

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

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ИНСТИТУТА ИНЖЕНЕРНЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Структура и механические свойства неэквивалентных  
высокоэнтропийных сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr**

Выпускная квалификационная работа  
обучающейся по направлению подготовки  
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов  
очной формы обучения группы 07001312  
Паниной Евгении Сергеевны

Научный руководитель  
д.т.н., проф. Салищев Г.А.

БЕЛГОРОД 2017

Содержание	
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ .....	5
1 Обзор литературы .....	5
1.1 Четыре основных эффекта, наблюдающихся в ВЭСах.....	5
1.2 Проблемы, возникающие при исследовании ВЭСов .....	8
1.3 Механические свойства жаропрочных ВЭСов .....	11
1.4 Фазы Лавеса.....	15
1.5 Деформация упорядоченных твердых растворов.....	19
Цель и задачи исследования .....	21
2 Материалы и методики исследования .....	22
2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов.....	22
2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига .....	22
2.3 Методика проведения испытаний на одноосное сжатие .....	22
2.4 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям .....	23
2.5 Растровая электронная микроскопия.....	23
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия .....	23
2.7 Определение объёмной доли фаз .....	24
2.8 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих .....	24
2.9 Техника безопасности и охрана труда .....	25
3. Результаты и их обсуждение.....	26
3.1 Исследование структуры сплавов $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ в литом состоянии и после отжига при $T=1200^{\circ}C$ в течение 24 часов.....	26
3.2 Механические свойства сплавов $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ .....	31

3.3. Исследование структуры сплава $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ после одноосного сжатия. ...	34
ВЫВОДЫ.....	39
Список литературы .....	41

## ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) принято считать сплавы, имеющие в своем составе 4-5 и более компонентов, взятых в эквиатомных концентрациях. 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. Например, интерес вызывает разработка сплавов с высокой удельной прочностью при повышенных температурах. Разработка таких сплавов возможна на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. В данной работе был исследован ряд неэквиатомных сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr, а именно их структура и механические свойства, в том числе и удельные, в зависимости от химического состава.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Обзор литературы

#### 1.1 Четыре основных эффекта, наблюдающихся в ВЭСах

В последнее время высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) привлекают все большее внимание благодаря своему уникальному составу, микроструктуре и регулируемым свойствам.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) представляют собой класс металлических соединений с 4-5 и более основными элементами. Основными особенностями высокоэнтропийных сплавов являются [1]:

- высокая энтропия смешения,
- искажения кристаллической решетки,
- замедленная диффузия,
- эффект перемешивания.

ВЭСы формируют однофазный стабильный 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.

Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз в процессе кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения в исходном и жидком состояниях.

Максимальное значение энтропии достигается при эквимольном соотношении элементов.

Принципиальным отличием разработки ВЭСов является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять тот или иной узел

кристаллической решетки. Комбинирование составляющих элементов приводит к искажениям кристаллической решетки, что сказывается на структуре и свойствах получаемых сплавов. Рост числа составляющих элементов может сопровождаться заметными изменениями структуры.

Из-за разнородности атомов потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки изменяется. Нормированное значение энергии активации диффузии элементов в разных матрицах значительно выше, чем в чистых металлах, а это явный признак замедленной диффузии в высокоэнтропийных системах. Атомы стремятся занять положение с минимальной свободной энергией поэтому, чем больше изменения потенциальной энергии, при которых увеличиваются потенциальный барьер и энергия активации диффузии, тем более вероятен захват атомов ловушками и, как следствие, ниже коэффициент диффузии.

Низкими значениями коэффициентов диффузии атомов в многокомпонентных системах обусловлены такие их свойства, как медленный рост зерен, прочность при высокой температуре, формирование наноструктур и наноразмерных выделений.

Следует отметить, что свойства многокомпонентных сплавов обусловлены свойствами не только составляющих элементов, но и формируемых фаз [2]. В ВЭСах формируются преимущественно однофазные твердые растворы замещения. Однако, возможно формирование других упорядоченных и неупорядоченных фаз (в зависимости от состава, метода получения и обработки сплава). Таким образом, в свойства ВЭСов вносят вклады как атомы отдельных элементов, так и формируемые фазы (в этом заключается эффект перемешивания).

С увеличением числа элементов энтропия смешения логарифмически увеличивается, что приводит к уменьшению свободной энергии, а в результате — к повышению устойчивости формируемого твердого раствора при последующей термической обработке. 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 и электронном вкладах [3].

Не все ВЭСы способны формировать неупорядоченные твердые растворы, остальные ВЭСы могут быть как твердыми растворами или находиться в аморфном состоянии, так и содержать интерметаллидные соединения. Из этого следует, что энтропия смешения не всегда выступает доминирующим фактором, обеспечивающим формирование однофазной структуры.

Энтропия смешения представляет собой необходимый, но недостаточный критерий формирования однофазного твердого раствора: следует учитывать также влияние энтальпии смешения и неконфигурационных вкладов энтропии в свободную энергию Гиббса [4]. Если в качестве составляющих элементов ВЭСов используют элементы с отрицательной энтальпией смешения, то это приводит к формированию более сложной структуры (наличию интерметаллидных соединений, выделений, упорядоченных фаз и др.), и в этом случае ВЭСы обладают большим значением конфигурационной энтропии. Лишь при определенном элементном составе 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 [5].

Для образования твердого раствора необходимо учитывать три правила:

- 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  $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

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 [6].

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.

## 1.2 Проблемы, возникающие при исследовании ВЭСов

Основной проблемой для ученых, изучающих ВЭСы, является отсутствие диаграмм состояния, которые могли бы непосредственно помочь в получении сплава с необходимыми микро- и наноструктурами. Обычно используют фазовые диаграммы для двух- или трехкомпонентных сплавов.

Для обычных сплавов, которые содержат один главный элемент, основное механическое поведение диктуется доминирующим элементом. Другие второстепенные легирующие элементы используются для усиления некоторых специальных свойств. Например, в низкоуглеродистых ферритных сталях [7,8], основные механические свойства обусловлены ОЦК Fe. Углерод, являющийся промежуточным растворенным элементом, используется для упрочнения твердого раствора в сталях. Для алюминиевых сплавов [9] и сплавов титана [10], их свойства в основном также связаны с преобладанием алюминия и титана, соответственно.



Свойства ВЭСов могут отличаться при добавлении любых составляющих элементов. Тип структуры является основным доминирующим фактором для контроля прочности или твердости ВЭСов. ВЭСы имеющие ОЦК-структуру обычно имеют очень высокий предел текучести и ограниченную пластичность, тогда как ВЭСы имеющие ГЦК-структуру имеют низкий предел текучести и высокую пластичность. Ожидается, что смесь ОЦК + ГЦК должна обладать сбалансированными механическими свойствами, например, как высокой прочностью, так и хорошей пластичностью. Недавние исследования показали, что микроструктуры некоторых ВЭСов могут быть очень сложными, так как они часто подвергаются воздействию спинодального распада.

Механизмы упрочнения твердых растворов для ВЭСов сильно отличаются от обычных сплавов. ВЭСы обычно имеют высокие температуры плавления, и высокий предел текучести, который достигает ультравысоких температур, что показано на рисунке 1.

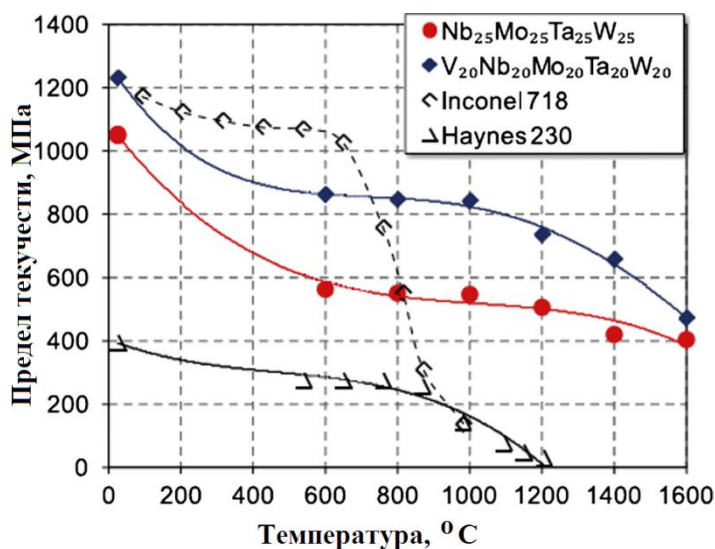


Рисунок 1- Зависимость предела текучести от температуры сплавов  $NbMoTaW$ ,  $VNbMoTaW$ , Inconel 718 и Haynes 230

Механические свойства включают в себя такие характеристики как модуль Юнга, предел текучести, пластическое удлинение, разрушение и определение усталостных свойств. Для обычных одноэлементных сплавов

модуль Юнга главным образом контролируется доминирующим элементом, например модуль Юнга сплавов на основе Fe составляет около 200 ГПа, а сплавов на основе Ti - около 110 ГПа, а сплавов на основе Al - примерно 75 ГПа.

Для ВЭСов же, напротив, модуль Юнга может сильно отличаться от модуля Юнга любого из составляющих элементов в сплаве. Например, модуль Юнга  $\text{CoCrFeNiCuAl}_{0,5}$  составляет около 24,5 ГПа, что намного ниже, чем модуль любого из составляющих элементов в сплаве, это даже ниже, чем модуль Юнга чистого Al, около 69 ГПа [11].

Таким образом, типы структуры являются доминирующим фактором для контроля прочности или твердости ВЭСов.

Было проверено, что не все сплавы с пятью главными элементами и с эквиатомным отношением компонентов могут образовывать твердые растворы. Только тщательно подобранные компоненты могут образовывать ГЦК- и ОЦК - твердые растворы.

Большинство твердых растворов ВЭСов идентифицируют методом «проб и ошибок». Потому что для четвертичных и высших систем отсутствует фазовая диаграмма. Однако определение некоторых фазовых переходов было предложено предсказывать по аналогии с правилом Юм-Розери для обычного твердого раствора. Основное термодинамическое уравнение гласит:

$$G = H - TS \quad (2)$$

Где H - энтальпия, S - энтропия, G - свободная энергия Гиббса, T - абсолютная температура.

