

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА HfTaTiNbZr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2020 г. А.С. Седегов, В.С. Цыбулин, К.В. Кусков, Н.Ф. Шкодич, Д.О. Московских

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 18.12.19 г., доработана 19.02.20 г., подписана в печать 25.02.20 г.

Методами высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и искрового плазменного спекания (ИПС) получен высокоэнтропийный сплав (ВЭС) состава HfTaTiNbZr эквимолярной концентрации из порошковых компонентов. Обработку исходных порошков проводили в шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице в течение 20, 40, 60 и 90 мин. На основе исследований морфологии поверхности, микроструктуры и фазового состава образцов ВЭС показано, что многокомпонентная порошковая смесь Hf + Ta + Ti + Nb + Zr претерпевает существенные структурные изменения в процессе ВЭМО. Исходя из данных рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что обработка в мельнице в течение 20 мин приводит к образованию твердого раствора на основе Hf (*Fm3m*) с ГЦК-структурой. Последующая ВЭМО в течение 40 мин способствует образованию твердого раствора на основе Ta (*Im3m*) с ОЦК-структурой. После 60-минутной обработки на дифрактограмме пики твердых растворов на основе Hf и Ta полностью сливаются, образуя один общий асимметричный пик в интервале углов $\sim 35\pm 5^\circ$. Выявлено, что формирование ВЭС состава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой наблюдается после 90 мин ВЭМО. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) материал имеет гомогенную структуру, результаты энергодисперсионного анализа показали, что исходные элементы Ti, Hf, Ta, Nb, Zr равномерно распределены в объеме материала. Порошки, полученные после 90 мин ВЭМО, спекались при $t = 1150$ и 1350 °С в течение 10 мин. Результаты РФА, СЭМ и энергодисперсионной спектроскопии высокоэнтропийных сплавов, консолидированных методом ИПС при $t = 1350$ °С, показали, что материал состоит преимущественно из одной фазы с ОЦК-структурой и небольшого количества Hf₂Fe и ZrO. Твердость спеченного материала ВЭС (10,7 ГПа) превышала твердость консолидированного из смеси исходных элементов (6,2 ГПа) в 1,8 раза. Плотность спеченных при $t = 1350$ °С образцов из исходных и ВЭС-порошков составила 9,49 г/см³ (95,8 %) и 9,87 г/см³ (99,7 %) соответственно.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, высокоэнергетическая механическая обработка, механическое легирование, искровое плазменное спекание, твердый раствор, ОЦК-структура.

Седегов А.С. – инженер науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

Цыбулин В.С. – лаборант науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: v.cybulin@mail.ru.

Кусков К.В. – инженер науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Шкодич Н.Ф. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

Московских Д.О. – канд. техн. наук, директор науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: mos@misis.ru.

Для цитирования: Седегов А.С., Цыбулин В.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., Московских Д.О. Структурные особенности высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr, полученного методом высокоэнергетической механической обработки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 42–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-42-50.

Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O.

Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling

The paper shows the possibility of obtaining the HfTaTiNbZr high-entropy alloy (HEA) of equimolar concentration from powder components using the method of high-energy ball milling (HEBM) and spark plasma sintering (SPS). Initial powders were processed

for 20, 40, 60 and 90 min in a high-energy planetary ball mill. The surface morphology, microstructure, and phase composition studies of HEA samples showed that an HfTaTiNbZr multicomponent powder mixture undergoes significant structural changes during the HEBM process. It was found based on the *X*-ray phase analysis data that mill processing for 20 min leads to the formation of a solid solution based on Hf (*Fm3m*) with an FCC structure. Subsequent HEBM for 40 min contributes to the appearance of a solid solution based on Ta (*Im3m*) with a BCC structure. After 60 min of processing, the peaks of Hf and Ta based solid solutions on the *X*-ray diffraction pattern completely merge to form one common asymmetric peak within the $\sim 35\text{--}51^\circ$ angle range. It was found that the HfTaTiNbZr HEA with a BCC structure is formed after 90 min of HEBM. According to scanning electron microscopy (SEM), the material has a homogeneous structure, and EDX results showed that the initial elements of Ti, Hf, Ta, Nb, Zr are uniformly distributed in the material volume. Powders obtained after 90 min HEBM were sintered at $t = 1150$ and 1350°C for 10 min. The *X*-ray phase analysis, SEM and EDX results of high-entropy alloys consolidated by the SPS at $t = 1350^\circ\text{C}$ showed that the material mostly consists of one phase with a BCC structure and a small amount of Hf_2Fe and ZrO . The hardness of the sintered HEA (10.7 GPa) exceeded the hardness of the material consolidated from initial element mixture (6.2 GPa) by 1.8 times. Densities of samples sintered at $t = 1350^\circ\text{C}$ from the initial and HEA powders were 9.49 g/cm^3 (95.8 %) and 9.87 g/cm^3 (99.7 %), respectively.

