

01,11

## Структура, термическая стабильность и транспортные свойства жаропрочного высокоэнтروпийного сплава ZrTiHfNb

© Р.Е. Рыльцев<sup>1,2</sup>, С.Х. Эстемирова<sup>1,2</sup>, Д.А. Ягодин<sup>1</sup>, Е.В. Стерхов<sup>1</sup>, С.А. Упоров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: rrylcev@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Проблема фазовой стабильности является одной из ключевых при исследовании высокоэнтропийных сплавов. Здесь мы рассматриваем этот вопрос для жаропрочного высокоэнтропийного сплава ZrTiHfNb с ОЦК-структурой. Изучена эволюция структуры данного сплава в ходе изотермического отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Установлено, что исходный литой сплав состоит из двух сосуществующих ОЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки. Данное состояние в процессе отжига гомогенизируется; при этом сохраняется высоконапряженное наноструктурированное состояние и усиливается текстура. Теплопроводность сплава в интервале температур 20–400°C изменяется в интервале 8–16 W/m·K, что сравнимо по порядку величины с теплопроводностью сталей.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, жаропрочные сплавы, фазовая стабильность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51652.29s

### 1. Введение

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) называются многокомпонентные системы, состоящие как минимум из четырех элементов и имеющие состав, близкий к эквиаtomному. Такие сплавы характеризуются четырьмя важными эффектами: высокая конфигурационная энтропия, замедленная диффузия элементов, сильные искажения кристаллической решетки и „коктейльный эффект“ (см., например, [1]). Исследование ВЭС является одним из наиболее прогрессивных и быстроразвивающихся направлений в современном материаловедении, причем интерес к ней неуклонно растет.

Одним из перспективных классов ВЭСов, являются жаропрочные ВЭСы — сплавы, включающие элементы из подгрупп титана (Ti, Zr, Hf), ванадия (V, Nb, Ta) и хрома (Cr, Mo, W). Такие ВЭСы при высоких температурах обладают повышенной химической стойкостью и высокой механической прочностью [2].

Проблема стабилизации однофазного многокомпонентного твердого раствора на основе определенной структуры исторически является ключевой в данной области. На сегодняшний день синтезировано и изучено множество многокомпонентных сплавов из тугоплавких элементов. Большинство из них не являются однофазными материалами. Как правило, это двухфазные сплавы, где основная фаза представляет собой упорядоченный или неупорядоченный твердый раствор с объемно-центрированной кубической структурой (ОЦК). Второй фазой могут быть либо фазы Лавеса с кубической (C15) или гексагональной (C14) решеткой,

либо твердые растворы на основе гексагональных плотноупакованных структур (ГПУ). Может наблюдаться также и иное структурное состояние. Например, авторы работы [3] синтезировали однофазный сплав  $\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{27.5}\text{Hf}_{27.5}\text{Nb}_5\text{Ta}$  с орторомбической структурой, а в случае сплава  $\text{V}_{35}\text{Ti}_{35}\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{10}\text{Zr}_5$  было выявлено наличие двух фаз с гранецентрированной кристаллической структурой (ГЦК) [4].

В большинстве случаев однофазные жаропрочные ВЭСы кристаллизуются в ОЦК-структуре. Среди них можно отметить следующие системы HfNbTaTiZr, NbTiVZr и NbTiV<sub>2</sub>Zr [5], HfNbTiZr [6], ZrNbTiVHf [7], NbReHfZrTi [8] и NbTaTiW [9]. В целом наблюдается общая тенденция: однофазный твердый раствор ВЭСов стабилен при высоких температурах (обычно более 1000 K), когда конфигурационная энтропия играет ключевую роль, однако при низких температурах стабильным является многофазное состояние. Таким образом, актуальной задачей является создание однофазных ВЭСов, термодинамически стабильных в низкотемпературном диапазоне. Для жаропрочных ВЭСов это особенно актуально в контексте перспектив их использования в качестве материалов для нужд атомной промышленности [10]. В статье [10] подчеркивалось, что рабочий температурный интервал для данного приложения не превышает 400°C.

