

ВПЛИВ БОРУ НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$

О. М. МИСЛИВЧЕНКО, В. Ф. ГОРБАНЬ, А. В. САМЕЛЮК, М. О. КРАПІВКА

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ

Використано метод дугового переплаву для отримання високоентропійного бориду за додавання порошку бору до сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$. За допомогою рентгеноструктурного аналізу визначено, що сплав $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ є однофазним (з об'ємноцентрованою кубічною структурою (ОЦК)), а основною фазою сплаву $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ є борид типу MeB та незначна кількість двох твердих розчинів з ОЦК та гексагональною щільноупакованою структурами. Проаналізовано мікроструктуру отриманих сплавів та показано, що введення бору призводить до ліквідації компонентів сплаву, а також зростання твердості з 3,5 до 33,5 GPa, модуля пружності з 75 до 290 GPa, границі плинності з 1,06 до 10,28%.

Ключові слова: *дуговий переплав, високоентропійний моноборид металу, рентгеноструктурний аналіз, мікроструктура, механічні властивості.*

Using the arc melting method, a high-entropy boride is obtained by adding boron powder to the $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ alloy. X-ray diffraction analysis showed that $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ alloy is single-phase body-centered cubic (BCC) structure and the main phase of $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ alloy is MeB boride and a small amount of BCC and hexagonal close-packed (HCP) structures. The microstructure of the obtained alloys is analyzed and it is shown that the addition of boron leads to the segregation of the constituent components of the alloy. The addition of boron increases the hardness from 3.5 to 33.5 GPa, the elastic modulus from 75 to 290 GPa, and the yield point from 1.06 to 10.28%.

Keywords: *arc-melting, high entropy metal monoboride, X-ray crystal analysis, microstructure, mechanical properties.*

Вступ. Останні роки спостерігаємо значний інтерес до розробки високоентропійних сплавів (ВЕС) через їх високі термомеханічні властивості, а саме: високу міцність, зносостійкість та стійкість до окиснення за кімнатної та підвищеної температур [1]. Зазвичай ВЕС складаються не менше ніж з п'яти елементів, котрі додаються до сплаву в кількості близькій до еквіатомної для отримання максимальної конфігураційної ентропії ($\Delta S_{\text{mix}} = R \cdot \ln N$, де N – кількість компонентів, R – газова стала). Термодинамічну стабільність матеріалу за сталого тиску визначає мінімальна вільна енергія Гіббса ($G = H - TS$, де H – ентальпія, S – ентропія, T – температура). У ВЕС складова рівняння TS стає домінуютьною, що дає змогу стабілізувати тверді розчини за кімнатної та підвищеної температур і пригнічувати утворення простих бінарних та потрійних інтерметалідів. Варто відмітити, що бор має великі значення парних ентальпій змішування з багатьма елементами (значення ентальпії ймовірно буде більшим від конфігураційної ентропії) і тоді може бути як атомом впровадження у високоентропійний твердий розчин, так і утворювати високоентропійні бориди [2], що призведе до зміцнення сплаву.

Мета роботи – дослідити вплив додавання бору на структуру та фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$.

ВЕС системи Ti–Zr–Hf–Nb–Ta вивчали раніше і показали, що у разі поліпшення їх фізико-механічних характеристик вони можуть бути перспективними як жароміцні і криогенні матеріали [3], кераміка [4] та імпланти [5].

Матеріал і методика. Злиток сплаву вагою 20 g отримували плавленням у дуговій печі з вольфрамовим електродом на водоохолоджуваному поді в атмосфері гетерованого аргону (швидкість охолодження $\sim 100^\circ\text{C/s}$). Як вихідні матеріали використовували метали чистотою не гірше 99,9 mass% та порошковий бор з $\sim 10^{-2}$ mass% домішками металів, вуглецю та кремнію. Для поліпшення однорідності злитка та зменшення вигорання бору під час плавлення спочатку сплавили Ti–Zr–Hf–Nb–Ta, які за вмістом компонентів відповідали складу $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}$ (at.%), потім отриманий злиток подрібнили в порошок, до якого додали бор та повторно переплавили п'ять разів. За розрахунками після додавання бору сплав має бути такого складу $\text{Ti}_{15,8}\text{Zr}_{13,4}\text{Hf}_{7,8}\text{Nb}_{10,5}\text{Ta}_{5,3}\text{B}_{47,2}$ (at.%).

