

УДК 541.44.412

## СТРУКТУРА ГИДРИДА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrHfMoTa

© 2023 г. С. А. Лушников<sup>1</sup>, \*, С. С. Агафонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

Проведен синтез гидридной фазы высокоэнтропийного сплава TiZrHfMoTa с объемно-центрированной кубической решеткой. С использованием методов нейтронной и рентгеновской дифракции установлено, что при формировании гидрида кубическая решетка исходного сплава трансформируется в тетрагональную. Исследование структуры дейтерида на основе этого же сплава позволило определить положение атомов дейтерия и их позиционные параметры.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, рентгеновская и нейтронная дифракция, структура гидридов

**DOI:** 10.31857/S0002337X23080110, **EDN:** ROYСJY

### ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют значительный интерес для исследования, поскольку обладают уникальными свойствами. Они имеют высокие жаропрочность, износостойкость и востребованы в промышленности [1–6]. Большое значение имеет группа сплавов, содержащих титан и ниобий. Эти сплавы биологически совместимы с человеческим организмом и могут быть использованы для изготовления имплантов.

В последнее время появились работы, в которых исследовали взаимодействие ВЭС с водородом с целью получения гидридных фаз на их основе и изучения их свойств. Гидридные фазы после десорбции водорода представляют собой высокодисперсные порошки. Нанесение такого порошка на режущий инструмент, импланты или детали машин значительно расширяет область применения ВЭС при снижении стоимости этих изделий.

Цель настоящей работы – синтез и исследование структуры гидридной фазы на основе ВЭС TiZrHfMoTa с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

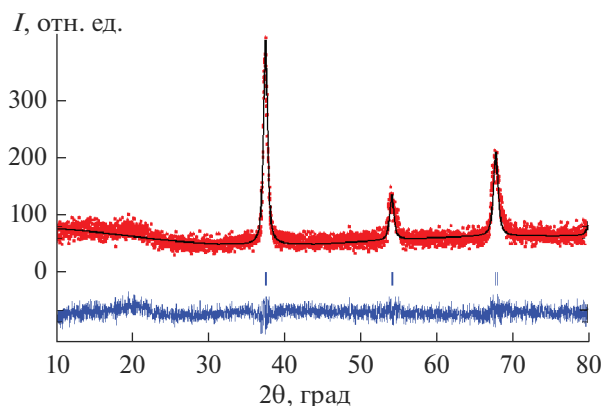
Образец ВЭС TiZrHfMoTa был приготовлен из чистых металлов методом жидкофазного синтеза в электродуговой печи в атмосфере аргона. Полу-

ченный слиток для гомогенизации отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 240 ч при температуре 1073 К. Синтез гидрида проводили на установке типа Сивертса с диапазоном давлений водорода до 10 МПа. Количество водорода в синтезированном образце гидрида рассчитывали по волюмометрической методике с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Для предотвращения потери водорода после синтеза образец гидрида пассивировали – охлаждали в жидком азоте и выдерживали на воздухе.

Рентгенографический анализ образцов исходного сплава, его гидридной и дейтеридной фаз проводили после съемки на дифрактометре ThermoARL. Структуру гидридной фазы изучали методом нейтронной дифракции при комнатной температуре. Для снижения некогерентного рассеяния нейтронов использовали образец с дейтерием. Нейтронографические измерения проводили на дифрактометре “ДИСК” реактора ИР-8 в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”. Полученные данные обрабатывались по методу Ритвельда с помощью программ Fullprof и Rietan.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

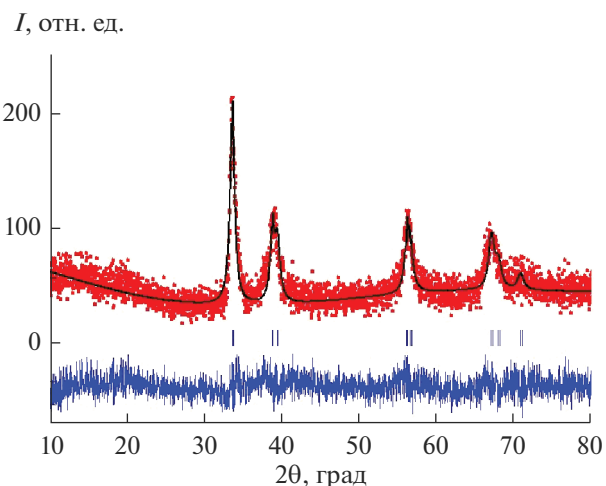
Рентгенографический анализ полученного образца ВЭС TiZrHfMoTa показал, что он является однофазным и кристаллизуется в ОЦК-решетке



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца сплава TiZrHfMoTa, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

(пр. гр. 229,  $Im\bar{3}m$ , рис. 1, табл. 1). После реакции гидридообразования происходит формирование гидридной фазы с количеством водорода, соответствующим 1.5 Н/М при комнатной температуре и давлении водорода 10 атм. Рентгенографический анализ синтезированного гидрида показал, что его кубическая кристаллическая решетка трансформировалась в тетрагональную (пр. гр. 139,  $I4/mmm$ ) (рис. 2, табл. 1). Такой же структурный переход при формировании гидридной фазы с близким составом по водороду был обнаружен в работе [7] для ВЭС TiVZrNbHf.