Для решения проблемы фазовой стабильности в качестве первого шага для понимания фундаментальных принципов ВЭСов необходимо использование термодинамического моделирования. Типичные методы моделирования для решения термодинамики включают в себя: расчет моделирования фазовой диаграммы, расчеты первого принципа, моделирование молекулярной динамики и моделирование методом Монте-

Карло.

Гроссо и др. [12] изучили жаропрочные ВЭСы, используя атомистическое моделирование, выяснили роль каждого элемента и их взаимодействия, и пришли к выводу, что в сплавах с 4- и 5-элементами можно количественно оценить переход в высокоэнтропийный режим, характеризуемый образованием непрерывного твердого раствора.

### 1.3 Механические свойства жаропрочных ВЭСов

Существует огромное количество данных по твердости или сжатию для ВЭСов и совсем небольшое количество данных о растяжении. Материал часто отжигают, но редко деформируют до измерения механических свойств. Испытываются как равноосные, так и дендритные микроструктуры. Микроструктуры обычно имеют одну или несколько фаз ОЦК и в сплавах с присутствием Cr и / или V обнаруживается фаза Лавеса.

Величины твердости по Виккерсу варьируются от 3,0 ГПа для NbTiV<sub>2</sub>Zr [13] до 5,8 ГПа для AlMo<sub>0,5</sub>NbTa<sub>0,5</sub>TiZr [14]. Предел текучести при сжатии  $\sigma_y$  падает с повышением температуры. Несколько сплавов сохраняют полезную  $\sigma_y$  около 400 МПа при 1373 К. Выделяют два жаропрочных ВЭСа: MoNbTaW и MoNbTaVW. Они содержат W и сохраняют полезную прочность до 2000 К, но оба сплава показывают переход от хрупкого состояния к пластичному состоянию при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$  [3], а их плотность  $\rho$  высокая. Это подтолкнуло ученых на разработку ВЭСов с более низкими жаропрочными элементами, такими как Cr, Ti, V и Zr, и добавлением Al и / или Si.

Новые жаропрочные сплавы с несколькими главными элементами: NbTiVZr, NbTiV<sub>2</sub>Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr [15]. После гомогенизации при  $T=1200^\circ\text{C}$  24 часа медленного охлаждения NbTiVZr представляет собой однофазную кристаллическую структуру ОЦК с небольшим количеством частиц субмикронного размера, выделившихся на границах зерен и дислокациях. Состав фазы ОЦК близок к составу сплава. NbTiV<sub>2</sub>Zr содержит

три неупорядоченные фазы ОЦК, одна из которых имеет состав, близкий к составу сплава, другая обогащена Zr, а третья обогащена V. Сплавы CrNbTiZr и CrNbTiVZr состоят из неупорядоченной фазы ОЦК и упорядоченной фазы Лавеса, объемная доля последней 35 и 61%, соответственно. Фаза Лавеса обогащена Cr в сплаве CrNbTiZr, а в сплаве CrNbTiVZr - Cr и V, тогда как фаза ОЦК обогащена Nb и Ti в обоих Cr-содержащих сплавах.

В сплавах NbTiVZr и NbTiV<sub>2</sub>Zr после одноосного сжатия при комнатной температуре наблюдалось сильное упрочнение. Сплавы имели предел текучести 1105 МПа и 918 МПа, соответственно, и их прочность непрерывно увеличивалась, повышаясь до 2000 МПа после деформации сжатия 40%.

Сплавы CrNbTiZr и CrNbTiVZr продемонстрировали высокий предел текучести (1260 МПа и 1298 МПа, соответственно), но с низкую пластичность (деформация сжатия 6% и 3%, соответственно, до разрушения) при комнатной температуре. В этих сплавах наблюдались трещины в частицах фазы Лавеса и вязкий разрыв в ОЦК - фазе. При T>600°C сплавы выдерживали 50%-ную деформацию без разрушения, и их предел текучести непрерывно снижался с повышением температуры. При испытаниях при 1000°C сплавы NbTiVZr, NbTiV<sub>2</sub>Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr показали предел текучести 58 МПа, 72 МПа, 115 МПа и 259 МПа, соответственно.

При T=1000°C сплавы NbTiVZr и NbTiV<sub>2</sub>Zr имели однофазную структуру ОЦК. После деформации при 1000°C с последующим охлаждением до комнатной температуры фазовые составы сплавов NbTiVZr и NbTiV<sub>2</sub>Zr заметно изменились относительно соответствующих гомогенизированных условий. В дополнение к матричной фазе в NbTiVZr наблюдались две дополнительные фазы ОЦК, преимущественно внутри зон деформации. В NbTiV<sub>2</sub>Zr объемная доля одной из трех фаз ОЦК, наблюдаемых после обработки гомогенизацией, значительно снижается после деформации. Предполагается, что высокая плотность дислокаций и

границ субзерна в деформированных сплавах облегчает трансформацию высокотемпературной фазы ОЦК в низкотемпературную фазу ОЦК при охлаждении после деформации. Результаты показывают, что фазы, присутствующие в этих двух сплавах при комнатной температуре, являются вероятными метастабильными фазами, которые растворяются при более высоких температурах из-за медленной диффузии легирующих элементов.

При деформации при 1000°C сплавы CrNbTiZr и CrNbTiVZr сохранили свою двухфазную структуру (ОЦК и фаза Лавеса) и их фазовые композиции не подвержены деформации. Высокотемпературная деформация приводила к образованию новых рекристаллизованных зерен внутри фазы ОЦК и двойниках внутри крупных частиц фазы Лавеса.

Сплав CrNbTiVZr показал привлекательные свойства, такие как значительную повышенную рабочую температуру, меньшую плотность и значительно более высокую температуру плавления, по сравнению с тремя другими сплавами. Микроструктурный подход для улучшения ограниченной пластичности при комнатной температуре предлагается путем растворения и контролируемого выделения упрочняющей фазы Лавеса.

Привлекательные свойства демонстрируют сплавы системы AlCr<sub>x</sub>NbTiV [16]. Увеличение содержания Cr приводит к постепенному увеличению плотности сплавов с 5590 кг\*м<sup>-3</sup> AlNbTiV до 5900 кг\*м<sup>-3</sup> сплава AlCr<sub>1,5</sub>NbTiV. На рисунке А показаны кривые напряжение – деформация, полученные при испытаниях сплавов AlCr<sub>x</sub>NbTiV (x= 0,5; 1; 1,5) при разных температурах. В таблице А приведены механические свойства сплавов, а именно предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , пиковое напряжение  $\sigma_{\text{пик}}$  и деформация при сжатии,  $\epsilon$ . Видимо, содержание Cr оказывает выраженное влияние на механические свойства сплавов.

Например, при комнатной температуре все сплавы демонстрируют высокий предел текучести, но ограниченную пластичность. Увеличение содержания Cr в сплавах AlCr<sub>x</sub>NbTiV постепенно делает их более прочными. Сплав AlNbTiV имеет предел текучести 1000 МПа, пиковое напряжение 1280

МПа и деформацию до разрушения 5.2%, тогда как соответствующие значения для сплава  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$  составляют 1700 МПа, 1700 МПа и 0%. Повышение температуры испытания до 600°C приводит к снижению прочности и повышению пластичности сплавов. Предел текучести сплава  $\text{AlNbTiV}$  уменьшается до 780 МПа, но деформация до разрушения увеличивается до 12,5%, тогда как сплав  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$  имеет предел текучести 1370 МПа и  $\varepsilon=0,8\%$ .

При более высокой температуре 800°C наблюдается выраженное увеличение пластичности сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ , и они были продеформированы до 50% деформации без разрушения. Предел текучести сплавов  $\text{AlNbTiV}$  и  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$  уменьшается до 560 МПа и 970 МПа соответственно. Соответствующие пиковые значения напряжений составляют 700 МПа и 1045 МПа. В отличие от деформации при более низких температурах, при 800°C кривые напряжений демонстрируют выраженную стадию размягчения после достижения пикового напряжения.

После стадии течения  $\text{AlNbTiV}$ ,  $\text{AlCr}_{0.5}\text{NbTiV}$  и  $\text{AlCrNbTiV}$  демонстрируют некоторое упрочнение, в то время как напряжение течения сплава  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$  продолжает постепенно уменьшаться. При 1000°C предел текучести сплавов резко уменьшается до 110 МПа для сплава  $\text{AlNbTiV}$  и до 75 МПа для сплава  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$ . После выхода, на кривых напряжений в сплаве  $\text{AlNbTiV}$  наблюдается продолжительная стадия течения, а при сжатии  $\text{AlCr}_{0.5}\text{NbTiV}$  наблюдается стадия размягчения сплавов  $\text{AlCrNbTiV}$  и  $\text{AlCr}_{1.5}\text{NbTiV}$  после достижения пикового значения напряжения.

При комнатной температуре сплав  $\text{AlNbTiVZr0.5}$  [17] достигает предела текучести при 1480 МПа с последующей стадией деформационного упрочнения. При  $\varepsilon=12\%$  наблюдается заметное падение напряжения. Несмотря на растрескивание, наклон кривой не изменяется значительно до достижения 50% деформации. Хотя образование трещин и локальный перелом происходит на боковых гранях, средняя часть образца остается без

трещин. Увеличение температуры испытания до 600°C приводит к снижению предела текучести сплава до 1160 МПа. Сплав сжимается до 50% деформации без трещин при температурах 600-1000°C. При повышении температуры испытания до 800°C наблюдается выраженное снижение предела текучести до 680 МПа. При температуре 1000°C сплав AlNbTiVZr0.5 демонстрирует низкий предел текучести 75 МПа.

#### 1.4 Фазы Лавеса

Фазы Лавеса - представляют собой большую группу интерметаллических соединений (химические соединения двух или нескольких металлов между собой), в которой насчитывается более 1400 бинарных и тройных соединений, из которых по опубликованным данным, известно не менее 293 двойных фаз Лавеса. Интерметаллиды образуются в результате взаимодействия компонентов при сплавлении, конденсации из пара, а также при реакциях в твердом состоянии вследствие взаимной диффузии, при распаде пересыщенного твердого раствора одного металла в другом, в результате интенсивной пластичной деформации при механическом сплавлении. Фазы Лавеса принадлежат к слоистым интерметаллическим соединениям. Для фаз Лавеса характерно стехиометрическое соотношение  $AB_2$ . Одним из основополагающих факторов для образования интерметаллического соединения по типу фаз Лавеса, обладающих тремя видами структур:

- C14;
- C15;
- C36.

