



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22C 14/00 (2019.05); C22C 30/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019111379, 16.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.04.2019

Дата регистрации:  
06.08.2019

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 16.04.2019

(45) Опубликовано: 06.08.2019 Бюл. № 22

Адрес для переписки:  
308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.  
Победы, 85, стр. НИУ "БелГУ", ОИС,  
Токтаревой Т.М.

(72) Автор(ы):  
Юрченко Никита Юрьевич (RU),  
Степанов Никита Дмитриевич (RU),  
Панина Евгения Сергеевна (RU),  
Жеребцов Сергей Валерьевич (RU),  
Салищев Геннадий Алексеевич (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: US 20160326616 A1, 10.11.2016. RU  
2631066 C1, 18.09.2017. RU 2526657 C1,  
27.08.2014. US 20180119255 A1, 03.05.2018. CN  
105296836 A, 03.02.2016.

(54) Деформируемый высокоэнтропийный сплав для высокотемпературных применений

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к деформируемым высокоэнтропийным сплавам, и может быть использовано для производства конструкций, работающих в условиях высоких температур в газотурбинных двигателях. Деформируемый высокоэнтропийный сплав  $Ti_aNb_bCr_cV_d$  имеет следующее соотношение компонентов, ат. %:

титан (а) - 42,7, ниобий (b) - 23,0, хром (с) - 22,1, ванадий (d) - 12,2. Сплав имеет высокий удельный предел текучести более 150 кПа·м<sup>3</sup>/кг при T = 700°C, плотность менее 6,5 г/см<sup>3</sup>, а также обладает высокой пластичностью не менее 50% при комнатной температуре и способностью к деформационной обработке холодной прокаткой. 4 ил., 1 пр.

RU  
2 6 9 6 7 9 9  
C 1

RU  
2 6 9 6 7 9 9  
C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22C 14/00 (2019.05); C22C 30/00 (2019.05)*

(21)(22) Application: **2019111379, 16.04.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**16.04.2019**

Registration date:  
**06.08.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **16.04.2019**

(45) Date of publication: **06.08.2019** Bull. № 22

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Yurchenko Nikita Yurevich (RU),  
Stepanov Nikita Dmitrievich (RU),  
Panina Evgeniya Sergeevna (RU),  
Zherebtsov Sergej Valerevich (RU),  
Salishchev Gennadij Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj  
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)**

(54) **DEFORMED HIGH-ENTROPY ALLOY FOR HIGH-TEMPERATURE APPLICATIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, particularly to deformable high-entropy alloys, and can be used for production of structures operating under high temperatures in gas turbine engines. High-entropy  $Ti_a Nb_b Cr_c V_d$  deformable alloy has following ratio of components, atm. %: titanium (a) – 42.7, niobium (b) – 23.0, chromium (c) – 22.1, vanadium (d) – 12.2.

Alloy has high specific yield point of more than 150 kPa·m<sup>3</sup>/kg at T = 700 °C, density of less than 6.5 g/cm<sup>3</sup>, and also has high plasticity of not less than 50 % at room temperature and capacity for deformation treatment by cold rolling.

EFFECT: deformed high-entropy alloy is proposed for high-temperature applications.

1 cl, 4 dwg, 1 ex

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

В настоящее время в авиационном и ракетно-космическом двигателестроении наиболее широко применяются суперсплавы на основе никеля, специальные стали и титановые сплавы. Однако стали и суперсплавы имеют достаточно высокую плотность более  $8-8,5 \text{ г/см}^3$ , а возможности улучшения их свойств за счет легирования практически исчерпаны. Использование титановых сплавов, как материалов с высокой удельной прочностью, имеет один существенный недостаток - максимальная температура эксплуатации титановых сплавов ограничена  $600^\circ\text{C}$ . В связи с этим, возникает потребность в разработке сплавов, обладающих одновременно низкой плотностью и высокой прочностью при температурах свыше  $600^\circ\text{C}$ .

Перспективными материалами, которые могут обладать таким комплексом свойств, являются так называемые высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы). Высокоэнтропийные сплавы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из 4-5 основных элементов, взятых в приблизительно равных атомных долях. Многочисленные исследования показали, что высокоэнтропийные сплавы могут демонстрировать чрезвычайно привлекательные свойства в условиях высоких температур.