РФА синтезированного образца дейтеридной фазы показал, что он состоит из двух фаз (рис. 3, табл. 1). Структура первой фазы представляет собой слабо расширенную ОЦК-решетку исходного сплава TiZrHfMoTa (пр. гр. 229,  $Im\bar{3}m$ ). Вторая фаза имеет тетрагональную решетку с такой же

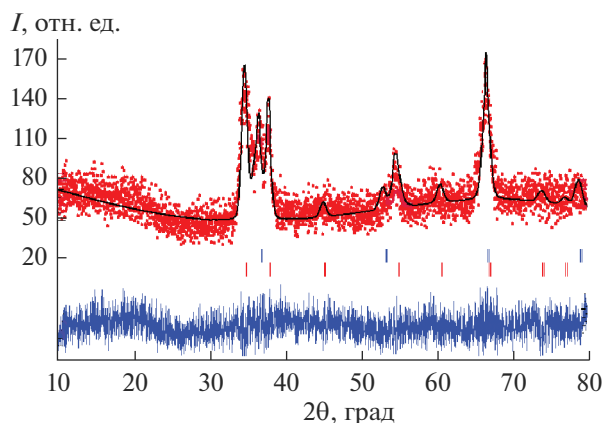


**Рис. 2.** Рентгенограмма образца гидридной фазы TiZrHfMoTaH<sub>7.5</sub>, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

структурой, как у гидридной фазы (пр. гр. 139,  $I4/mmm$ ). При этом как гидридную фазу, так и образец дейтерида синтезировали при одинаковых давлениях протия и дейтерия и при комнатной температуре. Сравнение рентгенографических данных дейтеридной и гидридной фаз показало, что увеличение объема кристаллической решетки при введении водорода и дейтерия проходит по-разному (табл. 1). Решетка дейтерида расширена с более слабой анизотропией из-за меньшего возрастания параметра  $c$  и несколько большего увеличения параметра  $a$  базисной плоскости. У гидридной фазы наблюдается более значительная анизотропия решетки с большим увеличением параметра  $c$  и меньшим расширением в базисной плоскости.

**Таблица 1.** Параметры решетки образца ВЭС TiZrHfMoTa, гидридной и дейтеридной фаз на его основе

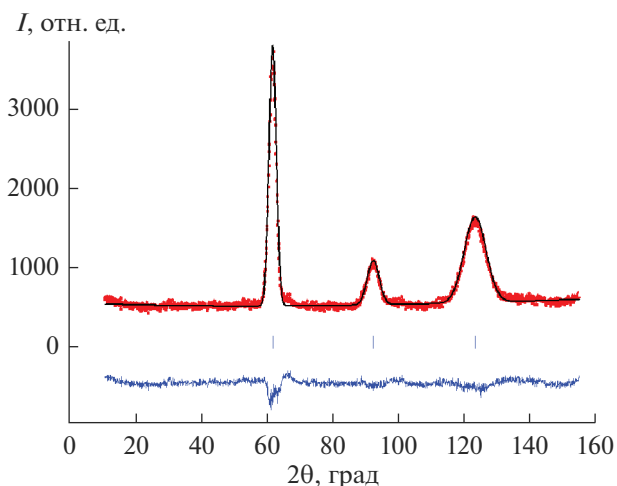
| Состав                      | $a$ , нм  | $c$ , нм  | $V \times 10^3$ , нм <sup>3</sup> | $\Delta V/V$ , % |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|------------------|
| Рентгенографические данные  |           |           |                                   |                  |
| TiZrHfMoTa [6]              | 0.3376(3) | —         | 38.5                              | —                |
| TiZrHfMoTa                  | 0.3418(2) | —         | 39.9                              | —                |
| TiZrHfMoTaH <sub>7.5</sub>  | 0.3289(2) | 0.4554(3) | 49.3                              | 23.6             |
| TiZrHfMoTaD <sub>7.5</sub>  | 0.3424(3) | —         | 40.1                              | 0.5              |
|                             | 0.3329(2) | 0.3992(3) | 44.3                              | 11.0             |
| Нейтроннографические данные |           |           |                                   |                  |
| TiZrHfMoTa                  | 0.3373(2) | —         | 38.4                              | —                |
| TiZrHfMoTaD <sub>7.5</sub>  | 0.3460(3) | —         | 41.4                              | 7.8              |
|                             | 0.3378(2) | 0.4122(3) | 47.0                              | 22.5             |



**Рис. 3.** Рентгенограмма образца дейтерида  $\text{TiZrHfMoTaD}_{7.5}$ , обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям (верхний ряд соответствует фазе с ОЦК-решеткой, нижний – с тетрагональной решеткой).