Структура фазы C14 имеет гексагональную решетку с 12 атомами в ячейке, фаза Лавеса C15 обладает кубической структурой с 24 атомами на ячейку, а фаза Лавеса C36 имеет гексагональную решетку с 24 атомами в ячейке. Идеальное соотношение атомных радиусов компонентов  $R_A/R_B$  в

фазах Лавеса равно 1.225 и это соотношение должно быть принято как идеальное для образования структур C14, C15 и C36. Это является необходимым условием геометрического фактора при максимальном заполнении пространства, когда атомы сорта А касаются друг друга, а атомы В находятся в контакте между собой. Как на самом деле это условие выполняется в фазах Лавеса со структурами C14 и C15, отражается на распределении числа фаз от параметра 1.225 –  $(R_A/R_B)$ . Этот параметр характеризует величину отклонения размеров атомов от идеального соотношения при образовании соединений.

Это позволяет утверждать, что часть соединений с фазами Лавеса C14 имеет значения размерного фактора, превышающее идеальное соотношение, а часть меньше этого значения. При этом среднее значение параметра по всему распределению также близко к нулю.

Фазы Лавеса являются самой большой группой интерметаллических соединений с большим функциональным и структурным потенциалом применения. Что касается функциональных применений, фазы Лавеса демонстрируют большие перспективы в качестве материалов для хранения водорода, магнитных материалов и сверхпроводящих материалов [18-20]. Кроме того, материалы на основе фаз Лавеса привлекательны в качестве новых высокотемпературных материалов из-за их высокой рабочей температуры. Очевидно, что наличие фазы Лавеса может существенно влиять на физико-механические свойства ВЭСов. Было продемонстрировано, что фаза Лавеса приводит к резкому увеличению высокотемпературной прочности ВЭС одновременно с резким снижением пластичности при комнатной температуре. В частности, ранее сообщаемые данные о сплавах системы Cr-Nb-Ti-V-Zr и Al-Cr-Nb-Ti-V предполагают, что добавление Cr приводит к выделению частиц фазы Лавеса, которые обеспечивают высокую прочность сплавов до  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . С другой стороны, уже было показано, что Al может предотвратить образование фазы Лавеса и стабилизировать твердые растворы в некоторых ВЭСах [21]. Для разработки новых ВЭСов с



передовыми свойствами, кажется необходимым контролировать формирование фазы Лавеса в ВЭСах. Например, было проанализировано образование фаз Лавеса в сплавах  $AlCr_xNbTiV$  и  $Al_xCrNbTiVZr$  ( $x = 0, 0,5, 1, 1,5$ ) с использованием существующих критериев формирования фазы в ВЭС. Сплавы были спроектированы со следующим положением:

1) Считалось, что Cr вызывает образование фазы Лавеса в сплаве  $AlNbTiV$  с одной фазовой структурой ОЦК;

2) Наоборот, добавление Al должно было подавлять образование фаз Лавеса в сплавах на основе сплава  $CrNbTiVZr$  (который содержал приблизительно 65% фазы Лавеса).

Дополнительной целью этого исследования было также уточнение критериев формирования фаз Лавеса для ВЭС.

Полученные результаты показывают, что добавление Cr к сплаву  $AlNbTiV$  приводит к образованию фазы Лавеса. Однако следует отметить, что образование фазы Лавеса наблюдается только при определенной концентрации Cr. Сплав  $AlCr_{0,5}NbTiV$  имеет почти идентичную структуру со сплавом  $AlNbTiV$ , а фаза Лавеса встречается в сплавах с более высокой концентрацией Cr - сплавах  $AlCrNbTiV$  и  $AlCr_{1,5}NbTiV$ . Это означает, что существует критическая концентрация Cr, необходимая для образования частиц второй фазы в сплавах  $AlCr_xNbTiV$ . В свою очередь, сплавление с Al из первоначально содержащего фазы Лавеса сплавы  $CrNbTiVZr$  не приводит к стабилизации твердого раствора и подавляет образование фаз Лавеса, как предполагалось, и вместо этого приводит к образованию других типов частиц фазы Лавеса.

Классификация критериев:

1) Термодинамические параметры, которые включают энтропию смешивания  $\Delta S_{mix}$ , энтальпию смешивания  $\Delta H_{mix}$ , параметр  $\Omega$  и параметр  $\mu$ . Эти параметры определяются следующим образом:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i \quad (3),$$

$$\Delta H_{mix} = \sum 4\omega_{ij} c_i c_j \quad (4),$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (5),$$

где  $\Delta S_{mix}$  - энтропия смешения,  $R$  - газовая постоянная, а  $c_i$  - атомная доля элемента  $i$ ;  $\Delta H_{mix}$  - энтальпия смешивания;  $\Omega_{ij}$  - параметр зависимости, зависящий от концентрации между элементами  $i$  и  $j$ , а  $\Omega$  - термодинамический параметр, предложенный Яном и Чжаном.

Было показано, что твердые растворы преимущественно образуются при значениях  $\Delta H_{mix}$  от -20 до 5 кДж Моль<sup>-1</sup> и  $\Omega > 1.1$ .

2) Параметры атомного размера включают несоответствие размеров атомов,  $\delta_r$  и  $\gamma$ . В общем, параметры размера атома оценивают разность атомных размеров составляющих элементов сплавов. Параметры определяются в соответствии со следующими формулами:

$$\delta_r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r/\bar{r})^2} \dots \dots \dots (6)$$

$$\gamma = \frac{\omega_S}{\omega_L} = \frac{1 - \sqrt{((r_S + \bar{r})^2 - \bar{r}^2)/(r_S + \bar{r})^2}}{1 - \sqrt{((r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2)/(r_L + \bar{r})^2}} \dots \dots \dots (7)$$

Где  $\delta_r$  - несоответствие размера атома;  $c_i$  и  $r_i$  - атомная доля и атомный радиус элемента  $i$ , соответственно;  $r$  - средний атомный радиус;  $\gamma$  - параметр, предложенный Вангом,  $r_S$  и  $r_L$  - радиусы наименьшего и наибольшего атома, а  $w_S$  и  $w_L$  - сплошные углы наименьшего и наибольшего атомов.

Было обнаружено, что фазы твердого раствора образуются при  $\delta_r < 6,6\%$ ;  $\gamma < 1,175$ .

3) Параметры электроотрицательности, в широком смысле, учитывают сходство электронных структур атомов конститутивных элементов. Эта категория включает в себя среднюю концентрацию валентных электронов - КВЭ, количество странствующих электронов -  $e/a$ , разность электроотрицательности Полинга -  $\Delta\chi_{\text{Полинг}}$  и разность электроотрицательности Аллена -  $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ :

$$\text{КВЭ} = \sum c_i \text{КВЭ}_i \dots \dots \dots (8),$$

$$e/a = \sum c_i e/a_i \dots \dots \dots (9),$$

$$\Delta\chi_{\text{Полинг}} = \sqrt{\sum c_i (\chi_i^{\text{Полинг}} - \bar{\chi})^2} \dots\dots(10),$$

$$\Delta\chi_{\text{Аллен}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \chi_i^{\text{Аллен}} / \chi_a)^2} \dots\dots(11),$$

где КВЭ<sub>i</sub> - концентрация валентных электронов элемента i; e/a<sub>i</sub> - число валентных (странствующих) электронов на атом элемента i,  $\chi_i^{\text{Полинг}}$  - электроотрицательность Полинга элемента i; и  $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i^{\text{Полинг}}$  - средняя электроотрицательность Полинга;  $\chi_i^{\text{Аллен}}$  - электроотрицательность Аллена элемента i; и  $\chi_a = \sum c_i \chi_i^{\text{Аллен}}$  - средняя электроотрицательность Аллена.

Было продемонстрировано, что при значениях КВЭ <6,87 ОЦК фазы стабильны, а при КВЭ ≥ 8 ГЦК-фазы оказываются стабильными. При КВЭ > 7.5 и 1.6 < e / a < 1,8 образуются твердые растворы ГЦК, а в КВЭ < 7.5 и 1.8 < e / a < 2.3 - твердые растворы ОЦК. Образование фаз ТСР можно наблюдать, когда  $\Delta\chi_{\text{Полинг}} > 0.133$ . При значениях  $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$  от 3 до 6%, образуются только твердые растворы. При КВЭ от 6,88 до 7,84 ожидается образование фазы с Cr- и V.

### 1.5 Деформация упорядоченных твердых растворов

В твердых растворах замещения, состоящих из атомов двух сортов, последние обычно располагаются в узлах решетки случайным образом, образуя неупорядоченный раствор. Однако ряд твердых растворов, особенно близких по составу к стехиометрическому, таких, как АВ, А<sub>2</sub>В и т.д., претерпевает ниже определенной критической температуры T<sub>кр</sub> структурную перестройку или упорядочение с образованием сверхрешетки. В упорядоченном состоянии оба сорта атомов располагаются друг относительно друга закономерно, составляя сверхрешетку.

Если разупорядоченные твердые растворы пластически деформируются, как это было описано выше, то в упорядоченных сплавах дислокации обладают некоторыми особенными свойствами. Эти свойства обусловлены тем фактом, что при движении обычной одиночной дислокации

в кристаллах такого типа позади нее будет происходить разупорядочение поперек плоскости скольжения, которую называют антифазной границей. Келер и Зейтц впервые показали, что энергетически более выгодно движение дислокаций парами или группами по антифазным границам, так чтобы полный вектор Бюргера группы был равен периоду сверхрешетки в направлении скольжения. Такие дислокации часто имеют характерный вид: они расположены парами с малым расстоянием между ними, порядка 100-200 Å. Структура подобной сверхструктурной дислокации в упорядоченном твердом растворе типа АВ показана на рисунке 2, где изображена пара дислокаций с антифазной границей между ними.