Известен высокоэнтропийный сплав  $\text{TiVNbZr}_{0,5}\text{Al}_{0,25}\text{Ta}_{0,1}$  (патент RU № 2526657 C1, публ. 27.08.2014). Данный сплав обладает низкой плотностью примерно  $6,5 \text{ г/см}^3$ , и достаточной пластичностью порядка 12% при комнатной температуре.

Недостатками данного сплава являются низкий удельный предел текучести при повышенных температурах не более  $100 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$  при  $T = 700^\circ\text{C}$ , а также высокая стоимость одного из компонентов - тантала.

Известен высокоэнтропийный сплав  $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$  (патент RU № 2631066 C1, публ. 18.09.2017). Данный сплав имеет достаточно низкую плотность  $5,52 \text{ г/см}^3$  и высокую удельную прочность  $166 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$  при  $T = 800^\circ\text{C}$ .

Недостатком данного сплава является низкая пластичность при комнатной температуре, около 3%.

Известен высокоэнтропийный сплав  $\text{Ti}_{1,5}\text{AlNbCrV}$  (патент CN108300926 (A), публ. 20.07.2018). Данный сплав имеет низкую плотность  $5,62-5,65 \text{ г/см}^3$ , высокую твердость около 620 HV и достаточно высокую прочность 667 МПа при  $T = 850^\circ\text{C}$ .

Недостатком данного сплава является низкая пластичность при комнатной температуре, около 1%.

Известен другой высокоэнтропийный сплав -  $\text{AlCrNbTiV}$  (Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of the  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ ) high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 652, – Pp. 266 – 280). Данный сплав обладает относительно низкой плотностью  $5,82 \text{ г/см}^3$  и высокой удельной прочностью  $148 \text{ кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$  при  $T = 800^\circ\text{C}$ .

Недостатком данного сплава является крайне низкая пластичность не более 2,5 % при  $T < 800^\circ\text{C}$ .

Наиболее близким аналогом, выбранным за прототип, является высокоэнтропийный сплав  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  (Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Panina E.S., Tikhonovsky M.A., Zharebtsov S.V. Precipitation-strengthened refractory  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  high entropy alloy // Materials Letters. – 2017. – V.188. – Pp. 162-164). Данный сплав содержит 11,7 ат.% Al,

19,6 ат.% Cr, 20,2 ат.% Nb, 39,5 ат.% Ti и 9,0 ат.% V. Сплав обладает относительно низкой плотностью 5,76 г/см<sup>3</sup> и высокой пластичностью при комнатной температуре в литом состоянии.

Недостатками данного сплава являются низкие прочностные свойства при  $T > 600^{\circ}\text{C}$ , а также заметное снижение пластичности при комнатной температуре после гомогенизации вследствие выделения частиц фазы Лавеса.

Технической задачей изобретения является создание высокоэнтропийного сплава с высокими удельными прочностными характеристиками при повышенных температурах, обладающего относительно низкой плотностью и высокой технологической пластичностью, а именно – возможностью обработки пластической деформацией при комнатной температуре.

Технический результат – высокие удельные прочностные характеристики предложенного сплава более 150 кПа\*м<sup>3</sup>/кг при  $T = 700^{\circ}\text{C}$  с плотностью менее 6,5 г/см<sup>3</sup>, высокой пластичностью не менее 50% при комнатной температуре и способностью к деформационной обработке холодной прокаткой.

Технический результат достигается путем предложенного высокоэнтропийного сплава  $\text{Ti}_a\text{Nb}_b\text{Cr}_c\text{V}_d$  при следующем содержании компонентов (ат.%):

20	титан (a)	42,7
	ниобий (b)	23,0
	хром (c)	22,1
	ванадий (d)	12,2

Детальное исследование структуры сплава-прототипа  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что матричная фаза является упорядоченной по типу B2. В недавней работе (Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory  $\text{AlNbTiVZr}_x$  ( $x = 0-1.5$ ) high-entropy alloys // Materials Science and Engineering A. – 2017. – V. 704, – Pp. 82-90) было установлено, что причиной упорядочения матричной фазы является алюминий. Обнаружено, что отказ от использования алюминия в качестве легирующего элемента сплава-прототипа  $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$  и пропорциональное увеличение содержания остальных элементов в предложенном сплаве  $\text{Ti}_a\text{Nb}_b\text{Cr}_c\text{V}_d$ , а именно титана (a) до 42,7 ат.%, ниобия (b) до 23,0 ат.%, хрома (c) 22,1 ат.% и ванадия (d) до 12,2 ат.%, позволяет получить однофазную неупорядоченную структуру на основе ОЦК решетки, что положительно влияет на повышение пластических характеристик, в том числе появляется возможность для деформационной обработки холодной прокаткой. При этом сохраняется высокая удельная прочность более 150 кПа\*м<sup>3</sup>/кг при температурах вплоть до 700°C.