Keywords: high-entropy alloy, high energy ball milling, machining, mechanical alloying, spark plasma sintering, solid solution, BCC structure.

Sedegov A.S. – engineer of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

Tsybulin V.S. – laboratory assistant of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: v.cybulin@mail.ru.

Kuskov K.V. – engineer of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Shkodich N.F. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of Laboratory «Dynamics of microheterogeneous processes», of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

Moskovskikh D.O. – Cand. Sci. (Tech.), director of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: mos@misis.ru.

Citation: Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O. Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 42–50 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-42-50.

Введение

В 2004 г. профессорами Кантором (Cantor) и Е (Yeh) независимо друг от друга были опубликованы статьи [1, 2], в которых предлагалась принципиально новая концепция создания металлических материалов, основанная на переходе от традиционного подхода «базовый элемент и легирующие добавки» к разработке металлических сплавов, состоящих из 5 и более основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных соотношениях (от 5 до 35 ат.%). Особенность таких сплавов заключалась в преимущественном формировании неупорядоченных простых твердых растворов со структурами ОЦК, ГЦК или ОЦК/ГЦК, стабилизация которых обеспечивается высокой энтропией смешения (ΔS_{mix}), которая, в свою очередь, как предполагалось, подавляет образование интерметаллических фаз. Такой класс материалов получил название «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС) [1–5]. Интенсивные исследования в области ВЭС показали [1–7], что энтропия смешения являет-

ся не единственным условием для формирования простых твердых растворов в многокомпонентных сплавах — также оказывают влияние следующие термодинамические параметры:

— энтальпия смешения (ΔH_{mix}):

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j=1}^n n \Delta H_{ij}^{\text{mix}} C_i C_j, \quad (1)$$

где $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ — энтальпия смешения между i -м и j -м атомами в сплаве, C_i и C_j — молярные концентрации i -го и j -го элементов;

— разность атомных радиусов (δ , %):

$$\delta = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n C_j r_j} \right)^2}, \quad (2)$$

где C_i , C_j и r_i , r_j обозначают атомную долю и атомный радиус i -го и j -го элементов соответственно;

— разность электроотрицательности элементов ($\Delta\chi$):

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - \chi_i - \bar{\chi})^2}, \quad (3)$$

где $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i$; χ_i — электроотрицательность Полинга для i -го элемента;

— концентрация валентных электронов (VEC):

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n C_i \text{VEC}_i, \quad (4)$$

где VEC_i — валентная электронная концентрация i -го элемента.

Более того, было обнаружено [6, 7], что VEC является доминирующим фактором в определении условий образования ОЦК- или ГЦК-структур в высокоэнтропийных сплавах.

Наблюдалось, что для $\text{VEC} < 6,87$ и $\text{VEC} \geq 8,0$ образуются фазы с ОЦК- и ГЦК-структурами соответственно, в то время как обе фазы (т.е. смесь ОЦК и ГЦК) будут сосуществовать при условии $6,87 \leq \text{VEC} \leq 8,0$ [7].

Первый полученный однофазный высокоэнтропийный сплав на основе $3d$ -переходных металлов CoCrFeMnNi эквиаомного состава [1, 3, 8], как оказалось, обладал уникальными сочетаниями свойств — такими, как высокая прочность на растяжение и пластичность [9–12], высокая ударная вязкость и трещиностойкость, особенно при криогенных температурах [13, 14], высокая твердость и прочность на сжатие [11, 15, 16], сверхпластичность [17].

Концепция ВЭС за последние 15 лет приобрела статус одного из наиболее перспективных направлений в материаловедении. Все большее внимание привлекает класс ВЭС на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, W, Mo [3, 18, 19], который пока мало изучен, но обладает большим потенциалом для создания высокотемпературных конструкционных материалов. Так, например, в работе [18] методом электродуговой плавки с последующим горячим прессованием при $T = 1473$ К и давлении 207 МПа в течение 3 ч был получен сплав TaNbHfZrTi с преимущественно однофазной ОЦК-структурой и высокими значениями твердости ($HV = 3826$ МПа) и предела текучести при сжатии ($\sigma_{0,2} = 929$ МПа).

Наиболее распространенным методом получения ВЭС является метод кристаллизации расплавов, для получения которых используются элект-

родуговая плавка [20–23], лазерная наплавка [24], металлותרмия [25] и др.

