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nb–Ti–Al, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Zr, Mo, Si**

*Исследована взаимосвязь между энтальпиями смешения, составом многокомпонентных сплавов, диаграммами состояния и физико-химическими свойствами сплавов, что способствует как пониманию процесса сплавообразования в изучаемых системах, так и осуществлению целенаправленного изменения состава сплавов для повышения их технологичности.*

**Ключевые слова:** *состав многокомпонентного сплава, энтальпия смешения, диаграммы состояния, интервал кристаллизации, дендритная структура, дендритная ликвация.*

Обладая комплексом уникальных физико-механических и технологических свойств, ниобиевые сплавы являются одними из наиболее перспективных сплавов в новой технике. Особый интерес в ракетно-космической сфере вызывают ниобиевые сплавы с низким удельным весом ( $\leq 7 \text{ г/см}^3$ ), имеющие предел текучести при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  не ниже  $500 \text{ МПа}$ . Использование системы Nb–Ti–Al в качестве основы сплавов позволяет создавать жаропрочные сплавы с плотностью менее  $7 \text{ г/см}^3$ . Изменение соотношения компонентов ОЦК-твердого раствора и его количества планируется за счет создания силицидов и интерметаллидов и установления закономерностей влияния состава фаз на пластичность многокомпонентных сплавов.

Высокоэнтропийные сплавы с высокой энтропией смешивания компонентов, отличающиеся высокими эксплуатационными свойствами, в последнее время вызывают повышенный интерес исследователей и поэтому рассматривались нами как вариант перспективных ниобиевых сплавов для указанных технических требований. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. При большом ( $> 5$ ) количестве элементов в ВЭСах они чаще всего кристаллизуются в виде простых ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-твердых растворов, причем выделение дисперсных низкоэнтропийных интерметаллидов в них маловероятно.

Однако высокоэнтропийные сплавы, как правило, отличаются широким интервалом кристаллизации, что приводит к образованию дендритной структуры, развитию дендритной ликвации, склонностью к образованию кристаллизационных трещин, а это негативно сказывается на их технологических характеристиках и является причиной повышенной дефектности литых передельных заготовок. Известно, что если в процессе кристаллизации сплава создаются скрытые литейные дефекты, такие, как кристаллизационные трещины, усадочные раковины, пористость, неслитины и другие, то это может значительно (до 20 %) снизить механические характеристики, нивелируя, таким образом, прогнозируемое положительное влияние легирующих компонентов. Более того, эти дефекты, особенно для сплавов с низким уровнем пластичности, неустраняемы в процессе дальнейшей термомеханической обработки.

Al–Zr (250), Nb–Zr (150), Al–Nb (100), Zr–Si (230), Nb–Si (280), Ti–Si (170) и др. Кроме того, в системе существуют легкоплавкие эвтектики (в °C): Al–Si (577), Cr–Zr (1332), Ti–Si (1350), Ti–Cr (1410), Al–Zr (1490), а также непрерывные твердые растворы с максимальными начальными температурами кристаллизации (в °C): Ti–Nb (2200), Nb–Zr (2300), что свидетельствует о вероятности широкого интервала начала и окончания кристаллизации сплава и, соответственно, формирования дендритной структуры и сегрегации отдельных компонентов сплава.

Для подтверждения аналитических предположений особенностей формирования структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов исследуемых систем на примере сплава системы №1–1 предложена методика экспериментальных исследований проверки технологичности сплава – интервала кристаллизации сплавов (на установке дифференциально-термического анализа сплавов ВДТА-8м3), исследование равномерности химического состава сплава по длине образца, по длине зерна и межзеренных промежутков (на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе «Camebax – SX-50»), а также особенностей формирования литой структуры сплавов.