В настоящей работе мы исследуем структуру, низкотемпературную термическую стабильность и транспортные свойства однофазного жаропрочного ВЭСа ZrTiHfNb. Существование однофазного твердого раствора с ОЦК-структурой в данной системе при низких

температурах впервые было сообщено в [11], однако термическая стабильность и физические свойства изучены не были. Имея в виду результаты работы [10], мы ограничились отжигом сплава ZrTiHfNb при  $T = 400^\circ\text{C}$ , обозначенной ранее как предельной температурой для применения в качестве материалов для атомной промышленности [3].

## 2. Синтез образцов и методика измерений

Исходный сплав ZrTiHfNb был синтезирован из элементарных компонентов с чистотой не менее 99,99% методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного гелия. Для достижения гомогенности образцы переплавлялись не менее 10 раз, с выдержкой в дуге при максимальной мощности не менее 1 min. Фазовое состояние образца контролировалось методом рентгеновского дифракционного анализа, а также с помощью оптического микроскопа. Поскольку изменение массы материала до и после сплавления не превысило 0.1 at%, можно утверждать, что брутто-формула полученного сплава соответствовала эквивалентному составу ZrTiHfNb.

Рентгенографический анализ полученного образца показал формирование неупорядоченного твердого раствора с ОЦК-структурой. Термическим анализом установлено, что при нагреве этого образца до  $400^\circ\text{C}$  тепловые эффекты отсутствуют, что свидетельствует о том, что фазовых превращений в данном температурном диапазоне не происходит. Далее образец подвергался циклической термообработке в следующем режиме: 1) нагрев со скоростью 5 K/min до  $400^\circ\text{C}$ ; 2) выдержка при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 1–3 h; 3) охлаждение со скоростью 5 K/min. Данный цикл повторялся три раза. Изотермическая выдержка при первых двух отжигах составила 1 h, при третьем отжиге — 3 h.

На всех указанных этапах термообработки производился калориметрический контроль происходящих в системе превращений с помощью прибора Netzsch STA 449C.

Фазовый состав и параметры микроструктуры образцов, подвергшихся термообработке, анализировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) в пошаговом режиме в угловом диапазоне  $2\Theta = 20\text{--}120^\circ$ ,  $\Delta(2\Theta) = 0.03^\circ$ , экспозиция в точке 3 sec. Анализ физического уширения линий проводилось методом Уильямсона–Холла, использующего выражение, учитывающее совместный вклад от малых ОКР (область когерентного рассеяния) и микродеформаций решетки:  $\beta = 4\varepsilon \cdot \text{tg } \Theta + \lambda_x / (D \cdot \cos \Theta)$ , где  $\beta$  — физическое уширение (rad),  $\varepsilon$  — величина микроискажений (безразмерная величина),  $\lambda_x$  — длина волны излучения (nm),  $\Theta$  — брэгговский угол (rad),  $D$  — средний размер ОКР (nm).

Температуропроводность  $\alpha$  измерялась методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 457. Теплоемкость  $C_p$  вычислялась с использованием стандартного

метода сравнения с использованием сплава инконель 600 в качестве эталона. Теплопроводность  $\lambda$  вычислялась с помощью известного соотношения  $\lambda = \alpha d C_p$ , где  $d$  — плотность образца.

## 3. Результаты и обсуждение

Рентгеновским дифракционным анализом было установлено, что сплав TiZrHfNb, кристаллизуется в объемно-центрированной кубической структуре (ОЦК, пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) (рис. 1). Однако брэгговские отражения (200) и (311) представлены в виде хорошо разрешенных дублетов (рис. 1). Это свидетельствует о наличии двух ОЦК-фаз (обозначены как bcc1 и bcc2 на рис. 1) с близкими межплоскостными расстояниями и различным химическим составом [12]. Неоднородность химического состава характерна при кристаллизации многокомпонентных сплавов, когда в первую очередь кристаллизуются более тугоплавкие компоненты, а периферийные слои и межзеренные пространства обогащены менее тугоплавкими компонентами.

