

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrHfMoCrCo ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

А.С. Горнакова¹, Д.Б. Кабирова², А. Корнева³, Б.Б. Страумал^{1,6}, М. Имаев², А. Кузьмин⁴, Н.С. Афоникова¹, В.И. Орлов¹, А.Н. Некрасов⁵, Н.Ф. Хайретдинов², Г.С. Давдиан^{1,6}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

² Учреждение Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

³ Институт металлургии и материаловедения Польской академии наук, ул. Реймонта, 25, 30-059 Краков, Польша

⁴ Институт физики твердого тела Латвийского университета, ул. Кенгарага, 8, LV-1063 Рига, Латвия

⁵ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, Черноголовка, Россия

⁶ Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Ленинский проспект, 4, 119991 Москва, Россия

Email: alenahas@issp.ac.ru



АПТ-2024

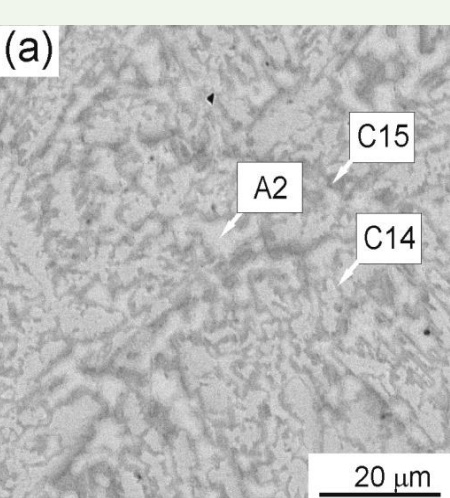
Впервые высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) были предложены Brian Cantor [1] и Jian-Wei Ye [2] с соавторами. Первые ВЭС представляли собой сплавы с шестью или более компонентами в эквиатомных пропорциях. Для исследователей стало неожиданностью, что такие сплавы могут образовывать однородный неупорядоченный твердый раствор. Оказалось, что это связано с тем, что их уникальная комбинация атомов с разными атомными радиусами может сильно препятствовать зарождению вторых фаз и их последующему росту. Такие сплавы могут обладать лучшими свойствами, чем традиционные сплавы. В частности, они обладают высокой твердостью, хорошей прочностью при высоких температурах и отличной стойкостью к износу, окислению и коррозии.

Цель работы были изучить влияние кручения под высоким давлением на микроструктуру, фазовые превращения и механические свойства TiZrHfMoCrCo сплава.

Методики и эксперименты

В работе был исследован ВЭС Ti_{10.92}Zr_{18.90}Hf_{41.28}Mo_{18.20}Cr_{3.61}Co_{3.85}вес.% (TiZrHfMoCrCo), выплавленный в виде цилиндрического слитка диаметром 10 мм, в индукционной печи в атмосфере чистого аргона. Для приготовления сплава были использованы чистые металлы: титан марки ТИ-1 (йодидный титан 99.98 вес.%), цирконий (йодидный цирконий 99.98 вес.%), молибден (99.97 вес.%), гафний (йодидный гафний 99.95 вес.%), кобальт (99.9 вес.%) и хром (99.99 вес.%). Компонентный анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе FEI dual beam Versa 3D HighVac производства фирмы FIE. От слитка были отрезаны шайбочки толщиной 0.8 мм. Одна шайбочка исходного сплава была подвергнута КВД при комнатной температуре: 5 оборотов плунжера под давлением 7 ГПа при скорости вращения 1 оборот в минуту, в установке типа наковальни Бриджмена с использованием компьютерного управления производства W. Klement GmbH, Ланг, Австрия. После КВД толщина образца составляла 0.35 мм. Эксперименты по рентгеновской абсорбционной спектроскопии проводились на синхротроне DESY PETRA-III (Гамбург, Германия) с использованием экспериментальной установки P65 Applied XAFS beamline. Для структурно-фазового анализа образцов использовались рентгеновские дифрактограммы, полученные с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab в Cu-K_{α1+α2} излучении, длина волны 1.5419 Å. Фазовый анализ и расчет параметров решетки проводился с помощью программы PowderCell 2.4. (PowderCell for Windows. Version 2.4. 08.03.2000 (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin). Испытания образцов ВЭС на трехточечный изгиб проводили на испытательной машине для конструкционных материалов УТС 111.2-50 при комнатной температуре. Измерения микротвердости проводили на твердомере по Виккерсу ИТВ-1-И-МС.

