

Паньшин И. О., Ри Э. Х., Ким Е. Д., Попова В. С.
I. O. Panshin, E. Kh. Ri, E. D. Kim, V. S. Popova

**ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МИКРОТВЁРДОСТЬ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Co-Cr-Fe-V-M (M=Ti),
СИНТЕЗИРОВАННОГО СВС-МЕТАЛЛУРГИЕЙ**

**INFLUENCE OF TITANIUM ON STRUCTURE FORMATION AND MICROHARDNESS
OF HIGH-ENTROPY ALLOY OF THE Al-Co-Cr-Fe-V-M (M=Ti) SYSTEM SYNTHESIZED
BY SHS METALLURGY**

Паньшин Иван Олегович – магистрант высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(924)142-61-26. E-mail: 2020102345@pnu.edu.ru.

Ivan O. Panshin – Master's Degree Student, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(924)142-61-26. E-mail: 2020102345@pnu.edu.ru.

Ри Эрнст Хосенович – доктор технических наук, директор высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)214-09-99. E-mail: erikri999@mail.ru.

Ernst Kh. Ri – D. Eng., Prof., Director of the Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(914)214-09-99. E-mail: erikri999@mail.ru.

Ким Евгений Давидович – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)202-27-52. E-mail: jenya_1992g@mail.ru.

Evgenie D. Kim – Ph.D. in Engineering, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(914)202-27-52. E-mail: jenya_1992g@mail.ru.

Попова Виктория Сергеевна – аспирант высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(924)208-60-80. E-mail: Alex_Naumov21@pnu.edu.ru.

Victoriya S. Popova – Postgraduate Student, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(924)208-60-80. E-mail: Alex_Naumov21@pnu.edu.ru.

Аннотация. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой перспективный класс металлических материалов, характеризующихся наличием пяти или более элементов в почти равных атомных долях. Система AlCoCrFeV в последнее время привлекает к себе повышенный интерес благодаря своей микроструктуре и эксплуатационным свойствам. Эта система ВЭС обладает сочетанием высокой прочности и сохранения прочности при высоких температурах. Добавление Ti может не только влиять на размер зерна матрицы, выделившейся фазы и объёмную долю выделившейся фазы, но и существенно изменять пластичность и прочность ВЭС. Методом микроанализа идентифицированы структурные составляющие в сплаве системы Al-Co-Cr-Fe-V-Ti в зависимости от добавки титана от 3,5 до 9 ат. %. Структурными составляющими являются модифицированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV с решёткой ГЦК, легированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV, имеющий решётку ГЦК, легированный Ti, Fe, Ni твёрдый раствор ванадия с хромом, твёрдый раствор AlCoCrFeVTi с решёткой ГЦК. С увеличением концентрации титана в твёрдых растворах, модифицированных и легированных Ti, снижается концентрация Al. При добавке 9 ат. % Ti наблюдается максимальная микротвёрдость твёрдых растворов, модифицированных Ti.

Summary. High-entropy alloys (HEA) are a promising class of metallic materials characterized by the presence of five or more elements in nearly equal atomic fractions. The AlCoCrFeV system has recently attracted increased

interest due to its microstructure and operational properties. This HEA system has a combination of high strength and retention of strength at high temperatures. The addition of Ti can not only affect the grain size of the matrix, the precipitated phase, and the volume fraction of the precipitated phase, but also significantly change the ductility and strength of the HEA. Using microanalysis, structural components in the Al-Co-Cr-Fe-V-Ti system alloy were identified depending on the addition of titanium from 3.5 to 9 at.%. The structural components are the Ti-modified AlCoCrFeV solid solution with an FCC lattice, the Ti-doped AlCoCrFeV solid solution with an FCC lattice, the Ti, Fe, Ni-doped vanadium-chromium solid solution, and the AlCoCrFeVTi solid solution with an FCC lattice. With an increase in the titanium concentration in the solid solutions of modified and alloyed Ti, the Al concentration decreases. With the addition of 9 at. % Ti, the maximum microhardness of the solid solutions of modified Ti is observed.

Ключевые слова: твёрдые растворы, микротвёрдость, титан, содержание элементов, СВС, ВЭС.

Key words: solid solutions, microhardness, titanium, element content, SHS, HEA.

УДК 669.1

Введение. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой перспективный класс металлических материалов, характеризующихся наличием пяти или более элементов в почти равных атомных долях [1; 2]. ВЭС уникальны тем, что содержат множество компонентов, каждый из которых присутствует примерно в равных количествах (от 3 до 35 ат. % каждый) [3; 4]. В отличие от традиционных сплавов, где компоненты могут образовывать интерметаллические соединения, компоненты ВЭС образуют твёрдые растворы [5; 6; 7]. Эта особая форма в сочетании с рядом других эффектов, таких как «эффект высокой энтропии», «эффект искажения решётки», «эффект замедленной диффузии» и «эффект коктейля», придаёт ВЭС повышенные свойства по сравнению с традиционными сплавами [8; 9].

Система AlCoCrFeV в последнее время привлекает к себе повышенный интерес благодаря своей микроструктуре и эксплуатационным свойствам. Эта система ВЭС обладает сочетанием высокой прочности и сохранения прочности при высоких температурах [10; 11]. Это делает его привлекательным в качестве материала для изделий, требующих высокие показатели прочности и долговечности в широком интервале температур. Также ВЭС AlCoCrFeV обладает более высокой износостойкостью, чем обычные сплавы. Он подходит для таких деталей, как шестерни и подшипники, которые подвергаются значительному износу. Благодаря высокому соотношению прочности и веса ВЭС AlCoCrFeV является потенциальным материалом для лёгких конструкций в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Замена тяжёлых материалов ВЭС может привести к существенной экономии топлива. Согласно исследованиям, ВЭС AlCoCrFeV обладает хорошей коррозионной стойкостью в определённых условиях. Это открывает перспективы для его применения в условиях агрессивных сред, таких как морская среда или химические заводы.

На основании проанализированных источников дуговая плавка является единственным процессом, который использовался для получения сплава AlCoCrFeV из чистых реагентов. Однако высокая стоимость чистых элементов увеличивает себестоимость производства сплава. В качестве альтернативы самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), или синтез горения (СГ), представляет собой процесс, который используется для получения керамических и интерметаллических соединений посредством высокоэкзотермических реакций [14–16].

В этом процессе локальное тепло используется для запуска реакции в уплотнённой смеси реагентов. После начала реакции выделяющееся в ходе реакции тепло обеспечивает необходимую энергию для самоподдерживающейся реакции вдоль оставшегося компакта. Простота, применение оксидов в качестве недорогого сырья, низкое потребление энергии и высокая производительность являются основными преимуществами этого процесса для изготовления устойчивых сплавов и соединений. В этом процессе размер частиц реагента, давление уплотнения и добавление разбавителя являются некоторыми важными факторами, которые можно использовать для управления скоростью распространения реакции (v_c) и температурой горения (T_c) [14–16].

Исследования показали, что добавление Ti может не только влиять на размер зерна матрицы и выделившейся фазы, но и на объёмную долю выделившейся фазы, а также существенно изменять пластичность и прочность ВЭС [12; 13].

Цель работы – исследование влияния титана на структурообразование и микротвёрдость структурных составляющих высокоэнтропийных сплавов системы Al-Co-Cr-Fe-V-Ti.

Материалы и методы исследования. Компонентами исходной шихты являлись оксид титана марки ч согласно ТУ 6-09-2166-77, оксид хрома марки ч. д. а. согласно ГОСТ 2912-79, оксид ванадия марки ч. д. а. согласно ТУ 6-09-4093-75, оксид кобальта марки КО-1 согласно ГОСТ 18671-73, оксид железа марки ч согласно ТУ 6-09-563-85, фторид кальция согласно ТУ 2621-007-69886968-2015 с изм. 1, нитрат натрия чистотой х. ч. согласно ГОСТ 4168-79 и алюминий использовался в виде порошка марки ПА-4 согласно ГОСТ 6058-73.

Для синтезирования высокоэнтропийных сплавов использовали керамические тигли, в качестве футеровки использовали алюмохромфосфат.

Для равномерного распределения порошковых материалов использовалась планетарная мельница PULVERISETTE 5, смешивание происходило в течение 180 с со скоростью 300 об/с, для предотвращения синтеза в размольных стаканах использовался изопропиловый спирт в качестве среды. Сушка порошков производилась в вакуумном сушильном шкафу ШС-90/В при температуре 80 °С.

Далее производилась загрузка шихты в тигель. Для иницирования процесса синтеза использовался пероксид натрия в количестве 5 мг. Масса шихты для каждого эксперимента составляла $63 \pm 0,5$ г. После инициации синтеза формировался расплав, состоящий из двух фаз. При кристаллизации вследствие взаимной нерастворимости происходит разделение на металл и шлак.

Для определения количественного содержания элементов в полученных сплавах использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС-GV.

Для исследования морфологии и элементного состава структурных составляющих сплавов использовались методы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM Hitachi «SU-70» с приставками для элементного ЭДС-анализа (Thermo Scientific Ultra Dry).

Определение микротвёрдости производилось методом Виккерса (HV) на микротвердомере Shimadzu «HNV-G21DT».

Результаты и обсуждение. Содержание компонентов в составе шихты в долевых частях и элементный состав полученных в результате слитков представлены в табл. 1. Содержание в исходной шихте V_2O_3 , CoO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 составляет 16 мас. % каждый.

Таблица 1

Составы шихты и синтезированных сплавов Al-Co-Cr-Fe-V-Ti

| № сплава | Состав шихты, мас. % | | | Содержание элементов в сплаве Al-Ti-Co-Cr-Fe-V, мас. % | | | | | |
|----------|----------------------|----|--|--|------|------|------|------|----|
| | Ti | Al | V_2O_3 , CoO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 | Al | Ti | V | Cr | Fe | Co |
| 1 | 3 | 30 | 16 | 18 | 3,5 | 18,5 | 19,7 | 22 | 18 |
| 2 | 6,5 | 29 | 16 | 15,5 | 6 | 19 | 19,4 | 22,7 | 17 |
| 3 | 12 | 27 | 16 | 13 | 8,35 | 16,5 | 22,1 | 22,3 | 18 |

Как видно на рис. 1, с увеличением добавок легирующих элементов происходит формирование гетерогенных фаз с последующей гомогенизацией структурных составляющих сплава Al-Co-Cr-Fe-V-Ti.

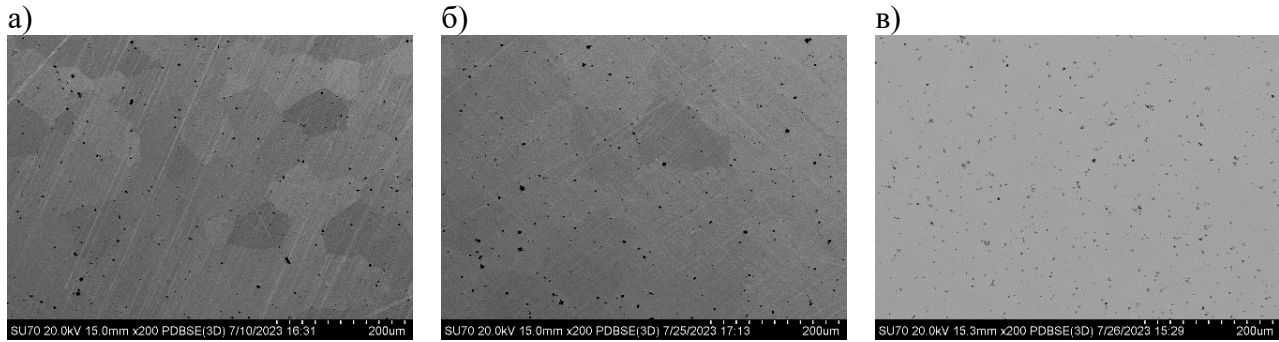


Рис. 1. Микроструктуры синтезированных сплавов Al-Co-Cr-Fe-V-Ti в отражённых электронах на растровом электронном микроскопе (РЭМ):
а – 3,43 мас. %; б – 6,06 мас. %; в – 8,35 мас. %

В легированных сплавах кристаллизуются следующие фазы:

- Модифицированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV с решёткой ГЦК, доля которого уменьшается при добавках 6,5 мас. % Ti в шихту. При дальнейшем увеличении добавки наблюдается исчезновение данной фазы.

