



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016142321, 27.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.10.2016Дата регистрации:
18.09.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.10.2016

(45) Опубликовано: 18.09.2017 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Салищев Геннадий Алексеевич (RU),
Степанов Никита Дмитриевич (RU),
Юрченко Никита Юрьевич (RU),
Астафуров Сергей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Stepanov V.S. et al. An
AlNbTiVZr_{0,5} high-entropy alloy combining
high specific strength and good ductility,
Materials letter, 2015, v.161, p.136-139. JP
1298127 A, 01.12.1989. US 5183635 A1,
02.02.1993. RU 2526657 C1, 27.08.2014. US
6071470 A, 06.06.2000.(54) **Жаропрочный высокоэнтروпийный сплав**

(57) Реферат:

Изобретение относится к жаропрочным высокоэнтропийным сплавам и может быть использовано для производства элементов и деталей конструкций, работающих в условиях высоких температур в авиационных и ракетных двигателях. Сплав AlNbTiVZr_x, где x принимает значения от 0,1 до 0,25, имеет следующее соотношение компонентов, ат. %: 24-24,6 титана,

22,4-23,6 ниобия, 21,9-22,8 ванадия, 3,3-6,7 циркония, остальное - алюминий. Изобретение направлено на получение сплава с удельным пределом текучести 166-174 кПа·м³/кг при T = 800°C, низкой плотностью меньше 6 г/см³ и пластичностью при комнатной температуре не менее 3%. 4 ил.

RU 2 631 066 C1

RU 2 631 066 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016142321, 27.10.2016**(24) Effective date for property rights:
27.10.2016Registration date:
18.09.2017

Priority:

(22) Date of filing: **27.10.2016**(45) Date of publication: **18.09.2017** Bull. № 26

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul. Pobedy,
85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Salishchev Gennadij Alekseevich (RU),
Stepanov Nikita Dmitrievich (RU),
Yurchenko Nikita Yurevich (RU),
Astafurov Sergej Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**(54) **HEAT-RESISTANT HIGH-ENTROPY ALLOY**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention can be used to produce elements and parts of structures operating under high temperatures in aircraft and rocket engines. Alloy $AlNbTiVZr_x$, where x takes values from 0.1 to 0.25, has the following component ratio, at.%: 24-24.6 of titanium, 22.4-23.6 of niobium, 21.9-22.8 of vanadium, 3.3-6.7 of zirconium, the rest is aluminium. The

invention is aimed at obtaining the alloy with specific yield strength of 166-174 kPaM³/Kg at T = 800°C, low density less than 6g/cm³, and plasticity at room temperature of not less than 3%.

EFFECT: increasing the yield point, reducing the density and increasing the plasticity.

4 dwg

Изобретение относится к области металлургии сплавов, а именно высокоэнтропийных сплавов, которые могут быть использованы для производства элементов и деталей конструкций, работающих в условиях высоких температур в авиационных и ракетных двигателях.

5 Основные проблемы применения современных жаропрочных материалов связаны с необходимостью повышения рабочих температур деталей авиационных и ракетных двигателей выше 600-700°C при одновременном снижении их веса. В настоящее время в авиационном и ракетном двигателестроении наиболее широко применяются
10 интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана и никеля. Повышение жаропрочности таких сплавов возможно путем их легирования тугоплавкими элементами. Однако такое легирование приводит к повышению плотности сплавов и снижению их пластичности.

Перспективной альтернативой интерметаллидным сплавам являются активно исследуемые в последнее десятилетие так называемые высокоэнтропийные сплавы.
15 Данные сплавы состоят из четырех, пяти и более химических элементов, находящихся в равных или практически равных концентрациях. При этом существующие экспериментальные данные показывают, что высокоэнтропийные сплавы могут обладать высокими эксплуатационными характеристиками, необходимыми для авиационной и ракетной отраслей промышленности.

20 Известен высокоэнтропийный сплав $TiVNbZr_{0,5}Al_{0,25}Ta_{0,1}$ (патент RU № 2526657 C1, опубл. 27.08.2014). Данный сплав обладает низкой плотностью примерно 6,5 г/см³ и достаточной пластичностью порядка 12% при комнатной температуре.

Недостатками данного сплава являются низкий удельный предел текучести при
25 повышенных температурах не более 100·кПа·м³/кг при T = 700°C, а также высокая стоимость одного из компонентов - тантала.

Известен другой высокоэнтропийный сплав - CrNbTiVZr (Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the CrNbTiVZr system // Materials Science and Engineering A. - 2013. – V.565.
30 – Pp. 51-62). Данный сплав обладает высокой прочностью при повышенных температурах.

Недостатком данного сплава является ограниченная низкотемпературная пластичность около 3% и высокая плотность 6,57 г/см³.

Известен сплав AlNbTiV (Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Skibin D.V., Tikhonovsky
35 M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x= 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V.652. – Pp. 266-280). Данный сплав содержит 27,6 ат.% алюминия, 24,1 ат.% ниобия, 24,8 ат.% титана, 23,5 ат.% ванадия. Сплав обладает низкой плотностью около 5,6 г/см³ и достаточной низкотемпературной пластичностью 5,2%.