Микроструктура, компонентный и фазовый состав исходного сплава TiZrHfMoCrCo



На рисунках представлены СЭМ изображение микроструктуры и рентгенограмма для исходного сплава TiZrHfMoCrCo, отмечены три градации по цвету, которые соответствуют трем фазам: бсс - (Ti,Zr,Hf)cub (A2), и две фазы Лавеса (Mo,Cr)₂Zr (C15) и Cr₂Zr (C14).

Точка	Фаза	Ti	Cr	Co	Zr	Mo	Hf
1	(Ti,Zr,Hf)cub (A2)	13.46±0.17	0.52±0.09	1.24±0.12	28.40±0.78	7.11±0.34	46.41±1.26
2	(Mo,Cr) ₂ Zr (C15)	11.5±0.97	6.02±0.39	5.96±1.28	13.79±0.64	20.86±1.60	39.6±0.56
3	Cr ₂ Zr (C14)	6.45±0.13	5.17±0.16	1.22±0.11	11.31±0.29	34.92±0.15	38.71±0.43
Средний состав		10.57±3.18	3.73±2.38	3.43±3.17	18.25±7.94	20.29±12.12	41.31±3.48

Выводы

Был исследован высокоэнтропийный сплав TiZrHfMoCrCo в двух состояниях после изготовления (исходное) и после КВД обработки.

- 1) КВД обработка привела к фазовому превращению. ГПУ-фаза Лавеса (C14) исчезла, а ОЦК-фаза (A2) распалась на две ОЦК-фазы (A2) с разным параметром решетки. Одна фаза обогащена гафнием и имеет параметр решетки 3.445 нм, а другая ОЦК-фаза обогащена молибденом и имеет параметр решетки 3.150 нм.
- 2) С помощью EBSD удалось определить средний размер зерен и распределения границ зерен по разориентировкам для каждой фазы.
- 3) Результаты рентгеновской абсорбционной спектроскопии на К-краях Ti, Cr, Co, Zr, Mo и Hf L₃-краю подтверждают сохранение локальной атомной структуры атомов металла и некоторое увеличение статического беспорядка после КВД обработки. Кроме того, были выявлены отчетливые локальные окружения вокруг атомов Mo/Cr, Zr/Hf и Ti.
- 4) Показано, что микротвердость материала имеет значения 600 HV. КВД обработка не изменила ее значение, хотя микротвердость отдельных фаз существенно изменяется (более чем в 2 раза).
- 5) Испытания на трехточечный изгиб, показало, что исходный материал является более хрупким, чем после КВД. Оказалось, что ВЭС в исходном состоянии имеет более высокий модуль Юнга 114 ГПа.