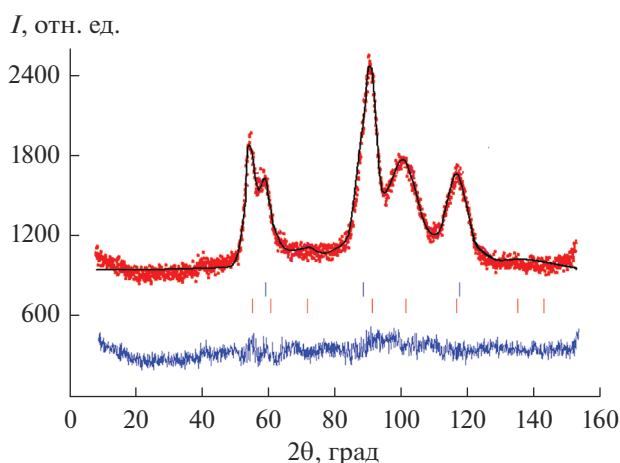
Можно предположить, что разный характер расширения решеток гидрида и дейтерида косвенно указывает на то, что атомы дейтерия и водорода заполняют одинаковые типы междоузлий с различной степенью упорядочения. Из литературы [8] известно, что распределение водорода и дейтерия в одной и той же структуре металлической матрицы  $d$ -металлов различное. Как было установлено, такое поведение вызвано неодинаковым энергетическим состоянием колебательных спектров атомов дейтерия и водорода, связанным с их различной массой. Изотопические эффекты при образовании гидридных и дейтеридных фаз на основе  $d$ -металлов проявляются в том, что атомы дейтерия заполняют в первую очередь междоузлия с октаэдрической координацией, в то время как водород предпочитает тетраэдрические междоузлия. По-видимому, в нашем случае различное поведения водорода и дейтерия в металлической подрешетке привело к тому, что реакция взаимодействия дейтерия с изученным сплавом проходит не до конца в отличие от реакции гидридообразования.

Нейтроннографические данные для изученных образцов приведены на рис. 4–6 и в табл. 2. При определении структуры исследуемого образца дейтерида учитывали многокомпонентный состав его металлической матрицы. Ее особенность состоит в том, что атомы с близкими номерами (Zr и Mo, Hf и Ta) почти не различимы для рентгеновских лучей. В то же время, при нейтроннографическом исследовании амплитуды рассеяния на нейтронах у этих атомов различные. Поэтому наряду с дейтеридом методом нейтронной дифракции дополнительно был исследован образец исходного высокоэнтропийного сплава  $\text{TiZrHfMoTa}$ . При рас-



**Рис. 4.** Нейтронограмма образца сплава  $\text{TiZrHfMoTa}$ , обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

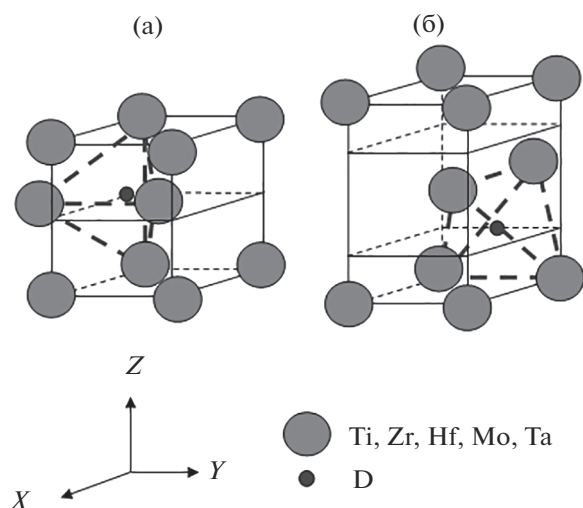
четах полученных экспериментальных спектров полагали, что в позициях кристаллической решетки статистически распределены разные атомы, входящие в состав сплава. В результате уточнения распределения атомов дейтерия было установлено, что в фазе с кубической решеткой они занимают тетраэдрические пустоты в позиции  $12d$ . В фазе дейтерида с тетрагональной решеткой атомы дейтерия заселяют также тетраэдрические междоузлия в позиции  $4d$ . Сравнительный анализ нейтронограмм образцов сплава и дейтерида по-



**Рис. 5.** Нейтронограмма дейтерида  $\text{TiZrHfMoTaD}_{7.5}$ , обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям (верхний ряд соответствует фазе с ОЦК-решеткой, нижний – с тетрагональной решеткой).

