

УДК 546.74:539.89

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2019 г. В. К. Портной<sup>1</sup>, \*, А. В. Леонов<sup>1</sup>, М. С. Гусаков<sup>2</sup>, И. А. Логачев<sup>2</sup>, С. А. Федотов<sup>3</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3<sup>2</sup>ОАО “Композит”, Россия, 141074 Московская обл., Королев, ул. Пионерская, 4<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Россия, 127055 Москва, Суцеская ул., 22

\*e-mail: valeri.portnoy@gmail.com

Поступила в редакцию 13.04.2018 г.

Методом механохимического синтеза смесей тугоплавких металлов  $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_1$  (состав 1) и  $\text{HfNbTaTiZrMo}$  (состав 2) в планетарной мельнице FRITSCHE (P-7) в атмосфере Ar сформированы высокодисперсные порошковые двухфазные мультикомпонентные сплавы. Из пятикомпонентного состава 1 образовались два твердых раствора с ОЦК- и ГПУ-решетками, а для шестикомпонентного состава 2 оба твердых раствора имеют ОЦК-решетки. В результате компактирования методом горячего изостатического прессования при температуре 1200°C были получены плотные образцы. Механические испытания на сжатие показали комбинацию высокой прочности и пластичности: для образца 1 – предел текучести  $\sigma_T = 1317$  МПа, конечное напряжение при сжатии  $\sigma_\delta = 1340$  МПа и относительное уширение до разрушения 7%; для образца 2 эти значения еще выше:  $\sigma_T = 2153$  МПа и  $\sigma_\delta = 2165$  МПа при относительном уширении до разрушения  $\delta = 10\%$ .

**Ключевые слова:** механохимический синтез, высокоэнтропийные сплавы, термическая устойчивость, механические свойства

DOI: 10.1134/S0002337X19010081

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время новые, т.н. высокоэнтропийные (ВЭС), сплавы [1] значительно расширяют сферу обычных сплавов. ВЭС состоят, по меньшей мере, из 4–5 основных металлических элементов в соотношениях, близких к эквимолярным, и, следовательно, имеют более высокую конфигурационную энтропию, чем обычные сплавы. Это обуславливает их уникальные особенности [2–8], в том числе высокую стойкость к размягчению при повышенных температурах, медленную кинетику диффузии и высокое сопротивление окислению. Эти особенности позволяют рассматривать ВЭС в качестве новых высокотемпературных сплавов. Идея создания высокотемпературных ВЭС [9–13] оказывается весьма перспективной: комбинация свойств ВЭС с высокой температурой плавления тугоплавких элементов. В последние годы среди ВЭС уже обнаружены сплавы  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  [14],  $\text{TaNbHfZrTi}$  [15],  $\text{HfNbTiZr}$  [16] и  $\text{HfNbTaTiZr}$  [17], которые обладают высокой пластичностью при растяжении при комнатной температуре. Все вышеперечисленные сплавы получены методом закалки расплава.

Настоящая работа является продолжением серии работ [18–20] по механохимическому синтезу (МС) мультикомпонентных сплавов. Цель работы – получение высокотемпературных сплавов из смесей элементов  $\text{HfNbTaTiZr}$  и  $\text{HfNbTaTiZrMo}$ , а также формирование фаз при нагреве и последующем компактировании методом горячего изостатического прессования (ГИП).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных смесей использовали порошки компонентов (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr, Nb и Mo) класса “ос. ч.” (99.96%) с размерами частиц 40–80 мкм. Готовились порошковые навески массой 12 г. Составы смесей приведены в табл. 1.

Помол порошковой смеси проводили в планетарной мельнице FRITSCHE (P-7) в атмосфере Ar при соотношении массы порошка к массе шаров 1 : 8. Помол продолжался до тех пор, пока на рентгенограммах фиксировались изменения фазового состава и/или формы рентгеновских линий.

Съемку дифрактограмм проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с исполь-

Таблица 1. Составы исходных смесей

Смесь	Состав	C, ат. %					
		Hf	Nb	Ta	Ti	Zr	Mo
1	Hf <sub>0,5</sub> Nb <sub>0,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> Ti <sub>1,5</sub> Zr <sub>1</sub>	12.5	12.5	12.5	37.5	25.0	–
2	HfNbTaTiZrMo	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67

зованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Обработку дифракционных данных и расчеты порошковых дифрактограмм проводили с использованием пакета программ (OUTSET, PHAN, SPECTRUM) [21]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР, нм) и микродеформации ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ , %) вычисляли из физического уширения дифракционных линий с

применением функции Войта – свертки функций Лоренца (Коши) и Гаусса [22]. Погрешности определения величин  $\Delta D \cong \pm 10\%$ ,  $\Delta \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \cong \pm 15\%$ .

Компактирование порошков (5–7 г на образец) проводилось в стальных капсулах, которые после заполнения порошком вакуумировались и заваривались с помощью электронного луча. ГИП проводили на лабораторном газостате<sup>1</sup> при температуре 1200°C с выдержкой не менее 2 ч.

Для дифференциального термического анализа использовали установку NETZSCH (STA 409)<sup>2</sup>, нагрев проводился со скоростью 20°C/мин.

Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) компактированных образцов проводился на сканирующем электронном микроскопе<sup>2</sup> LEO EVO 50 XVP с приставкой OXFORD INS. INCA-energi.

Испытания на сжатие проводились на универсальной электромеханической машине LFM 125 фирмы Walter + Bai AG с максимальной нагрузкой 125 кН (скорость 10 МПа/с).

Микротвердость измеряли на твердомере Vickers MICROMET 5104 Microindentation Hardness Tester методом Виккерса с нагрузкой 2 Н. Измерения усреднялись по 7–10 измерениям в каждом поле. Из-за сильной дисперсности фаз величина отпечатка охватывает несколько фазовых полей и соответствует твердости ( $H_V$ ).

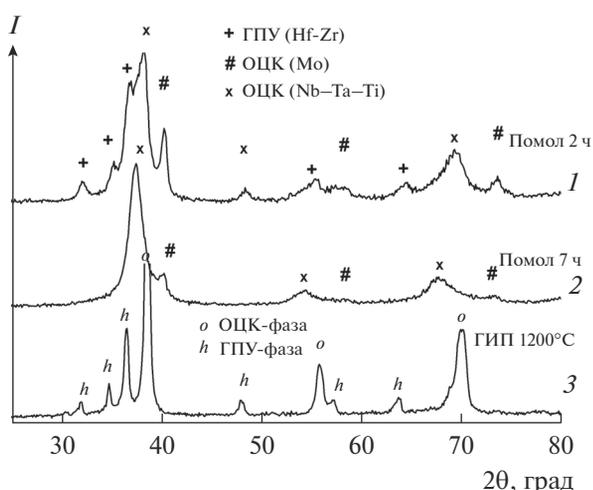
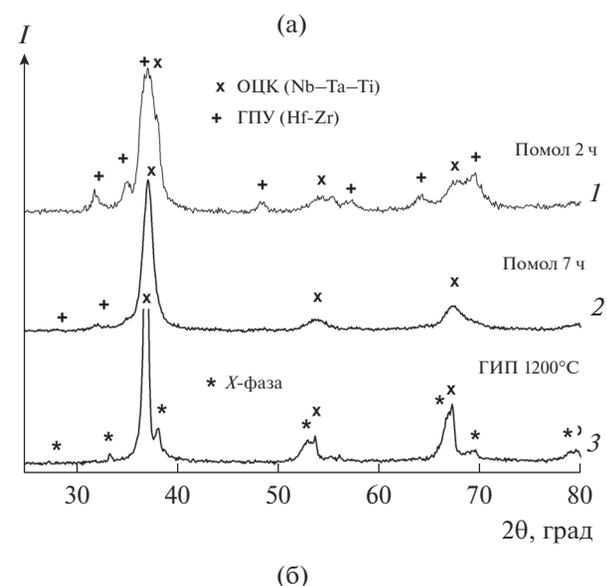


Рис. 1. Последовательность изменения дифрактограмм смесей 1 (а) и 2 (б) при помоле и последующем ГИП (1200°C).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Механохимический синтез.** На рис. 1 представлена последовательность рентгенограмм, иллюстрирующая эволюцию фазового состава исходных смесей в течение помола, а также рентгенограммы после ГИП (1200°C).

Шаровой помол смесей приводит к их “перемешиванию на атомном уровне” [23] и взаимному растворению с образованием твердых растворов замещения. Из смеси 1 с учетом атомных радиусов компонентов, а также типа кристаллических решеток (табл. 2), как и следовало ожидать, образова-

<sup>1</sup> Компактирование методом ГИП проводилось в ОАО “Композит”.

<sup>2</sup> Работа выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 16.552.11.7081.

**Таблица 2.** Характеристики компонентов смесей

Компонент	$R_{ат}$ , нм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Тип решетки	Параметры решетки, нм	$t_{пл}$ , °C	$t_{пр}$ , °C
Ti	0.146	4.50	ГПУ	$a = 0.2950, c = 0.4686$	1660	
			ОЦК	0.3606		882
Zr	0.160	6.52	ГПУ	$a = 0.3232, c = 0.5147$	1849	
			ОЦК	0.362		863
Hf	0.159	13.3	ГПУ	$a = 0.3195, c = 0.5057$	2231	
			ОЦК	0.350		1743
Nb	0.147	8.58	ОЦК	0.330	2467	
Ta	0.147	16.4	ОЦК	0.3306	3020	
Mo	0.140	10.22	ОЦК	0.3147	2617	

лись два твердых раствора – с ОЦК- и ГПУ-решетками. Компоненты Ti, Nb и Ta имеют близкие радиусы, взаимно растворяясь, они образуют ОЦК-твердый раствор, в то время как Zr и Hf формируют твердый раствор с ГПУ-решеткой (рис. 1а). После окончания помола (7 ч) образец 1 состоял из смеси двух фаз: ОЦК-твердого раствора (~70 мас. %) с периодом решетки  $a \sim 0.34$  нм и величиной ОКР  $D \sim 19$  нм и твердого раствора ГПУ (~30 мас. %) с параметрами решетки  $a = 0.32$  нм и  $c = 0.507$  нм. Экспериментальные значения периодов решетки образовавшихся твердых растворов сопоставимы с расчетными значениями, вычисленными по правилу смешения или закону Vegard: для ОЦК-твердого раствора  $a_{расч} = 0.3404$  нм, для твердого раствора ГПУ  $a_{расч} = 0.318$  нм,  $c_{расч} = 0.510$  нм.

Смесь 2 состоит из элементов, входящих в состав 1, но в эквиатомных соотношениях, а также содержит Mo (дифрактограмма 2, рис. 1б): ОЦК-твердый раствор, включающий в себя Ti, Nb и Ta, ОЦК-твердый раствор на основе Mo и гексагональный твердый раствор, включающий в себя Zr и Hf. После окончания обработки (7 ч помола) гексагональный твердый раствор на дифрактограмме не обнаружен и образец содержит два ОЦК-твердых раствора: один (94 мас. %) с периодом решетки  $a \sim 0.338$  нм и величиной ОКР  $D = 4$  нм, второй – твердый раствор на основе Mo (6 мас. %) с периодом решетки  $a = 0.317$  нм и  $D \sim 11$  нм.

Таким образом, основной фазой, которая образуется при помоле обеих смесей, является ОЦК-твердый раствор с периодом решетки  $a \sim 0.34$  нм.

Особенностью состояния продуктов помола смеси 2 является большая дисперсность  $D_{ОЦК} \sim 4$  нм, кроме того, изменение состава (табл. 1) и добавление Mo приводят к исчезновению гексагонального твердого раствора на основе Zr и Hf, который наблюдался после помола смеси 1.

**Фазовые превращения при нагреве МС-порошков.** Превращения МС-порошков рассматривались после нагрева в калориметре со скоростью 20°С/мин до 1200°С и после компактирования методом ГИП при 1200°С с последующей выдержкой в течение 2 ч.

Из сравнения дифрактограмм 2 и 3 (рис. 1а) видно, что после ГИП в образце 1 исчезает ГПУ-твердый раствор, но образец 1 остается двухфазным – на дифрактограмме 3 присутствуют рефлексы неидентифицированной фазы X.

Образец 2 после помола в течение 7 ч (рис. 1б, дифрактограмма 2) содержал две ОЦК-фазы, одна из которых – твердый раствор на основе Mo. После ГИП образец 2 состоит из двух фаз: ОЦК-фазы с периодом решетки  $a = 0.329$  нм и  $D = 26$  нм, а также гексагональной фазы с параметрами решетки  $a = 0.322$  нм,  $c = 0.514$  нм и  $D = 15$  нм. Количественное соотношение фаз ~81/19.

Как видно из рис. 2, микроструктуры образцов 1 и 2 после ГИП имеют существенные различия. Образец 1 имеет ячеистую микроструктуру с размером зерен менее 10 мкм, которые окружены выделениями второй фазы. Эта микроструктура соответствует двухфазному составу, определенному из дифрактограммы (рис. 1а, дифрактограмма 3).

Микроструктура образца 2 более однородна, т.е. выделившиеся фазы распределены гомогенно в виде микрочастиц размером ~1 мкм.

Испытания механических свойств и микротвердость показали (рис. 3, табл. 3), что для образ-

**Таблица 3.** Механические свойства компактированных сплавов

Сплав	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\delta$ , %	$H_V$
1	1340	1317	7	670
2	2165	2153	10	840

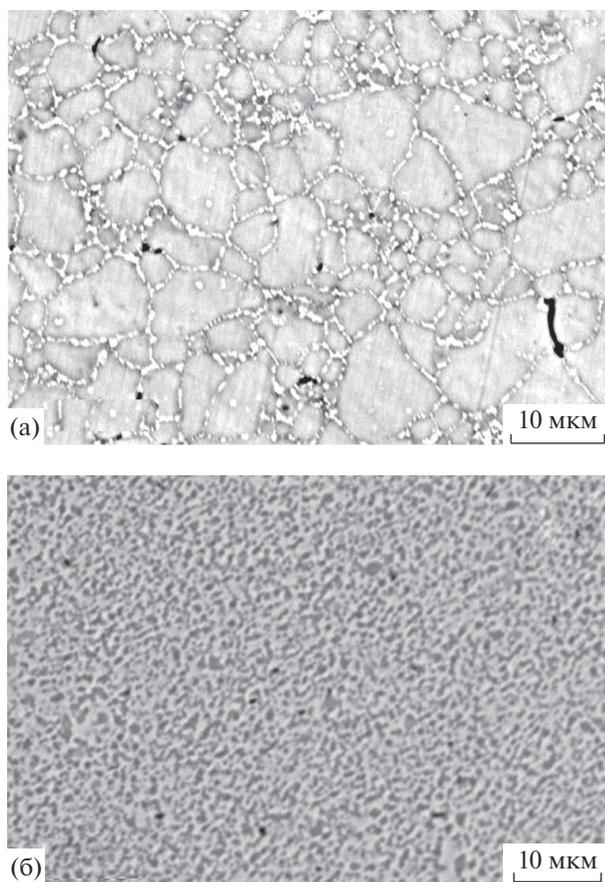


Рис. 2. Микроструктура (электронное изображение) образцов 1 (а) и 2 (б) после ГИП.

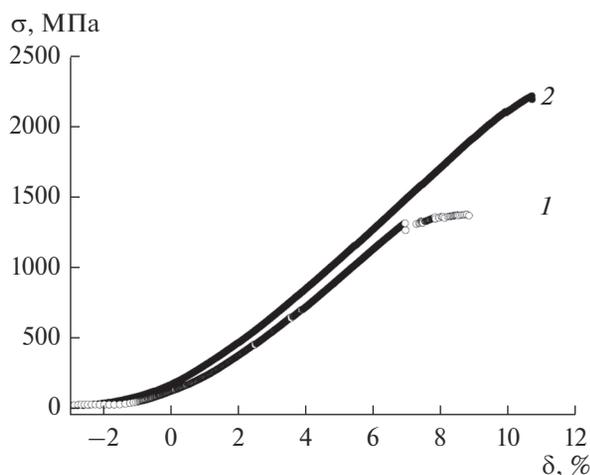


Рис. 3. Кривые испытаний на сжатие образцов 1 и 2.

ца 2 предел прочности и пластичность выше, чем для образца 1.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механохимического синтеза смесей тугоплавких металлов  $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_1$

(смесь 1) и  $\text{HfNbTaTiZrMo}$  (смесь 2) в планетарной мельнице FRITTSCH (P-7) в атмосфере Ag были сформированы высокодисперсные порошковые двухфазные мультикомпонентные сплавы. Из пятикомпонентного состава 1 образовались два твердых раствора: с ОЦК- и ГПУ-решетками, а для шестикомпонентного состава 2 оба твердых раствора имеют ОЦК-решетки.