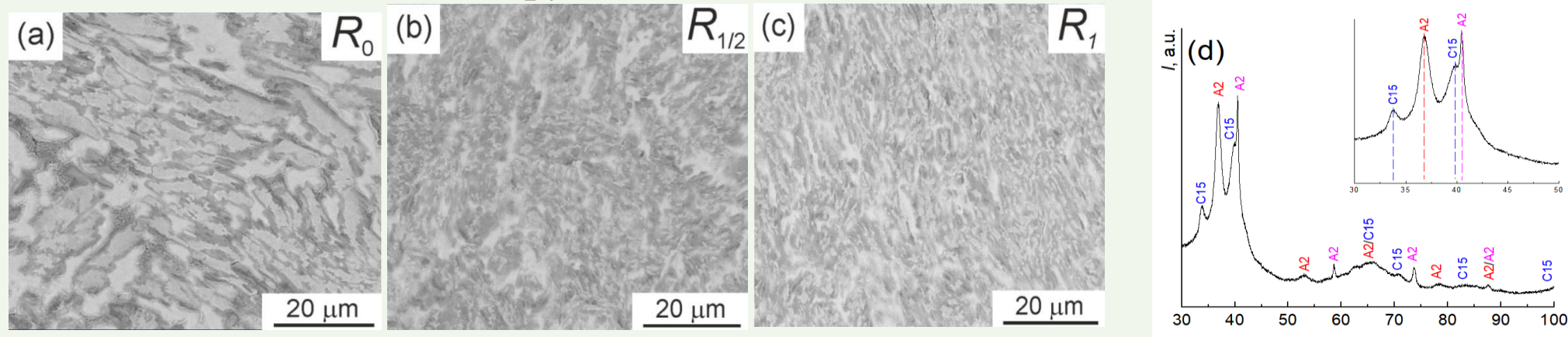
A.S. Gornakova, D.B. Kabirova, A. Korneva, B. Straumal, M.F. Imayev, A. Kuzmin, P. Czaja, N.S. Afonikova, V.I. Orlov, A.N. Nekrasov, N.F. Khayretdinov, G. Davdian

Effect of High-Pressure Torsion on Phase Formation and Mechanical Properties of a High-Entropy

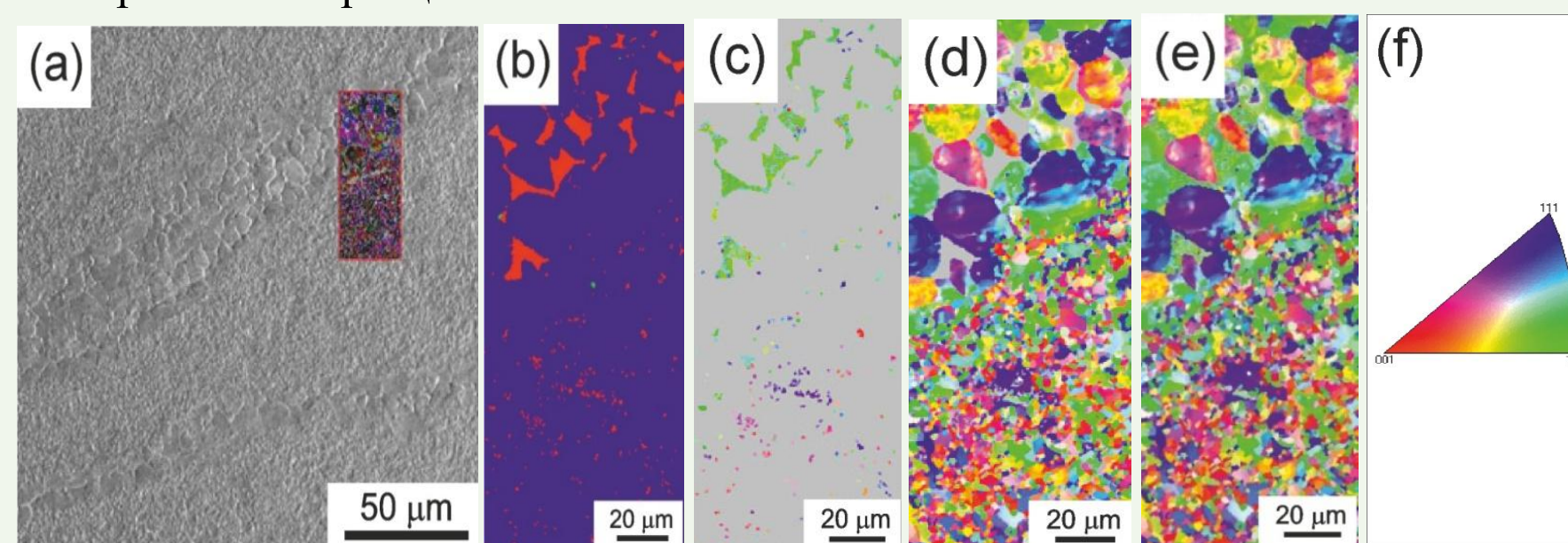
TiZrHfMoCrCo Alloy // Materials. – 2023. – Vol.16, Iss.24. – P.7558.

DOI: 10.3390/ma16247558

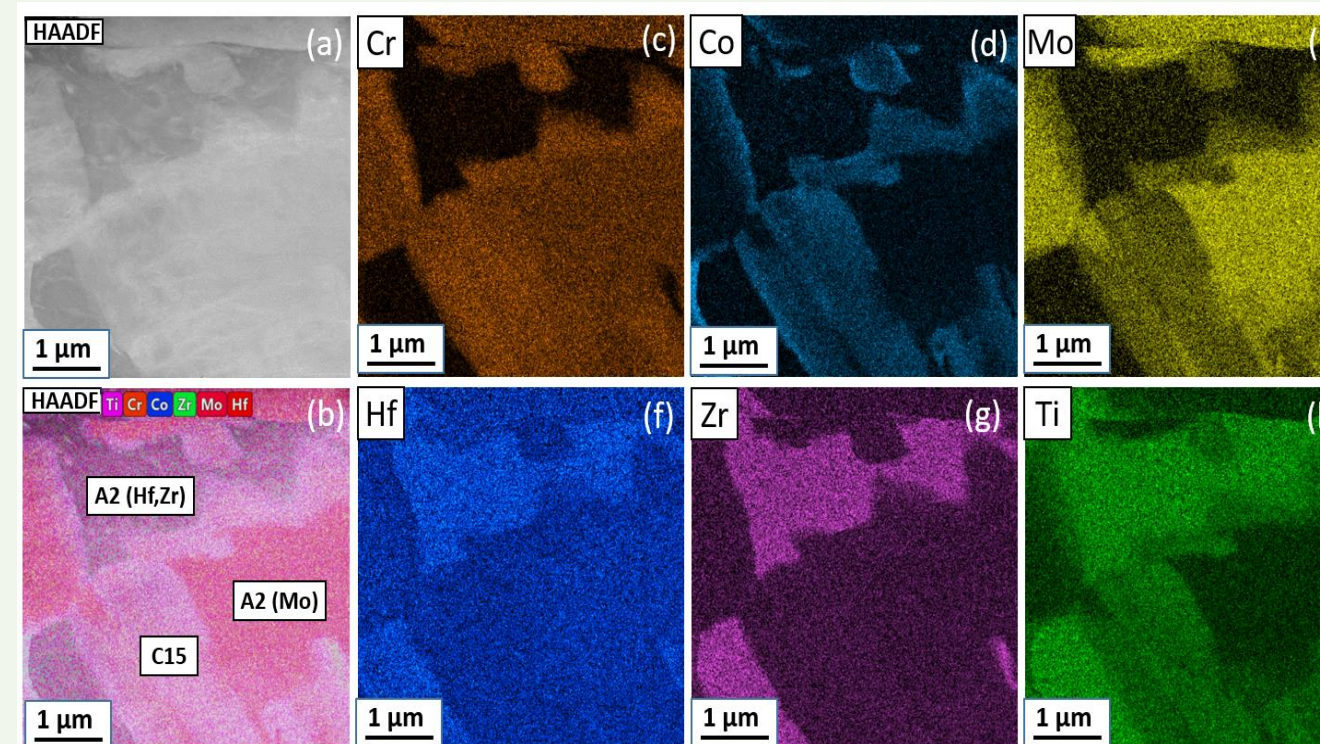
Микроструктура, компонентный и фазовый состав сплава TiZrHfMoCrCo после кручения под высоким давлением