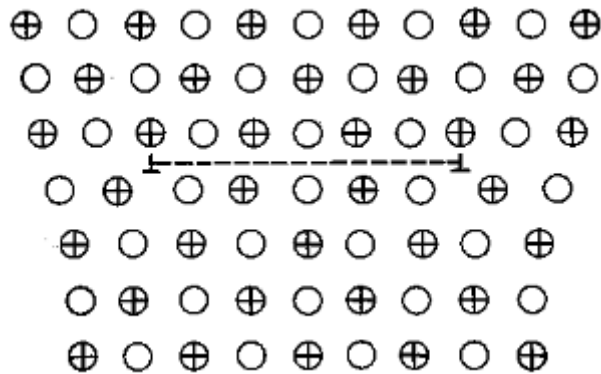


Рисунок 2 – Сверхдислокация в кубической упорядоченной структуре типа АВ.

Ширина антифазной границы устанавливается в результате равновесия между силами упругого отталкивания двух дислокаций (одного знака) и энергией антифазной границы (или дефекта упорядочения). Здесь имеется близкая аналогия с расщеплением дислокаций в плотно упакованных решетках, таких как гранецентрированная кубическая.

Давно известно, что имеется заметное различие между кривыми напряжение-деформация упорядоченных и неупорядоченных кристаллов одного сплава.

В противоположность этому высокоупорядоченный кристалл того же сплава более схож по поведению с чистым металлом, имеющим низкую энергию дефекта упаковки; вторая стадия упорядочения хорошо развита, и

переход к третьей стадии происходит при высоких напряжениях. В упорядоченном сплаве, содержащем сверхструктурные дислокации, поперечное скольжение так же затруднено, как в чистом металле с низкой энергией дефекта упаковки, поскольку в обоих случаях должно произойти слияние частичных дислокаций, чтобы скользящая дислокация могла двигаться в плоскости поперечного скольжения.

Наличие упорядочения играет важную роль в определении поведения при деформации многих интерметаллических соединений, пластические свойства которых часто существенно зависят от температуры.

#### Цель и задачи исследования

Целью данной работы является исследование структуры, механических свойств и влияние деформации на структуру высокоэнтропийных неэквивалентных сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr.

#### Задачи:

1. Изучить структуру сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  в литом состоянии и после отжига при  $T=1200^{\circ}C$  в течение 24 часов.
2. Проанализировать механические свойства сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  в литом состоянии и после отжига при  $T=1200^{\circ}C$  в течение 24 часов.
3. Исследовать влияние пластической деформации на микроструктуру сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2 Материалы и методики исследования

#### 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 1.

Таблица 1

Обозначение и номинальный состав сплава в ат.%

Сплав	Al	Cr	Nb	Ti	V	Zr
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$	10,0	20,0	20,0	40,0	10,0	-
$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$	10,0	15,0	20,0	40,0	10,0	5,0
$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$	10,0	10,0	20,0	40,0	10,0	10,0

#### 2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига

Из литых заготовок сплавов были вырезаны образцы размером  $6 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>, которые помещались в кварцевую трубку с вакуумом  $10^{-2}$  торр и выдерживались в печи Nabertherm в течение 24 часов при  $T=1200^\circ\text{C}$ , затем следовало охлаждение на воздухе.

#### 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  $6 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Деформацию осуществляли по схеме одноосного сжатия с помощью универсальной гидравлической испытательной машины для статических испытаний Instron 300LX при температурах  $22^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-4}\text{c}^{-1}$ .

## 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 и электролитическая полировка на приборе ElectroPol в электролите следующего состава: метанол 600 мл, бутанол 360 мл, хлорная кислота 60 мл. Режим электролитической полировки: напряжение  $U=27\text{В}$ , время  $t = 160\text{с}$ , температура  $T = -45\dots-48^\circ\text{C}$ .

## 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.

## 2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования тонкой структуры использовали просвечивающей электронный микроскоп JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и оснащенный приставкой для локального химического анализа. Для изготовления фольг на просвечивающий электронный микроскоп из исследуемых образцов были вырезаны тонкие пластины толщиной 300 мкм. После механической шлифовки до толщины 90-100 мкм, фольги утонялись на приборе «Dimpling model 200» фирмы «Fischione» до толщины 30-40 мкм. Далее образцы помещались под ионную пушку «Ion Milling model 1010»

фирмы «Fischione», где, под определенными углами наклона и при их вращении на 360°, осуществлялось финальное утонение фольги ионным пучком. До образования отверстия образец утонялся под углом наклона 11°, после - 9°, в течении 20-30 мин. Напряжение и ток ионного пучка во время подготовки образцов составляли 5 кВ и 5 мкА соответственно.

### 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 данное количество полей исследуемой поверхности, подсчете числа точек сетки, находящихся в структурной составляющей, и последующем вычислении ее объемной доли. Объемная доля вычислялась по формуле:

$$V_v = \bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i) \quad (12)$$

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 (13):

$$D_{cp} = L/N, \quad (13)$$

где L – длина секущей линии (мм);

N – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

## 2.9 Техника безопасности и охрана труда

Охрана труда и техника безопасности представляет собой целый комплекс мероприятий, которые разработаны и направлены на обеспечение безопасности здоровья работников на рабочих местах в рабочее время при выполнении своих обязанностей, при работе с оборудованием. Работать в лаборатории необходимо в халате, защищая одежду и кожу от попадания и разъедания реактивами. Рабочее место следует поддерживать в чистоте, не загромождать его посудой и побочными вещами. Студентам запрещается работать в лаборатории без присутствия преподавателя или лаборанта, а также в неустановленное время без разрешения преподавателя. При неисправности в работе электроприбора (например, подсветка в микроскопе) необходимо обратиться к преподавателю. Чинить самостоятельно приборы запрещается.

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование структуры сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  в литом состоянии и после отжига при  $T=1200^{\circ}C$  в течение 24 часов.

На рисунке 3а представлена микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии. Из рисунка видно, что сплав имеет дендритную структуру. Химический состав сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии представлен в таблице 3. Из таблицы видно, что химический состав дендритов соответствует номинальному составу сплава, в то время как междендритные области обогащены Cr. По ПЭМ изображению, представленному на рисунке 3б, можно сказать, что матрица имеет структуру, упорядоченную по типу B2.

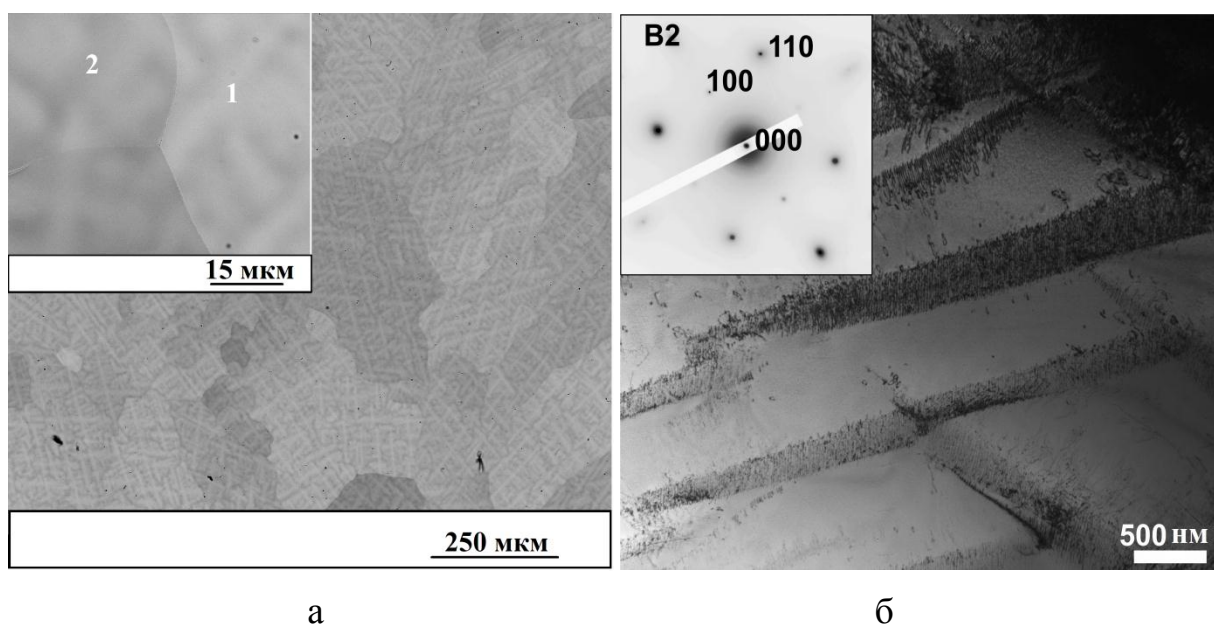


Рисунок 3 – Микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии: а) СЭМ; б) ПЭМ

Микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  после отжига представлена на рисунке 4а. На рисунке видны две структурных составляющих: матричная фаза с номинальным химическим составом (1 на рисунке 4а) и серые частицы (2 на рисунке 4а), обогащенные Cr. Данные частицы выделяются как по границам зерен, так и внутри них. Объемная доля частиц составляет 11%, а

средний поперечный и продольный размеры частиц ~ 5 и 8 мкм, соответственно. По ПЭМ изображению, представленному на рисунке 4б, можно сказать, что матрица имеет также упорядоченную В2 матрицу, в то время как частицы, обогащенные по Cr, являются фазой Лавеса C14.