Изобретение характеризуется изображениями, представленными на фигурах:  
фиг. 1. Микроструктура сплава  $\text{Ti}_{42,7}\text{Nb}_{23,0}\text{Cr}_{22,1}\text{V}_{12,2}$ , полученная с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG;

фиг. 2. Микроструктура сплава  $\text{Ti}_{42,7}\text{Nb}_{23,0}\text{Cr}_{22,1}\text{V}_{12,2}$ , полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100;

фиг. 3. Таблица 1. Химический состав и плотность предлагаемого сплава в сравнении с известным сплавом и прототипом;

фиг. 4. Таблица 2. Механические свойства предлагаемого сплава в сравнении с известным сплавом и прототипом.

## Примеры осуществления изобретения

Сплав по изобретению  $Ti_{42,7}Nb_{23,0}Cr_{22,1}V_{12,2}$  был изготовлен методом вакуумно-дугового переплава.

5 Сплавление высокочистых ( $\geq 99,9$  ат.%) шихтовых материалов, взятых в концентрациях Ti (42,7 ат.%), Nb (23,0 ат.%), Cr (22,1 ат.%), V (12,2 ат.%), 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.

10 Дополнительно, слитки подвергали отжигу при температуре  $1200^{\circ}C$  в течение 24 часов в муфельной печи для гомогенизации структуры. Для предотвращения окисления сплава в процессе отжига слитки предварительно запаивали в кварцевую трубку с давлением  $\sim 1,3$  Па.

15 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 в виде раковин, трещин, пор.

20 Полученные образцы сплавов были использованы для определения механических свойств на одноосное сжатие, микроструктурных исследований, а также измерения плотности. Механические испытания на сжатие сплава 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  $22^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$  и скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Микроструктура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенных приставками для энергодисперсионного анализа. Плотность сплава 30 измерялась методом гидростатического взвешивания. В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. Измерения проводились для 3-х образцов размером  $6 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>.

35 Проведенные структурные исследования показали, что сплав по изобретению  $Ti_{42,7}Nb_{23,0}Cr_{22,1}V_{12,2}$  обладает однофазной зеренной структурой на основе ОЦК решетки (фиг. 1 и фиг. 2).

Сравнение механических свойств полученного сплава  $Ti_{42,7}Nb_{23,0}Cr_{22,1}V_{12,2}$  с известным сплавом AlCrNbTiV и прототипом  $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$  (таблица 1 на фиг. 3 и таблица 2 на фиг. 4) показало, что он обладает несколько повышенной плотностью 40  $6,16$  г/см<sup>3</sup> и более низким удельным пределом текучести (отношением предела текучести к плотности)  $216$  кПа $\cdot$ м<sup>3</sup>/кг при комнатной температуре, но более высокой пластичностью не менее 50% при сжатии при комнатной температуре, а также более высоким удельным пределом текучести  $180$  кПа $\cdot$ м<sup>3</sup>/кг при  $T = 600^{\circ}$ . Высокий более 150 45 кПа $\cdot$ м<sup>3</sup>/кг удельный предел текучести предложенного сплава сохраняется вплоть до  $T = 700^{\circ}C$ .