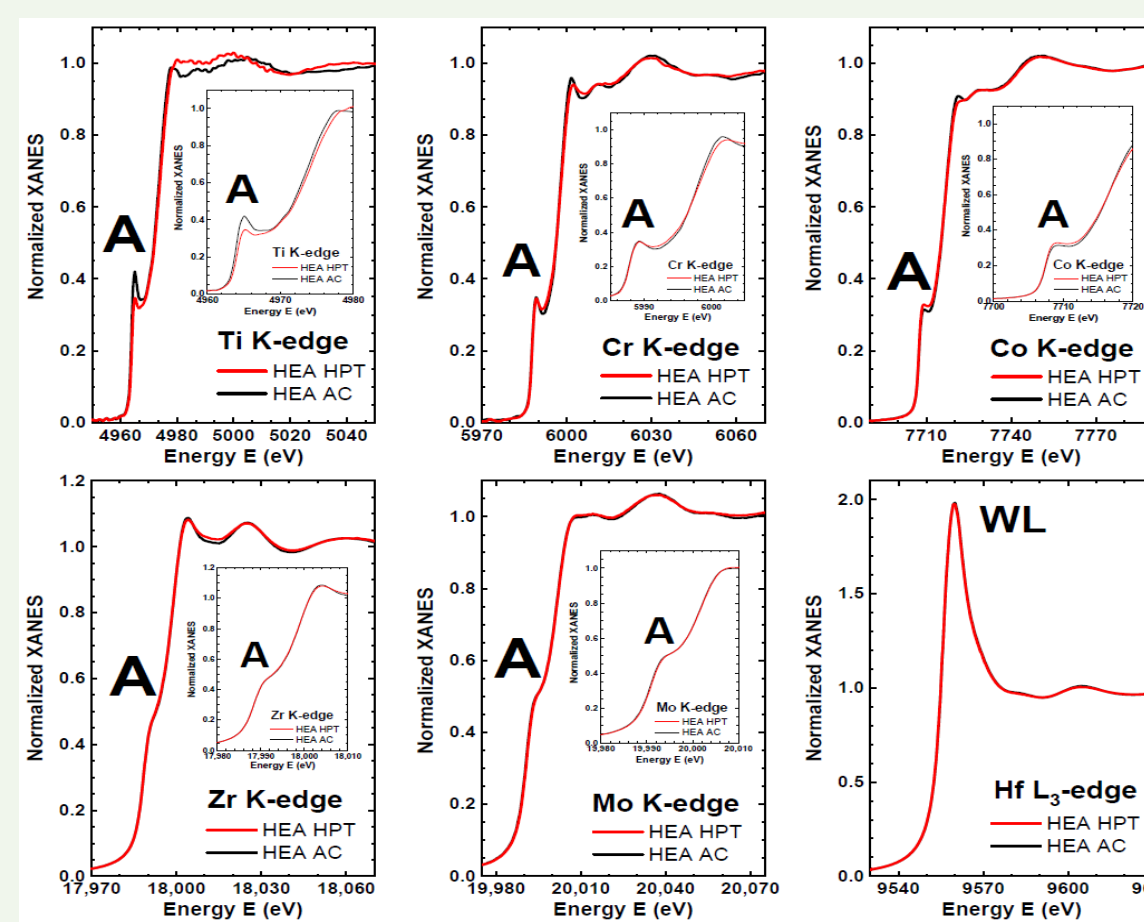
СЭМ изображения микроструктуры сплава ВЭС после КВД в трех областях: (a) R₀ - центральная часть, (b) R_{1/2} - середина радиуса и (c) R₁ - край образца. (d) Рентгенограмма со всей поверхности образца.



Микроструктура сплава TiZrHfMoCrCo в исходном литом состоянии. (a) SEM-изображение участка, с которого был проведен анализ EBSD; (b) распределение фаз: кубическая фаза бсс A2 (синяя), кубическая фаза fcc C15 (красная) и фаза hcp C14 (зеленая); (c) IPF-карта фазы C15; (d) IPF-карта фазы A2; (e) общая IPF-карта двух фаз C15 и A2, (f) цветовой код фаз на рисунке (d).