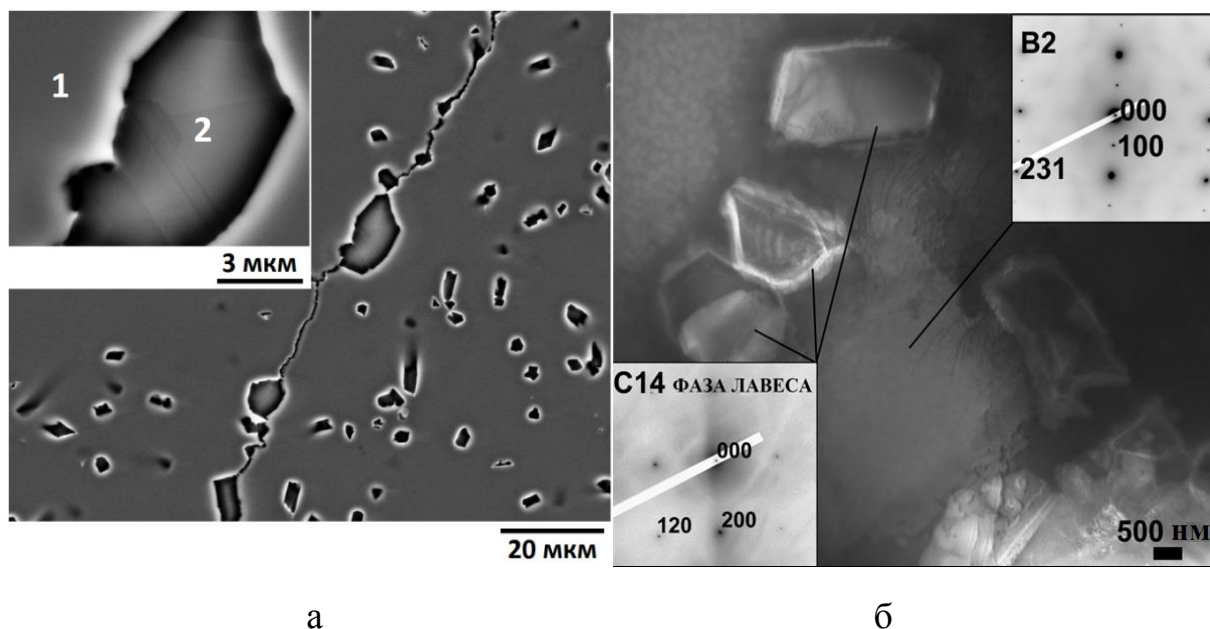


Рисунок 4 – Микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  после отжига  $1200^{\circ}C$  24ч: а) СЭМ; б) ПЭМ

На рисунке 5 показана микроструктура сплавов  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (рисунок 5а) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (рисунок 5б) в литом состоянии. Внутри тела зерна можно увидеть частицы, которые выделяются в виде скоплений, часто расположенных локализовано внутри зерен матрицы. По границам зерен выделившиеся частицы не наблюдаются. Можно заметить, что частицы выделяются в междендритных областях. С увеличением содержания Zr объемная доля частиц увеличивается от ~2% для сплава  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  до ~8% для сплава  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ .

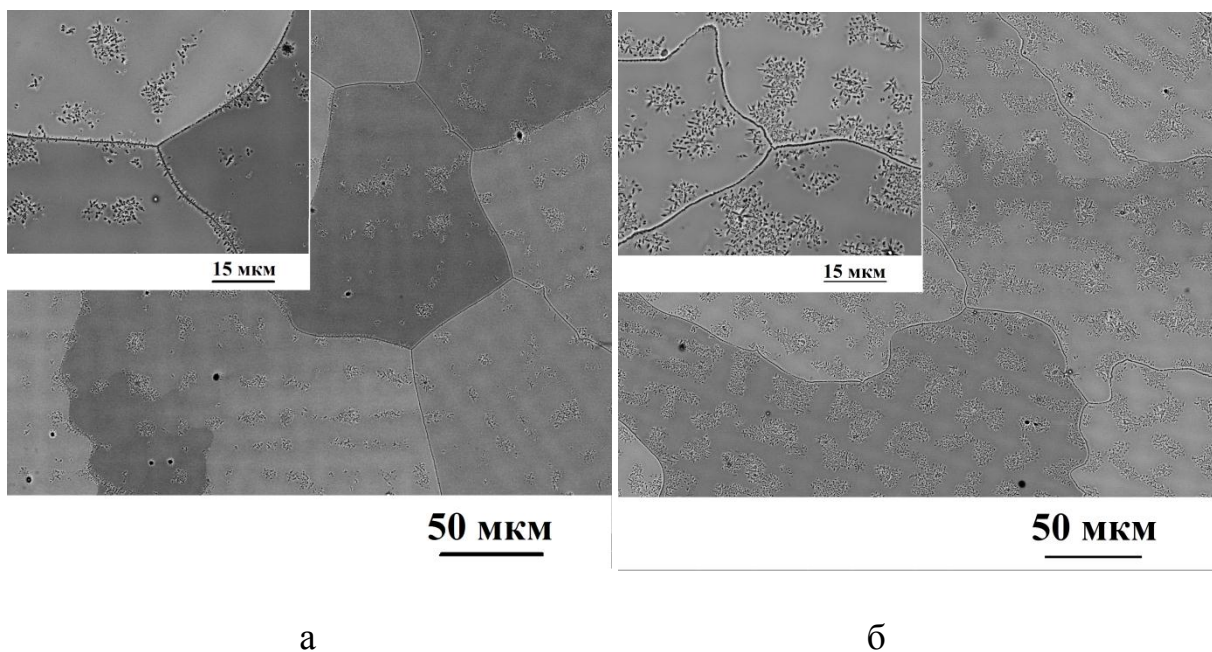


Рисунок 5 – Микроструктура сплавов  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ (а) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ (б) в литом состоянии

На рисунке 6 представлена микроструктура сплавов  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  после отжига при  $T=1200^{\circ}C$  в течение 24 часов. В сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (рисунок 6а) внутри тела зерна выделились серые частицы ( $\sim 0,5$  мкм). Объемная доля этих частиц 1,4 % (таблица 2). После отжига частицы приобрели продолговатую форму (средний продольный и поперечный размер частиц  $\sim 1,24$  и  $0,4$  мкм, соответственно). Химический состав остался неизменным (таблица 2). Микроструктура сплава  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (рисунок 6б) схожа со сплавом  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ . Объемная доля, средний размер выделившихся частиц и химический состав двух структур в сплавах, практически идентичны (таблица 2).

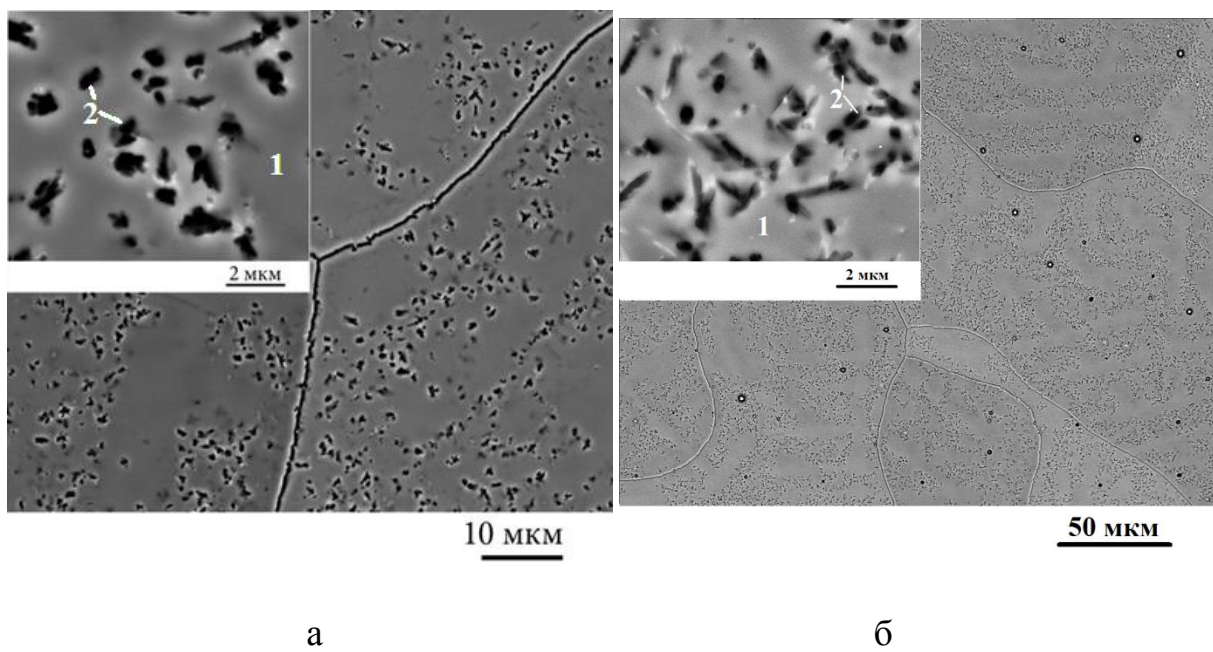


Рисунок 6 – Микроструктура сплавов  $\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,75}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}$ (а) и  $\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ (б) после отжига при  $T=1200^\circ\text{C}$  в течение 24 часов

Таблица 2

Химический состав структурных составляющих сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  
 $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$

Элемент, ат.%		Al	Cr	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля, %	Средний размер, мкм		
									поперечный	продольный	
Составляющие		$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (литое)									
№	Обозначение										
1	Дендриты	11,9	18,4	22	38,8	8,8	-	100	-		
2	Междендритные области	11,1	21,2	18,1	40,9	8,7					
Состав сплава		11,9	11,9	18,9	20,3	40,1	-	-	-		
Составляющие		$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ (литое)									
№	Обозначение										
1	Матрица	11,0	14,0	20,7	40,3	9,0	5	98,0	-		
2	Фаза Лавеса C14	12	15,4	17,5	39,4	8,6	7,1	2,0	0,47±0,7		
Состав сплава		11,2	14,4	19,7	40,0	9,1	5,6	-	-		
Составляющие		$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ (литое)									
№	Обозначение										
1	Матрица	10,2	9,7	20,7	41	9,6	8,9	92,0	-	-	
2	Фаза Лавеса C14	11,6	10,9	17	39,4	8,7	12,3	8,0	1,2±0,5	0,4± 0,2	
Состав сплава		10,8	9,8	19,2	41,2	9,1	9,9	-	-		
Составляющие		$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (отжиг)									
№	Обозначение										
1	Матрица	12,3	18,2	20,4	40,2	8,9	-	89,0	-		
2	Фаза Лавеса C14	4,8	41,3	19,9	24,6	9,4	-	11,0	4,7±2,7	8,1±4,9	
Состав сплава		11,9	18,9	20,3	40,1	8,8	-				
Составляющие		$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ (отжиг)									
№	Обозначение										
1	Матрица	11,0	14,0	20,7	40,3	9,0	5	84,0	-		
2	Фаза Лавеса C14	11,3	16,9	17,5	37,9	9,2	7,2	16,0	1,2±0,5	0,4± 0,2	
Состав сплава		11,2	14,4	19,7	40,0	9,1	5,6				
Составляющие		$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ (отжиг)									
№	Обозначение										
1	Матрица	11,3	9,8	18,8	40,7	9,3	10,0	85,0	-	-	
2	Фаза Лавеса C14	10,8	9,0	19,2	42,3	8,2	8,7	15,0	1,2±0,5	0,4± 0,2	
Состав сплава		10,8	9,8	19,2	41,2	9,1	9,9				

### 3.2 Механические свойства сплавов $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ , $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$

На рисунке 7 представлены кривые напряжение–деформация полученные в ходе одноосного сжатия сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (в литом и отожженном состоянии),  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  при  $T=22, 600, 800$  и  $1000^\circ C$ . Пределы текучести и пределы прочности сплавов при температурах  $22^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$  и  $1000^\circ C$  представлены в таблице 4.

