

УДК 548.3, 546.82, 546.88

**ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ЧЕТЫРЕХ TiZrVNb  
И ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ TiZrHfVNb  
ТУГОПЛАВКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

© 2023 г. И. С. Сипатов<sup>a, \*</sup>, С. А. Петрова<sup>a</sup>, Е. В. Игнатъева<sup>a</sup>, А. А. Ремпель<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: ivan.sipatov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Высокоэнтروпийные сплавы привлекают внимание исследователей благодаря наличию комплекса новых свойств. В работе рассмотрены факторы, влияющие на структуру высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) на основе элементов Ti, Zr, Hf, V и Nb. Приведены данные о структуре четырехкомпонентного  $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$  и пятикомпонентного  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$  сплавов, полученных при одинаковых режимах плавки и охлаждения в дуговой печи. Данные энергодисперсионного химического анализа показали, что химический состав сплавов соответствовал номинальному. На основании анализа микрофотографий поверхности слитков сделан вывод о том, что использованный режим плавки приводил к перегреву четырехкомпонентного сплава, а пятикомпонентного – нет. Экспериментально обнаружено, что первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший переплав в условиях перегрева приводит к образованию многофазной структуры. Максимальное содержание ОЦК твердого раствора (98%) в сплаве  $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$  было достигнуто при первом переплаве, а другой фазой (2%) был ГЦК твердый раствор. Максимальное содержание ОЦК твердого раствора (95%) в сплаве  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$  было получено при повторном переплаве, а ОЦК, ГПУ твердые растворы и фаза Лавеса присутствовали в количестве не более 3%. Параметры кристаллической решетки основных фаз с ОЦК структурой для сплавов  $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$  и  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$  имели соответственно следующие значения – 3.270 и 3.362 Å. Установлено, что наряду с соблюдением термодинамических условий при получении тугоплавких ВЭСов с однофазной структурой важен выбор термовременных условий плавки и кристаллизации для каждого конкретного состава сплава.

*Ключевые слова:* высокоэнтропийный сплав, ОЦК твердый раствор, дуговая плавка, структура, фазовый состав

**DOI:** 10.31857/S0235010623050092, **EDN:** VTDNAO

## ВВЕДЕНИЕ

Для создания новых металлических материалов одним из передовых подходов является разработка многокомпонентных сплавов без доминирующего компонента, которые обладают высокими значениями энтропии смешения ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ). Такие сплавы относят к группе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), а внимание к ним обусловлено наличием комплекса полезных свойств [1–8]. Оценку возможности получения однофазных ВЭС проводят, исходя из результатов теоретических расчетов и анализа структуры синтезированных образцов.

С увеличением числа компонентов значение  $\Delta S_{\text{mix}}$  возрастает, но само по себе это не гарантирует успешного синтеза однофазного ВЭС [1–18]. На основании величин  $\Delta S_{\text{mix}}$ , энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$ , различия в размерах атомов химических элементов  $\delta$ , температуры плавления сплава  $T_m$ , обобщенного термодинамического параметра  $\Omega$  и сопоставления экспериментальных данных в ряде работ формулируются условия, при которых возможно получение ВЭС с однофазной структурой. В работах [14, 15] указывается, что одновременно должны соблюдаться как минимум следующие условия:  $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$  кДж/моль и  $\delta \leq 6.6\%$ . В работах [13, 15, 17, 18] сообщается о комбинации других параметров:  $\Omega \geq 1.1$  и  $\delta \leq 6.6\%$ , тогда как при значениях параметров:  $1.1 < \Omega < 10$  и  $\delta > 3.8\%$  сплавы будут иметь многофазную структуру. Однако, встречаются и другие требования к параметрам, например в [19] указано, что твердые растворы образуются только в сплавах при значениях  $\delta < 4.0\%$ .

Исходя из указанных выше параметров, в работе [13] на основании расчетов для систем Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al и Zr–Hf–V–Nb–Ni сделан вывод о том, что для сплавов с эквиатомным составом, то есть одинаковым содержанием в сплаве всех химических элементов, формирование однофазного ВЭС возможно только для первой системы. В работах [10, 17, 20] сообщается об удачном синтезе сплава  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$  с ОЦК-структурой. Данный тугоплавкий материал рассматривается как перспективный накопитель водорода, т.к. все элементы поглощают водород в значительных количествах. Взаимодействие водорода с этой системой наблюдается и при исключении из нее одного из элементов [12, 18, 20], что следует учитывать при выборе области применения сплавов.

Авторы работы [18] изучали серию сплавов системы Ti–Zr–V–Nb, с различным содержанием элементов для установления возможности получения однофазного ОЦК- твердого раствора, а также для определения изменений структуры под действием высокого давления водорода. Было установлено, что увеличение содержания циркония способствует образованию однофазной структуры. В работе [12] представлена сложная многоступенчатая методика синтеза ОЦК твердого раствора  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$ , однако в нем всегда имелось небольшое количество дополнительных фаз. В работах [1–3, 22] подробно исследовали структуру образцов  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}$ , при различных режимах термообработки (от 6 до 1273 К, от 1 до 700 ч). Однако, влияние исключения одного из элементов системы Ti–Zr–Hf–V–Nb на формирование ВЭС с однофазной структурой изучено недостаточно.