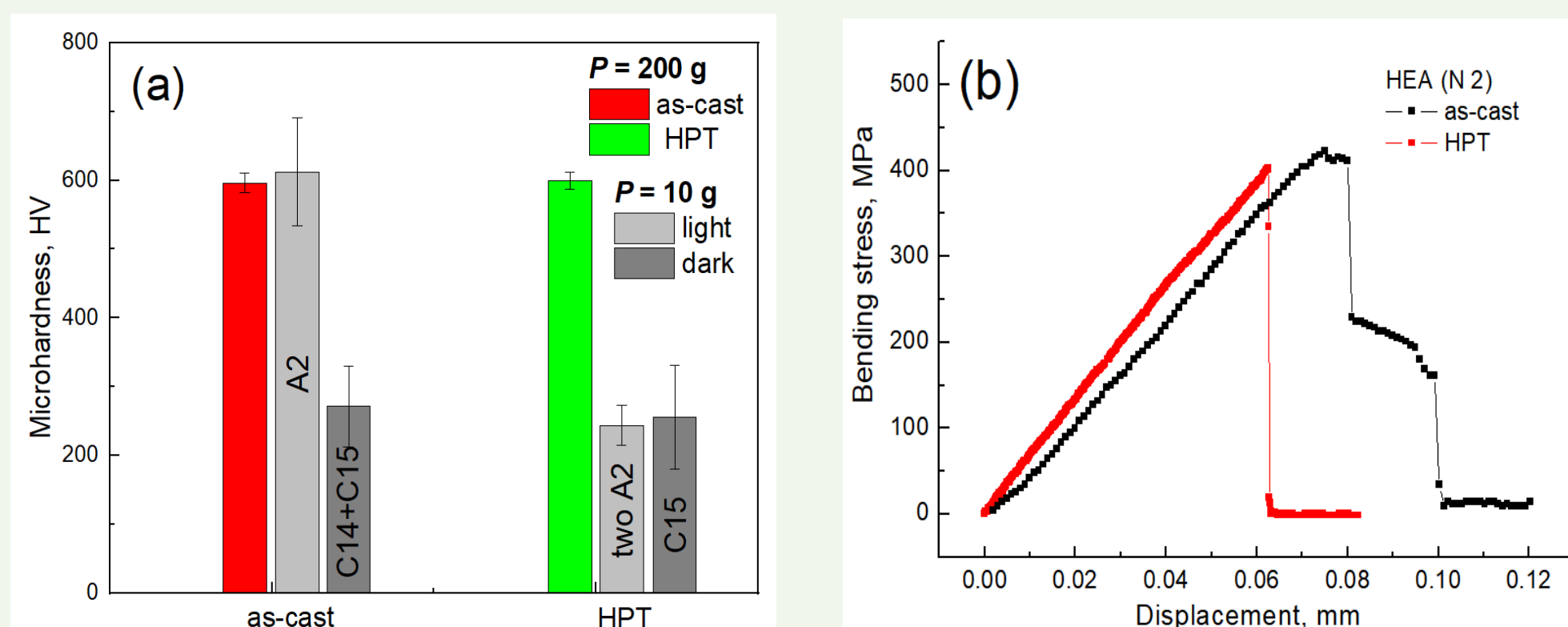


На рисунке представлены результаты ПЭМ исследования. Изображения были получены в режиме сканирующего микроскопа с использованием высокоуглового кольцевого детектора темного поля (HAADF). Кроме того, на рисунке (b) показана совмещенная карта по всем элементам, в то время как остальные рисунки демонстрирует распределение конкретных элементов Cr, Co, Mo, Hf, Zr и Ti. Анализ результатов на рисунке (b) подтверждает наличие трех фаз.



Исследование локальной атомной структуры в ВЭС, как в исходном (АС), так и после КВД обработки (HPT) состояниях, проводилось методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) на К-краях Ti, Cr, Co, Zr и Mo и Hf L₃-крае. На рисунке показаны нормализованные спектры рентгеновского поглощения вблизи краевой структуры (XANES) образцов в двух состояниях с увеличенными вставками, выделяющими область, окружающую край.

Микротвердость, модуль Юнга и предел прочности сплава TiZrHfMoCrCo в исходном состоянии и после КВД обработки



Были рассчитаны значения модуля Юнга (E) и предела прочности (σ_{max}) для исходного сплава и после КВД обработки: E = 114±7 и 93±7 ГПа, σ_{max} = 436±28 и 458±29, соответственно.