Метод механического сплавления ВЭС из порошков в планетарных шаровых мельницах начал развиваться позднее, но уже завоевал признание, о чем свидетельствует растущее число публикаций [26, 27]. Преимущества данной технологии состоят в отсутствии высоких температур, простоте и относительно высокой производительности.

Для консолидации ВЭС-порошков все чаще используют метод искрового плазменного спекания (ИПС), который по сравнению с традиционными методами спекания (например, горячим прессованием) позволяет спекать порошки при более низких температурах и высоких скоростях нагрева, тем самым максимально сохраняя исходную мелкодисперсную структуру материала [27].

Цель данной работы — исследование возможности получения высокоэнтропийного сплава TaTiNbHfZr в эквиаомной концентрации из тугоплавких порошковых исходных компонентов методом высокоэнергетической механической обработки и свойств консолидированного материала методом ИПС.

Методика исследований

Для получения высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr эквиаомного состава в качестве исходных компонентов были выбраны порошки гафния марки ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85, 99,1 %), тантала марки ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, 99,9 %), титана марки ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, 99,2 %), ниобия марки НБП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, 99,9 %) и циркония марки ПЦрК-1 (ТУ48-4-234-84, 99,6 %), которые смешивались в равных атомных долях в фарфоровой ступке в течение 10 мин.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) порошковых смесей эквиаомного состава HfTaTiNbZr проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» при скорости вращения водила 694 об/мин, барабанов — 1388 об/мин.

Предварительно перемешанная шихта загрузалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами диаметром 5–7 мм в массовом соотношении 20:1 (360 шаров на 18 г смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, снабженными клапанами для откачки и напуска газа. Вначале производилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, затем ба-

рабаны заполнялись аргоном до 1 атм. Продолжительность ВЭМО составила от 20 до 90 мин.

Консолидированные образцы из ВЭМО-порошков получали методом ИПС на установке «SPS Labox 650» (Япония).

Для проведения ИПС порошок помещали в цилиндрическую графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 15,9 мм, внешний диаметр 48 мм, высота 50 мм), при этом между ее стенками и образцом находилась графитовая бумага толщиной 0,4 мм. Максимальное давление прессования составляло 50 МПа. Через образец и пресс-форму пропускали импульсный ток прямоугольной формы с продолжительностью каждого импульса 40 мс и интервалами между импульсами 7 мс. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин, температура спекания — 1150 и 1350 °С, выдержка — 10 мин. Температуру спекания измеряли с помощью радиационного пирометра.

Морфологию поверхности, микро-, и атомно-кристаллическую структуру порошковых смесей состава HfTaTiNbZr и спеченных материалов на их основе исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL 7600F (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного анализа (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (излучение CoK_{α}).

Плотность образцов после спекания оценивали методом гидростатического взвешивания. Определение микротвердости спеченных образцов проводили на полированных шлифах методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) с помощью цифрового твердомера HVS-50 (L.H. Testing Instruments, Китай) при нагрузке 10 кг·с.

Результаты и их обсуждение

Оценка образования твердого раствора в сплаве HfTaTiNbZr

Согласно правилу Юм-Розери, для предварительной оценки образования твердого раствора

в системе HfTaTiNbZr были учтены различия в атомных радиусах, значениях электроотрицательности элементов и концентрациях валентных электронах, приведенных в таблице.

Разница в атомных радиусах для исследуемой композиции HfTaTiNbZr составила $\Delta r = 6,06\%$ при допустимых значениях в пределах $0 \leq \Delta r \leq 8,5\%$.

В работе [28] было отмечено, что $\Delta \chi$ практически не влияет на формирование твердого раствора или аморфной фазы. Однако недавние исследования [29] показали, что при большом значении $\Delta \chi$ более вероятно формирование сложных соединений (например, интерметаллидов). Для изучаемого сплава HfTaTiNbZr разница в значениях электроотрицательности была $\Delta \chi = 0,1176$.

Концентрация валентных электронов для эквивалентного сплава HfTaTiNbZr, рассчитанная по формуле (4), составила $VEC = 4,4$, что соответствует формированию твердого раствора с ОЦК-структурой ($VEC < 6,87$) [3].

Высокоэнергетическая механическая обработка

Процесс ВЭМО приводит к существенным структурным изменениям многокомпонентной порошковой смеси состава HfTaTiNbZr. На рис. 1 представлены результаты РФА исходной и механически обработанных порошковых смесей HfTaTiNbZr при разной продолжительности (τ) ВЭМО. Исходная композиция содержит дифракционные пики Hf, Ta, Ti, Nb и Zr. В результате обработки порошковой смеси HfTaTiNbZr при $\tau = 20$ мин происходит исчезновение дифракционных пиков исходных элементов и образование твердого раствора на основе Hf ($Fm\bar{3}m$) с ГЦК-структурой. Также ВЭМО ($\tau = 20$ мин) способствует появлению дифракционных пиков железа, по-видимому, из-за использования стальных барабанов и шаров.