**Таблица 2.** Структурные данные образца ВЭС TiZrHfMoTa и дейтерида на его основе

| Атомы                                       | Тип позиции | Заселенность позиции | Координаты атомов |     |      |
|---|-------------|----------------------|-------------------|-----|------|
|   |             |                      | x                 | y   | z    |
| TiZrHfMoTa                                  |             |                      |                   |     |      |
| Zr, Ti, Hf, Mo, Ta                          | 2a          | 1.0                  | 0                 | 0   | 0    |
| TiZrHfMoTaD <sub>7.5</sub>                  |             |                      |                   |     |      |
| пр. гр. 139, <i>I4/mmm</i>                  |             |                      |                   |     |      |
| Zr, Ti, Hf, Mo, Ta                          | 2a          | 1.0                  | 0                 | 0   | 0    |
| D   | 4d          | 0.25                 | 0                 | 0.5 | 0.25 |
| пр. гр. 229, <i>Im<math>\bar{3}m</math></i> |             |                      |                   |     |      |
| Zr, Ti, Hf, Mo, Ta                          | 2a          | 1.0                  | 0                 | 0   | 0    |
| D   | 12d         | 0.04                 | 0.25              | 0   | 0.5  |

**Рис. 6.** Структура дейтерида на основе ВЭС TiZrHfMoTa: ОЦК-решетка (а), тетраэдрическая (б); показаны тетраэдрические позиции 12d (а) и 4d (б), которые заселяют атомы дейтерия.

казал, что на экспериментальной нейтронограмме дейтерида наблюдается слабая модуляция фона (рис. 4, 5). Это указывает на то, что атомы дейтерия находятся в неупорядоченном состоянии. Можно полагать, что больший вклад в модулирование фона вносит фаза с кубической решеткой, в которой дейтерий находится в виде твердого раствора. В фазе с тетрагональной решеткой атомы дейтерия, вероятнее всего, находятся в частично упорядоченном состоянии из-за низкой вероятности заселения междоузлий в позиции 4d (табл. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез образцов гидридной и дейтеридной фаз на основе ВЭС с ОЦК-решеткой

TiZrHfMoTa. В гидридной фазе содержание водорода соответствует 1.5 Н/М. Установлено, что при гидридообразовании происходит трансформация кубической решетки в тетрагональную. При этом в случае дейтерида фазовый переход протекает не полностью.

Можно предположить, что образование различных фаз при формировании гидрида и дейтерида вызвано неодинаковым изотопическим упорядочением водорода и дейтерия в междоузлиях кристаллической решетки. В исследованном дейтериде атомы дейтерия заполняют тетраэдрические пустоты в позициях 12d (кубическая решетка) и 4d (тетраэдрическая решетка).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проектов #АААА-А16-1160531100 12-5 и 122012400186-9 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review Of High Entropy Alloys And Related Concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D., Cheng X.W.* Design of Novel Low-Density Refractory High Entropy Alloys for High-Temperature Applications // *Mater. Sci. Eng., A*. 2019. V. 755. № 7. P. 925–931.
3. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* High-Entropy Alloys: Preparation, Properties and Practical Application // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020. V. 63. № 3–4. P. 248–253.
4. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* Structure and Hydrogen Storage Properties of a High Entropy ZrTiVCrFeNi Alloy Synthesized Using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 27. P. 12180–12189.

5. *Joo S.H., Okulov L.V., Kato H.* Unusual Two-Step Dealloying Mechanism of Nanoporous TiVNbMoTa High-Entropy Alloys during Liquid Metal Dealloying // *J. of Mater. Technol.* 2021. V. 14. P. 2945–2953.
6. *Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Wang W.R et al.* Enhanced Mechanism Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys // *Intermetallics.* 2015. V. 62. P. 76–83.
7. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinié J.-P., Perrière L., Guillot I., Bourgon J., Møller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Sahlberg M.* Hydrogen Sorption in TiZrNbHfTa High Entropy Alloy // *J. Alloys Comp.* 2019. V. 775. P. 667–674.
8. *Somenkov V.A.* Structure of Hydrides // *Ber Bunsen Cesel. Physik. Chem.* 1972. V. 76. P. 724–728.