На первом рисунке 7а, видно, что при комнатной температуре в литом состоянии сплав  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  показывает хорошие пластические характеристики ( $\epsilon=50\%$ ), однако, после отжига пластичность снижается ( $\epsilon=22\%$ ), но при этом прочность сплава повышается (предел текучести в литом состоянии равен  $1290$  МПа, а в отожженном -  $1330$  МПа). Аналогичное поведение наблюдается при добавлении Zr в концентрации  $0,25$  ( $\sigma_{0,2} = 1510$  МПа). Однако прочность сплава с концентрацией  $Zr=0,5$  снижается ( $\sigma_{0,2} = 1250$  МПа), а пластичность повышается ( $\epsilon=27\%$ ), (таблица 3).

Из рисунка 7б видно, что сплав  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  при  $T=600^\circ C$  в литом состоянии также может быть продеформирован до заданной степени ( $\epsilon=50\%$ ) без разрушения, а после отжига разрушается при  $\epsilon=35\%$ . Сплавы с Zr показывают более высокий предел текучести. Можно отметить, что сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  показывает большую пластичность, чем сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (пределы текучести сплавов  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  равны  $1100$  и  $1150$  МПа, соответственно). При средних значениях  $\sigma_{0,2}$  и  $\epsilon$ , относительно других испытываемых сплавов при  $T=600^\circ C$ , сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  оказался наиболее хрупким (разрушился при  $\epsilon=15\%$ ).

Повышение температуры испытания до  $800^\circ C$  (рисунок 7в) приводит к снижению прочностных свойств (предел текучести сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии и после отжига  $1200^\circ C$  24ч,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  равен  $540, 450, 230$  и  $185$  МПа, соответственно). При данной температуре все сплавы могут быть продеформированы до заданной

степени ( $\epsilon=50\%$ ) без разрушения. При  $T=800^\circ\text{C}$  наиболее прочным оказывается сплав  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  в литом состоянии.

При  $T=1000^\circ\text{C}$  (рисунок 7г) все сплавы показали деформацию  $>50\%$ . Наименьший предел текучести показал сплав  $\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ , он составил 50 МПа. Сплавы  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  и  $\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,75}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}$  показали приблизительно равный предел текучести равный 55 МПа.

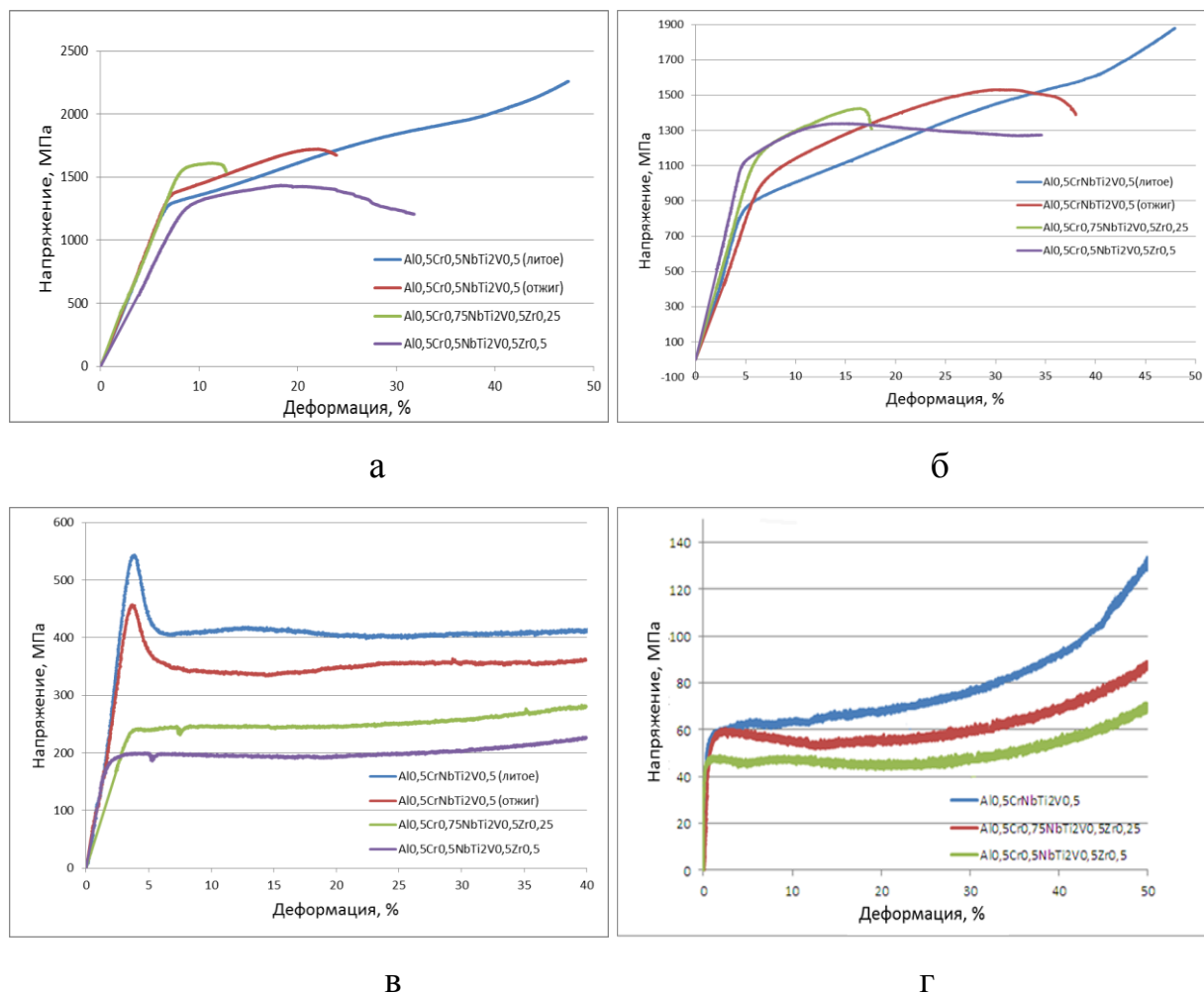


Рисунок 8 - Кривые напряжение–деформация, полученные в ходе одноосного сжатия сплавов  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$ ,  $\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,75}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}$ ,

$\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{NbTi}_2\text{V}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$  при  $T=22^\circ\text{C}$  (а),  $600^\circ\text{C}$  (б),  $800^\circ\text{C}$  (в) и  $1000^\circ\text{C}$  (г)

На рисунке 9 представлено изменение удельного предела текучести сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr с повышением температуры. При  $T=25^\circ\text{C}$  наиболее высокий удельный предел текучести показал сплав  $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$ .



Сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  показал результат в  $260 \text{ КПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ . Сплавы  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (отожжённое состояние),  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (литое состояние) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  показали средние значения 230, 225 и 215, соответственно. С повышением температуры до  $T=600^\circ\text{C}$  удельный предел текучести снижается, можно отметить, что сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ , показавший при комнатной температуре наименьшее значение среди исследуемых сплавов, при  $T=600^\circ\text{C}$  показал удельный предел текучести равный  $\sim 200 \text{ КПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ . Однако при  $T=800^\circ\text{C}$  характеристика данного сплава значительно снизилась и составила  $30 \text{ КПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ . При  $800^\circ\text{C}$  самые низкие значения удельного предела текучести показали сплавы  $CrNbTiZr$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$ . При  $T=1000^\circ\text{C}$  наиболее высокий удельный предел текучести у сплава  $CrNbTiVZr$ , равный  $40 \text{ КПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ . Исследуемые сплавы  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  при данной температуре имеют удельный предел текучести равный 9,6, 9,5 и 8,7  $\text{КПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ , соответственно.

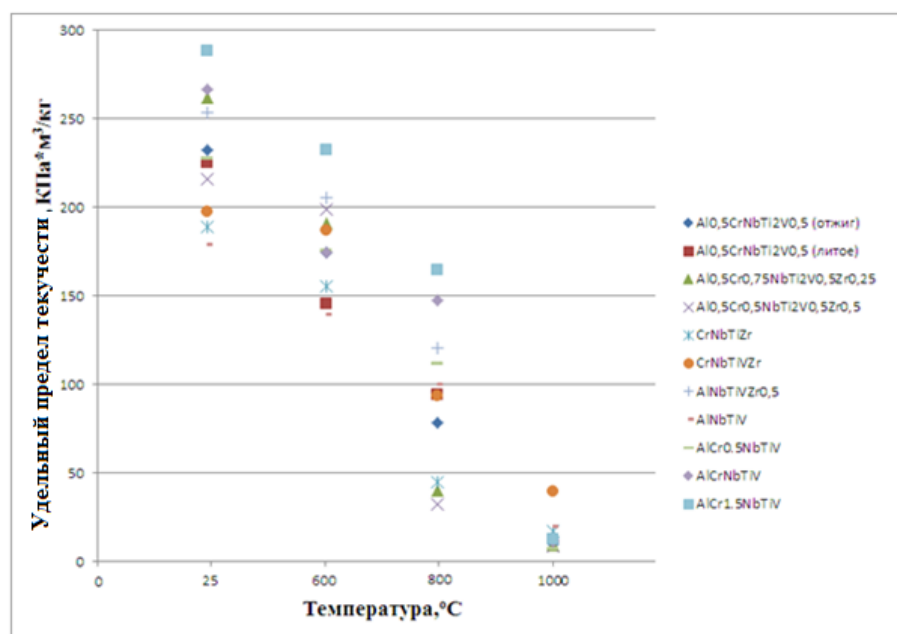


Рисунок 9 – Удельный предел текучести сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr

Таблица 3

Механические свойства на сжатие сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  при различных температурах ( $T=22^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$ ,  $1000^{\circ}C$ )

Сплав	Температура, °C	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{\text{пик}}$ , МПа	$\varepsilon$ , %
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (литое)	22	1290	-	>50
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (отжиг)		1330	1720	22
$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$		1510	1610	16
$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$		1250	1435	27
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (литое)	600	835	-	>50
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (отжиг)		1000	1530	35
$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$		1100	1420	15
$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$		1150	1340	30
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (литое)	800	540	-	>50
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (отжиг)		450	-	>50
$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$		230	-	>50
$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$		185	-	>50
$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (отжиг)	1000	55	-	>50
$Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$		55	-	>50
$Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$		50	-	>50

3.3. Исследование структуры сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  после одноосного сжатия.