Экспериментальные образцы сплавов системы Nb–Ti–Al выплавляли в модернизированной вакуумно-дуговой плавильной установке МИФИ 9-3 в атмосфере аргона с использованием медных луночных тиглей диаметром 50 мм с водяным охлаждением. Для обеспечения химической однородности состава образцов заготовку переплавляли 4–5 раз, переворачивая ее в тигле. Скорость охлаждения в интервале 10–50 °C/с обеспечивали путем постепенного снижения мощности над расплавленной поверхностью слитка. Для исследований выплавляли слитки весом 100–200 г. Выплавку сплавов проводили из высокочистых исходных компонентов сплава – высокочистого ниобия марки НБ-1, иодированных циркония и титана, электролитического хрома ЭРХ, высокочистого алюминия А00. Поскольку в состав сплава входят легколетучие компоненты (хром и алюминий), выплавку сплавов проводили с использованием защитной атмосферы высокочистого аргона при избыточном давлении 0,2–0,4 атм. Сплавы выплавляли методом последовательного разбавления. Для удаления усадочной раковины поверхность слитка оплавливали дугой малой мощности. Время подогрева верха слитка подбирали так, чтобы создать и питать жидким металлом фронт кристаллизации, но как можно меньше уменьшать скорость его продвижения. Скорость кристаллизации слитка – около 60 °C/с.

Были проведены технологические исследования экспериментальных образцов сплава системы №1–1 (0 % Si), полученных данным способом.

На установке «Camebax - SX-50» проведены исследования равномерности химического состава образцов по длине зерна и межзеренному промежутку, которое подтвердило аналитические предположения физико-химических исследований сплава № 1–1.

Исследованиями установлено наличие значительной (до 20–30 %) дендритной ликвации. При этом, содержание компонентов в центре дендритов и на периферии не всегда пропорционально температуре плавления компонентов, а, скорее всего, соответствует физико-химическим особенностям взаимодействия между компонентами, что отвечает теории структуры «ближнего» порядка металлов и сплавов в жидком состоянии при температурах близких к температуре плавления сплава [3]: во всех образцах сплавов в «белой» зоне (центре кристалла), которая кристаллизуется первой, установлено повышенное количество Nb и Ti, что может свидетельствовать о существовании в расплаве сплава № 1 между ниобием и титаном активного взаимодействия, вызванного способностью создавать неограниченный высокотемпературный твердый раствор с узким интервалом кристаллизации (см. диаграмму состояния Nb–Ti). Этот твердый раствор может быть основой сплава № 1; во всех образцах сплавов в межзеренной зоне установлено значительное повышение количества Zr и Cr, что может свидетельствовать о существовании между цирконием и хромом в расплаве сплава № 1 также активного взаимодействия, вызванного способностью циркония с хромом создавать низкотемпературную эвтектику ( см. диаграмму состояния Zr–Cr), которая кристаллизуется последней.