40 Основным недостатком данного сплава является недостаточно высокий удельный предел текучести при высокой температуре: 100 кПа·м³/кг при T=800°C.

Наиболее близким аналогом, выбранным за прототип, является высокоэнтропийный сплав AlNbTiVZr_{0,5} (Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Sokolovsky V.S., Tikhonovsky M.A.,
45 Salishchev G.A. An AlNbTiVZr_{0.5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility // Materials letters - 2015. – V.161. – Pp. 136-139). Данный сплав содержит 23,4 ат.% алюминия, 20,9 ат.% ниобия, 22,8 ат.% титана, 21,7 ат.% ванадия и 11,2 ат.% циркония. Сплав обладает низкой плотностью порядка 5,64 г/см³ и высокой

низкотемпературной пластичностью до 50% и более высоким удельным пределом текучести при высокой температуре около $120 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при $T = 800^\circ\text{C}$.

Основными недостатками данного сплава является избыточное содержания циркония в количестве 11,2 ат.%, что повышает его удельный вес и приводит к повышению стоимости сплава, а также низкая величина удельного предела текучести - не более $120 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при $T = 800^\circ\text{C}$.

Технической задачей изобретения является создание жаропрочного сплава с высокими удельными прочностными характеристиками при высокой температуре, обладающего низкой плотностью и достаточной пластичностью при комнатной температуре.

Технический результат - высокие удельные прочностные характеристики предложенного сплава более $150 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при $T = 800^\circ\text{C}$, с низкой плотностью меньше $6 \text{ г}/\text{см}^3$ и достаточной пластичностью при комнатной температуре не менее 3%.

Технический результат достигается путем предложенного жаропрочного сплава AlNbTiVZr_x , где x принимает значения от 0,1 до 0,25, при следующем содержании компонентов (ат.%):

титан	24-24,6
ниобий	22,4-23,6
ванадий	21,9-22,8
цирконий	3,3-6,7
алюминий	остальное

Использование циркония в качестве легирующего элемента сплава AlNbTiV , имеющего однофазную зеренную структуру на основе объемно-центрированной кубической решетки, обусловлено тем, что цирконий обладает большим радиусом атома $r = 159 \text{ пм}$, по сравнению с компонентами исходного сплава AlNbTiV , а также сильным химическим сродством с алюминием: энтальпия смешения $\Delta H_{\text{смеш}} = -43,7 \text{ кДж}/\text{моль}$. Большая разница между атомными радиусами элементов приводит к сильным внутренним искажениям, т.е. к твердорастворному упрочнению, а химическое сродство с алюминием – к образованию дисперсных частиц интерметаллидных фаз, способствующих дополнительному увеличению жаропрочности без катастрофического уменьшения пластичности. Неожиданно установлено, что введение циркония в количестве 3,3-6,7 ат.% положительно влияет на повышение прочностных характеристик сплава AlNbTiVZr_x , где x принимает значения от 0,1 до 0,25, при высоких температурах в диапазоне $166-174 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при $T = 800^\circ\text{C}$, при сохранении низкой плотности меньше $6 \text{ г}/\text{см}^3$ и достаточной пластичности при комнатной температуре не менее 3%. При этом снижается удельный вес сплава и, соответственно, его стоимость.

Изобретение характеризуется изображениями, представленными на фигурах:

фиг. 1. Микроструктура сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$, полученная с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG;

фиг. 2. Микроструктура сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$, полученная с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG;

фиг. 3. Таблица 1. Химический состав и плотность сплавов по изобретению;

фиг. 4. Таблица 2. Характеристики сплавов по изобретению.

В качестве примеров изобретения можно рассмотреть сплавы $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$.

Сплавы по изобретению $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ были изготовлены методом вакуумно-дугового переплава.

Сплавление высокочистых ($\geq 99,9$ ат.%) шихтовых материалов, взятых в концентрациях Al (25,7 ат.%), Nb (23,6 ат.%), Ti (24,6 ат.%), V (22,8 ат.%), Zr (3,3 ат.%), для сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$, и Al (25,0 ат.%), Nb (22,4 ат.%), Ti (24,0 ат.%), V (21,9 ат.%), Zr (6,7 ат.%), для сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$, осуществляли в среде аргона в водоохлаждаемой медной изложнице. Время поддержания расплава в жидком состоянии - не более 20 секунд. Полученные слитки переплавляли 5 раз для получения однородного распределения элементов по объему.

Для гомогенизации структуры после последнего переплава слитки подвергали отжигу при температуре 1200°C в течение 24 часов в муфельной печи. Для предотвращения окисления сплава в процессе отжига слитки предварительно запаивали в кварцевую трубку с давлением $\sim 1,3$ Па.

Полученные слитки весом 0,1 кг имели чистую, блестящую поверхность. Проведенный химический анализ слитков показал их гомогенность по основным элементам и соответствие химического состава сплавов заданному.