Кроме того, полученный сплав был подвергнут деформационной обработке – прокатке при комнатной температуре на двухвалковом стане до 93% относительной

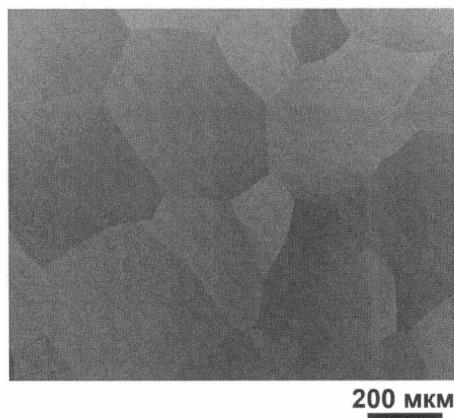
5 деформации. Степень обжатия заготовки ( $8 \times 10 \times 20 \text{ мм}^3$ ) при каждом проходе составляла 0,07-0,15 мм; направление прокатки не изменялось. Для оценки механических свойств были проведены механические испытания на растяжение прокатанных образцов сплава в соответствии с ГОСТ 11701–84 «Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент». Испытания проводили на пропорциональных плоских образцах с длиной рабочей  
10 части 6 мм и размерами поперечного сечения 0,5×3 мм. Деформация образцов осуществлялась по схеме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Instron–5882 при температуре 22°C и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Для определения относительного удлинения  $\delta$  на поверхность образцов алмазной иглой наносили тонкие поперечные риски. Расстояние между ними измеряли до и после  
15 испытания на инструментальном микроскопе Olympus STM 6. Погрешность измерения составляла 0,5%. После прокатки сплав при испытании на растяжение при комнатной температуре демонстрирует предел текучести 960 МПа и предел прочности 1785 МПа при удлинении до разрушения 3,8%.

20 Таким образом, заявленный технический результат - высокий удельный предел текучести предложенного сплава более  $150 \text{ кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$  при  $T = 700^\circ\text{C}$  с плотностью менее  $6,5 \text{ г/см}^3$ , высокой пластичностью не менее 50% при комнатной температуре и способностью к деформационной обработке холодной прокаткой, достигнут.

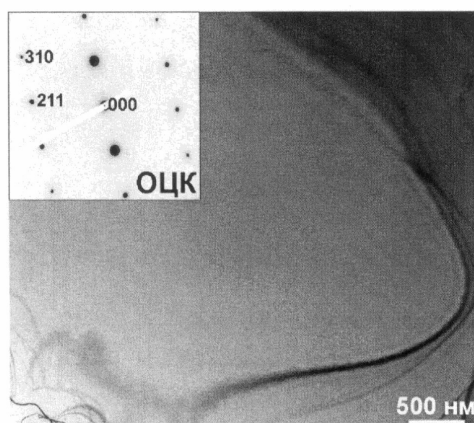
(57) Формула изобретения

25 Деформируемый высокоэнтропийный сплав  $\text{Ti}_a\text{Nb}_b\text{Cr}_c\text{V}_d$ , отличающийся тем, что он имеет следующее соотношение компонентов, ат. %: титан (a) - 42,7, ниобий (b) - 23,0, хром (c) - 22,1, ванадий (d) – 12,2.

1



Фиг. 1



Фиг. 2

2

Таблица 1						
Химический состав и плотность предлагаемого сплава в сравнении с известным сплавом и прототипом						
Содержание элементов, ат.%	Al	Cr	Nb	Ti	V	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Известный сплав AlCrNbTiV	22,9	18,8	20,2	19,3	18,8	5,82
Прототип Al <sub>0,5</sub> CrNbTi <sub>2</sub> V <sub>0,5</sub>	11,7	19,6	20,2	39,5	9,0	5,76
Предлагаемый сплав Ti <sub>42,7</sub> Nb <sub>23,0</sub> Cr <sub>22,1</sub> V <sub>12,2</sub>	-	22,1	23,0	42,7	12,2	6,16

Фиг. 3



Таблица 2			
Механические свойства предлагаемого сплава в сравнении с известным сплавом и прототипом			
Вид испытаний\Сплав	Известный сплав AlCrNbTiV	Прототип Al <sub>0,5</sub> CrNbTi <sub>2</sub> V <sub>0,5</sub>	Предлагаемый сплав Ti <sub>42,7</sub> Nb <sub>23,0</sub> Cr <sub>22,1</sub> V <sub>12,2</sub>
Удельный предел текучести при сжатии при комнатной температуре, кПа·м <sup>3</sup> /кг	266	233	216
Удельный предел текучести при сжатии при 600°С, кПа·м <sup>3</sup> /кг	174	163	180
Удельный предел текучести при сжатии при 700°С, кПа·м <sup>3</sup> /кг	-	-	151
Пластичность при комнатной температуре, %	5,2	18,5	50

Фиг. 4