При более продолжительной ВЭМО ($\tau = 40$ мин) на рентгенограмме отображается твердый раст-

Свойства элементов, входящих в состав исследуемого сплава HfTaTiNbZr [3]

Элемент	Атомный номер	Структура при $t_{\text{комн}}$	Радиус, пм	$t_{\text{пл}}$, °С	VEC	χ , отн. ед.
Hf	72	ГПУ	157,75	2233	4	1,30
Ta	73	ОЦК	143,0	3017	5	1,50
Ti	22	ГПУ	146,15	1670	4	1,54
Nb	41	ОЦК	142,9	2468	5	1,60
Zr	40	ГПУ	160,25	1851	4	1,33

вор на основе Ta ($Im\bar{3}m$) с ОЦК-структурой. После такой обработки структура порошковой смеси HfTaTiNbZr состоит из твердых растворов на основе Hf и Ta со структурами ГЦК и ОЦК соответственно с небольшими количествами гидроксида гафния и железа.

После ВЭМО в течение 60 мин пики твердых растворов на основе Hf и Ta на рентгенограмме полностью сливаются, образуя один общий асимметричный пик в интервале углов $\sim 35\div 51^\circ$.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности ВЭМО количество намолотого железа уменьшается, что, на первый взгляд, кажется парадоксальным. Однако стенки стальных бараба-

нов мельницы и шаров в процессе ВЭМО подвергаются футеровке измельчаемым материалом. Также небольшое количество железа входит в состав твердого раствора с ОЦК-структурой, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа (см. рис. 3).

Механическая обработка в течение 90 мин приводит к образованию высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой (наблюдается относительная симметрия дифракционных пиков).

Результаты сканирующей электронной микроскопии ВЭС-порошка с поверхности и микрошлифа сплава HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин представлены на рис. 2. После высокоэнер-

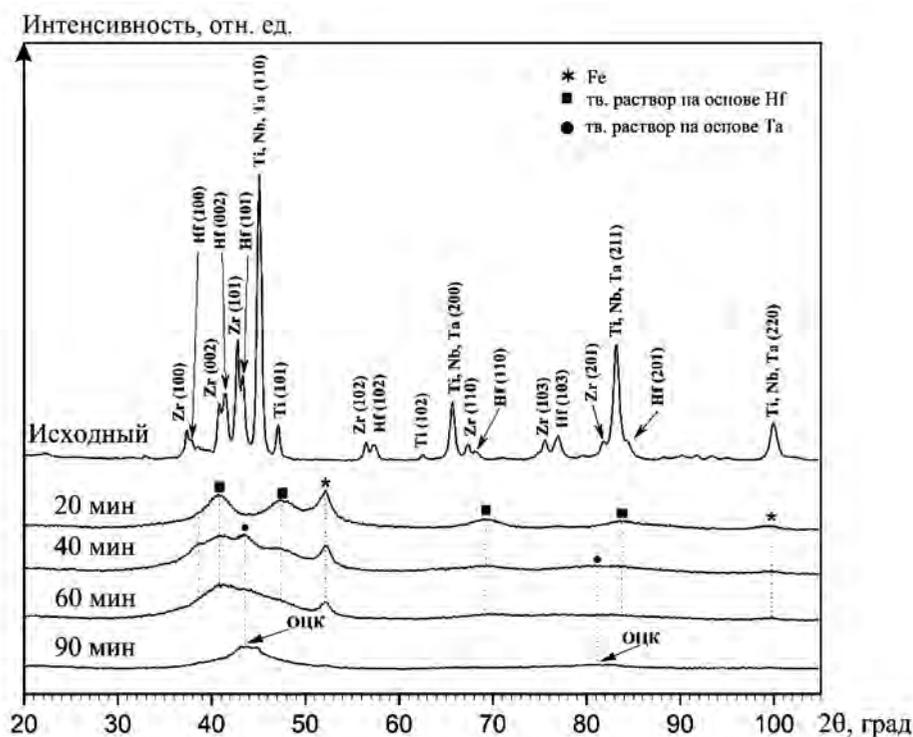


Рис. 1. Результаты РФА порошковых смесей состава HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 0, 20, 40, 60 и 90 мин