- Легированный Ti твёрдый раствор, доля которого увеличивается при добавках 6,5 мас. % Ti в шихту. При дальнейшем увеличении доли наблюдается превращение данной фазы в твёрдый раствор AlCoCrFeVTi с решёткой ГЦК.

- Твёрдый раствор AlCoCrFeVTi с решёткой ГЦК появляется при добавке 8,35 мас. % Ti. Формируется из легированного Ti твёрдого раствора AlCoCrFeV.

Как видно из табл. 2, увеличение в шихте доли титана способствует снижению содержания алюминия в твёрдом растворе AlCoCrFeV, модифицированном титаном. Происходит перераспределение алюминия в твёрдых растворах AlCoCrFeV и AlCoCrFeVTi.

Содержание Cr, Fe, и V при увеличении доли титана в твёрдых растворах практически не изменяется.

Таблица 2

Влияние титана на распределение элементов в структурных составляющих сплава системы Al-Co-Cr-Fe-V-Ti

| Содержание титана в сплаве, мас. % | Структурные составляющие | Содержание элементов в структурных составляющих Al-Ni-Co-Cr-Fe-V, мас. % | | | | | |
|------------------------------------|--|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Al | V | Cr | Fe | Co | Ti |
| 3,43 | Модифицированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV с решёткой ГЦК | 18,04 | 18,66 | 19,59 | 21,95 | 18,32 | 3,44 |
| 6,06 | Модифицированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV с решёткой ГЦК | 15,8 | 24,07 | 19,61 | 22,8 | 12,24 | 5,49 |
| | Легированный Ti твёрдый раствор AlCoCrFeV с решёткой ГЦК | 13,41 | 22,45 | 18,8 | 22,55 | 9,96 | 10,48 |
| 8,35 | Легированный Ti, Fe, Ni твёрдый раствор ванадия с хромом | 6,2 | 19,08 | 27,24 | 24,05 | 17,55 | 5,89 |
| | Твёрдый раствор AlCoCrFeVTi с решёткой ГЦК | 11,13 | 20,68 | 17,34 | 16,91 | 16,45 | 17,48 |

При увеличении содержания титана до 8,35 мас. % происходит гомогенизация сплава, структурной составляющей которой становится фаза твёрдого раствора AlCoCrFeVTi с решёткой ГЦК.

Фазовый состав подтверждён рентгенофазовым анализом.

Микротвёрдость металлических матриц при добавлении Ti (см. рис. 2) изменяется по прямой зависимости, точка максимума не была найдена. По-видимому, данное повышение микротвёрдости исследованных твёрдых растворов связано с изменением соотношений твёрдых растворов, составляющих матрицу, и повышением уровня энтропии сплава в связи с увеличением в них титана.