В результате компактирования методом ГИП при температуре 1200°C были получены плотные образцы.

Механические испытания на сжатие показали комбинацию высокой прочности и пластичности: для образца 1 предел текучести  $\sigma_T = 1317$  МПа, конечное напряжение при сжатии  $\sigma_g = 1340$  МПа и относительное уширение до разрушения 7%. Для образца 2 эти значения выше:  $\sigma_T = 2153$  МПа,  $\sigma_g = 2165$  МПа при  $\delta = 10\%$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications / Ed. by Gao M.C. et al. Switzerland: Springer, 2016.
2. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications // Science. 2014. V. 345. P. 1153–1158.
3. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 299–303.
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and Properties of High Entropy Alloys // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93.
5. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J., Couzinie J.P. Development and exploration of Refractory High Entropy Alloys – a Review // J. Mater. Res. 2018. P. 1–37.
6. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications / Ed. by Gao M.C. et al. Springer, Cham: 2016.
7. Otto F., Dlouh A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The Influences of Temperature and Microstructure on the Tensile Properties of a CoCrFeMn-Ni High-Entropy Alloy // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 5743–5755.
8. Wu Z., Bei H., Otto F., Pharr G.M., George E.P. Recovery, Recrystallization, Grain Growth and Phase Stability of a Family of FCC-Structured Multi-Component Equiatomic Solid Solution Alloys // Intermetallics. 2014. V. 46. P. 131–140.
9. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory High-Entropy Alloys // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1758–1765.
10. Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R. Size-Dependent Plasticity in an Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> Refractory High-Entropy Alloy // Acta Mater. 2014. V. 65. P. 85–97.
11. Maiti S., Steurer W. Phase Stability, Local Chemical Disorder and Its Effect on the Mechanical Properties of

- Refractory High-Entropy Alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 106. P. 87–96.
12. Guo N.N., Wang L., Luo L.S., Li X.Z., Su Y.Q., Guo J.J., Fu H.Z. Alloy Design for Intrinsically Ductile Refractory High-Entropy Alloys // *Mater. Des.* 2015. V. 81. P. 87–94.
  13. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Wang W.R., Yang C.C., Chen S.K., Lin S.J., Yeh J.W. Enhanced Mechanical Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys // *Intermetallics.* 2015. V. 62. P. 76–83.
  14. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical Properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and 20Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> Refractory High Entropy Alloys // *Intermetallics.* 2011. V. 19. P. 698–706.
  15. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and Room Temperature Properties of a High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 6043–6048.
  16. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D. A Refractory Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> High-Entropy Alloy with Excellent Structural Stability and Tensile Properties // *Mater. Lett.* 2014. 130. P. 277–280.
  17. Dirras G., Liliensten L., Djemia P., Laurent-Brocq M., Tingaud D., Couzinie J.P., Perriere L., Chauveau T., Guillot I. Elastic and Plastic Properties of as-Cast Equimolar TiHfZrTaNb High-Entropy Alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 654. P. 30–38.
  18. Portnoi V.K., Leonov A.V., Filippova S.E., Streletsii A.N., Logacheva A.I. Mechanochemical Synthesis and Heating-Induced Transformations of a High-Entropy Cr–Fe–Co–Ni–Al–Ti Alloy // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 12. P. 1300–1308.
  19. Portnoi V.K., Leonov A.V., Filippova S.E., Kuznetsov V.N., Streletsii A.N., Logacheva A.I., Gusakov M.S. Effect of Elemental Composition on Phase Formation during Milling of Multicomponent Equiatomic Mixtures // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 5. P. 529–536.
  20. Портной В.К., Леонов А.В., Филиппова С.Е., Дмитриева Н.Е. Фазовые превращения при нагреве мультikomпонентных сплавов, полученных методом механохимического синтеза // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. № 04. С. 435–444.
  21. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *МИТОМ.* 2000 Т. 42. № 8. С. 309–313.
  22. Langford J.I. A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines Using the Voigt Function // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. P. 10–14.
  23. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. №. 12. С. 1031–1043.