Для исследования в настоящей работе были выбраны тугоплавкие сплавы  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$  и  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$  (далее – TiZrVNb, TiZrHfVNb). Цель работы заключалась в определении влияния гафния на возможность образования четырехкомпонентных однофазных эквиатомных ВЭС.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для подготовки образцов применяли чистые металлы Ti, Zr (99.99 мас. %), Hf, V (99.93 мас. %), Nb (99.97 мас. %). Плавку навесок массой 8 г проводили в дуговой печи 5SA (Centorr Vacuum Industries) с одним нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поде в атмосфере аргона при силе тока 275 А, время выдержки при максимальной температуре  $20 \pm 1$  с. Расплав охлаждался до температуры  $\sim 973$  К со скоростью  $150 \pm 30$  К/с. Для однородности состава слитки сплавов переплавили не менее 8 раз, при этом потеря массы составляла менее 0.1 мас. %. После изучения структуры образцы сплавов повторно переплавляли в первоначальных условиях и исследовали повторно. Для изучения структуры из центральной части слитка сплава вырезали на электроискровом станке цилиндр, а из него диски. В ходе полировки удаляли деформированный слой (не менее 200 мкм), а на последней стадии полировки

**Таблица 1.** Рассчитанные параметры для эквиатомных четырех- и пятикомпонентных сплавов

Номер	Сплав	$\Delta S_{\text{mix}}$ , Дж/(моль · К)	$\Delta H_{\text{mix}}$ , кДж/моль	$T_m$ , К	$\delta$ , %	$\Omega$
1	TiZrHfVNb	13.38	0.11	2302	6.42	186.8
2	TiZrVNb		-0.15	2250	6.27	173.0
3	ZrHfVNb		0.20	2392	7.04	141.4
4	TiZrHfV	11.53	-1.93	2190	7.04	13.06
5	TiHfVNb		0.28	2345	2.61	95.7
6	TiZrHfNb		2.38	2331	2.56	11.3

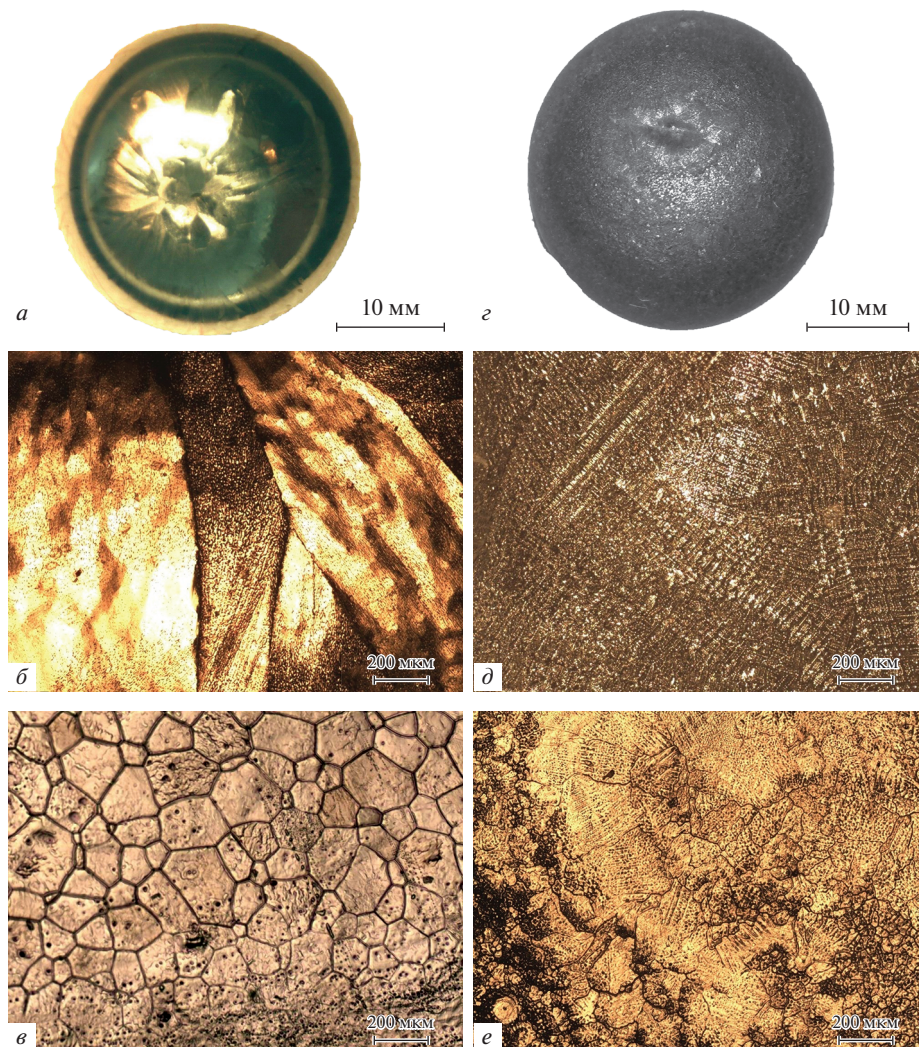
использовали смесь коллоидной  $\text{SiO}_2$  суспензии (0.04 мкм) и перекиси водорода. Металлографический анализ сплавов проводили на микроскопе Olympus GX51 с использованием программного обеспечения (ПО) SIAMS 700. Для травления макроструктуры использовали смесь –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 80 : 15 : 5$  (об. %). Структуру сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL, оснащенный приставкой для энергодисперсионного химического анализа (EDX). Рентгенограммы получали при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance Bruker ( $\text{Cu-K}\alpha$  излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1,  $\beta$ -фильтр) с использованием ПО DIFFRAC<sup>plus</sup> [23, 24] и базы данных PDF4+ (Release 2020) международного центра дифракционных данных (ICDD) [25]. Расчет параметров элементарной ячейки проводили в ПО Celref [26].