На рисунке 9 приведена микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии после одноосного сжатия при  $T=22^{\circ}C$ . Как можно наблюдать, исходная упорядоченная В2 структура (рисунок 3б) в процессе пластической деформации трансформируется в неупорядоченную ОЦК структуру, что, очевидно, и обуславливает высокую пластичность сплава при комнатной температуре.

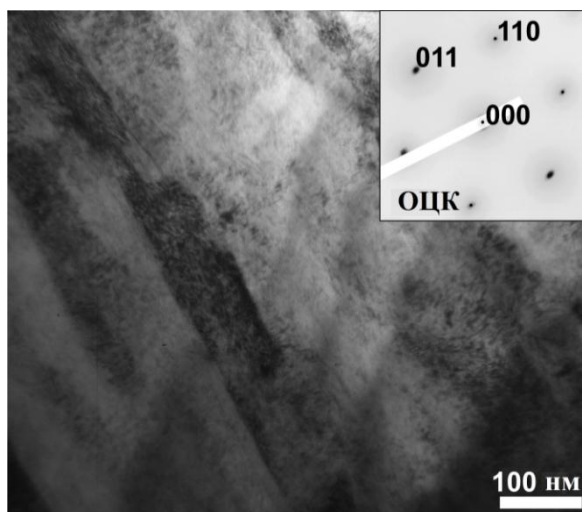
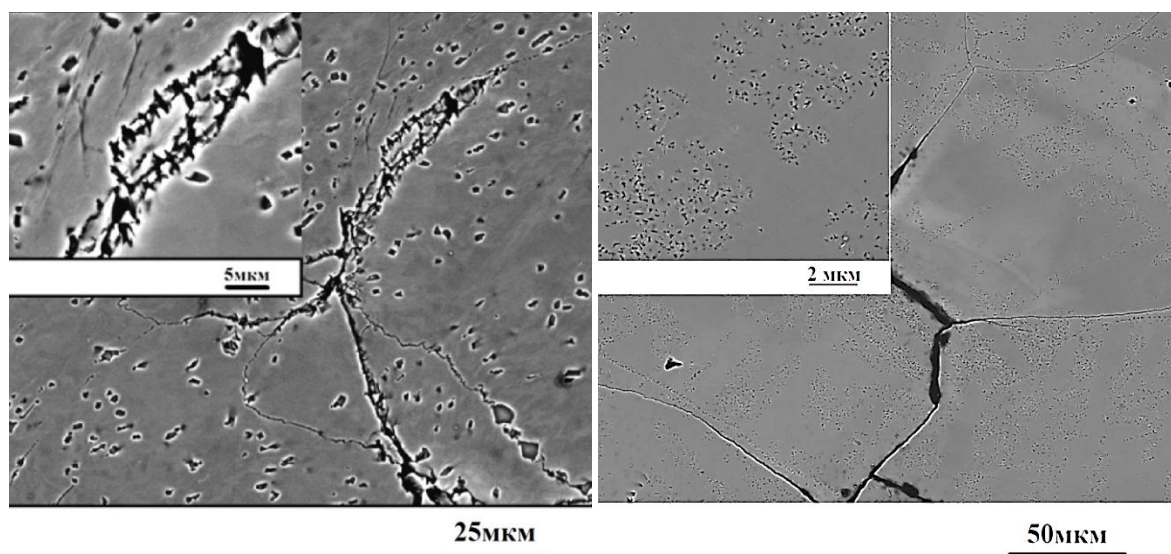
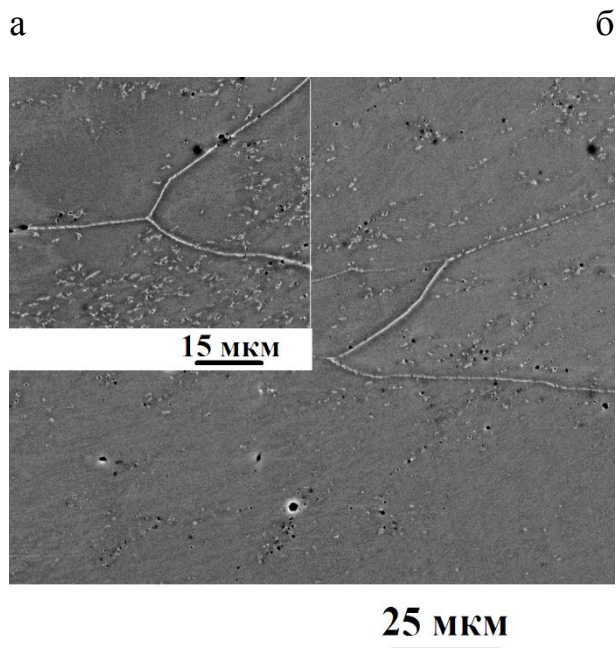


Рисунок 9 – Микроструктура сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии после одноосного сжатия при комнатной температуре: ПЭМ

На рисунке 10 показана микроструктура отожженных сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  после одноосного сжатия при  $T=600^{\circ}C$ . Можно заметить, что в сплаве  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  трещины распространяются вдоль границ зерен. Объемная доля частиц фазы Лавеса C14, не изменилась после одноосного сжатия при  $T=600^{\circ}C$  и также составляет  $\sim 11\%$  (таблица 2). В сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  также имеются трещины вдоль границ зерен. Увеличение содержания Zr повышает пластичность (таблица 3), в сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  трещин вдоль границ зерен не наблюдается.





в

Рисунок 10 – Микроструктуры сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (а),  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (б) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (в) после одноосного сжатия при  $T=600^{\circ}C$

При проведении испытания на одноосное сжатие сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  при  $T=800^{\circ}C$  (рисунок 11а) внутри тела зерен образовались мелкие темные частицы (средний размер частиц  $\sim 0,1-0,3\mu m$ ), на границах зерен - крупные серые частицы (средний поперечный и продольный размер зерна  $\sim 1,9$  и  $3,1\mu m$ , соответственно). Химический состав матрицы и частиц остались неизменны (таблица 2). В сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  частицы более дисперсные по сравнению со сплавом без Zr. Частицы выделяются вдоль границ зерен и внутри тела зерна. Объемная доля частиц фазы Лавеса C14 в сплавах  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  составляет  $\sim 50\%$ .

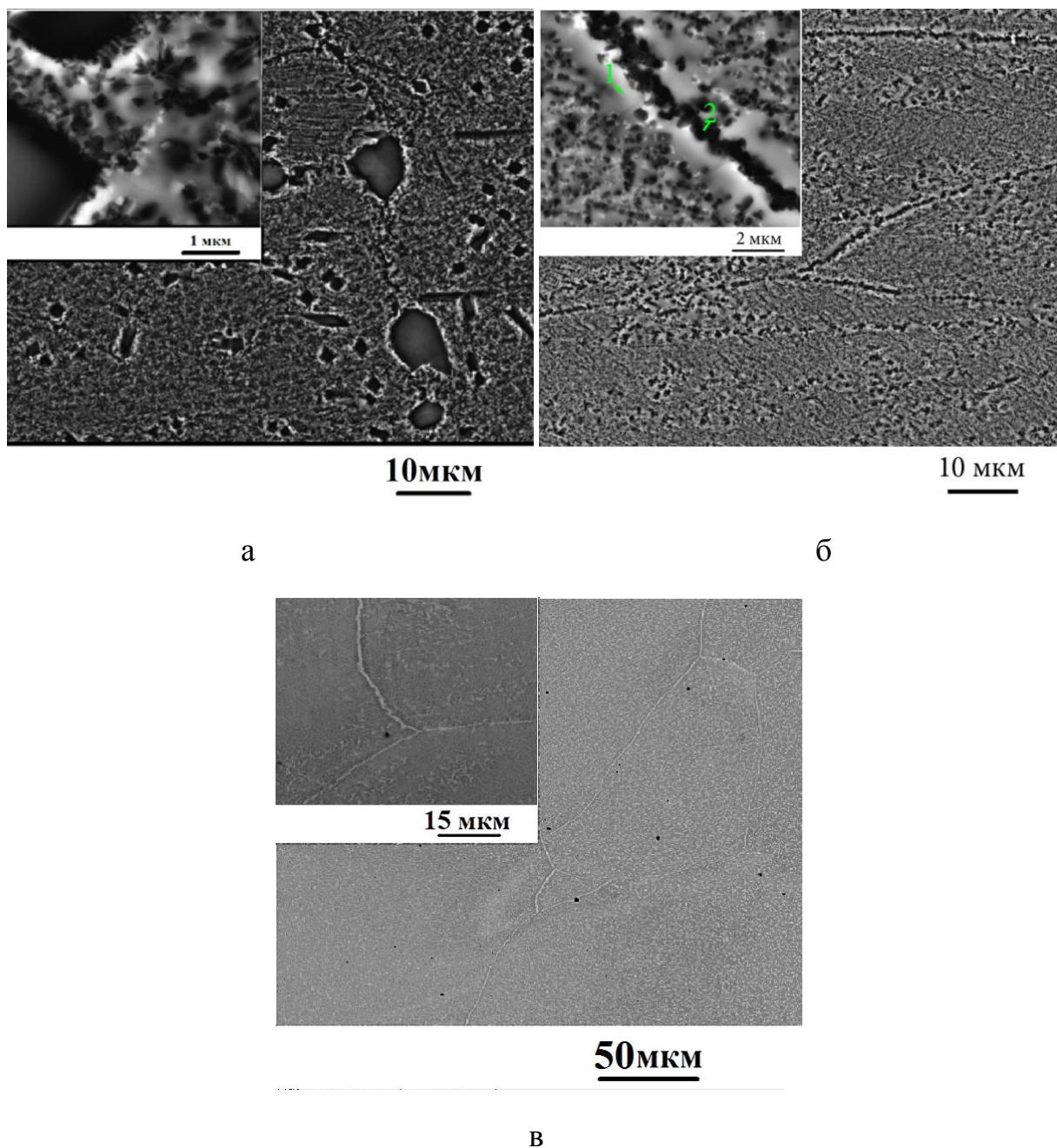


Рисунок 11 – Микроструктуры сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (а),  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (б) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (в) после одноосного сжатия при  $800^{\circ}C$

Если сравнить микроструктуры сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  при  $T=1000^{\circ}C$  (рисунок 12), можно увидеть, что частицы в сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (рисунок 12б) являются более дисперсными, так же как в сплаве  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (рисунок 12в). На границах зерен в сплавах с Zr частицы объединяются в скопления. Внутри тела зерен частицы в сплаве с большим содержанием  $Zr=0,5$  имеют

продолговатую форму (продольный размер ~ 2,3мкм; поперечный ~ 0,6мкм; объемная доля ~39%).