**Физико-химические характеристики двойных сплавов в системе №1–1  
16Al–16Cr–16Ti–16Zr–36Nb–0Si (%ат.)**

Двойные сплавы	Физико-химические характеристики двойных сплавов в системе №1–1 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–36Nb–0Si (%ат.)			
	Интервалы кристаллизации	Особенности диаграмм состояния двойных сплавов	Атомные радиусы (Å) компонентов сплавов	
			I	II
Al–Ti	50 (при 50 % Al), 1480–1530 °C	перитектика: 1450 °C, $\gamma$ TiAl (50 %)	Al–1,431	Ti–1,45
Al–Zr	0 (при 50 % Al), 1490 °C,	эвтектика: $T_{пл} = 1490$ °C $Al_3Zr_2$ (1598 °C) + $Al_6Zr_3$ (1530 °C)	Al–1,431	Zr–1,60
Ti–Zr	50 (при 50 % Zr), 1550–1600 °C	непрерывный твердый раствор, (min $T_{пл} = 1535$ °C при 35 % Zr), фазовые превращения – 600 °C	Ti–1,45	Zr–1,60
Al–Nb	100 (при 30 % Al), 1940–2040 °C	перитектика: 1940 °C, $AlNb_2$ (30 %)	Al–1,431	Nb–1,426
Ti–Nb	90 (при 30 % Ti), 2110–2200 °C	непрерывный твердый раствор	Ti–1,45	Nb–1,426
Nb–Zr	150 (при 30 % Zr) 2150–2300 °C	непрерывный твердый раствор (min $T_{пл} = 1740$ °C при 78 % Zr), фазовые превращения – 800 °C	Nb–1,426	Zr–1,60
Cr–Nb	100 (при 30 % Cr), 1650–1750 °C	эвтектика: $T_{пл} = 1650$ °C (при 50 % Nb)	Cr–1,28	Nb–1,426
Al–Cr	250 (при 50 % Cr), 1350–1550 °C	перитектика: 1350 °C, $Cr_5Al_8$ (35–54 % Cr, 1350 °C)+(Cr)	Al–1,431	Cr–1,28
Cr–Zr	260 (при 50 % Cr), 1332–1600 °C	эвтектика: $T_{пл} = 1332$ °C (при 23 % Cr), $ZrCr_2$ (при 64–69 % Cr, 1673 °C) +(Zr)	Cr–1,28	Zr–1,60
Ti–Cr	30 (при 50 % Cr), 1420–1450 °C	$TiCr_2$ , 1370 °C (при 64–66 % Cr), эвтектика: $T_{пл} = 1410$ °C (при 45 % Cr), эвтектоид: $T_{пл} = 667$ °C, (при 12 % Cr)	Ti–1,45	Cr–1,28

Микротвердость литых сплавов также отличается неоднородностью: в сплаве системы № 1 (0 % Si) по центру дендрита – 5720, на краю дендрита – 1860 МПа; в сплаве № 2 (0 % Si) 6500 и 2400 МПа, соответственно.

Полученные результаты позволили провести следующую корректировку состава сплавов системы и технологии их выплавки:

- учитывая малый удельный вес кремния, алюминия и титана в сплаве ниобия необходимо исследовать и технологически обеспечить равномерность их распределения в экспериментальных сплавах;

- целесообразно в составе сплава исключить совместное присутствие Cr и Zr, поскольку между этими элементами существует активное взаимодействие, вызванное способностью создавать низкотемпературную эвтектику, и поэтому эти компоненты кристаллизуются последними и ухудшают пластичность сплавов;

- исходя из аналитических исследований, предусмотрено заменить цирконий молибденом;

- наличие кремния в сплавах может быть только в небольшом количестве (не более 1 %ат.), поскольку двойные сплавы кремния с основными компонентами сплава

отличаются широкими интервалами кристаллизации (в °C): Zr–Si (2300), Nb–Si (2800), Ti–Si (1700) и др. Кроме того, в системе существуют легкоплавкие эвтектики (в °C): Al–Si (577), Ti–Si (1350), что свидетельствует о вероятности широкого интервала начала и окончания кристаллизации сплава и, соответственно, формирования дендритной структуры и сегрегации отдельных компонентов сплава.

Исходя из проведенных исследований особенностей формирования фазового состава, учитывая возможность образования легкоплавких сегрегаций по границам зерен, были предложены более технологичные составы сплавов, исследование которых было проведено по данной методике.

Поскольку обзор аналитических исследований физико-химических характеристик перспективных высокоэнтропийных сплавов на основе ниобия, а также усовершенствованных многокомпонентных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo и Si, показал вероятность широкого интервала кристаллизации сплава, это утверждение требовало экспериментального подтверждения, поскольку интервал кристаллизации является определяющей характеристикой технологичности сплава – причиной повышенной дефектности литых передельных заготовок, сегрегации легирующих компонентов по зерну отливок.

На установке ВДТА-8МЗ проведен дифференциально-термический анализ перспективных высокоэнтропийных сплавов на основе ниобия и усовершенствованных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo и Si. При проведении дифференциально-термического анализа сплавов нагрев образцов проводили в тиглях из  $\text{HfO}_2$  со скоростью 20 °C/мин в среде инертного газа – гелия. Запись проводили на двухкоординатном самописце ПДП-4002.