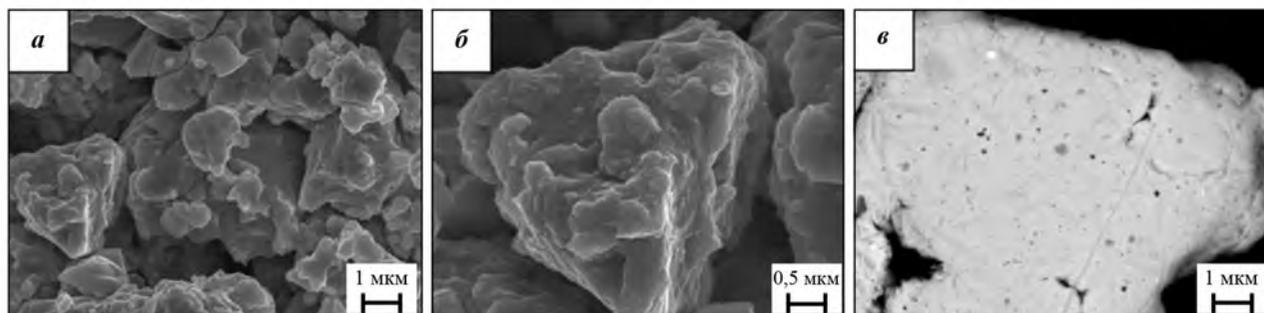


Рис. 2. Микрофотографии с поверхности (а, б) и среза (шлифа) (в) порошковой смеси HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин

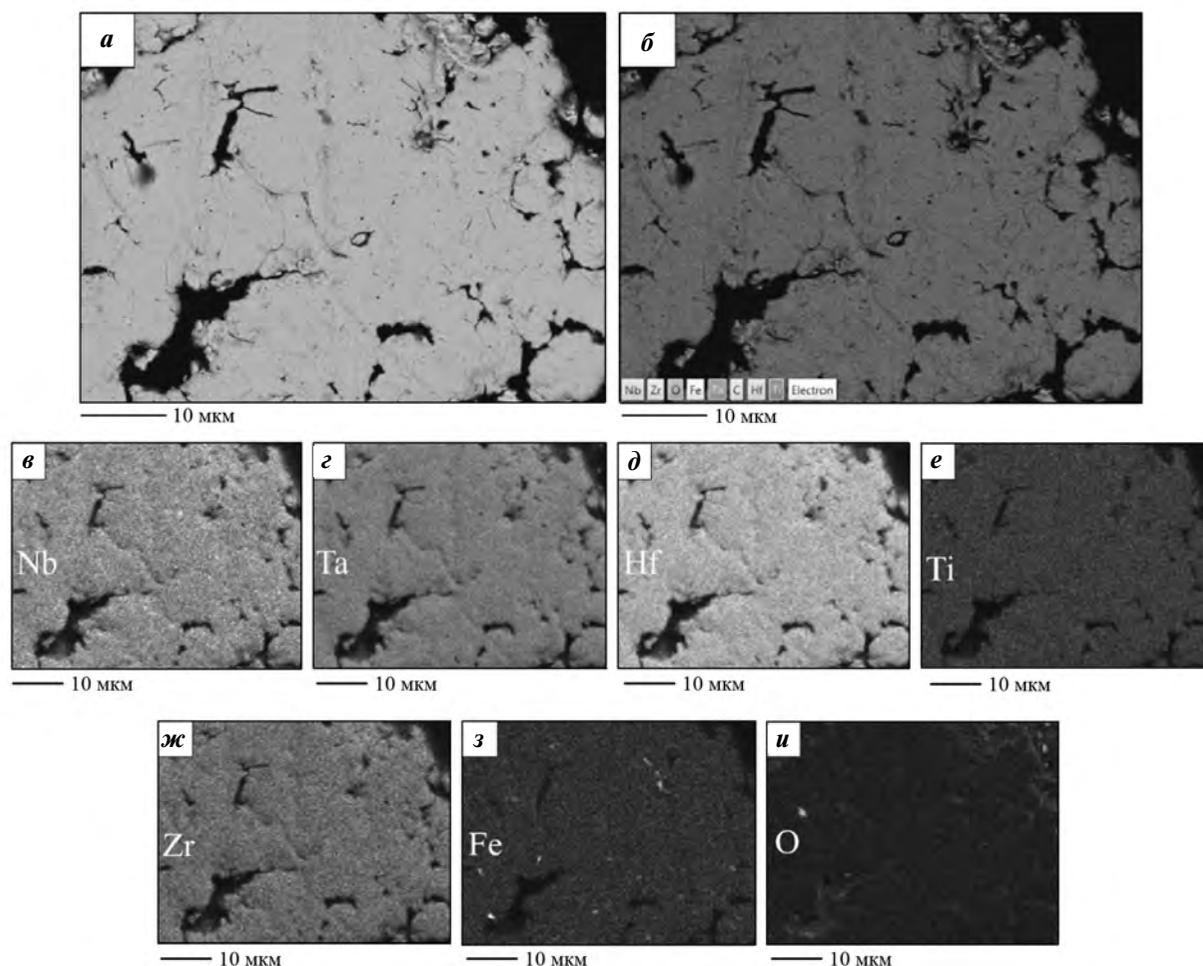


Рис. 3. Микрофотография (*a*) и энергодисперсионный анализ (карта распределения элементов) (*б–и*) порошковой смеси HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин

гетической обработки порошковая смесь состоит из композитных частиц неправильной формы, размер которых варьируется от нескольких микрон до 20–30 мкм (рис. 2, *a, б*). На снимке микрошлифа порошка ВЭС (рис. 2, *в*), снятом в режиме обратно-отраженных электронов, нет явно выраженных контрастных областей, что говорит о равномерном распределении всех элементов в объеме частицы материала. Это подтверждается и результатами энергодисперсионного анализа (ЭДС) (рис. 3) — исходные элементы Ti, Hf, Ta, Nb, Zr равномерно распределены в объеме материала. Также в смеси присутствуют следы железа и кислорода. Наличие кислорода, в свою очередь, в частицах ВЭС можно объяснить выгрузкой порошков из барабанов мельницы на воздухе. Таким образом, в процессе высокоэнергетической механической обработки в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» в течение 90 мин происходит формирование высоко-

коэнтропийного сплава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой.

Искровое плазменное спекание ВЭС-порошка HfTaTiNbZr

Результаты рентгенофазового анализа ВЭС-порошка HfTaTiNbZr (ВЭМО, $\tau = 90$ мин) и консолидированных образцов на его основе представлены на рис. 4. При температуре спекания, равной 1150 °С, на рентгенограмме сплава HfTaTiNbZr наблюдаются дифракционные пики твердого раствора с ОЦК-структурой (основная фаза), также отмечаются пики Hf_2Fe и ZrO . Небольшое количество железа, присутствующее в ВЭС-порошке в результате взаимодействия в процессе ИПС с гафнием с формированием Hf_2Fe . Образование оксида циркония в процессе синтеза происходит, по-видимому, ввиду большого сродства циркония к кислороду.

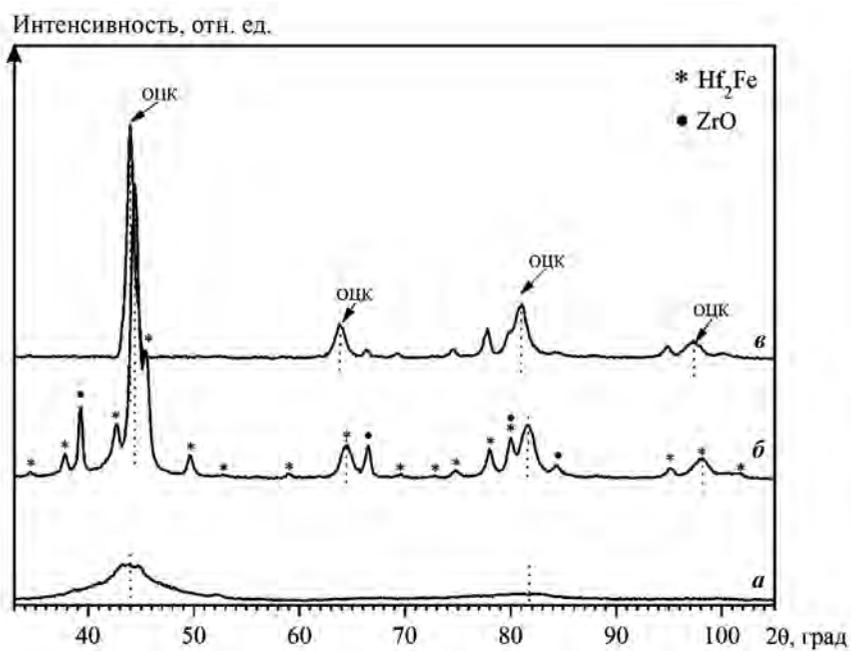


Рис. 4. Результаты РФА до (а) и после (б, в) консолидации методом ИПС при температурах 1150 °С (б) и 1350 °С (в) ВЭС-порошка $HfTaTiNbZr$ (ВЭМО, $\tau = 90$ мин)