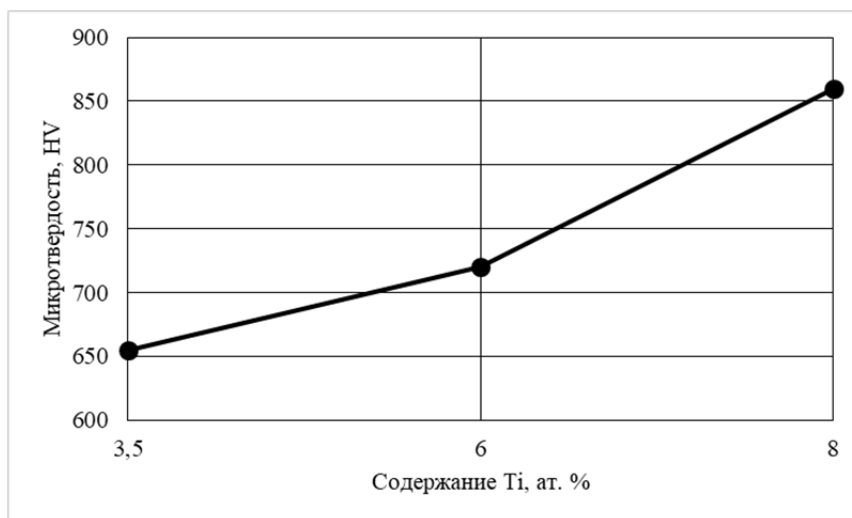


Рис. 2. Влияние добавок титана на микротвёрдость твёрдых растворов синтезированного сплава Al-Ni-Co-Cr-Fe-V-Ti

Выводы:

1. Исследовано влияние добавок титана на структурообразование сплава Al-Ni-Co-Cr-Fe-V. Максимальная гомогенизация структуры сплава наблюдается при добавках 8 мас. % Ti.
2. Установлена зависимость изменения содержания элементов в твёрдых растворах AlCoCrFeV сплава системы Al-Ni-Co-Cr-Fe-V-Ti. С повышением содержания титана существенно снижается содержание алюминия в твёрдых растворах, а концентрация остальных элементов практически не изменяется от добавок Ti.
3. Максимальное значение микротвёрдости металлической матрицы в исследованном интервале добавок наблюдается при 8,35 мас. % Ti.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jien-Wei Y. E. H. Recent progress in high entropy alloys // *Ann. Chim. Sci. Mat.* – 2006. – Т. 31. – № 6. – P. 633-648.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys // *High Entropy Alloys.* – 2014. – P. 13-35.
3. Tsai M. H., Yeh J. W. High-entropy alloys: a critical review // *Materials Research Letters.* – 2014. – Т. 2. – № 3. – P. 107-123.
4. Thirugnanasambantham K. G. et al. A novel alloy design for non-equiatomic high-entropy alloy (Cr-Fe-Ni-Ti-Nb): predicting entropy mix and enthalpy mix // *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM).* – 2023. – P. 1-11.
5. Ghazi S. S., Ravi K. R. Phase-evolution in high entropy alloys: Role of synthesis route // *Intermetallics.* – 2016. – Т. 73. – P. 40-42.
6. Arun S., Radhika N., Saleh B. Exploring the potential of high entropy alloys: a comprehensive review on microstructure, properties, and applications // *Johnson Matthey Technology Review.* – 2027.

7. Radhika N., Noble N., Adediran A. A. Electrochemical and hot corrosion behaviour of annealed AlCoCrFeNi HEA coating over steel // *Scientific Reports*. – 2024. – T. 14. – № 1. – P. 5652.
8. Krishna S. A. et al. A comprehensive review on advances in high entropy alloys: Fabrication and surface modification methods, properties, applications, and future prospects // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2024. – T. 109. – P. 583-606.
9. Kaushik N., Meena A., Mali H. S. High entropy alloy synthesis, characterisation, manufacturing & potential applications: a review // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2022. – T. 37. – № 10. – P. 1085-1109.
10. Tokarewicz M., Grądzka-Dahlke M. Review of recent research on AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *Metals*. – 2021. – T. 11. – № 8. – P. 1302.
11. Uporov S. et al. Effect of synthesis route on structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *Intermetallics*. – 2017. – T. 83. – P. 1-8.
12. Liu Q. et al. Ultra-fine grain $Ti_xVNbMoTa$ refractory high-entropy alloys with superior mechanical properties fabricated by powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 865. – P. 158592.
13. Han Z. D. et al. Microstructures and mechanical properties of $Ti_xNbMoTaW$ refractory high-entropy alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – T. 712. – P. 380-385.
14. Moore J. J., Feng H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters // *Progress in materials science*. – 1995. – T. 39. – № 4-5. – P. 243-273.
15. Školáková A. et al. Formation of Ti-Al phases during SHS process // *Acta Phys. Pol. A*. – 2018. – T. 134. – № 3. – P. 743-747.
16. Mishra S. K., Gokuul V., Paswan S. Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: Effect of compaction pressure during synthesis // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – T. 43. – P. 19-24.