Типичные термограммы высокоэнтропийных сплавов и усовершенствованных сплавов приведены на рис. 1.

Термограммы показали, что интервалы кристаллизации сплавов системы № 1–1 (0 % Si) составляют 220–260 °C, что значительно превышает допустимые пределы для технологических литейных сплавов.

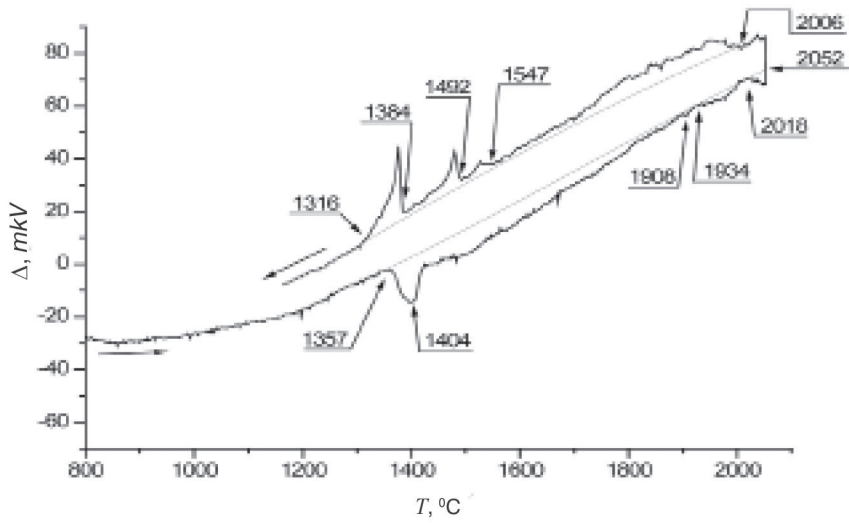
Интервалы кристаллизации усовершенствованных многокомпонентных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo и Si, несколько уменьшены и составляют от 140 до 200 °C. Это свидетельствует, что структура усовершенствованных сплавов должна быть более мелкой и равномерной, чем в энтропийных сплавах системы № 1. Соответственно, характеристики пластичности в усовершенствованных сплавах должны быть выше, чем у сплавов системы №1, что и обосновали исследования.

Проведенные металлографические исследования подтвердили образования дендритной структуры сплавов, предполагаемые методом анализа, при этом размер дендритов в образцах превышает 25x100 мкм. На рис. 2 приведена морфология исходной литой структуры экспериментальных высокоэнтропийных сплавов – 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–36Nb (%ат.) и усовершенствованного экспериментального сплава 10Al–10Cr–16Ti–5Mo–2Zr–1Si–56Nb (%ат.).

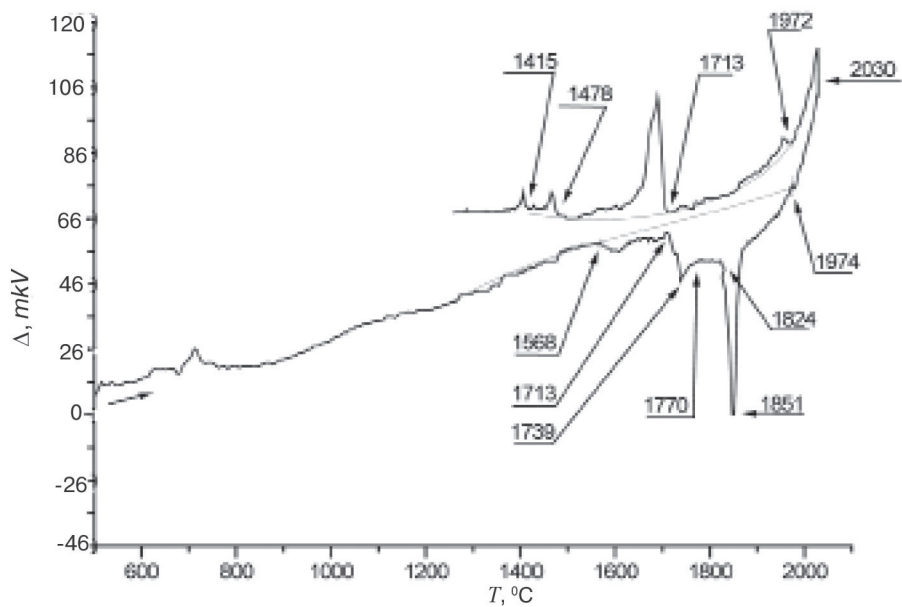
Типичная морфология литой структуры усовершенствованных экспериментальных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo и Si, отличается большей равномерностью, несколько меньшими размерами дендритов и отсутствием сплошных выделений по границам зерен, что способствовало повышению как характеристик жаропрочности, так и пластичности.

Однако, широкие интервалы кристаллизации сплавов, как высокоэнтропийных, так и усовершенствованных, обуславливают формирование дендритной структуры литых сплавов и могут быть причиной химической неоднородности, а также вероятности образования микротрещин и межкристаллитной пористости. К тому же, теплофизические особенности этих сплавов – сравнительно низкая теплопроводность и повышенная теплоемкость – уменьшают зависимость кристаллизации этих сплавов от условий переохлаждения, которая характерна для ряда тугоплавких металлов.

Таким образом, при необходимости использования сплавов данных систем, химический состав которых нужен для получения соответствующих физико-механи-



a



б

Рис. 1. Термограммы типичных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo, Si: а – высокоэнтропийный сплав 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–36Nb–0Si (%ат.); б – усовершенствованный сплав 57Nb–10Cr–10Al–16Ti–7Mo (%ат.)

ческих характеристик, необходимо обеспечить повышение их технологичности за счет проведения специальной обработки расплава в процессе плавки и активного влияния на процесс их кристаллизации.

Наработки авторов показали [4], что увеличение технологичности сплавов данных систем возможно достичь путем корректирования состава сплава для уменьшения интервала кристаллизации и теплофизических параметров (теплопроводности, теплоемкости) сплавов, отработки технологии рафинирования и перемешивания расплава в процессе выплавки сплавов, а также существенного уменьшения литой

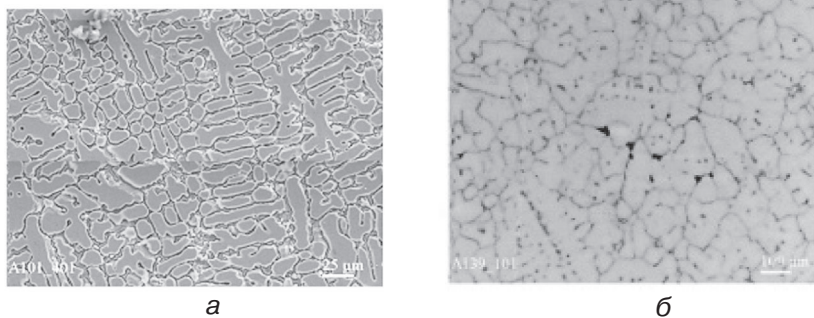


Рис. 2. Типичная морфология исходной литой структуры экспериментальных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo и Si: а – литая структура высокоэнтропийных сплавов 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–36Nb (%ат.); б – литая структура усовершенствованного экспериментального сплава 10Al–10Cr–16Ti–5Mo–2Zr–1Si–56Nb (%ат.)

расплава в процессе выплавки сплавов, а также существенного уменьшения литой структуры в процессе кристаллизации за счет: совмещения повышенной скорости охлаждения при кристаллизации с пластической деформацией зачатков кристаллитов в жидко-твердом состоянии; проведения специальной обработки расплава в процессе кристаллизации за счет вибрации и ультразвука; применение модификаторов для увеличения скорости зарождения центров кристаллизации.

### Список литературы

1. Бродниковский Н. П. О повышении технологичности высокоэнтропийных сплавов на основе ниобия / Н. П. Бродниковский, Т. Л. Кузнецова, Н. А. Крапивко // IX Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – 2016. – С. 85.
2. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов / В. И. Трефилов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 315с.
3. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – М.: Metallurgiya, 1968. – 211с.
4. Ракицкий А. Н. Измельчение структуры отливок из сплавов хрома в процессе кристаллизации за счет низко- и высокочастотных колебаний / Т. Л. Кузнецова, И. Л. Якименко, В. С. Кравченко // Процессы литья, № 2. – 2003. – С. 81–86.

Поступила 04.07.2018

### References

1. Brodnikovskiy, N. P., Kuznetsova, T. L., Krapivko, N. A. (2016) On improving the processability of high-entropy niobium-based alloys. IX Mezhdunarodnaya konferentsiya «Materialy i pokrytiya v ekstremalnykh usloviyakh: issledovanie, primeneniye, ekologicheski chistyye tekhnologii proizvodstva i utilizatsii izdeliy», p. 85. [in Russian].
2. Trefilov, V. I., Milman, Yu. V., Firsov, S. A. (1975) Physical basis of strength of refractory metals. K.: Naukova dumka, 315 p. [in Russian].
3. Frenkel, Ya. I. (1968) Introduction to the theory of metals. M.: Metallurgiya, 211 p. [in Russian].
4. Kuznetsova, T. L., Yakimenko, I. L., Kravchenko, V. S. (2003) Crushing of the structure of castings from chromium alloys in the process of crystallization due to low- and high-frequency oscillations. Protsestry litya, no. 2, pp. 81-86 [in Russian].

Reseived 04.07.2018

**Т. Л. Кузнецова**, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: pizar@ipms.kiev.ua

**М. П. Бродніковський**, канд. фіз.-мат. наук, зав. відділом, e-mail: dep53@ipms.kiev.ua

**Н. О. Крапивко**, канд. фіз.-мат. наук, провідн. наук. співр., e-mail: dep53@ipms.kiev.ua

Інститут проблем матеріалознавства ім І. М. Францевича НАН України, Київ

### **ПІДВИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОСТІ ПЕРСПЕКТИВНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nb–Ti–Al, ЛЕГОВАНИХ Cr, Zr, Mo, Si**

*Досліджено взаємозв'язок між ентальпіями змішування, складом багатокомпонентних сплавів, діаграмами стану і фізико-хімічними властивостями сплавів, що сприяє як розумінню процесу сплавоутворення в досліджуваних системах, так і здійсненню цілеспрямованої зміни складу сплавів для підвищення їх технологічності.*

**Ключові слова:** склад багатокомпонентного сплаву, ентальпія змішування, діаграми стану, інтервал кристалізації, дендритна структура, дендритна ліквіація.

**T. L. Kuznetsova**, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher,  
e-mail: pizar@ipms.kiev.ua

**N. P. Brodnikovskiy**, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Head of Department,  
e-mail: dep53@ipms.kiev.ua

**N. A. Krapivko**, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Leading Researcher,  
e-mail: dep53@ipms.kiev.ua

Frantsevich Institut for Problems of Material Sciences NAS of Ukraine, Kyiv

### **INCREASE OF MANUFACTURABILITY OF PERSPECTIVE MULTICOMPONENT ALLOYS OF SYSTEM Nb–Ti–Al, ALLOYED Cr, Zr, Mo, Si**

*The interrelation between mixing enthalpies, composition of multicomponent alloys, state diagrams, and physicochemical properties of alloys is investigated, which contributes to both understanding the process of alloy formation in the systems under study and to effecting a purposeful change in the composition of alloys to improve their processability.*

**Keywords:** composition of multicomponent alloy, mixing enthalpy, state diagram, crystallization interval, dendritic structure, dendritic liquation.