Для вивчення фазового складу використовували дифрактометр ДРОН-3 (CoK_α -випромінювання). Дифрактограми знімали методом покровкового сканування з експозицією в точці 2 s. Обробляли результати за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів PowderCell 2.4. Відполіровані зразки дослідили за допомогою растрового електронного мікроскопа Superprobe-733 (JEOL). Твердість (H) та “ефективний” модуль пружності (E) визначали відповідно до міжнародного стандарту ISO UNE EN ISO 14577-1:2016 за допомогою автоматичного мікроіндентування (прилад “Мікрон-гамма”) пірамідою Берковича. Раніше наведено [6] результати нормованої твердості (H/E_r), які характеризують структурний стан матеріалу, а також границю плинності (σ_{es}), вище якої матеріал починає деформуватися під індентором.

Результати та їх обговорення. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, сплав $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}$ є однофазним з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) структурою з періодом ґратки $a = 3,3588$. За додавання бору до сплаву кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК структурою суттєво зменшується, а її період зростає ($a = 3,526$). Основні дифракційні максимуми на отриманій дифрактограмі належать бориду типу (Ti, Hf, Nb, Ta)B, який у подальшому називатимемо MeB (рис. 1). Період ґратки цього високоентропійного бориду $a = 6,25$; $b = 3,126$; $c = 4,75$. Також рентгенографічно зафіксовано твердий розчин на основі фази з гексагональною щільноупакованою (ГЦУ) структурою ($a = 3,195$; $c = 5,056$). Раніше [7] під час синтезу високоентропійних боридів порошок бору попередньо відпалювали за температури 1300°C у вакуумній печі для видалення кисню та вологи. Таку процедуру дегазації у цьому дослідженні не робили, тому, ймовірно, кисень, який містився у порошок бору, і є основною причиною утворення ГЦУ фазової складової, адже відомо, що саме кисень у низці сплавів (особливо титанових) є потужним стабілізатором структури.

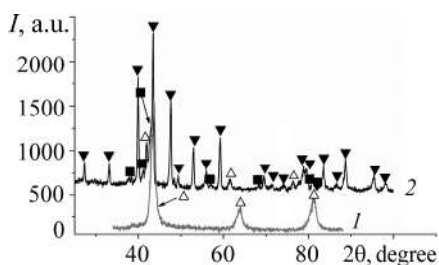


Рис. 1. Дифрактограми литих сплавів $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}$ (1) і $\text{Ti}_{15,8}\text{Zr}_{13,4}\text{Hf}_{7,8}\text{Nb}_{10,5}\text{Ta}_{5,3}\text{B}_{47,2}$ (2) (CuK_α -випромінювання): ▼ – MeB, ■ – ГЦУ, △ – ОЦК.

Fig. 1. XRD patterns of as-cast $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}$ (1) and $\text{Ti}_{15,8}\text{Zr}_{13,4}\text{Hf}_{7,8}\text{Nb}_{10,5}\text{Ta}_{5,3}\text{B}_{47,2}$ (2) alloys (CuK_α -radiation): ▼ – MeB, ■ – hexagonal close-packed structure, △ – body-centered cubic structure.

Мікроструктура литого сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ подана на рис. 2а. На ній відсутні характерні для лиття дендритні мікроструктури, також не спостерігаємо вторинних фаз (присутні лише пори та подряпини). На мікроструктурі литого сплаву $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ не бачимо явних дефектів лиття (рис. 2b) таких, як пори, усадка та тріщини, що вказує на задовільні ливарні характеристики злитка сплаву. Відомо, що бор є сильним розкиснювальним елементом і відповідно він може зменшувати кількість залишкових газів під час кристалізації. Результати електронної мікроскопії добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу. На мікроструктурах спостерігаємо три структурні складові: бориди – розміто-пластинчастої форми (сірий колір), ГЦУ та ОЦК – темний та світлий колір відповідно. Судячи з мікроструктур, зроблених у характеристичному випромінюванні (рис. 2c–g), у сплаві $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ у литому стані відбувається ліквідація елементів, особливо танталу. Варто відмітити, що цирконій, згідно з подвійною діаграмою стану Zr–B, хоч і не утворює бориду зі структурою ZrB, проте атоми цього елемента присутні у високоентропійному бориді.

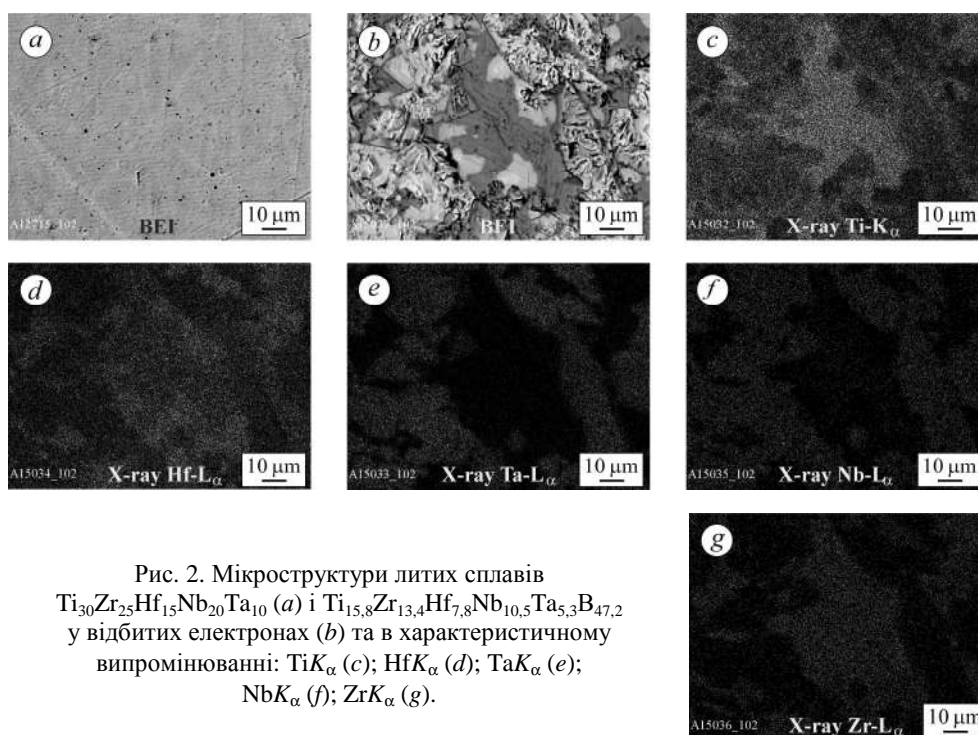


Рис. 2. Мікроструктури литих сплавів $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ (a) і $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ у відбитих електронах (b) та в характеристичному випромінюванні: TiK_{α} (c); HfK_{α} (d); TaK_{α} (e); NbK_{α} (f); ZrK_{α} (g).

Fig. 2. Microstructures of as-cast $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ (a) and $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ alloys in back scattered electrons (b) and in characteristic X-rays: TiK_{α} (c); HfK_{α} (d); TaK_{α} (e); NbK_{α} (f); ZrK_{α} (g).

Досліджуючи механічні властивості методом мікроіндентування (див. таблицю), виявили, що сплав навіть без додавання бору має високу твердість, ймовірно, через спотворення кристалічної ґратки внаслідок різного розміру атомів [8] та/або формування наномодульованої структури – утворення в нанометровому масштабі декількох кристалічних ґраток з однаковою структурою, які несуттєво відрізняються періодом [9]. Після додавання до сплаву металів порошку бору і повторного переплаву твердість отриманого матеріалу зростає в 9,5 разів.

Отриманий сплав має також суттєво вищі показники модуля пружності, пружної деформації та границі плинності.

Механічні властивості високоентропійних сплавів $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ та $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$, досліджених методом інденування пірамідою Берковича

Склад	H_{IT} , GPa	H_{IT}/E_r	E_r , GPa	σ_{es} , GPa
$Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$	3,5	0,046	75	1,06
$Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$	33,5	0,115	290	10,28

ВИСНОВКИ

Методом дугового переплаву отримано сплави $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ та $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ і проаналізовано вплив додавання бору на мікроструктуру, фазовий склад та фізико-механічні властивості. У литому ВЕС $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ утворюється борид зі структурою типу MeB з параметрами ґратки $a = 6,25$; $b = 3,126$; $c = 4,75$. Вихідна ОЦК фазова складова сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ після додавання бору залишається в незначній кількості, а період її ґратки зростає. Литий сплав $Ti_{15,8}Zr_{13,4}Hf_{7,8}Nb_{10,5}Ta_{5,3}B_{47,2}$ за показником твердості близький до надтвердих матеріалів та має високі значення модуля пружності та границі плинності. Встановлено, що твердість сплаву зберігається щонайменше до 800°C.

1. *Tsai M. H. and Yeh J. W.* High-entropy alloys: a critical review // *Materials Research Letters*. – 2014. – **2**, № 3. – P. 107–123.
2. *Doğan Ö. N., Nielsen B. C., and Hawk J. A.* Elevated-temperature corrosion of $CoCrCuFeNiAl_{0,5}B_x$ high-entropy alloys in simulated syngas containing H_2S // *Oxidation of Metals*. – 2013. – **80**. – P. 177–190.
3. *Mechanical properties and thermally activated plasticity of the $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ high entropy alloy at temperatures 4.2–350 K / A. V. Podolskiy, E. D. Tabachnikova, V. V. Voloschuk, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, and S. A. Firstov // Mater. Sci. and Eng.: A*. – 2018. – **710**. – P. 136–141.
4. *Preparation of (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C high-entropy carbide ceramics through carbosilico-thermic reduction of oxides / P. Istomin, E. Istomina, A. Nadutkin, V. Grass, A. Lysenkov, and A. Kudryavtsev // J. of the Europ. Ceramic Soc.* – 2021. – **41**, № 14. – P. 6934–6942.
5. *Design and properties of novel Ti–Zr–Hf–Nb–Ta high-entropy alloys for biomedical applications / W. Yang, S. Pang, Y. Liu, Q. Wang, P. K. Liaw, and T. Zhang // Intermetallics*. – 2022. – **141**. – 107421. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107421>
6. *Firstov S. A., Gorban V. F., and Pechkovsky E. P.* New methodological opportunities of modern materials mechanical properties definition by the automatic indentation method // *Science and Innovations*. – 2010. – **6** (5). – P. 7–18.
7. *Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions / S. Failla, P. Galizia, S. Fu, S. Grasso, and D. Sciti // J. of the Europ. Ceramic Soc.* – 2020. – **40**, № 3. – P. 588–593.
8. *Refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw // Intermetallics*. – 2010. – **18**, № 9. – P. 1758–1765.
9. *Effects of different levels of boron on microstructure and hardness of $CoCrFeNiAl_xCu_{0,7}Si_{0,1}B_y$ high-entropy alloy coatings by laser cladding / Y. He, J. Zhang, H. Zhang, and G. Song // Coatings*. – 2017. – **7** (1). DOI:10.3390/coatings7010007

Одержано 20.01.2022