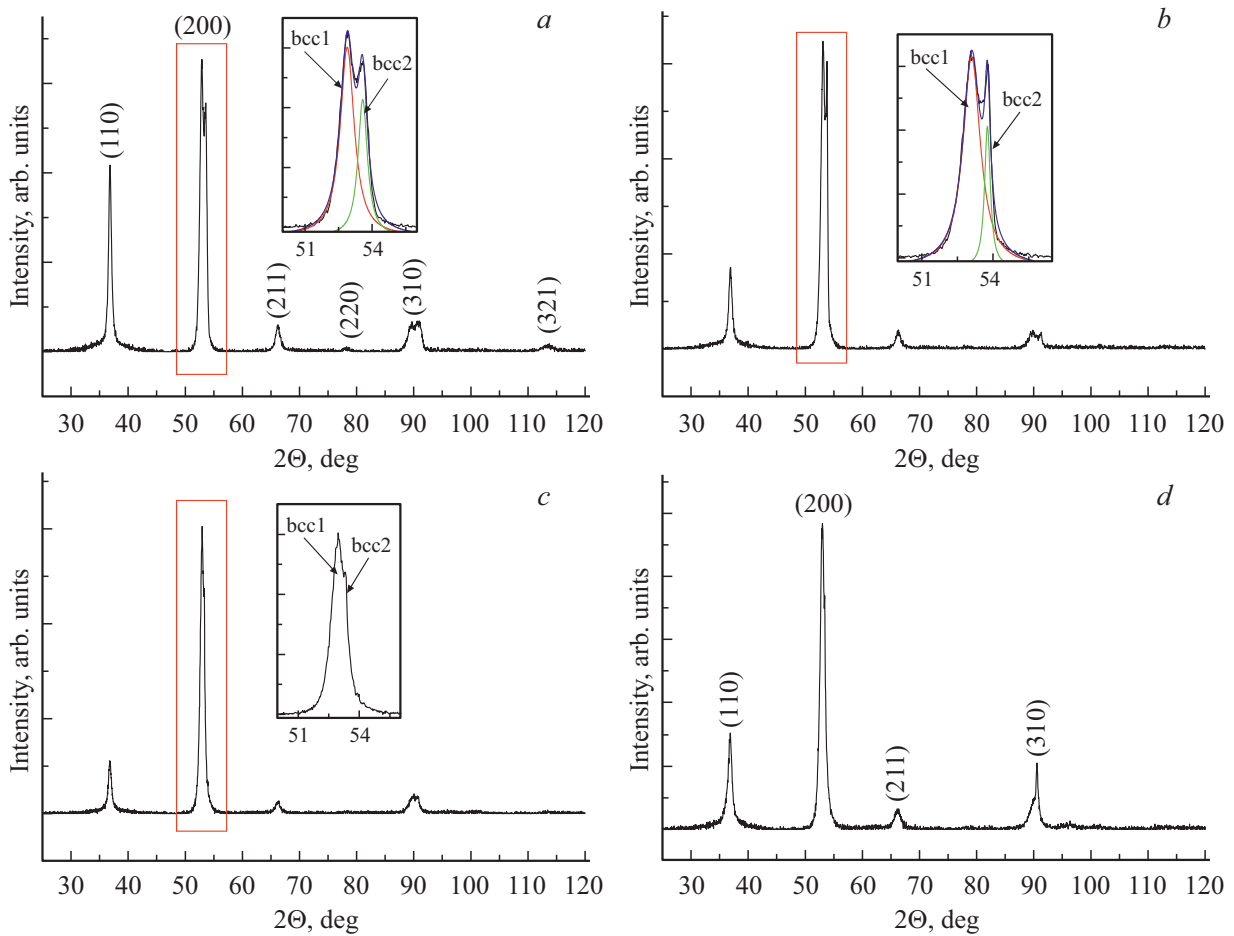
Дифракционные максимумы исходного образца значительно уширены. Анализ их ширины (полная ширина на половине высоты) методом Уильямсона–Холла показал, что уширение вызвано как малыми размерами ОКР, так и наличием достаточно больших величин микродеформаций решетки (таблица). Малые размеры ОКР, вероятно, являются следствием большой концентрации дефектов кристаллической структуры, а также формирования наноструктурированного состояния в процессе быстрой кристаллизации. Высокоинтенсивная линия (200) является результатом текстуры.

После термической обработки структурно-фазовое состояние сплава не изменилось. Однако можно отметить некоторые существенные моменты.