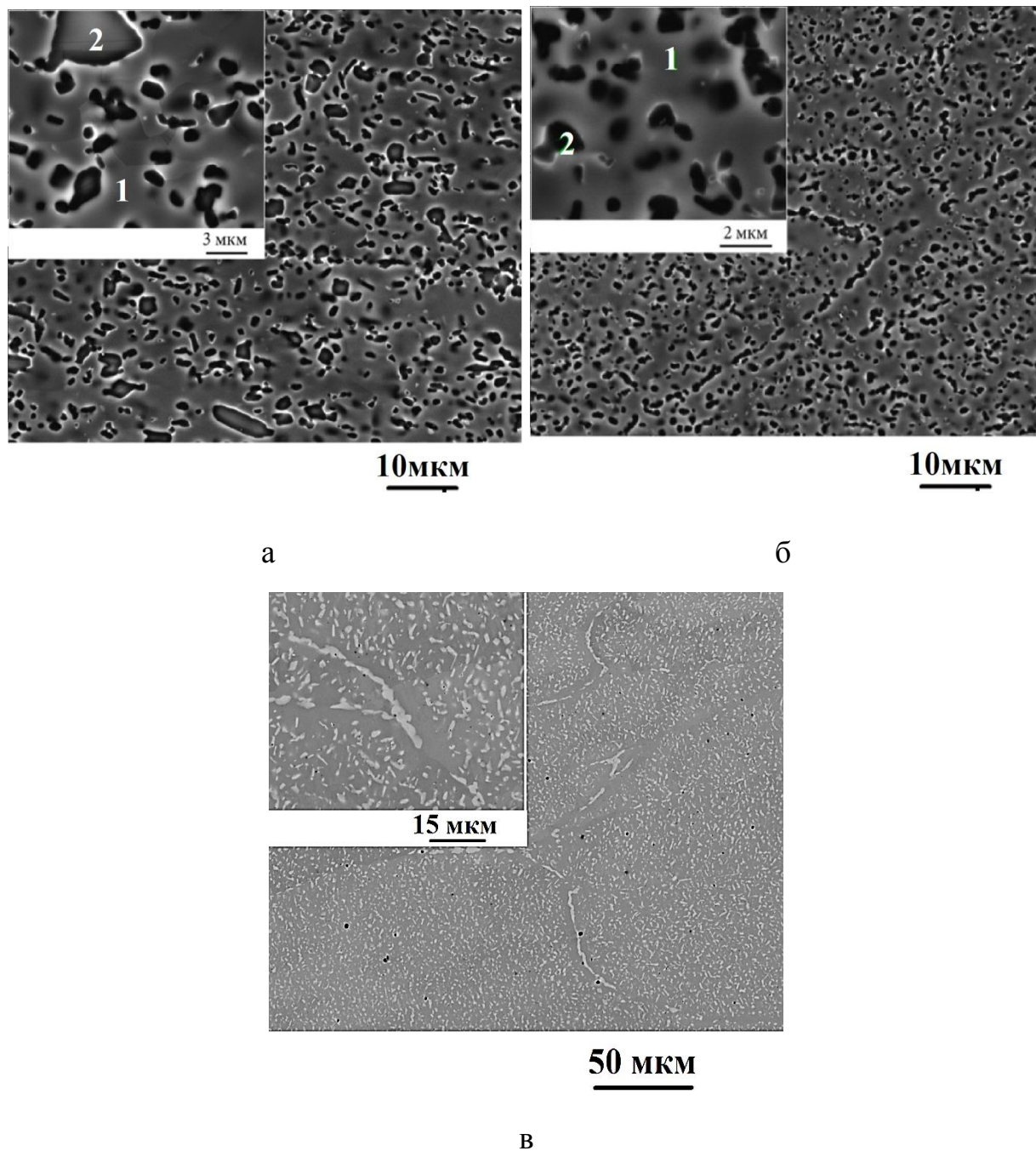


Рисунок 12 – Микроструктуры сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (а),  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  (б) и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  (в) после одноосного сжатия при 1000°C

## ВЫВОДЫ

1. Исследована структура сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  в литом и отожженном состояниях. Установлено, что сплав  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии однофазный с упорядоченной B2 структурой, а после отжига при  $T=1200^\circ C$  в течение 24 часов в нем обнаружено выделение частиц фазы Лавеса C14. Сплавы  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  как в литом состоянии, так и после отжига в тех же условиях имеют двухфазную структуру, состоящую из B2 матрицы и частиц фазы Лавеса C14.

2. Сплав  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии обладает высокой пластичностью, однако, отжиг приводит к снижению пластичности и повышению прочности при  $T < 800^\circ C$ . Аналогичное поведение наблюдается при добавлении Zr в этот сплав в концентрации 0,25. Однако при  $Zr=0,5$  прочность снижается, а пластичность повышается. При  $T=800^\circ C$  наиболее прочным оказывается сплав  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  в литом состоянии ( $\sigma_{0,2} = 540$  МПа). При  $T=1000^\circ C$  наименьший предел текучести имеет сплав  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  ( $\sigma_{0,2} = 50$  МПа), сплавы  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  демонстрируют несколько более высокий предел текучести равный 55 МПа. Исследуемые сплавы показывают высокий удельный предел текучести при  $T < 800^\circ C$  относительно других сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr.

3. На примере сплава  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  исходная упорядоченная B2 структура (литое состояние) в процессе пластической деформации трансформируется в разупорядоченную ОЦК структуру, что, очевидно, и обуславливает его высокую пластичность при комнатной температуре.

4. Исследована микроструктура сплавов  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  после пластической деформации на  $\varepsilon=50\%$  в интервале температур 600 - 1000 $^\circ C$ . Показано, что при температурах 800-1000 $^\circ C$  во всех исследованных сплавах наблюдается развитие фазового превращения с образованием в матрице частиц фазы

Лавеса C14. При этом в структуре сплавов  $Al_{0,5}Cr_{0,75}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,25}$  и  $Al_{0,5}Cr_{0,5}NbTi_2V_{0,5}Zr_{0,5}$  частицы фазы Лавеса C14 более дисперсные, по сравнению со сплавом  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ .



## Список литературы

1. O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev. *Phys. Met. Metallogr.*, 112, 188 (2011) [Физика металлов и металловедение, 112,199 (2011)]
2. Y. Zhang, T.T. Zuo, Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, et al., *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014)1-93.
3. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, *Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys*, *Intermetallics* 19 (2011) 698-704.
4. O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy*, *J. Alloy. Compd.* 509 (20) (2011) 6043-6048.
5. O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, F. Meisenkothen, D.B. Miracle, C. Yang X, Zhang Y, *Prediction of high-entropy stabilized solid solution in multi-component alloys*. *Mater Phys Chem* 2012; 132(2 3):233–8.
6. A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, *Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in As-cast and wrought conditions*. *Mater Sci Eng, A* 2012; 533:107–18.
7. S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, T. Kobayashi, *Development of 9Cr-ODS martensitic steel claddings for fuel pins by means of ferrite to austenite transformation*. *J Nucl Sci Technol* 2002; 39(7):778–88.
8. Y. Tomota, T. Suzuki, A. Kanie, Y. Shiota, M. Uno, A. Moriai, et al, *In situ neutron diffraction of heavily drawn steel wires with ultra-high strength under tensile loading*. *Acta Mater* 2005; 53: 463–7.
9. W.F. Miao, D.E. Laughlin, *Precipitation hardening in aluminum alloy 6022*. *Scripta Mater* 1999; 40: 7.
10. D.D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas, D. Sotiropoulou, J. Amedee, Y.F. Missirlis, *Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti–6Al–4V on*

human bone marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials* 2001; 22:1241–51.

11. M.F. Grosso, G. Bozzolo, H.O. Mosca, Modeling of high entropy alloys of refractory elements. *Physica B* 2012;407(16):3285–7.

12. Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties. *Appl Phys Lett* 2007; 90(18):181904.

13. O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle, Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis, *Acta Mater* 61 (2013) 1545e1557.

14. O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high entropy alloys, *Acta Mater* 68 (2014) 214e228.

15. O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C. Woodward. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system, *Materials Science & Engineering A* 565 (2013) 51–62

16. N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, D.V. Skibin, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Structure and mechanical properties of the AlCr<sub>x</sub>NbTiV (x= 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 266-280

17. N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, V.S. Sokolovsky, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, An AlNbTiVZr<sub>0.5</sub> high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility, *Materials Letters* 161(2015)136–139

18. M. Kandavela, V. V. Bhatb, A. Rougiera, L. Aymarda, G.A. Nazrib and J.M. Tarascona, Improvement of hydrogen storage properties of the AB<sub>2</sub> laves phase alloys for automotive application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33, 3754–3761.

19. E. Clark, *Ferromagnetic materials*, Vol. 1, (ed. E. P.Wohlfarth), 531; 1980, North Holland, Amsterdam.

20. K. Inoue, T. Kuroda and K. Tachikawa, Superconducting properties of V<sub>2</sub> (Hf, Zr) laves phase multifilamentary wires, *Adv. Cryog. Eng.*, 1984, 30, 707–714.
21. O. N. Senkov, C. Woodward and D. B. Miracle, Microstructure and properties of Aluminum-containing refractory high-entropy alloys, *JOM*, 2014, 66, (10), 2030–2042.