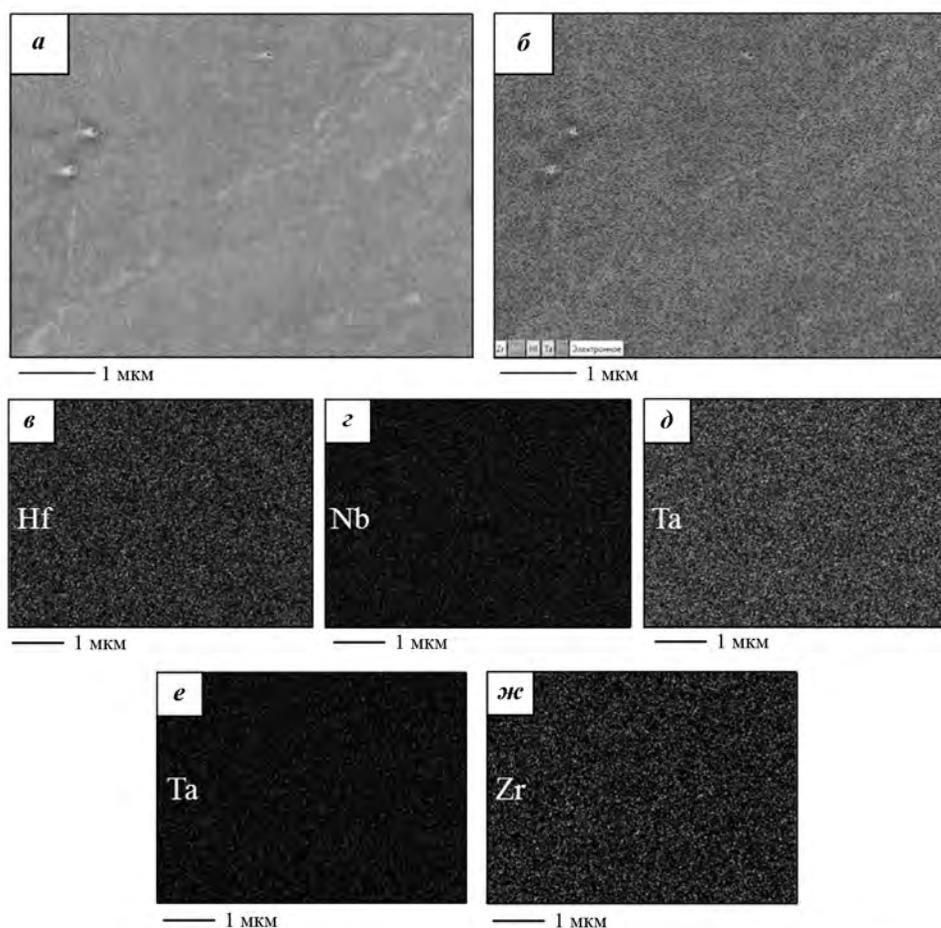


Рис. 5. СЭМ (а) и ЭДС (карта распределения элементов) (б–ж) спеченного методом ИПС при $t = 1350$ °С ВЭС-порошка $HfTaTiNbZr$

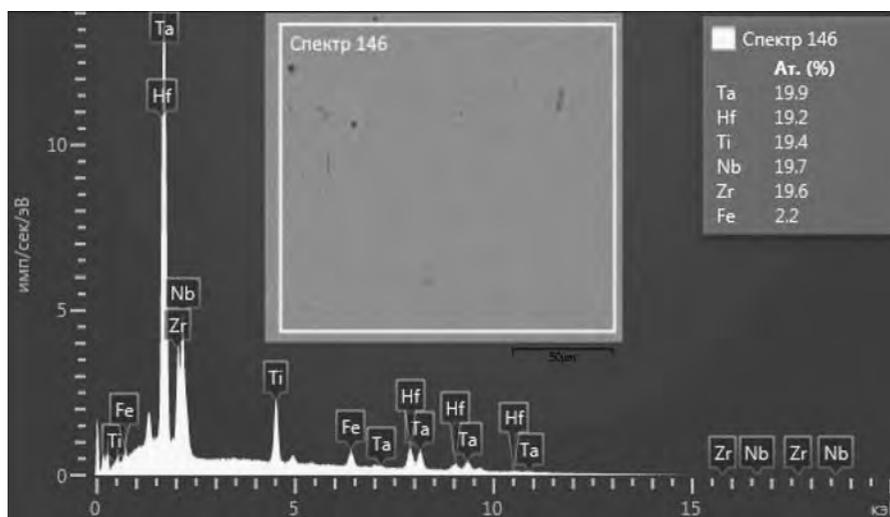


Рис. 6. ЭДС-спектр спеченного методом ИПС при $t = 1350$ °С ВЭС-порошка HfTaTiNbZr

Согласно диаграмме состояния Hf–Fe, подробно изученной в работе [30], фаза Hf_2Fe образуется в твердом состоянии при температуре 1260 °С. Повышение температуры ИПС до 1350 °С приводит к значительному снижению дифракционных пиков вторичной фазы Hf_2Fe , а также уменьшению содержания фазы ZrO. Это объясняется растворением фазы Hf_2Fe в объеме сплава ввиду повышения температуры спекания. Маленький размер и быстрое охлаждение спекаемого образца не позволяют повторно выделиться вторичной фазе, формируя гомогенную структуру сплава.