Для определения значений параметров ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ ,  $T_m$ ,  $\Omega$ ), использовали математический аппарат и значения исходных величин из работ [13–16, 18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

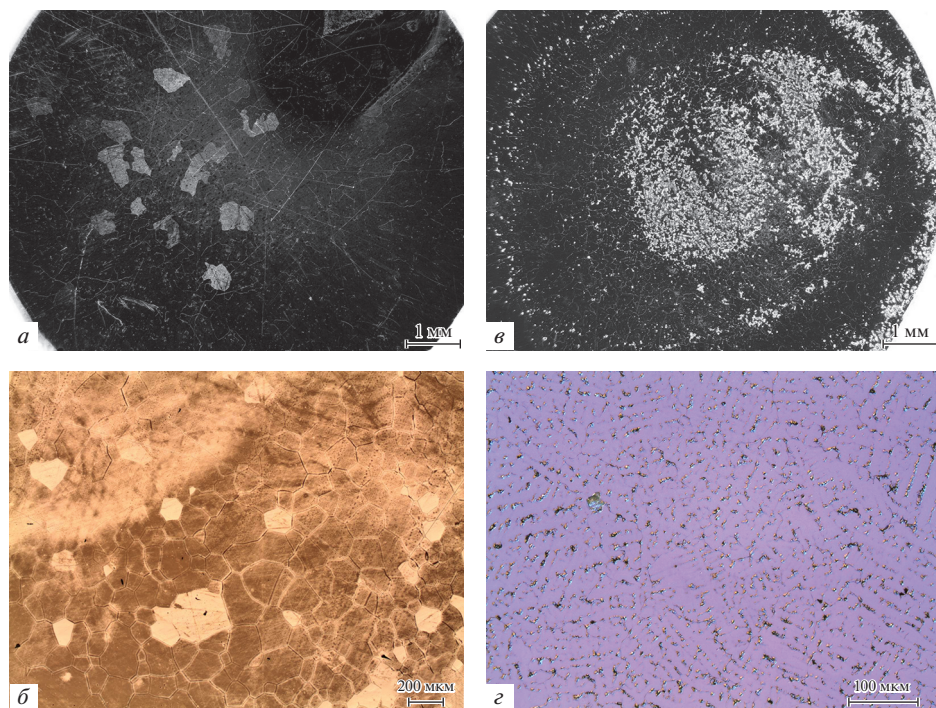
Значения параметров ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $T_m$ ,  $\delta$ ,  $\Omega$ ) для сплава TiZrHfVNb и других четырехкомпонентных эквиатомных сплавов системы Ti–Zr–Hf–V–Nb приведены в табл. 1. Из сопоставления рассчитанных параметров с критериями, обозначенными во введении, можно сделать следующие выводы. Для всех сплавов значения  $\Omega$  удовлетворяют указанным критериям, но образование твердых растворов маловероятно в сплавах № 3 и № 4 из-за относительно высоких значений размерного параметра  $\delta$  (более 6.6%). Вероятно, наиболее легкое формирование твердых растворов будет наблюдаться для сплавов № 5 и № 6, для которых  $\delta$  существенно меньше критической величины, а остальные параметры также укладываются в рамки общепринятых значений. В пользу этого свидетельствует, например, большое количество экспериментальных работ [1–3, 22], в которых были получены твердые растворы в сплавах № 5 и 6.

Параметр  $\delta$  для сплавов TiZrHfVNb и TiZrVNb находится вблизи критического значения, но у пятикомпонентного сплава естественно выше величина  $\Delta S_{\text{mix}}$ , что должно способствовать более легкому формированию однофазной структуры. Кроме этого на фазовый состав ВЭС влияют такие факторы как чистота исходных компонентов, близость значений электроотрицательности элементов, концентрации валентных электронов и другое. Учитывая неоднозначность критериев, применяемых для определения вероятности образования однофазной структуры в многокомпонентных сплавах, за основу были взяты минимально необходимые условия из работ [13, 14], и для исследования были выбраны сплавы TiZrHfVNb и TiZrVNb.



**Рис. 1.** Сплав TiZrHfVNb общий вид (*a*), вид сверху (*б*), донная часть (*в*) и сплав TiZrVNb общий вид (*з*), вид сверху (*д*), донная часть (*е*).

При одинаковых условиях плавки вид поверхности верхних и донных участков слитков TiZrHfVNb и TiZrVNb сплавов различался (рис. 1). Если для сплава TiZrHfVNb характерны металлический блеск и крупнозернистая структура (рис. 1*a*, 1*б*), то сплав TiZrVNb имел дендритную структуру с хаотичным расположением ветвей и матовую поверхность со слабым металлическим блеском (рис. 1*з*, 1*д*). Сравнительно гладкая поверхность дна слитка TiZrHfVNb, непосредственно прилегавшая к поду при последнем переплаве, имеет ячеистую структуру, формирующуюся при концентрационном переохлаждении (рис. 1*в*). Шероховатость отдельных ячеек в виде ребристости и бугорчатости связана с неустойчивостью растущих поверхностей из-за термических флуктуаций, несовершенств кристалла и неоднородности кристаллизационной среды [27]. Увеличение скорости охлаждения приводит к увеличению степени шероховато-



**Рис. 2.** Микрофотографии шлифов после травления: сплав TiZrHfVNb при увеличении  $\times 50$  (а) и  $\times 200$  (б), сплав TiZrVNb при увеличении  $\times 50$  (в) и  $\times 500$  (г).

сти [28], что в большей степени наблюдается на поверхности дна слитка TiZrVNb, имеющего значительную радиальную неоднородность, когда помимо появления неправильной ячеистой структуры имеют место участки с сильным изъязвлением, типа “апельсиновая корка” и сферические образования, напоминающие по форме кратеры (рис. 1е). Этим же объясняется сравнительно высокая шероховатость и тусклый металлический блеск поверхности сплава TiZrVNb. Дефект “апельсиновая корка” обычно связан с длительностью нагрева и/или с перегревом сплава. Различие структуры слитков сплавов объясняется различием кинетики их кристаллизации.

Микрофотографии продольных сечений центральных областей слитков представлены на рис. 2. Зерна в центральной части слитков имеют неправильную форму (рис. 2а, 2в), характерную для кристаллизации в неравновесных условиях. Сплав TiZrHfVNb более гомогенный и плотный по сравнению со сплавом TiZrVNb (рис. 2б, 2г). В образце TiZrHfVNb встречаются в небольшом количестве выделения второй фазы, которые малы по размеру (до 10–20 мкм в поперечнике) и располагаются преимущественно на границах зерен. Для сплава TiZrVNb характерна грубая дендритная структура, где выделения второй фазы размерами до 50–70 мкм локализованы в рыхлых междендритных прослойках (рис. 2г). Кроме того, на полученных слитках наблюдалась значительная зональная ликвация. После травления сплавов на макроструктуру были выявлены: неоднородная травимость, разноосность и разноразмерность зерен по сечению слитка. По краям образцов встречались участки с аномально крупными зернами, что вероятно обусловлено успевающей пройти собирательной рекристаллизацией.

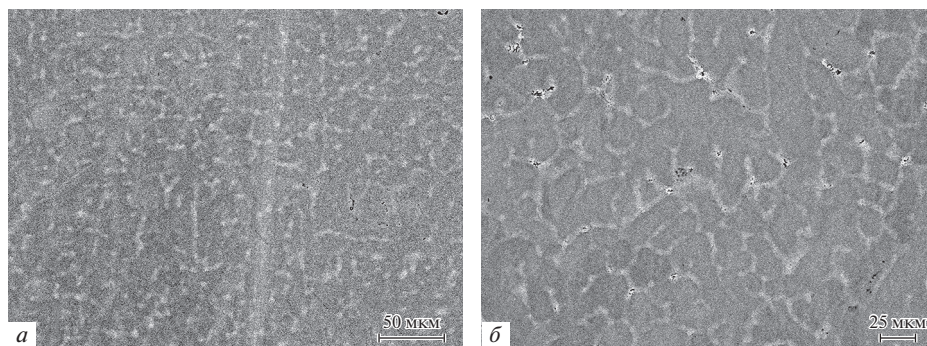


Рис. 3. Микрофотографии сплавов TiZrVNb при увеличении  $\times 500$  (а) и  $\times 1250$  (б).

На изображениях в обратно отраженных электронах (рис. 3а, 3б) образца сплава TiZrVNb, вырезанного из центральной части слитка, отчетливо видно присутствие как минимум двух фаз. Результаты определения химического состава сплавов приведены в табл. 2. Относительно номинального состава темная фаза содержит существенно больше ванадия и ниобия, тогда как светлая область обогащена цирконием. Сравнительно высокое содержание ванадия в обеих фазах сплава TiZrVNb, а также низкое содержание титана в исследованном сечении может быть связано с отмеченной ранее ликвацией.

На изображениях центральных участков сплава TiZrHfVNb (рис. 4а, 4б) отчетливо видны дендриты, которые идентичны представленным в работах [1–3] для литого однофазного ВЭС TiZrHfNb. Проведенный по сечению (рис. 4б) энерго-дисперсионный анализ показал, что химический состав (рис. 4в, 4г) на этом участке изменяется незначительно, и хорошо согласуется с дендритной структурой, а наблюдающийся контраст обусловлен кристаллографической ориентацией зерен. Таким образом, данный сплав в центральной части слитка, имеет структуру твердого раствора переменного состава.

Рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный в донной и центральной частях слитков сплавов TiZrVNb, подтвердил наличие ликвации, показав различие фазового состава. В донной части образца TiZrVNb кроме четырех различных ОЦК (пр. гр.  $Im-3m$ ) твердых растворов со следующими параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ),  $a_{bcc} = 3.274$ ,  $a_{bcc+} = 3.285$ ,  $a_{bcc1} = 3.379$  и  $a_{bcc2} = 3.152$  Å, составляющих в сумме почти 91 мас. % (от количества всех идентифицированных фаз), обнаружено около 5 мас. % титана. Ввиду близости ПЭЯ фаз  $bcc$  и  $bcc+$ , последняя на рис. 5 и 6 не отмечена.

Кроме указанных фаз в образце присутствуют две ГЦК-фазы (пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $a_{fcc1} = 4.225$  и  $a_{fcc2} = 4.824$  Å) и неизвестная фаза (предположительно нагар, см. рис. 1е).

Таблица 2. Химический состав сплавов TiZrVNb и TiZrHfVNb

Сплав	Цвет фазы	Ti, ат. %	Zr, ат. %	Hf, ат. %	V, ат. %	Nb, ат. %
TiZrVNb	Светлая фаза	19.7	35.2	–	25.9	19.2
	Темная фаза	21.0	14.7	–	31.1	33.3
TiZrHfVNb	Серая фаза	16.2	19.9	20.3	19.1	24.5

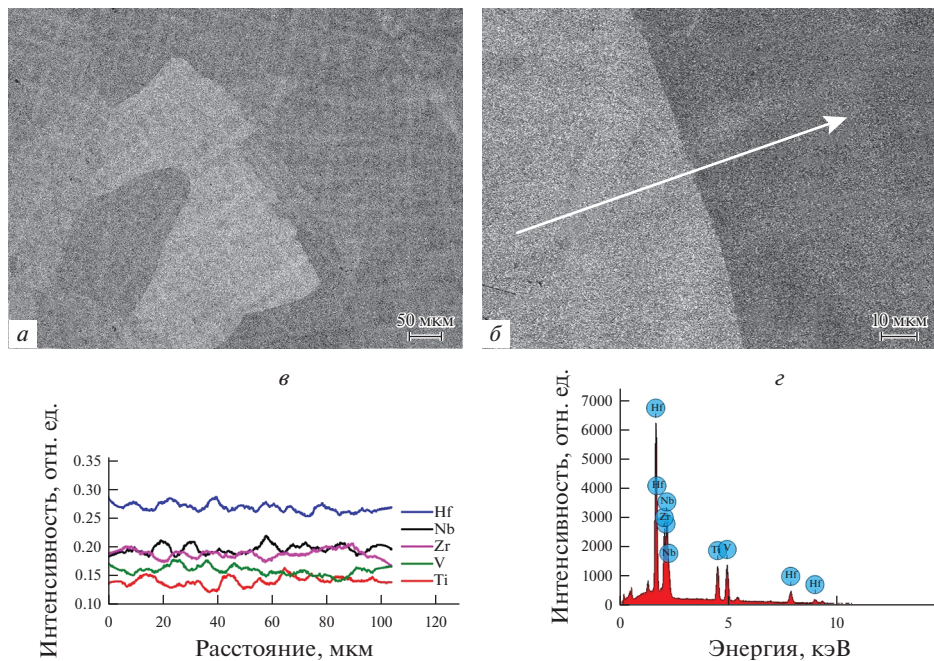


Рис. 4. Сплав TiZrHfVNb: общий вид при увеличении  $\times 1250$  (а),  $\times 3200$  (б), результаты EDX сканирования по линии (в), рентгеновский спектр EDX (г).

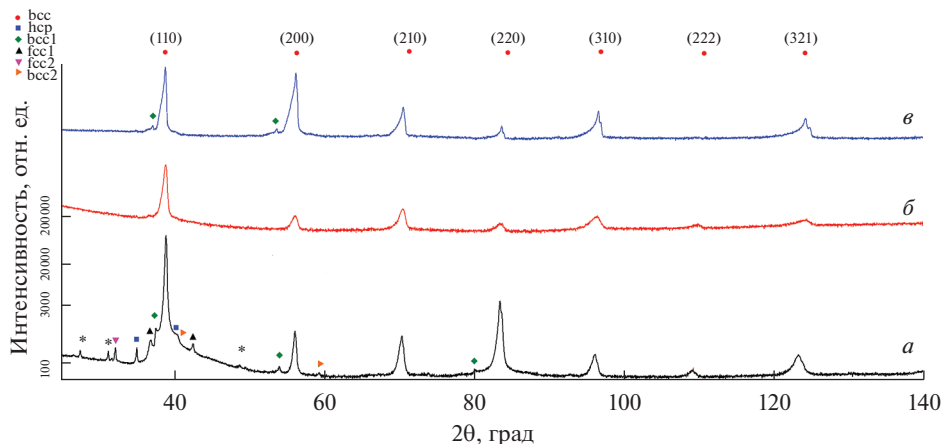


Рис. 5. Дифрактограммы сплава TiZrVNb: донная часть слитка (а), центральная часть слитка после первого (б) и последнего (в) передела.

В образце из центральной части слитка после первого передела установлено наличие двух фаз с ОЦК и ГЦК-структурами (рис. 5), значения их ПЭЯ приведены в табл. 3. ПЭЯ основной ОЦК-фазы существенно меньше значения  $3.3226 \text{ \AA}$ , определенного по правилу Вегарда (при учете ПЭЯ  $\beta$ -Ti и  $\beta$ -Zr) для данного сплава. В работе [18] в ре-

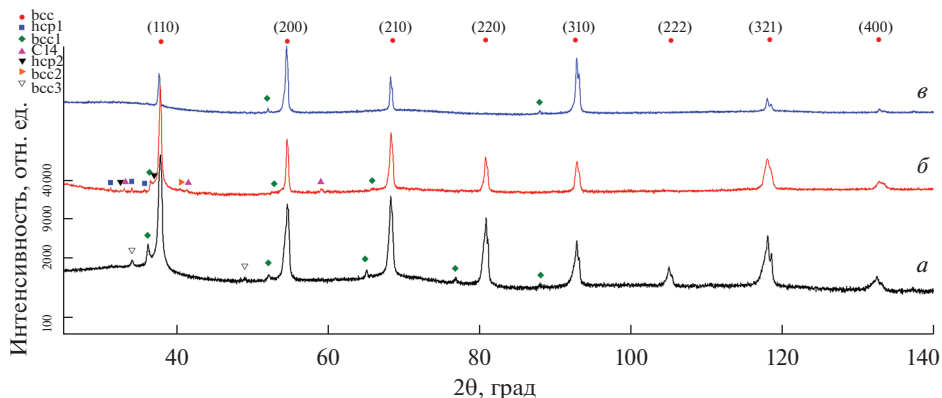


Рис. 6. Диффрактограммы сплава TiZrHfVNb: донная часть слитка (а), центральная часть слитка после третьего (б) и последнего (в) переуплава.

зультате вакуумно-дугового переуплава был получен ОЦК твердый раствор TiZrVNb с эквиатомным (номинальным) составом, который имел ПЭЯ равный 3.3076(2) Å. Для получения однофазной структуры сплава были проведены многократные переуплавы синтезированного образца, но это не привело к формированию однофазного твердого раствора. Наоборот, появилось расслоение основной ОЦК-структуры (табл. 3, фазы *bcc* и *bcc+*), хотя фаза с ГЦК-структурой исчезла и вместо нее также образовалась ОЦК-структура. Формирование многофазной структуры сплава TiZrVNb в нашей работе, по-видимому, связано с выбранным режимом плавки.

Таблица 3. Данные о фазовом составе донной и центральной частей сплава TiZrVNb

№	Твердый р-р на основе	PDF4 [22]	Пр. гр.	Обозн. рис. 5	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	мас. %
Дно слитка*								
1	Zr <sub>0.48</sub> Ti <sub>0.48</sub> Nb <sub>0.04</sub>	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.274		35.11	45.7
2	Ti <sub>0.67</sub> Nb <sub>0.33</sub>	04-021-8198	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.285		35.45	36.6
3	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.379		38.59	4.8
4	Zr <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.8</sub>	04-018-8009	<i>Im-3m</i>	bcc2	3.152		31.32	3.7
5	Ti	04-004-8449	<i>P63/mmc</i>	hcp	2.961	4.629	35.15	4.6
6	Zr <sub>0.33</sub> V <sub>0.67</sub>	04-016-6787	<i>Fm-3m</i>	fcc1	4.225		75.43	2.7
7	Zr <sub>0.88</sub> Nb <sub>0.12</sub>	04-007-3728	<i>Fm-3m</i>	fcc2	4.824		112.23	1.8
Середина слитка (первый переуплав)								
1	Zr <sub>0.48</sub> Ti <sub>0.48</sub> Nb <sub>0.04</sub>	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.270		34.97	98.0
2	Zr <sub>0.33</sub> V <sub>0.67</sub>	04-016-6787	<i>Fm-3m</i>	fcc1	4.219		75.09	2.0
Середина слитка (последний переуплав)								
1	Zr <sub>0.48</sub> Ti <sub>0.48</sub> Nb <sub>0.04</sub>	04-016-5017	<i>Im-3m</i>	bcc	3.263		34.73	77.7
2	Ti <sub>0.67</sub> Nb <sub>0.33</sub>	04-021-8198	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.286		35.47	20.9
3	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.408		39.59	1.4

\* Количественное соотношение между известными фазами.



Таблица 4. Данные о фазовом составе донной и центральной частей сплава TiZrHfVNb

	Твердый р-р на основе	PDF4 [22]	Пр. гр.	Обозн. рис. 6	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	мас. %
Дно слитка								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.362		38.00	82.7
2	(NbTiZr) <sub>0.333</sub>	01-074-6010	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.374		38.39	14.2
3	Hf	04-006-2608	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.508		43.16	2.6
4	Zr	04-004-8948	<i>Im-3m</i>	bcc3	3.721		51.50	0.5
Середина слитка (промежуточный переплав)								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.362		38.01	94.7
2	Hf <sub>0.68</sub> Nb <sub>0.32</sub>	04-018-6061	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.474		41.94	0.4
3	Ti <sub>0.35</sub> V <sub>0.65</sub>	04-018-5035	<i>Im-3m</i>	bcc2	3.119		30.33	0.5
4	ZrNbV	04-017-6134	<i>P63/mmc</i>	C14	5.483	8.514	221.66	0.9
5	Zr	04-004-2989	<i>P63/mmc</i>	hcp1	3.212	5.266	47.06	0.3
6	Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub>	04-004-8478	<i>P63/mmc</i>	hcp2	3.125	5.052	42.74	3.2
Середина слитка (последний переплав)								
1	ZrTiNb	03-065-7192	<i>Im-3m</i>	bcc	3.363		38.03	91.6
2	(NbTiZr) <sub>0.333</sub>	01-074-6010	<i>Im-3m</i>	bcc+	3.374		38.41	8.0
3	Hf	04-006-2608	<i>Im-3m</i>	bcc1	3.509		43.21	0.4

В донной части сплава TiZrHfVNb, как и в сплаве TiZrVNb, основной фазой являлся ОЦК твердый раствор (рис. 6, *bcc*), но с большим ПЭЯ ( $a = 3.360 \text{ Å}$ ), вместе с близкой по ПЭЯ второй ОЦК-фазой (*bcc+*) их доля составила порядка 97 мас. % (табл. 4). Кроме них в донной части присутствуют еще две ОЦК-фазы с ПЭЯ  $a_{bcc1} = 3.508$ ,  $a_{bcc3} = 3.721 \text{ Å}$ . В центральной части слитка сплава содержание основной ОЦК-фазы после одного из промежуточных переплавов составляло около 95 мас. % с увеличением практически до 100 мас. % к последнему переплаву (табл. 4). Полученное значение ПЭЯ для сплава TiZrHfVNb ( $a = 3.362 \text{ Å}$ ) несколько меньше, чем значения для литых образцов сплава данного состава с ОЦК-структурой, где ПЭЯ равны 3.377(2) [17], 3.3663(4) [20] и 3.371 Å (расчет по правилу Вегарда) [17] и соответствуют ПЭЯ твердого раствора на основе ZrTiNb (PDF4 #03-065-7192). Это различие в значениях ПЭЯ может быть обусловлено наличием дополнительных фаз – двух ГПУ-структур и фазы Лавеса (табл. 4). Подтверждением этого служат результаты работы [17], в которой сплав TiZrHfVNb, закаленный в воду после 48 ч выдержки при 1473 К, имел небольшое количество дополнительной фазы наряду с основной ОЦК-фазой с ПЭЯ равным 3.368(2) Å.

Таким образом, очевидно, что при выбранных условиях получения (за счет перегрева) первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший переплав в условиях перегрева приводит к расслоению и формированию многофазной структуры. Необходимо отметить, что формирование пятикомпонентного сплава происходит через образование ГПУ-структур и фазы Лавеса C14, чего в четырехкомпонентном сплаве не наблюдалось.

В заключение отметим, что исследованию сплава TiZrHfVNb посвящено существенно большее количество работ [10, 13, 17, 19], чем для сплава TiZrVNb [12, 18]. В работе [12] представлена сложная многоступенчатая методика синтеза ОЦК твердого раствора TiZrVNb, однако, и в нем присутствовало небольшое количество дополнительных фаз. В работе [21] сплав TiZrVNb был получен по более простой методике синтеза, но и он имел дендритную структуру. Таким образом, для получения однофазной структуры в сплавах TiZrHfVNb, TiZrVNb необходима разработка индивидуальных методик синтеза, которые бы определяли термовременные условия плавки и кристаллизации, а также число переплавов для каждого конкретного состава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены условия, влияющие на возможность формирования однофазного ВЭС на основе элементов Ti, Zr, Hf, V и Nb, учитывающие разницу атомных радиусов химических элементов, энтропию и энтальпию смешения, и другие термодинамические параметры.

В настоящей работе изучена возможность получения ВЭС TiZrVNb и TiZrHfVNb с ОЦК структурой путем дугового перепада в одинаковых условиях. Изучение фазового состава сплавов показало, что основной фазой в образцах TiZrVNb и TiZrHfVNb были ОЦК твердые растворы со значениями ПЭЯ соответственно 3.270 и 3.362 Å, а их доли составляли до ~98 и 95 мас. %. В ходе экспериментального исследования установлено, что первичное формирование четырехкомпонентного сплава происходит быстрее, чем пятикомпонентного, однако дальнейший перепад в условиях перегрева приводит к образованию многофазной структуры. На основании металлографического анализа и данных электронной микроскопии показано, что использованный режим плавки (без повторного перепада) для сплава TiZrVNb является близким к оптимальному, а для того, чтобы получить однофазный твердый раствор TiZrHfVNb с ОЦК решеткой следует оптимизировать термовременные условия плавки и кристаллизации.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Исследование микроструктуры и микрорентгеноспектральный анализ выполнены на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL, любезно предоставленном ООО “Мелитэк”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T. et al. A refractory  $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$  high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // *Materials Letters*. 2014. **130**. P. 277–280.
2. Ryltsev R.E., Estemirova S.K., Gaviko V.S. et al. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia*. 2022. **21**. P. 101311.
3. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A. et al. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2022. **140**. P. 107394.
4. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1–9.
5. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *J. Alloys Compounds*. 2014. **591**. P. 11–21.
6. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В. и др. Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY // *Расплавы*. 2022. **5**. С. 443–453.
7. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A. et al. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russian Chemical Reviews*. 2022. **91**. № 6. P. RCR5023.
8. Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishev G.A. et al. Influence of thermal treatment on structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV<sub>x</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) // *The Physics of Metals and Metallography*. 2017. **118**. № 6. P. 579–590.
9. Stepanov N., Shaysultanov D., Yurchenko N. et al. Microstructure refinement on the CoCrFeNiMn high entropy alloy under plastic straining // *Materials Science Forum*. 2017. **879**. P. 1853–1858.

10. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L.K. et al. Experimental and theoretical study of  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$  ( $X = V$  or  $Cr$ ) refractory high-entropy alloys // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. **47**. P. 131–138.
11. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory  $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$  alloy // *Materials Science Engineering A*. 2011. **529**. P. 311–320.
12. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the  $Cr-Nb-Ti-V-Zr$  system: microstructure and phase analysis // *Acta Materials* 2013. **61**. P. 1545–1557.
13. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I. et al. Analysis of the probability of synthesizing high-entropy alloys in the systems  $Ti-Zr-Hf-V-Nb$ ,  $Gd-Ti-Zr-Nb-Al$ , and  $Zr-Hf-V-Nb-Ni$ , *Physical Mesomechanics*. 2021. **24**. P. 701–706.
14. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multicomponent alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
15. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. et al. Guidelines in Predicting Phase Formation of High-Entropy Alloys // *Communications*. 2014. **4**. №. 12. P. 57–62.
16. Mityushova Y.A., Gibadullina A.F., Zhilina E.M. et al. thermodynamic estimation of the formation of a high-entropy  $Al-Nb-Ti-V-Zr$  // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 187–191.
17. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D. et al. Thermal stability of the  $HfNbTiVZr$  high-entropy alloy // *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**. P. 811–820.
18. Nygård M.M., Ek G., Karlsson D. et al. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 55. P. 29140–29149.
19. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. **121**. P. 733–764.
20. Sleiman S., Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in  $TiVZrHfNb$  high entropy alloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. **861**. P. 158615.
21. Montero J., Ek G., Sahlberg M. et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in  $Ti-V-Zr-Nb$  refractory high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2021. **194**. P. 113699.
22. Hu Y.M., Liu X.D., Guo N.N. et al. Microstructure and mechanical properties of  $NbZrTi$  and  $NbHfZrTi$  alloys // *Rare Metals*. 2019. **38**. P. 840–847.
23. DIFFRAC. Eva V5. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D – 76187, Karlsruhe, Germany. 2019.
24. DIFFRAC<sup>Plus</sup>. TOPAS. Bruker AX. GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D – 76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
25. Gates-Rector S., Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database // *Powder Diffraction*. 2019. **34**. P. 352–360.
26. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Physique.
27. Фришберг И.В., Кватер Л.И. Обменные процессы при кристаллообразовании. Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 191–211.
28. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FOUR $TiZrVNb$ AND FIVE-COMPONENT $TiZrHfVNb$ REFRACTORY HIGH-ENTROPY ALLOYS

I. S. Sipatov<sup>1</sup>, S. A. Petrova<sup>1</sup>, E. V. Ignatieva<sup>1</sup>, A. A. Rempel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

High-entropy alloys attract researcher's attention due to the presence of a set of new properties. The paper considers the factors affecting the structure of high-entropy alloys (HEAs) based on the elements Ti, Zr, Hf, V, and Nb. The structure data of four-component  $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$  and five-component  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}V_{20}Nb_{20}$  alloys, which were obtained under the same melting and cooling conditions in an arc furnace, are presented. The data of the EDX analysis showed that the chemical composition of the alloys corresponded to the nominal one. Analysis of micrographs of the ingots surface allows us to conclude that the applied melting mode led to overheating of the four-component alloy, but not for the five-component one. It was experimentally found that the primary formation of the four-component alloy occurs faster than that of the five-component one, but further remelting under overheating conditions leads to multiphase structure formation. The maximum content of BCC solid solution (98%) in  $Ti_{25}Zr_{25}V_{25}Nb_{25}$  alloy was achieved during the first remelting, another phase was FCC solid solution (2%). The maximum content of BCC solid solution

(95%) in  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$  alloy was obtained by repeated remelting, BCC, HCP solid solutions, and the Laves phase were presented in the amount of 3% or less. The crystal lattice parameters of the BCC main phases for the  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{V}_{25}\text{Nb}_{25}$  and  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}$  alloys were 3.270 and 3.362 Å, respectively. It was established that to obtain refractory HEAs with a single-phase structure it is important both fulfilment of thermodynamic conditions and correct choice of time-temperature conditions of melting and crystallization for each specific alloy composition.

*Keywords:* high-entropy alloy, BCC solid solution, arc melting, structure, phase composition

## REFERENCES

1. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T. et al. A refractory  $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$  high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // *Materials Letters*. 2014. **130**. P. 277–280.
2. Ryltsev R.E., Estemirova S.K., Gaviko V.S. et al. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia*. 2022. **21**. P. 101311.
3. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A. et al. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2022. **140**. P. 107394.
4. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1–9.
5. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *Journal of Alloys Compounds*. 2014. **591**. P. 11–21.
6. Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V. et al. Osobennosti kristallizatsii, struktury i termicheskoj stabil'nosti vysokoentropiynykh splavov GdTbDyHoSc i GdTbDyHoY [Features of crystallization, structure and thermal stability of high-entropy alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY] // *Raspilavy*. 2022. № 5. P. 443–453. [In Russian].
7. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A. et al. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russian Chemical Reviews*. 2022. **91**. № 6. P. RCR5023.
8. Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishev G.A. et al. Influence of thermal treatment on structure and hardness of high-entropy alloys  $\text{CoCrFeNiMnV}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) // *The Physics of Metals and Metallography*. 2017. **118**. № 6. P. 579–590.
9. Stepanov N., Shaysultanov D., Yurchenko N. et al. Microstructure refinement on the CoCrFeNiMn high entropy alloy under plastic straining // *Materials Science Forum*. 2017. **879**. P. 1853–1858.
10. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L.K. et al. Experimental and theoretical study of  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$  ( $X = \text{V}$  or  $\text{Cr}$ ) refractory high-entropy alloys // *International J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. **47**. P. 131–138.
11. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy // *Materials Science Engineering A*. 2011. **529**. P. 311–320.
12. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: microstructure and phase analysis // *Acta Materials* 2013. **61**. P. 1545–1557.
13. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Ilinykh N.I. et al. Analysis of the probability of synthesizing high-entropy alloys in the systems Ti–Zr–Hf–V–Nb, Gd–Ti–Zr–Nb–Al, and Zr–Hf–V–Nb–Ni, *Physical Mesomechanics*. 2021. **24**. P. 701–706.
14. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multicomponent alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
15. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. et al. Guidelines in Predicting Phase Formation of High-Entropy Alloys // *Communications*. 2014. **4**. № 12. P. 57–62.
16. Mityushova Y.A., Gibadullina A.F., Zhilina E.M. et al. thermodynamic estimation of the formation of a high-entropy Al–Nb–Ti–V–Zr // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 187–191.
17. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D. et al. Thermal stability of the HfNbTiVZr high-entropy alloy // *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**. P. 811–820.
18. Nygård M.M., Ek G., Karlsson D. et al. Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain // *International J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 55. P. 29140–29149.
19. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. **121**. P. 733–764.

20. Sleiman S., Huot J. Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy // *Journal of Alloys Compounds*. 2021. **861**. P. 158615.
21. Montero J., Ek G., Sahlberg M. et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti–V–Zr–Nb refractory high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2021. **194**. P. 113699.
22. Hu Y.M., Liu X.D., Guo N.N. et al. Microstructure and mechanical properties of NbZrTi and NbHfZrTi alloys // *Rare Metals*. 2019. **38**. P. 840–847.
23. DIFFRAC. Eva V5. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D–76187, Karlsruhe, Germany. 2019.
24. DIFFRAC<sup>Plus</sup>, TOPAS. Bruker AX. GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D–76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
25. Gates-Rector S., Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database // *Powder Diffraction*. 2019. **34**. P. 352–360.
26. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Physique.
27. Frishberg I.V., Kvater L.I. Obmennie process pri cristalloobrazovanii [Exchange processes during formation of crystals]. *Processy realnogo cristalloobrazovaniya* [Processes of real crystal formation]. M.: Nauka. 1977. P. 191–211. [In Russian].
28. Timofeeva V.A. Rost crystallov iz rastvorov-rasplavov [Crystal growing from solutions-melts]. M: Nauka. 1978. [In Russian].