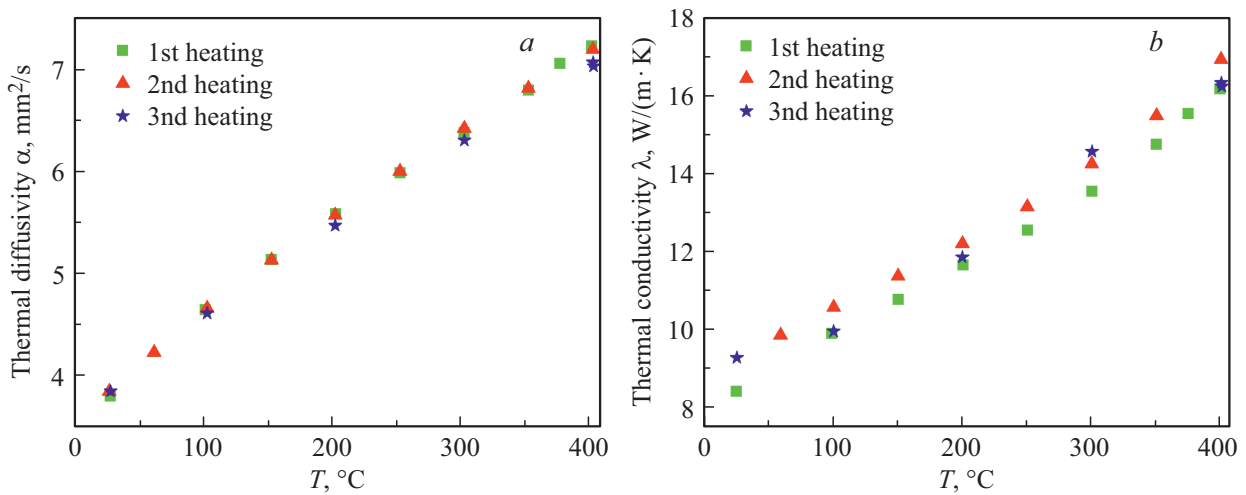
Наиболее очевидным процессом в ходе термической обработки является гомогенизация сплава, т.е. более

Фазовый состав, параметр кристаллической структуры, средний размер областей когерентного рассеяния ( $\langle D \rangle$ ), среднее значение микродеформаций ( $\langle \varepsilon \rangle$ ) сплава TiZrHfNb, подвергнутого термоциклированию

Метод обработки	Фазовый состав	$a$ , nm	$\langle D \rangle$ , nm	$\langle \varepsilon \rangle \cdot 10^{-3}$
Исходный слиток	ОЦК1	0.3457 (1)	63	4.0
	ОЦК2	0.3438 (8)	63	3.6
$T = 400^\circ\text{C}$ (отжиг I)	ОЦК1	0.3450 (2)	71	6
	ОЦК2	0.3422 (9)	90	2.8
$T = 400^\circ\text{C}$ (отжиг II)	ОЦК1	0.3452 (2)	91	5
	ОЦК2	0.3434 (7)	37	2.4
$T = 400^\circ\text{C}$ (отжиг III)	ОЦК1	0.3450 (3)	46	6
	ОЦК2	0.3436 (7)	90	–9



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного (a) и отожженного при  $T = 400^{\circ}\text{C}$  образца TiZrHfNb: b, c, d — первый, второй и третий циклы соответственно. На вставках показан укрупненный фрагмент, показывающий расщепление линии (200) ОЦК-структуры.



**Рис. 2.** Температурные зависимости температуропроводности (a) и теплопроводности (b) сплава TiZrHfNb в ходе последовательных циклов нагрева.

полное перемешивание компонентов и достижение однородного состояния материала. Именно об этом свидетельствует уменьшение величины расщепления брэгговских пиков после второго и третьего циклов. Процесс

отжига должен сопровождаться укрупнением кристаллитов (D) и снятием напряжений ( $\epsilon$ ), возникающих в процессе закалки после дуговой плавки. Однако этого не наблюдается в нашем случае, по крайней мере в течение

5h отжига (таблица). Никакой тенденции изменения этих параметров ( $D$  и  $\varepsilon$ ) в зависимости от времени отжига не наблюдается. А преимущественная ориентация кристаллитов (текстура), присутствующая в исходном сплаве, даже усилилась настолько, что рефлекс (220) и (321) исчезли уже после первого часа отжига.