На рис. 5 представлены результаты СЭМ и ЭДС спеченного при температуре 1350 °С ВЭС-порошка HfTaTiNbZr.

Микроструктура спеченного образца выглядит преимущественно однородной (рис. 5, а). По данным ЭДС-анализа, элементы, образующие твердый раствор с ОЦК-структурой на стадии ВЭМО, также равномерно распределены в объеме спеченного образца (рис. 5, б–ж), эквиатомное соотношение элементов в материале сохраняется, результат ЭДС также показывает небольшое содержание железа в объеме материала — 2,2 ат.% (рис. 6).

Твердость (HV) консолидированных методом ИПС образцов, полученных из ВЭС-порошка HfTaTiNbZr, в ~1,8 раза выше (10,7 ГПа при $t = 1350$ °С) аналогичных материалов, спеченных из смеси порошков без высокоэнергетической механической обработки (6,2 ГПа).

Плотность спеченных при $t = 1350$ °С образцов из исходных и ВЭС-порошков составила 9,49 г/см³ (95,8 %) и 9,87 г/см³ (99,7 %) соответственно [18].

Заключение

Показана принципиальная возможность получения ВЭС-порошков HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой и консолидированных материалов на их основе с использованием кратковременной (в течение 90 мин) высокоэнергетической механической обработки в среде аргона и последующего искрового плазменного спекания при $t = 1350$ °С. Твердость полученного ВЭС-материала превысила твердость консолидированного из смеси исходных элементов образца в 1,8 раза. Плотность спеченных при $t = 1350$ °С образцов из исходных и ВЭС-порошков составила 9,49 г/см³ (95,8 %) и 9,87 г/см³ (99,7 %) соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10215).

Литература/References

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. doi 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 299–303. doi10.1002/adem.200300567.
3. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J. Development and exploration of refractory high entropy alloys: A review. *J. Mater. Res.* 2018. Vol. 33. No. 19. P. 3092–3128.
4. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy al-

- loy: Challenges and prospects. *Mater. Today*. 2016. Vol. 19. Iss. 6. P. 349–362.
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-W., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multi-principal metallic elements. *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. Vol. 35. P. 2533–2536. doi:10.1007/s11661-006-0234-4.
 6. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution or amorphous phase. *Prog. Natur. Sci. Mater. Int.* 2011. Vol. 21. P. 433–446.
 7. Guo S., Ng C., Lu J., Li C.T. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. No. 103505.
 8. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93.
 9. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 74–78.
 10. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 5743–5755.
 11. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., Seils S., Boll T., Heilmaier M., Hahn H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 29–33.
 12. Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G. Incipient plasticity and dislocation nucleation of FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 2993–3001.
 13. Gludovatz B., Honenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014. Vol. 345. P. 1153–1158.
 14. Zhang Z.J., Mao M.M., Wang J., Gludovatz B., Zhang Z., Mao S.X., George E.P., Yu Q., Ritchie R.O. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. No. 10143. P. 1–6. DOI: 10.1038/ncomms10143.
 15. Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 734. P. 341–352.
 16. Sun S.J., Tian Y.Z., Lin H.R., Dong X.G., Wang Y.H., Zhang Z.J., Zhang Z.F. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure. *Mater. Design*. 2017. Vol. 133. P. 122–127.
 17. Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T.G. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 685. P. 342–348.
 18. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 6043–6048.
 19. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 758–1765.
 20. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*. Vol. 55. P. 9–14.
 21. Pickering E.J., Minoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Scripta Mater.* 2016 Vol. 113. P. 106–109.
 22. Otto F., Dlouhy A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabec D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Mater.* 2016. Vol. 112. P. 40–52.
 23. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 591. P. 11–21.
 24. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *J. Metals*. 2015. Vol. 67. No.10. P. 2262–2270. DOI: 10.1007/s11837-015-1589-z.
 25. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 126. P. 15–19.
 26. Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *J. Mater. Res.* 2019. Vol. 34. P. 664–686.
 27. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimov S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushchev A.A., Mukasyan A.S. Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 805. P. 1237–1245.
 28. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties. *Mater. Lett.* 2014 Vol. 130. P. 277–280.
 29. Singh A.K., Subramaniam A. On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *J. Alloys Compd.* 2004 Vol. 587. P. 113–119.
 30. Idbenali M., Selhaoui N., Bouirden L., Servant C. Thermodynamic assessment of the Fe–Hf binary system. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 456. P. 151–158.