Из слитков электроэрозионным методом были вырезаны образцы. При производстве образцов сплавы демонстрировали высокую обрабатываемость. При этом при резании в материале отсутствовали макродефекты структуры (раковины, трещины, поры).

Полученные образцы сплавов были использованы для проведения испытаний по определению механических свойств на одноосное сжатие и проведения микроструктурных исследований.

Проведенные структурные исследования показали, что сплавы по изобретению $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ обладают зеренной структурой на основе ОЦК решетки с дисперсными частицами фазы, обогащенной алюминием и цирконием (фиг. 1 и фиг. 2).

Сравнение полученных сплавов с известным сплавом AlNbTiV и прототипом $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ (таблица 1 на фиг. 3 и таблица 2 на фиг. 4) показало, что они обладают низкой плотностью расплава $= 5,52-5,56$ г/см³, сравнимой и более высокой пластичностью при сжатии при комнатной температуре 3,7-9,3%, а также высоким удельным пределом текучести: $\text{УПТ}_{x=\sigma_{0,2}/\rho}$ сплава, где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести при сжатии в температурном интервале от 22 до 800°C , x – температура:

$$\text{УПТ}_{22} = 245-254 \cdot \text{кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг},$$

$$\text{УПТ}_{600} = 211-217 \cdot \text{кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг},$$

$$\text{УПТ}_{800} = 166-174 \cdot \text{кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}.$$

Таким образом, заявленный технический результат - высокий удельный предел текучести предложенного сплава $166-174$ кПа·м³/кг при $T = 800^\circ\text{C}$, с низкой плотностью меньше 6 г/см³ и достаточной пластичностью при комнатной температуре не менее 3%, достигнут.

(57) Формула изобретения

Жаропрочный высокоэнтропийный сплав AlNbTiVZr_x , характеризующийся тем, что имеет следующее соотношение компонентов, ат.%: титан 24-24,6, ниобий 22,4-23,6,

ванадий 21,9-22,8, цирконий 3,3-6,7, остальное – алюминий, при этом x принимает значения от 0,1 до 0,25.

5

10

15

20

25

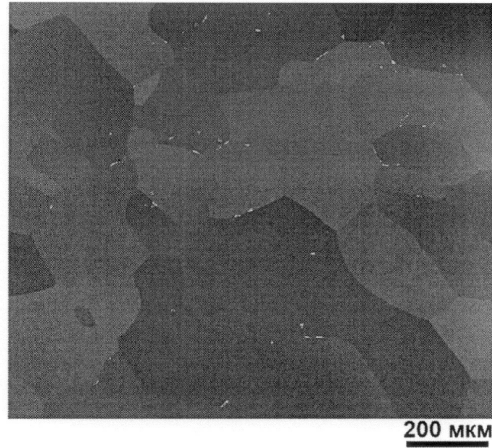
30

35

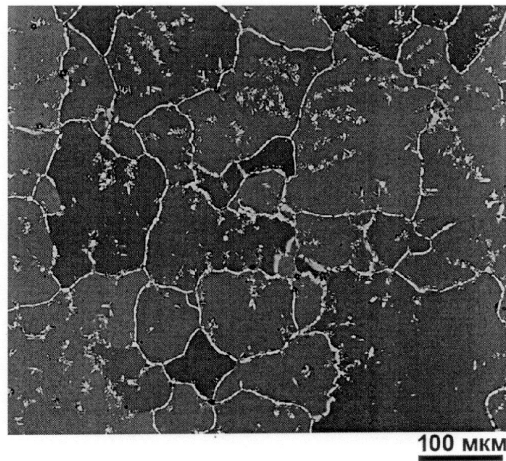
40

45

Жаропрочный высокоэнтропийный сплав



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Жаропрочный высокоэнтروпийный сплав

Таблица 1						
Химический состав и плотность сплавов по изобретению						
Содержание элементов, % ат	Al	Nb	Ti	V	Zr	Плотность, г/см ³
Известный сплав AlNbTiV	27,6	24,1	24,8	23,5	-	5,59
AlNbTiVZr _{0,1}	25,7	23,6	24,6	22,8	3,3	5,52
AlNbTiVZr _{0,25}	25,0	22,4	24,0	21,9	6,7	5,56
прототип AlNbTiVZr _{0,5}	23,4	20,9	22,8	21,7	11,2	5,64

Фиг. 3.

Жаропрочный высокоэнтропийный сплав

Таблица 2

Характеристики сплавов по изобретению				
Вид испытаний\Сплав	Известный сплав AlNbTiV	AlNbTiVZr _{0,1}	AlNbTiVZr _{0,25}	прототип AlNbTiVZr _{0,5}
Удельный предел текучести при сжатии при комнатной температуре (УПТ ₂₂), кПа·м ³ /кг	179	245	254	262
Удельный предел текучести при сжатии при 600°C (УПТ ₆₀₀), кПа·м ³ /кг	140	211	217	205
Удельный предел текучести при сжатии при 800°C (УПТ ₈₀₀), кПа·м ³ /кг	100	166	174	120
Относительная деформация при комнатной температуре (ε ₂₂), %	5,2	3,7	9,3	50

Фиг. 4.