Принимая во внимание, что низкотемпературные аллотропные модификации титана, циркония и гафния имеют гексагональную структуру [13] можно ожидать, что при длительных временах термического старения при низких температурах сплав может перейти в двухфазное состояние. С другой стороны, присутствующий в сплаве ниобий, кристаллизующийся только в ОЦК-структуре, может стабилизировать ОЦК-структуру или, по крайней мере, замедлить кинетику перехода состава в двухфазное состояние. Для исследования условий достижения равновесия фазового состояния данного сплава может потребоваться более длительное время.

В контексте возможных приложений жаропрочных ВЭСов важным является исследование их транспортных свойств, в частности теплопроводности. На рис. 2 приведены температурные зависимости температуропроводности ( $\alpha$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) сплава TiZrHfNb, полученные при нагреве от комнатной температуры до 400°C (перед изотермической выдержкой) последовательно для каждого цикла термообработки.

Из рис. 2 видно, что значения  $\alpha$  и  $\lambda$  практически одинаковы для всех трех последовательных циклов нагрева, то есть существенно не изменяются в

[Входе изотермических отжигов. Абсолютные значения указанных величин сравнимы с таковыми в сталях [14]. Такие значения являются допустимыми для сплавов, используемых в качестве материалов для атомной промышленности, основным требованием которых является высокая радиационная стойкость, каковой обладает исследованный нами сплав TiZrHfNb [10].

## 4. Заключение

Исследована низкотемпературная стабильность жаропрочного высокоэнтропийного сплава TiZrHfNb с ОЦК-структурой при  $T = 400^\circ\text{C}$ . Установлено, что сформировавшееся в результате дуговой плавки неоднородное состояние (сосуществование двух ОЦК-фаз с близким параметром элементарной ячейки) в процессе отжига гомогенизируется. При этом сохраняется высоконапряженное наноструктурированное состояние и усиливается текстура.

Теплопроводность сплава в указанном диапазоне температур изменяется в интервале 8–16 W/m·K, что сравнимо по порядку величины с теплопроводностью сталей. Указанные свойства определяют перспективность использования исследованного сплава в качестве материалов для нужд атомной промышленности.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-20053)

на оборудовании центра коллективного пользования „Урал-М“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu. *Prog. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).
- [2] J. Chen, X. Zhou, W. Wang, B. Liu, Y. Lv, W. Yang, D. Xua, Y. Liu. *J. Alloys Comp.* **760**, 15 (2018).
- [3] L. Lilensten, J.P. Couzinié, L. Perrière, J. Bourgon, N. Emery, I. Guillot. *Mater. Lett.* **132**, 123 (2014).
- [4] X. Xian, Z. Zhong, B. Zhang, K. Song, C. Chen, S. Wang, J. Cheng, Y. Wu. *Mater. Des.* **121**, 229 (2017).
- [5] O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C. Woodward. *Mater. Sci. Eng. A* **565**, 51 (2013).
- [6] Y.D. Wu, Y.H. Cai, T. Wang, J.J. Si, J. Zhu, Y.D. Wang, X.D. Hui. *Mater. Lett.* **130**, 277 (2014).
- [7] M. Feuerbacher, T. Lienig, C. Thomas. *Scripta Mater.* **152**, 40 (2018).
- [8] S. Marik, M. Varghese, K.P. Sajilesh, D. Singh, R.P. Singh. *J. Alloys Comp.* **769**, 1059 (2018).
- [9] F.G. Coury, T. Butler, K. Chaput, A. Saville, J. Copley, J. Foltz, P. Mason, K. Clarke, M. Kaufman, A. Clarke. *Mater. Design* **155**, 244 (2018).
- [10] D.J.M. King, S.T.Y. Cheung, S.A. Humphry-Baker, C. Parkin, A. Couet, M.B. Cortie, G.R. Lumpkin, S.C. Middleburgh, A.J. Knowles. *Acta Mater.* **166**, 435 (2019).
- [11] Y.D. Wu, Y.H. Cai, T. Wang, J.J. Si, J. Zhu, Y.D. Wang, X.D. Hui. *Mater. Lett.* **130**, 277 (2014).
- [12] K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch. *Mater. Res. Lett.* **3**, 95 (2015).
- [13] Н.П. Лякишев. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Машиностроение, М. (1997). Т. 2. 1024 с.
- [14] S.V. Stankus, I.V. Savchenko, A.V. Baginskii, O.I. Verba, A.M. Prokop'ev, R.A. Khairulin. *High Temperature* **46**, 731 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская