

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСИС»**

На правах рукописи

**Разумовский Михаил Игоревич**

**Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой:  
Ti / Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и Ti / Ta**

Специальность 1.3.8. «Физика конденсированного состояния»

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Бокштейн Борис Самуилович

**Москва – 2024**

<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	<b>Страницы</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>3-9</b>
<b>Глава 1. Аналитический обзор литературы.</b>	
1.1. Традиционные металлические жаропрочные сплавы и переход к тугоплавким высокоэнтропийным сплавам.	<b>10-12</b>
1.2. Типичные микроструктуры традиционных ЖС.	<b>12-15</b>
1.3. Кинетика диффузионного огрубления гетерофазной структуры в ЖС.	<b>15-19</b>
1.4. Диффузия в ВЭС: есть ли «замедленная диффузия»?	<b>19-30</b>
1.5 Заключение.	<b>30</b>
<b>Глава 2. Выбор химического состава матрицы жаропрочного сплава.</b>	
2.1. Введение.	<b>31-33</b>
2.2. Оценка характеристик твёрдых растворов сплавов системы легирования (Ti, Zr, Hf) – (Ta, Nb, Mo).	<b>33-38</b>
2.3. Результаты экспериментальных исследований сплавов системы (Zr, Hf, Ti) – (Nb, Mo, Ta) (литературные источники).	<b>38-43</b>
2.4. Заключение.	<b>44</b>
<b>Глава 3. Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой:</b>	
<b>Ti \ Ta и Ti \ Ti<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub>Mo<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>x</sub> (x = <math>\frac{100}{6}</math>).</b>	
3.1. Объекты, оборудование и методика исследования.	<b>44-49</b>
3.2. Методы расчёта коэффициентов диффузии.	<b>50-54</b>
3.3. Результаты исследования.	
3.3.1. Сварка концентрированных сплавов многих тугоплавких металлов и Ta с Ti и Zr.	<b>54-61</b>
3.3.2. Система Ti \ Ta.	<b>62-71</b>
3.3.3. Система Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo.	<b>71-83</b>
3.4. Обсуждение результатов.	<b>83-91</b>
<b>Заключение.</b>	<b>91-92</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА</b>	<b>93-94</b>
Приложение А.	<b>95-101</b>
Приложение Б.	<b>102-135</b>
Приложение В.	<b>136-141</b>
<b>Библиография.</b>	<b>142-152</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Классическими жаропрочными сплавами (ЖС), которые применяются для изготовления критических узлов и деталей двигателей летательных аппаратов, являются ЖС на основе Ni. Важнейшим свойством никелевых ЖС является низкая диффузионная проницаемость всех элементов гетерофазной микроструктуры, что обеспечивает высокую структурную стабильность ЖС при эксплуатации.

Для расширения возможностей летательных аппаратов следует увеличивать мощность двигателей, а для этого, в свою очередь, требуется увеличивать температуру газовой смеси на входе в турбину. При использовании летательных аппаратов при высоких температурах в агрессивной среде и в условиях повышенных нагрузок требуются новые жаропрочные материалы, которые не уступают никелевым ЖС и даже превосходят их. Температура плавления ( $T_{пл}$ ) является важнейшим свойством, определяющим значение эксплуатационных температур, которые, как правило, составляют 0,75 от температуры плавления. Для никелевых ЖС  $T_{пл} \sim 1723$  К, поэтому максимально допустимые температуры эксплуатации не должны превышать 1350 К. Вот почему для длительной эксплуатации при повышенных температурах (например, 1500 К), необходимы сплавы с  $T_{пл}$  не менее 2000 К. Важнейшей задачей физического материаловедения является поиск таких материалов.

В настоящее время активно исследуется возможность создания металлических ЖС с высокими температурами плавления на основе многих тугоплавких металлов, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Такие сплавы содержат более 4 основных элементов с концентрацией каждого от 5 до 35% и, кроме высокой температуры плавления, характеризуются большой конфигурационной энтропией  $S_{conf}$ . Большие значения  $S_{conf}$  являются одним из важных факторов, способствующих высокой структурной стабильности матрицы высокотемпературных ЖС. Матрица таких ВЭС

представляет собой многокомпонентный твердый раствор с высокой концентрацией всех тугоплавких металлов с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решёткой, и может быть упрочнена выделениями интерметаллидных, карбидных или силицидных фаз.

Высокая стабильность гетерофазной микроструктуры является ключевой характеристикой ЖС. Наиважнейшим фактором, определяющим кинетику огрубления заданной гетерофазной структуры при повышенных температурах, является диффузия. Поэтому изыскание системы легирования перспективных тугоплавких ВЭС и изучение в них диффузионных характеристик легирующих элементов есть весьма актуальная и важная задача.

### **Цель и задачи исследования**

**Целью** данной работы является определение коэффициентов диффузии компонентов в тугоплавких диффузионных парах системы  $Ti \setminus Ti_xTa_xHf_xTa_xNb_xMo_x$  ( $x = \frac{100}{6}$  (эквиатомный сплав)) и  $Ti \setminus Ta$ .

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Провести анализ параметров сплавов тугоплавких металлов, в том числе из уже известных, (особенности диаграмм равновесия, оценка значений конфигурационной энтропии твёрдых растворов, температуры плавления, плотности, энергии когезии, концентрации валентных электронов, разницы атомных размеров, механических свойств) и выбрать химический состав матрицы перспективных тугоплавких сплавов (по результатам проведённого анализа выбран известный эквиатомный (эквипот.) ВЭС Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo).
2. Разработать процедуру сварки пар тугоплавких металлов с полиморфным превращением со сплавами тугоплавких металлов и танталом путём предварительной термической обработки.

3. Провести диффузионные отжиги образцов в области существования  $\beta$ -фазы в сплаве Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквипот.) при температурах 1473–1673 К, и построить профили диффузионного проникновения компонентов.
4. Исследовать диффузию в диффузионных парах Ti \ Ti<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub>Hf<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>Mo<sub>x</sub> ( $x = \frac{100}{6}$ ) и Ti \ Ta. Рассчитать значения коэффициентов диффузии (D) элементов в диффузионных парах, построить температурную зависимость коэффициентов диффузии, и получить значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии элементов в сплаве на основе многих тугоплавких металлов Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквипот.)

### **Научная новизна**

1. С применением метода диффузионных пар, построены экспериментальные профили диффузии на основании данных взаимного проникновения элементов, полученных с помощью рентгеноспектрального микроанализа, в системе Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo с ОЦК решёткой ( $\beta$ -фаза) после отжигов при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К. Для выбора химического состава ВЭС на основе тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования  $\beta$ -фазы в ВЭС, в котором были проведены диффузионные отжиги.
2. Разработана процедура сварки 2 типов диффузионных пар образцов: Ti \ ВЭС и (Ti или Zr) \ Ta. Сварку обеспечивает термическая обработка диффузионных пар по режиму: нагрев в печи с защитной атмосферой до температуры, превышающей на 50 К температуру полиморфного превращения в Ti или Zr, выдержка в течение 1 минуты, охлаждение с печью до комнатной температуры.

3. Исследован процесс диффузии элементов в твёрдом растворе с ОЦК решёткой в диффузионной паре  $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$  после отжигов при температурах 1473, 1573 и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. Рассчитаны коэффициенты диффузии ( $D$ ), предэкспоненциальные множители и энергии активации всех 6 элементов системы
4. Обнаружен узкий интервал значений как коэффициентов диффузии ( $D$ ), так и энергий активации для атомов всех элементов в области титана и сплава. Показано, что разница  $D$  атомов этих элементов в области сплава  $Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$  не превышает одного порядка при постоянной температуре, а при самодиффузии увеличивается до двух - трёх порядков. Таким образом процесс взаимной диффузии выравнивает диффузионные подвижности компонентов.
5. Показано, что атомы группы  $Ti, Zr, Hf$ , в процессе самодиффузии при одинаковых сходственных температурах, диффундируют быстрее, чем при диффузии в сплаве, а атомы элементов группы  $Ta, Nb$  и  $Mo$  – медленнее; последнее не подтверждает концепцию замедленной диффузии в ВЭС. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии атомов  $Ta$  в парах  $Ti \setminus Ta$  по сравнению с диффузией  $Ta$  в парах  $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ . Оба экспериментальных факта не подтверждают наличие эффекта замедления.

### **Практическая значимость**

1. Установленные режимы сварки тугоплавких систем многокомпонентных концентрированных металлических сплавов и  $Ta$  с  $Ti$  и  $Zr$ , при сравнительно невысоких температурах, могут быть использованы для соединения узлов и деталей летательных аппаратов.
2. Выбранный химический состав эквиатомного сплава  $Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$  предлагается использовать в качестве матрицы нового поколения ЖС.

3. Результаты исследования диффузии позволяют прогнозировать ресурс тугоплавких многокомпонентных сплавов по аналогии с оценками долговечности никелевых ЖС.

### Положения, выносимые на защиту

1. Значения коэффициентов диффузии элементов системы легирования сплава  $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$  ( $x = \frac{100}{6}$ ) в парах с титаном при температурах отжига 1473, 1573 и 1673 К и значения коэффициентов диффузии элементов в системе  $Ti \setminus Ta$  при температурах отжига 1573 и 1673 К.
2. Сравнение коэффициентов диффузии всех элементов сплава в паре  $Ti / ВЭС$  и  $Ta$  в паре  $Ti / Ta$  с коэффициентами самодиффузии этих же элементов, которое не подтверждает эффекта замедления диффузии элементов в ВЭС.
3. Результаты анализа, который выявил узкий интервал близких по значению парциальных коэффициентов диффузии элементов в сплаве  $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$  ( $x = \frac{100}{6}$ ) и в титане при температурах отжига 1473, 1573 и 1673 К.
4. Методика эксперимента, предполагающая низкотемпературную сварку (вблизи температуры полиморфного превращения титана) концентрированных сплавов многих тугоплавких металлов и тантала с титаном, а также выбор режимов отжига в температурном интервале существования твёрдого раствора концентрированного сплава многих тугоплавких металлов, который определялся с помощью фазовой диаграммы, полученной методом CALPHAD.
5. Методика расчёта коэффициентов диффузии элементов диффузионных пар с концентрированным сплавом многих тугоплавких металлов в квазибинарном приближении с учётом зависимости коэффициентов диффузии от концентрации.

6. Результаты выбора химического состава матрицы ЖС на основе многих тугоплавких металлов: сплав  $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$  ( $x = \frac{100}{6}$ ).

**Личный вклад автора** в настоящую работу заключается в разработке плана исследований, проведения экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, оформлении результатов работы в виде научных статей, тезисов докладов научных конференций и в подготовке диссертационной работы к защите.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

- 7-ая Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвящённая памяти академика Г. В. Курдюмова. (Черноголовка, 24-27 октября 2022 г.);
- 9-ая Международная научно-техническая конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». (Суздаль, 3-7 октября 2022 г.);
- 15-ая Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», посвящённая 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа». (Минск, 14-16 сентября 2022 г.).

Результаты диссертационного исследования были получены в рамках выполнения гранта: проект № 20-03-00387 Российского Фонда Фундаментальных Исследований 19-03-00801.

### **Публикации**

Результаты исследования изложены в 4 печатных изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 из которых входят в международные наукометрические базы данных, в числе которых: Scopus, Web of Science, EBSCO и др.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, 3 приложений, библиографического списка из 114 источников. Работа изложена на 152 страницах машинного текста, содержит 49 рисунков (дополнительно в приложение вынесено 52 рисунка) и 15 таблиц.

**Достоверность научных результатов** подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением современных методов анализа, таких как метод рентгеноспектрального микрозондового анализа (МРСА), метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или Scanning electron microscope (SEM), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) или energy dispersive x-ray Spectroscopy (EDS), и современных методов обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<https://antiplagiat.ru>).

## **Глава 1. Аналитический обзор литературы.**

### **1.1. Традиционные металлические жаропрочные сплавы и переход к тугоплавким высокоэнтропийным сплавам.**

Традиционный подход к разработке новых сплавов заключается в выборе основного компонента, отвечающего главным требованиям к материалу, и использовании легирующих добавок для приобретения сплавами дополнительных свойств. Типичным примером применения такого подхода являются жаропрочные сплавы (ЖС), где в качестве основного компонента выбран Ni ввиду ряда характеристик этого металла, благоприятствующих эксплуатации в широком температурном интервале (от комнатной до высоких рабочих температур) под нагрузкой [1, 2, 3, 4]. Ni обладает хорошей деформационной способностью, характерной для металлов, имеет сравнительно высокую температуру плавления ( $T_{пл} \approx 1723$  К). В Ni хорошо растворяются многие тугоплавкие металлы, которые используются в системе легирования никелевых ЖС для улучшения ряда функциональных свойств. Легирование алюминием и титаном способствует образованию упрочняющей фазы  $Ni_3(Al, Ti)$ , участвующей в формировании гетерофазной  $\gamma$ - $\gamma'$ -микроструктуры с высокой жаропрочностью [5, 6].

Для увеличения мощности двигателей летательных аппаратов необходимо повышать температуру газовой смеси на входе в турбину. Для эксплуатации в условиях воздействия более высоких температур, нагрузок и внешней агрессивной среды необходимы материалы с большей жаропрочностью по сравнению с никелевыми ЖС. Ключевой характеристикой ЖС является температура плавления  $T_{пл}$ , которая определяет уровень температур эксплуатации, обычно не превышающих  $\sim 0,75 \cdot T_{пл}$ . Для никелевых ЖС  $T_{пл} \sim 1723$  К, поэтому максимально допустимые температуры эксплуатации не должны превышать 1350 К. Вот почему для длительной эксплуатации при повышенных температурах (например, 1500 К), требуются сплавы с  $T_{пл} \geq 2000$  К, характерными для тугоплавких металлов и соединений.

Поиск таких материалов представляется одной из важнейших задач физического материаловедения.

Традиционные ЖС на основе одного из тугоплавких металлов, среди которых наиболее освоенными промышленностью являются сплавы на основе W, Ta, Mo, Nb [7], имеют высокие значения  $T_{пл}$  и удовлетворяют критерию  $T_{пл} \geq 2000$  К. Однако эти сплавы имеют ОЦК решётку и обладают рядом существенных недостатков, характерных для ОЦК структур. К ним относятся сравнительно невысокая жаропрочность и жаростойкость при высоких температурах и склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре. По этим причинам такие сплавы не могут заменить никелевые ЖС, предназначенные для длительной эксплуатации при высоких температурах.

В настоящее время активно исследуется возможность разработки металлических ЖС на основе многих тугоплавких металлов, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [8, 9, 10, 11, 12]. Такие сплавы могут содержать 5 и более основных элементов с концентрацией каждого из них в интервале от 5 до 35 атомных процентов (ат. %), и характеризоваться высокой температурой плавления и большой конфигурационной энтропией  $S_{conf}$ . Принято считать, что большие значения  $S_{conf}$  являются одним из важных факторов, способствующих стабилизации матрицы высокотемпературных ЖС. В таких сплавах матрица представляет собой многокомпонентный твёрдый раствор с высокой концентрацией всех тугоплавких металлов с ОЦК решёткой, и может быть упрочнена выделениями интерметаллидных, карбидных или силицидных фаз.

Высокую прочность металлических ЖС обеспечивает действие нескольких механизмов упрочнения: гетерофазного упрочнения всей композиционной структуры и твёрдорастворного упрочнения матрицы. Механизм твёрдорастворного упрочнения используется в ЖС на основе благородных металлов [13] и был реализован в первом поколении никелевых ЖС, в которых твёрдый раствор на основе (Ni-Cr) легировали тугоплавкими

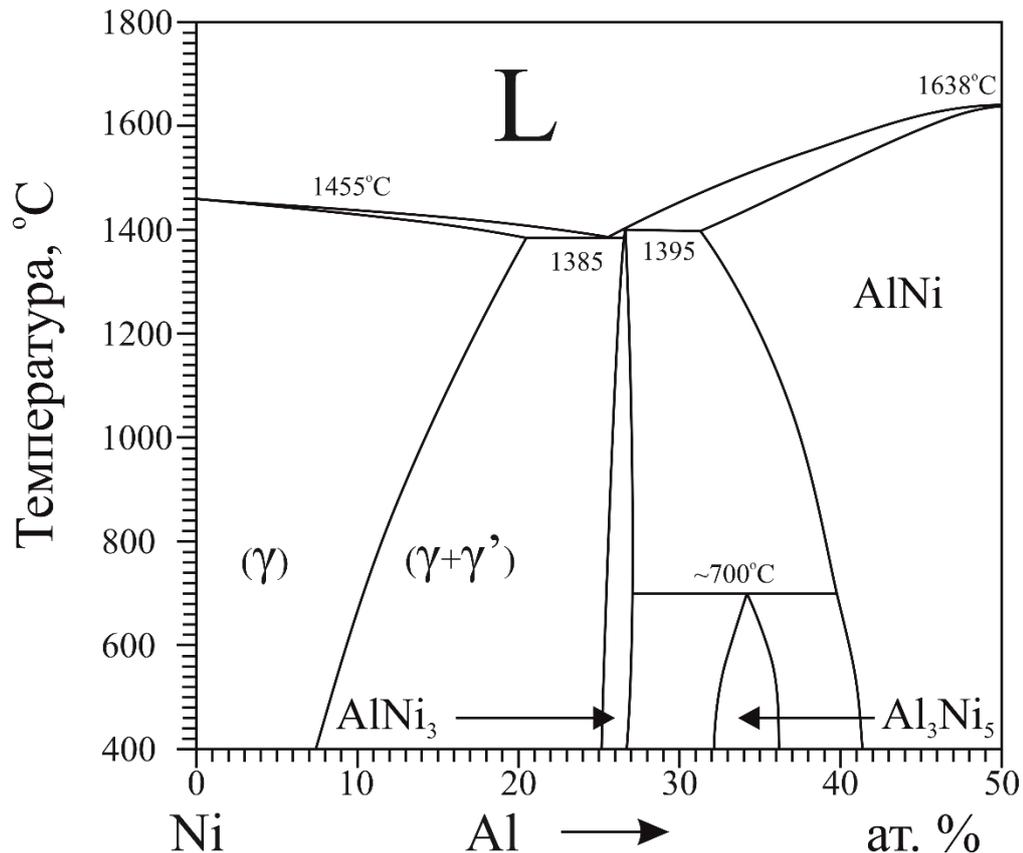
металлами при максимальной очистке от легкоплавких компонентов [2]. Однако позднее было показано, что более высокая жаропрочность обеспечивается гетерофазной структурой, в которой металлическая матрица упрочнена интерметаллическими, карбидными или силицидными фазами [6, 14].

## 1.2. Типичные микроструктуры традиционных ЖС.

Классическими примерами жаропрочных материалов, производство которых осуществляется традиционными металлургическими методами: выплавкой в индукционной или дуговой печи, обычно в защитной атмосфере очищенного аргона или в вакууме, а также получаемых методами порошковой металлургии (ПМ) - являются жаропрочные сплавы на основе никеля, хрома, титана и ряда других тугоплавких металлов, в которых формируется несколько видов типичных гетерофазных структур с высокими характеристиками жаропрочности.

К первой группе ЖС относятся жаропрочные гетерофазные системы - дисперсионно-твердеющие сплавы. В этих сплавах упрочняющая фаза, представляющая собой отдельные изолированные частицы, является следствием распада твёрдого раствора матрицы сплава. Такая структура образуется, например, в традиционных никелевых ЖС. Область с гетерофазной  $\gamma$ - $\gamma'$ -микроструктурой показана на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы Ni \ Al, рисунок 1.1. [15].

Матричная  $\gamma$ -фаза на диаграмме рисунка 1.1 представляет собой металлический твёрдый раствор с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой, упрочняющая  $\gamma'$ -фаза – это упорядоченный интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Современные никелевые ЖС содержат большое количество упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, прямоугольные выделения которой регулярным образом располагаются в  $\gamma$ -матрице, рисунок 1.2 (смотрите (см.), например [16]). В такой микроструктуре действуют несколько эффективных механизмов упрочнения: механизм перерезания решёточными дислокациями упорядоченной фазы и упрочнение локальными напряжениями на когерентных границах фаз  $\gamma$ - $\gamma'$ .

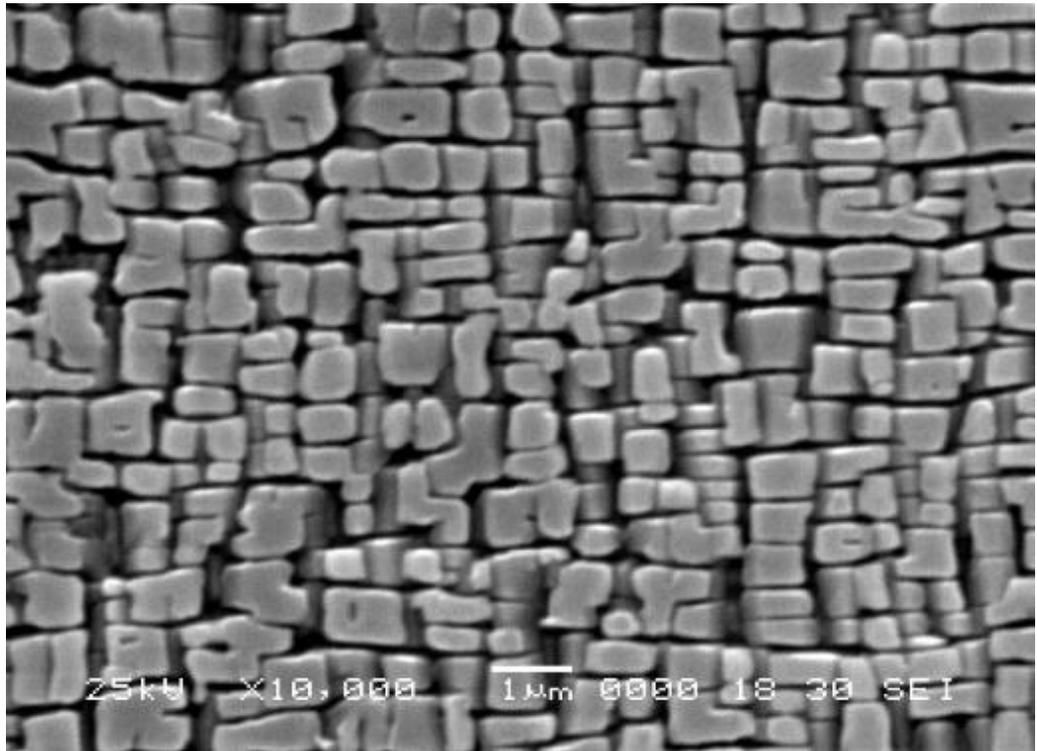


**Рис. 1.1.** Фазовая диаграмма двухкомпонентных сплавов Ni \ Al [15].

Регулярную  $\gamma$ - $\gamma'$ -микроструктуру с заданными геометрическими параметрами, которые обеспечивают ее высокую стабильность при повышенных температурах, получают методами термической обработки – гомогенизации и старения. Однако при эксплуатации, в условиях воздействия повышенных температур, нагрузок и внешней агрессивной среды, происходят структурные изменения, которые снижают жаропрочность и приводят к разрушению сплава при испытаниях на долговечность. Наиболее существенные изменения микроструктуры ЖС вызывают процессы диффузионного огрубления выделений упрочняющей фазы и ползучести.

Диффузия является ключевым фактором, который контролирует кинетику процесса изменения микроструктуры в ЖС [17, 18]. Для уменьшения скорости процесса диффузионного огрубления микроструктуры в никелевых ЖС используют различные подходы - легирование тугоплавкими металлами, микролегирование, технологические способы – направленную кристаллизацию и получение монокристаллической структуры, в которой

отсутствуют структурные элементы с высокой диффузионной проницаемостью – большеугловые границы зёрен.



**Рис. 1.2.** Когерентная  $\gamma$ - $\gamma'$  микроструктура в монокристалле жаропрочного никелевого сплава ЖС32 [16]; сечение поперек оси роста 100.

Ко второй группе ЖС относят материалы с композиционными структурами со столбчатым или пластинчатым расположением упрочняющей фазы в матрице. Такие структуры формируются при кристаллизации сплавов, химический состав которых близок к эвтектическому.

Эвтектическими ЖС, армированными карбидными волокнами (нитевидными кристаллами), являются сплавы Co-Ta-C и Ni-Ta-C, полученные методом направленной кристаллизации [19, 20, 21, 22]. В таких сплавах металлическая матрица состоит из столбчатых зёрен, вытянутых вдоль оси роста, в которых расположены нитевидные кристаллы карбидов. Высокая стабильность композитной структуры в сплавах Co-Ta-C обеспечивается образованием специальных границ зёрен в матрице и специальных границ раздела Ni-Ta-C, которые характеризуются низкими значениями поверхностной энергии и диффузионной проницаемости [23, 24].

Нитевидные кристаллы упрочняющей фазы в таких сплавах обладают прочностью, близкой к теоретической, что обеспечивает получение композитной структуры с уникально высокими значениями прочности и усталости при высоких температурах. Основным недостатком этих сплавов, препятствующий их широкому промышленному применению, лежит в технологической области: медленной скорости получения направленной структуры.

Пластинчатые эвтектики обычно состоят из металлической и интерметаллидной фаз. Примером таких систем являются сплавы на основе (Cr – Ta), в которых эвтектическая структура состоит из металлического твёрдого раствора на основе хрома и интерметаллида - упрочняющей фазы Лавеса  $Cr_2Me$ , где  $Me = Ta$  или другие тугоплавкие элементы [25, 26]. Такие эвтектики часто имеют пластинчатое строение как после равноосной, так и направленной кристаллизации. Пластинчатые структуры характерны и для традиционных ЖС, например, пластинчатая ( $\gamma - \gamma'$ ) микроструктура (так называемая «рафт-структура») формируется в монокристаллах никелевых ЖС под воздействием высоких температур и нагрузок.

### **1.3. Кинетика диффузионного огрубления гетерофазной структуры в ЖС.**

Заданная гетерофазная микроструктура ЖС с высокой жаропрочностью характеризуется количеством упрочняющей фазы, ее морфологией, размерами и характером распределения упрочняющей фазы в матрице. Например, эффективное упрочнение ЖС на основе Ni обеспечивается оптимальными параметрами ( $\gamma - \gamma'$ ) микроструктуры, среди которых наиболее важными являются размер частиц упрочняющей  $\gamma'$ -фазы в  $\gamma$ -матрице ЖС, их количество и морфология. Однако в процессе эксплуатации происходит диффузионное огрубление заданной микроструктуры и ухудшение характеристик жаропрочности.

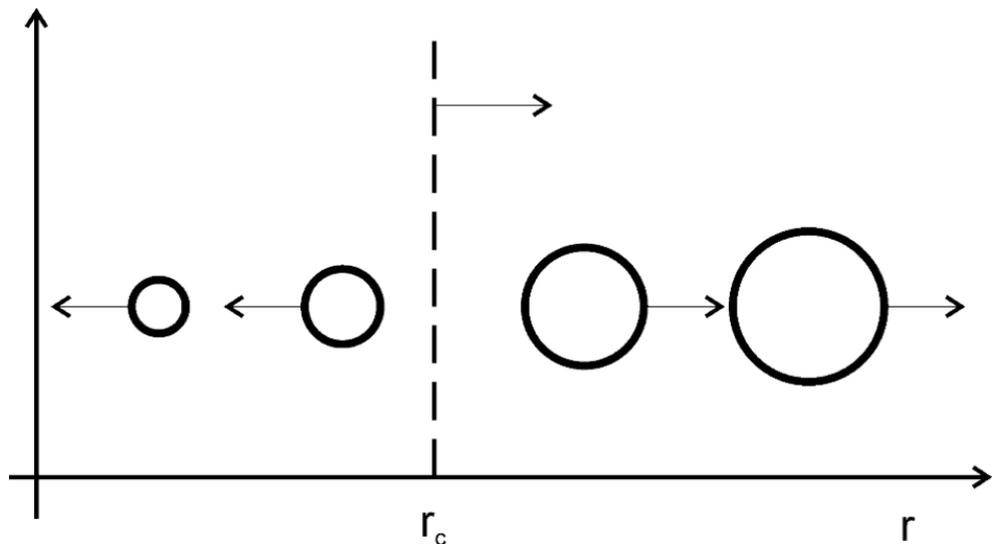
Для описания кинетики процесса диффузионного огрубления изолированных выделений упрочняющей фазы в матрице можно использовать

модель Хэма [27, 28], Лифшица-Слёзова-Вагнера (L-S-W) [29, 30], и др., например [28, 31], где для количественного описания процессов диффузионно-контролируемого роста примесей используется уравнение Авраами. Это уравнение является обобщением формального подхода к кинетике фазовых превращений:

$$\xi = 1 - \exp(-A \cdot t^n); A = \beta \cdot \frac{\Delta G}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_\phi}{kT}\right), (1.1)$$

где  $\xi$  - является относительной массой новой фазы,  $\Delta G$  и  $\Delta E_\phi$  - энергия Гиббса и энергия активации;  $\beta$  - постоянная, которая является параметром, зависящим от индивидуальных свойств роста фаз.

L-S-W модель [29, 30] описывает заключительную стадию малых пересыщений, в которой рост крупных частиц осуществляется за счёт растворения мелких в течение длительного времени (рисунок 1.3).



**Рис. 1.3.** Схема диффузионного огрубления изолированных выделений упрочняющей фазы в матрице [28]. Большие частицы растут, мелкие частицы растворяются.

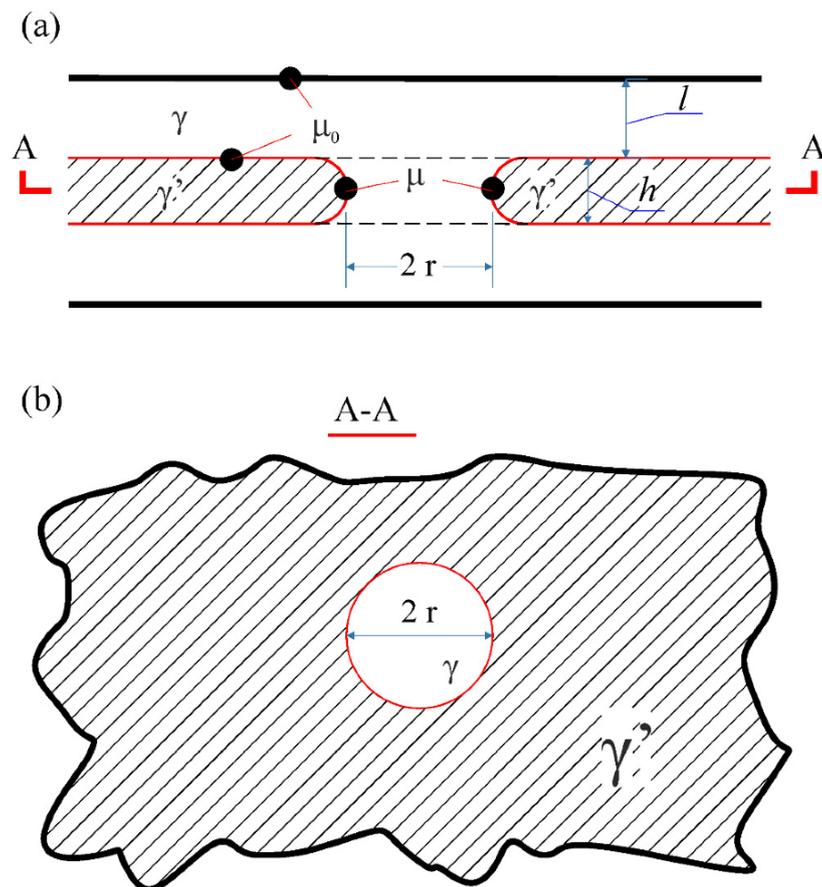
В модели L-S-W согласно теории диффузионной коагуляции (коалесценции), средний размер частиц  $r^3$  увеличивается пропорционально объёмному коэффициенту диффузии  $D$  и времени  $t$ :

$$r^3 = r_0^3 + \frac{4}{9} D \cdot \beta \cdot t, (1.2)$$

здесь  $r_0$  – начальный размер частицы;  $\beta$  – поверхностное натяжение границ фаз  $\gamma/\gamma'$ .

Таким образом, важно подчеркнуть, что стабильность ( $\gamma - \gamma'$ ) микроструктуры будет контролироваться диффузионной проницаемостью  $\gamma$ -матрицы. Примеры применения теории L-S-W для анализа изменений микроструктуры при термической обработке ЖС на основе Ni можно найти в работе [32].

Модель диффузионного огрубления пластинчатых структур, которые характерны для многочисленных ЖС, предложена в работах [33, 34, 35]. Модель предполагает, что в пластинах смежных фаз имеются специфические дефекты, а именно отверстия (дырки), которые заполнены материалом соседней фазы (рисунок 1.4).



**Рис. 1.4.** Схематическое изображение дефекта в пластине  $\gamma'$  - фазы: а) в поперечном сечении; б) в продольном сечении А-А.

Образование одиночного отверстия радиусом  $r$  в  $\gamma'$  - пластине вызывает изменение поверхностной энергии, определяемое выражением:

$$\Delta F_s \approx 2\pi \cdot \beta \cdot h \cdot r - 2\pi \cdot \beta \cdot r^2, \quad (1.3)$$

где  $h$  - начальная толщина  $\gamma'$ -пластины,  $\beta$  - поверхностное натяжение.

Из выражения (1.3) следует, что существует критический радиус пор  $r_c$ , который можно найти из условия  $\partial F/\partial r = 0$ . Чтобы минимизировать поверхностную энергию, поры малого размера  $r < r_c$  должны исчезнуть, а поры с радиусом  $r > r_c$  - неограниченно расти. Радиус растущей поры будет изменяться в соответствии с уравнением:

$$\frac{dr}{dt} = A \cdot \left( \frac{2}{h} - \frac{1}{r} \right), \quad (1.4)$$

где

$$A \cong \frac{c_\gamma}{c_{\gamma'} - c_\gamma} \cdot \frac{\beta \cdot \Omega}{h^2} \cdot \frac{(D_v \cdot l + D' \cdot \delta)}{R \cdot T}, \quad (1.5)$$

здесь  $l$  - толщина слоев  $\gamma$ -фазы,  $c_{\gamma'} - c_\gamma$  разница между концентрациями диффундирующих компонентов в  $\gamma'$  и  $\gamma$ -фазах,  $D_v$  - коэффициент объёмной диффузии в  $\gamma$ -фазе,  $\delta$  - ширина межфазных границ  $\gamma/\gamma'$ ,  $D'$  - коэффициент диффузии вдоль этих границ,  $\Omega$  - атомный объём.

Модель предполагает, что разрушение конструкции при повышенных температурах происходит из-за ее повреждения вследствие роста «дырок» с течением времени. Существует максимально допустимый размер дефектов, при достижении которого происходит разрушение объекта. Таким образом, ресурс пластинчатой структуры с заданными геометрическими параметрами контролируется диффузионной проницаемостью объёма фаз и межфазных границ.

Модель диффузионного огрубления волокон в композитной структуре эвтектики была предложена Клайном [36]. Предполагается, что во время кристаллизации происходят флуктуационные изменения формы и диаметра волокон, которые могут активировать два механизма огрубления: коагуляцию

по механизму L-S-W и сфероидизацию волокон. Чтобы оценить кинетику процесса огрубления волокнистой композитной структуры, необходимо знать значения коэффициентов диффузии компонентов в объёме и на границах фаз.

Таким образом, для прогнозирования ресурса любых видов структур в ЖС необходимы сведения о диффузионной проницаемости всех элементов микроструктуры, и в первую очередь – коэффициенты диффузии компонентов в матрице сплавов.

#### **1.4. Диффузия в ВЭС: есть ли «замедленная диффузия»?**

На первых этапах исследований ВЭС предполагалось, что эти сплавы характеризуют повышенная стабильность твёрдого раствора и замедленная диффузия (*sluggish diffusion*) [37], которые было принято считать одними из ключевых характеристик ВЭС. Однако опубликованные в последнее время результаты измерений диффузии атомов различных элементов в ВЭС, полученные в диффузионных исследованиях как с применением метода диффузионных пар, так и с помощью метода радиоактивных изотопов, по-видимому, не подтверждают эту гипотезу. Рассмотрим эти экспериментальные данные более подробно. Отметим, что большинство экспериментальных исследований в этой области относится к сплавам с ГЦК решёткой [38, 39, 40, 41].

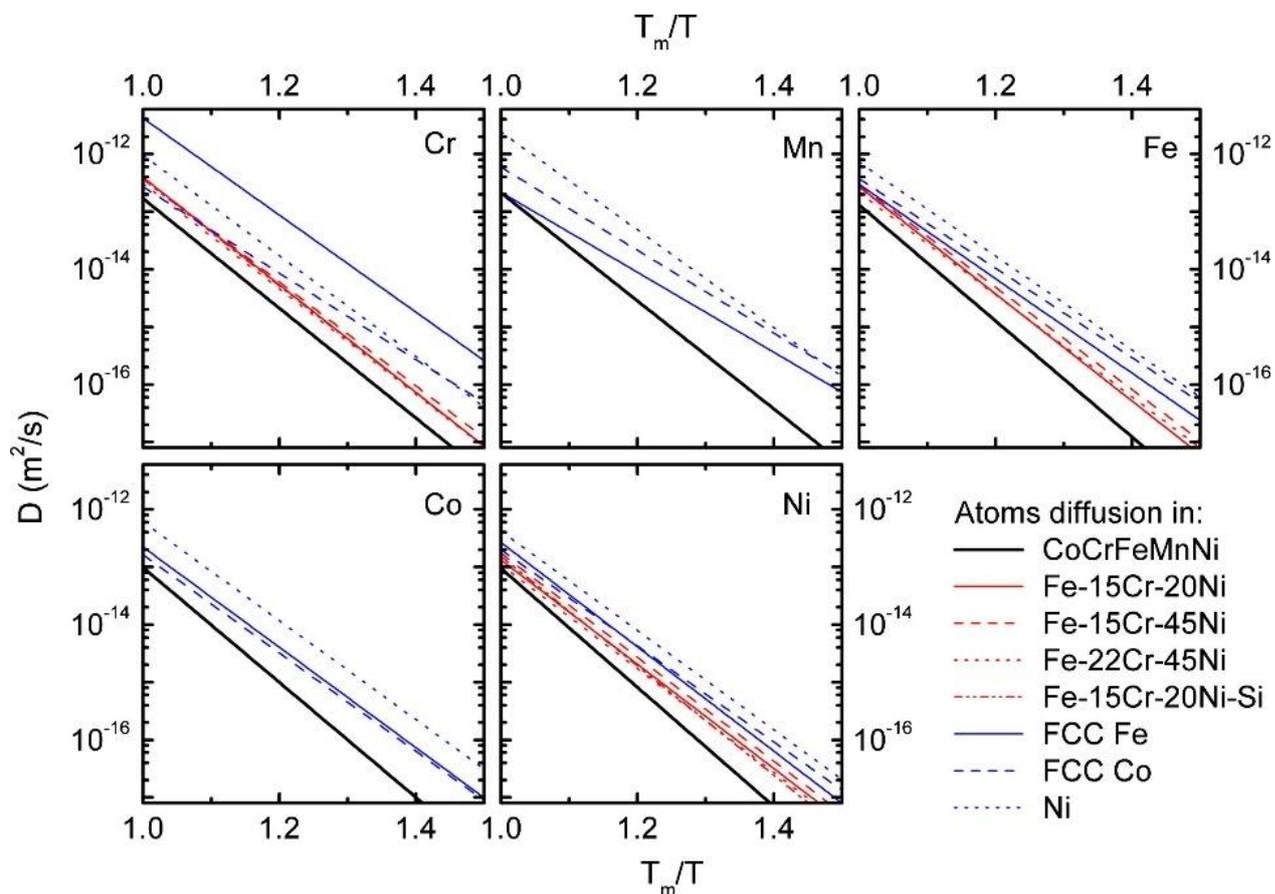
Одно из первых исследований процессов диффузии в сплаве Кантора Cr-Mn-Fe-Co-Ni (ГЦК) проведено в работе [42] с использованием трех диффузионных пар между сплавами с композициями на основе однофазного сплава Кантора Cr-Mn-Fe-Co-Ni с разными вариациями концентраций двух компонентов в каждой паре. Такой подход позволил упростить модельное представление диффузионной системы – вместо диффузии в 5-компонентном сплаве авторы рассматривали только диффузию 2-х элементов в каждой паре, например, система химического состава (в ат. %)  $22\text{Co} - 29\text{Cr} - 22\text{Fe} - 5\text{Mn} - 22\text{Ni}$  \  $22\text{Co} - 17\text{Cr} - 22\text{Fe} - 17\text{Mn} - 22\text{Ni}$ . Такой подход позволил не только свести диффузию в сложном сплаве к двухкомпонентной системе, но и

минимизировать концентрационную зависимость коэффициентов диффузии поскольку изменение концентраций элементов в парах было небольшим.

Полученные авторами [42] результаты представлены на рисунке 1.5. Значения коэффициентов диффузии  $D$  всех легирующих элементов в сплаве Cr-Mn-Fe-Co-Ni представлены в виде температурной зависимости коэффициентов диффузии от гомологической (сходственной) температуры  $T_m/T$  (где  $T_m$  - температура плавления). Для сравнения на графиках приведены значения коэффициентов самодиффузии в Fe, Co и Ni, а также  $D$  аналогичных элементов в нержавеющей сталях химического состава (в ат. %) Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-45Ni, Fe-22Cr-45Ni и Fe-15Cr-20Ni-S. Видно, что во всех случаях значения  $D$  в сплаве Кантора ниже, чем в сталях и чистых элементах, что рассматривается авторами [42] как соответствие полученных данных концепции замедленной диффузии в ВЭС.

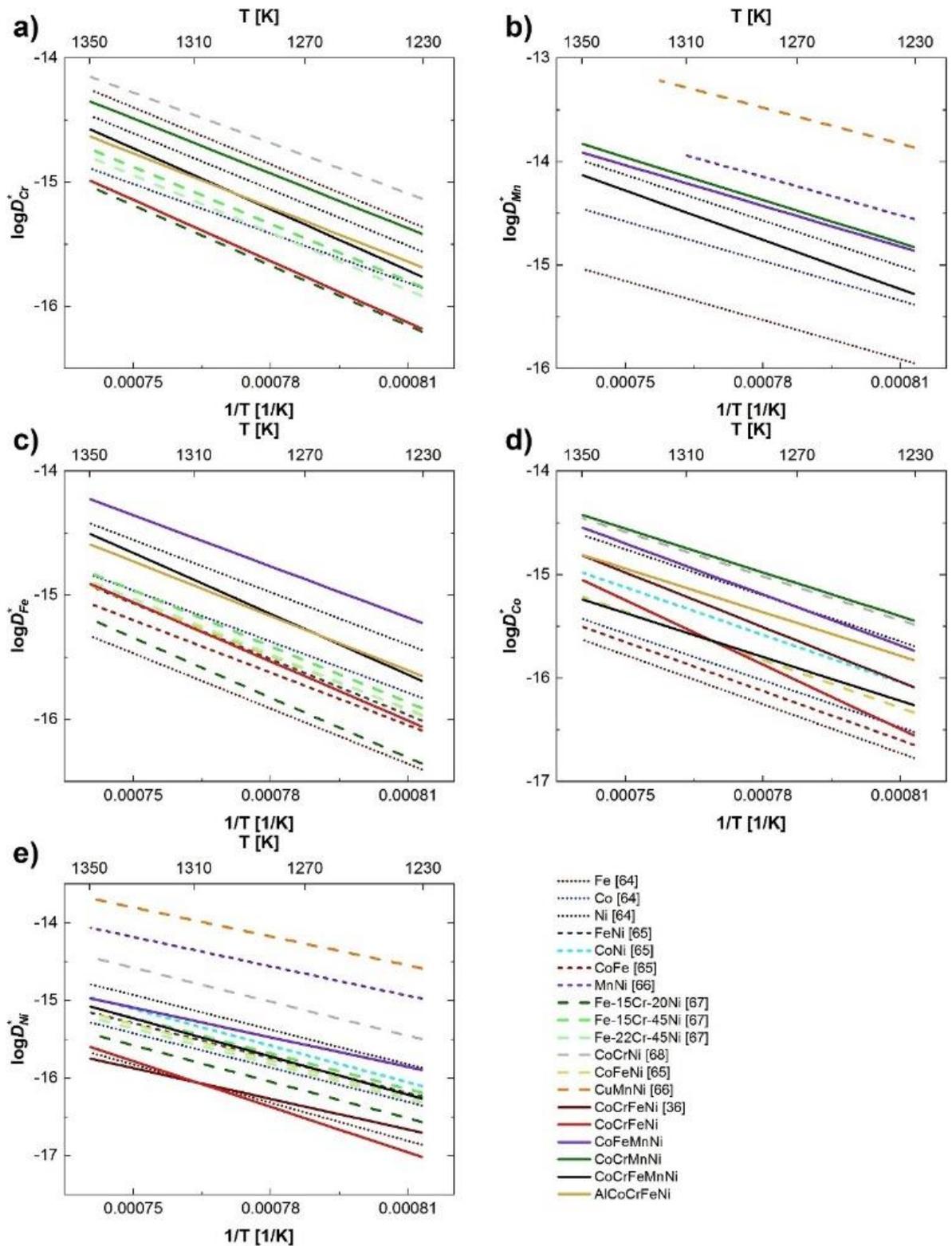
Однако в работах, проведённых в последнее десятилетие, концепция sluggish diffusion была подвергнута серьезной критике. Экспериментальные данные, противоречащие представлениям о замедленной диффузии в ВЭС, были получены при изучении диффузии с использованием методов радиоактивных изотопов и диффузионных пар.

В качестве примера исследований диффузии в ВЭС приведем результаты работы [43], само название которой «Демистификация эффекта замедленной диффузии в высокоэнтропийных сплавах») подчеркивает негативное отношение авторов к этому явлению.



**Рис. 1.5.** Коэффициенты диффузии  $D_i$  для  $i = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$  и  $\text{Ni}$  в сплаве  $\text{Cr-Mn-Fe-Co-Ni}$  в зависимости от  $T_m/T$ ; для сравнения приведены коэффициенты диффузии в сталях химического состава (в ат. %):  $\text{Fe-15Cr-20Ni}$ ,  $\text{Fe-15Cr-45Ni}$ ,  $\text{Fe-22Cr-45Ni}$  и  $\text{Fe-15Cr-20Ni-Si}$ , а также коэффициенты самодиффузии  $\text{Fe, Co}$  и  $\text{Ni}$  [42].

Авторами [43] проведено комплексное изучение диффузии в 20 диффузионных парах сплавов, химический состав которых был как близок к сплаву Кантора  $\text{Cr-Mn-Fe-Co-Ni}$ , так и исключал некоторые элементы. Используя сложный алгоритм анализа экспериментальных профилей диффузии, включающий подробное обсуждение используемых приближений и допущений, авторы получили данные, представленные на рисунке 1.5, на котором представлены как собственные результаты авторов, так и литературные данные [43, 44, 45, 46, 47, 48].

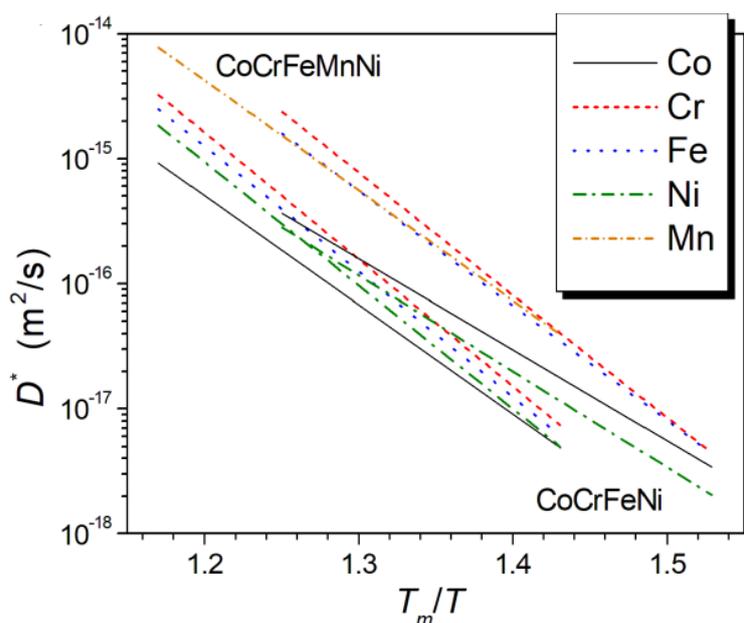


**Рис. 1.6.** Диффузия различных элементов в системах с ГЦК решёткой: а) Cr; б) Mn; в) Fe; г) Co; д) Ni. Литературные данные [43, 44, 45, 46, 47, 48] приведены для сравнения [43].

Анализируя данные графиков рисунка 1.6, авторы [43] заключили, что замедленная диффузия в сплаве Кантора может быть связана с наличием Mn,

поскольку диффузионная подвижность атомов в сплавах, включая ВЭС, зависит от химического состава сплава, а Mn оказывает сильное влияние на диффузию. Таким образом, наблюдаемое в сплаве Cr-Mn-Fe-Co-Ni замедление диффузии компонентов не следует переносить на другие ВЭС с другими химическими составами.

Радиоизотопные исследования диффузии компонентов в различных ВЭС, включая сплав Cr-Mn-Fe-Co-Ni, проведены в серии работ С. Дивинского с соавторами [44, 48, 49]. Для обобщения полученных результатов можно использовать название одной из этих работ [49]: «Загадка "замедленной диффузии" в высокоэнтропийных сплавах: правда или миф?» и экспериментальные данные, показанные на рисунке 1.7. Из рисунка 1.7 следует, например, что Mn оказывает сильное влияние на диффузию других легирующих элементов. Так, энергия активации диффузии Ni в сплаве Кантора с Mn составляет 305 кДж/моль, а в сплаве без Mn – 255 кДж/моль.



**Рис. 1.7.** Коэффициенты диффузии радиоактивных изотопов в ВЭС Cr-Mn-Fe-Co-Ni и сплаве Cr-Fe-Co-Ni (без Mn) приведены в зависимости от  $T_m/T$  [49]; температурный интервал диффузионных отжигов 1073 - 1373 К.

Таким образом, химический состав ВЭС оказывает сильное влияние на диффузию компонентов, но этот эффект наблюдается и в традиционных сплавах на основе одного элемента, например, в никелевых ЖС [50]. То есть

наблюдение «замедленной» диффузии в сплаве Cr-Mn-Fe-Co-Ni – это «правда», но формальное обобщение этого явления на другие ВЭС – это «миф». К такому же выводу пришли и некоторые другие авторы.

В сплаве Co-Cr-Fe-Mn-Ni исследована радиоизотопная диффузия не только в матрице (твёрдый раствор с ГЦК решёткой), но и по границам зёрен. В работах [51, 52] не наблюдали замедленной диффузии компонентов по границам зёрен в ВЭС, произведённом с помощью традиционной металлургической технологии. Вместо этого при низких температурах отжига на диффузионных профилях для границ зёрен обнаружили 2 участка – с ускоренной и обычной диффузией, причём этот эффект проявляется и на температурных зависимостях диффузионной проницаемости границ. То есть, вместо замедления, наблюдается ускоренная диффузия в определенных условиях.

Авторы [53] исследовали радиоизотопную диффузию элементов по границам зёрен сплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni, произведённого с помощью аддитивной технологии (быстрое затвердевание слоев). Диффузионные отжиги проводили при температуре 500 К в так называемом С-режиме граничной диффузии, когда объёмная диффузия полностью заморожена. Установлено, что границы зёрен в аддитивных объектах характеризуются ускоренными диффузией и сегрегацией атомов Mn. Эти особенности объясняются авторами неравновесным состоянием границ зёрен после быстрого затвердевания. Аналогичное явление, которым является образование неравновесных границ зёрен и ускорение диффузии, наблюдается и в традиционных никелевых ЖС после пластической деформации [54].

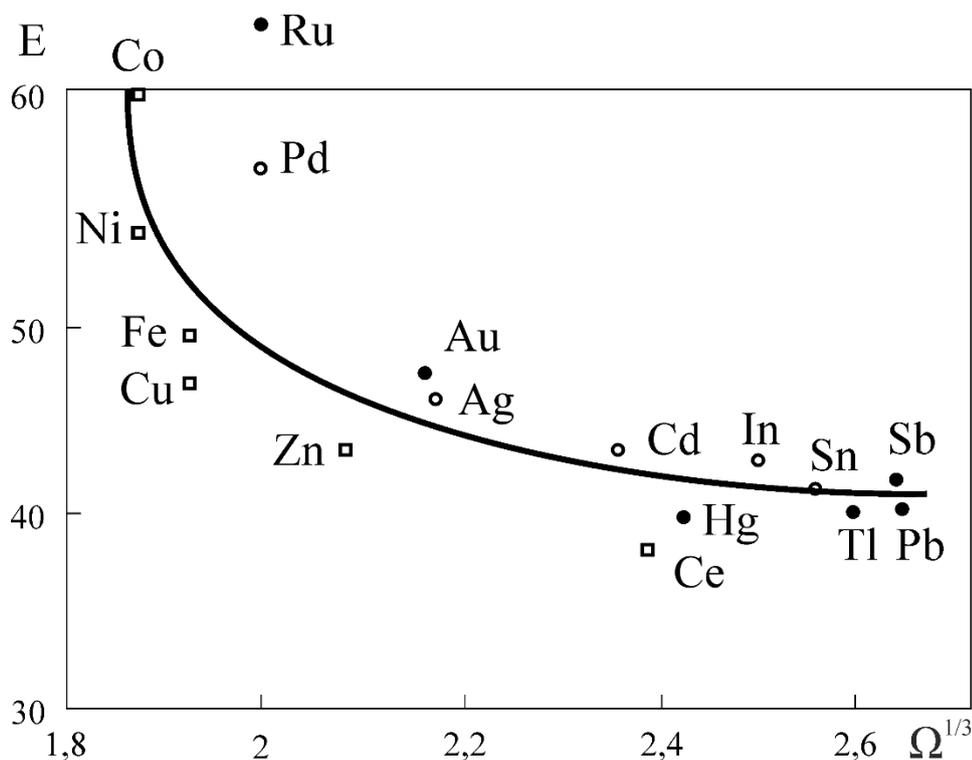
Концентрированные однофазные твёрдые растворы, включая сплавы со средней и высокой энтропией, представляют собой новый класс материалов, которые в последнее время привлекают значительный интерес также благодаря исключительным функциональным и структурным свойствам. По мнению авторов [55], их уникальные свойства могут объясняться замедленной диффузией атомов в микроструктуре. На примере системы с ГЦК решёткой

Fe-Ni с помощью метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло авторы работы раскрывают роль эффектов перколяции и зависимость энергии миграции вакансий от химического состава в процессе диффузии.

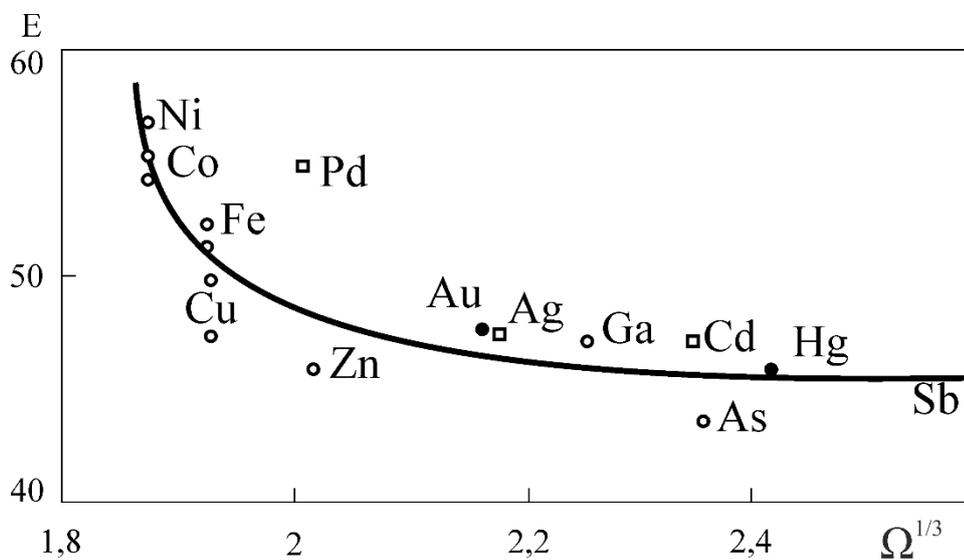
Авторы [55] указывают, что диффузия вакансий в концентрированных сплавах может быть медленнее, чем самодиффузия атомов, относящихся к сортам Fe и Ni. Они определили основные химические механизмы диффузии, которые могут приводить к её замедлению, и показали, что увеличение концентрации более быстрых частиц (Fe) в сплаве системы Ni \ Fe с ГЦК решёткой может замедлять общую диффузию атомов. Авторы утверждают, что замедление диффузии не связано с перколяцией, и скорее может зависеть от химического состава сплава. Результаты данных исследований показывают, что оптимальное количество компонентов в ВЭС соответствует 5, т. к. пять - это число элементов, необходимое для обеспечения отсутствия явления перколяции относительно каждого сорта атомов, следовательно, минимизируется диффузия атомов при правильном сочетании элементов химического состава сплава.

Особенности диффузии разных элементов в твёрдом растворе могут быть связаны с различиями в энергиях активации диффузии. В литературе были рассмотрены следующие причины изменения энергии активации диффузии в двухкомпонентных сплавах [56]: а) размерный эффект, возникающий вследствие отличия атомных радиусов  $r$  примеси и матрицы; б) электронный эффект или эффект валентности, возникающий вследствие отличия валентностей атомов примеси и растворителя.

На графиках, приведённых на рисунках 1.8 и 1.9 (из книги [56]), показаны зависимости энергий активации диффузии ( $E$ ) различных примесей от атомного объёма примеси в золоте и в меди, которые демонстрируют уменьшение энергии активации диффузии различных примесей с увеличением атомного размера.



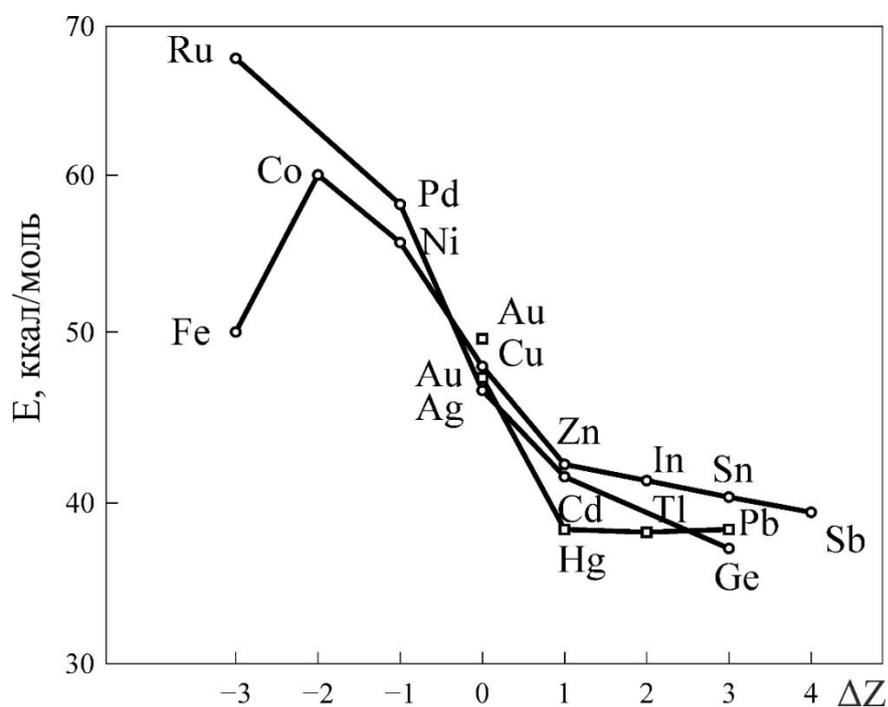
**Рис. 1.8.** Зависимость энергии активации диффузии  $E$  (ккал / моль) различных примесей в золоте от атомного диаметра примеси ( $\Omega$  – атомный объём) [56].



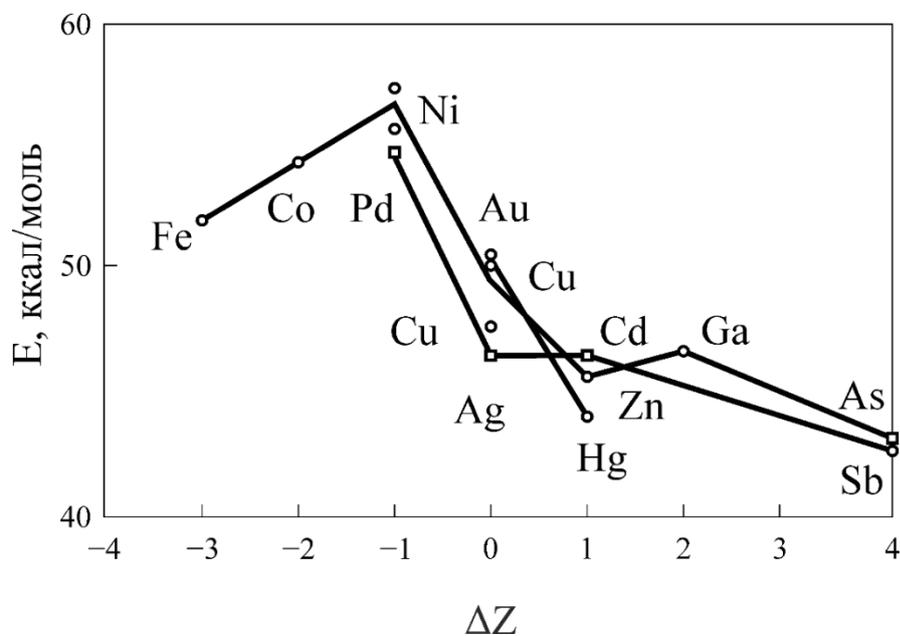
**Рис. 1.9.** Зависимость энергии активации диффузии  $E$  (ккал / моль) различных примесей в меди от атомного диаметра примеси ( $\Omega$  – атомный объём) [56].

Другим критическим фактором, оказывающим влияние на  $E$  для диффузии примеси в металлах, является эффект валентности, возникающий вследствие отличия валентностей атомов примеси и растворителя. На

рисунках 1.10 и 1.11 показаны зависимости энергии активации диффузии различных примесей в серебре и в меди от разницы валентностей между атомами примесей и растворителя [56].



**Рис. 1.10.** Зависимость энергии активации диффузии (E) различных примесей в серебре от разницы валентностей между атомами примеси и растворителя ( $\Delta Z$ ) [56].



**Рис. 1.11.** Зависимость энергии активации диффузии (E) различных примесей в меди от разницы валентностей между атомами примеси и растворителя ( $\Delta Z$ ) [56].

По-видимому, факторы валентности и атомных размеров могут оказывать влияние и на диффузионное поведение Mo, Nb, Ta, Ti, Hf и Zr в ВЭС. Например, в Zr атомы имеют самый большой размер и характеризуются наименьшей концентрацией валентных электронов в системе легирования сплава Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo (эквиват.), поэтому можно прогнозировать относительно малое значение энергии активации диффузии Zr в твёрдом растворе данного многокомпонентного сплава.

Диффузия в ВЭС с ОЦК решёткой исследована мало. Известна только одна работа [57], по результатам которой можно судить о том, проявляется или нет эффект замедленной диффузии в ОЦК ВЭС. Авторами [57] изучена диффузия радиоактивного изотопа Zr-89 в двух эквивалентных тугоплавких ВЭС с ОЦК решёткой: Hf-Ti-Zr-Nb-Ta ( $T_{пл}$  выше 2273 К) и Hf-Ti-Zr-Nb-V ( $T_{пл} \approx 1900$  К), полученных с помощью традиционной металлургии. Покрытые изотопом Zr-89 образцы сплавов отжигали в атмосфере аргона при температурах 1123–1423 К. После диффузионных отжигов получали профили диффузионного проникновения Zr-89 в сплавы и рассчитывали значения коэффициентов объёмной диффузии. Установлен ряд важных особенностей диффузионного поведения Zr-89 в ВЭС: 1) в координатах  $\ln D (1/T)$  наблюдается линейная зависимость диффузионной проницаемости, энергия активации диффузии Zr-89 в сплавы составляют 134,2 кДж/моль для сплава Hf-Ti-Zr-Nb-V и 172,4 кДж/моль для сплава Hf-Ti-Zr-Nb-Ta; 2) диффузионные аномалии, наблюдаемые в некоторых металлах с ОЦК решёткой [58], в ВЭС не проявляются, как не наблюдается в них и замедленной диффузии. Этот факт декларируется авторами в названии работы [57]: «... A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior», то есть замедленная диффузия не обнаружено.

Кроме экспериментальных исследований диффузии в ВЭС, проводились и теоретические оценки влияния конфигурационной энтропии  $S_{conf}$  на характеристики вакансий, которые в сплавах с ГЦК решёткой являются главным механизмом диффузии атомов. Однако результаты теоретических

оценок так же противоречивы. Например, в работах [59, 60] было рассмотрено влияние  $S_{conf}$  на энергию образования вакансий, определяемую как:

$$G_{vac} = c_v \cdot G_f - T \cdot S_{conf}. \quad (1.6)$$

В формуле (1.6)  $G_f$  - эффективная свободная энергия образования вакансий без учета конфигурационной энтропии, а  $S_{conf}$  - конфигурационная энтропия сплава с вакансиями,  $T$  - температура.

Для двухкомпонентного АВ сплава с вакансиями:

$$S_{conf} = -k_B \cdot (c_v \cdot \ln c_v + c_A \cdot \ln c_A + c_B \cdot \ln c_B), \quad (1.7)$$

где  $c_A = c \cdot (1 - c_v)$ ,  $c_B = (1 - c) \cdot (1 - c_v)$ ,  $c = \frac{c_A}{c_A + c_B}$  и  $c_A + c_B + c_v = 1$ ;

$k_B$  - постоянная Больцмана,  $c_A$ ,  $c_B$  и  $c_v$  - концентрации элементов  $A$ ,  $B$  и вакансий соответственно.

Чтобы получить значение  $c_v$  при заданной температуре  $T$ , в работе [59] уравнение (1.8) было минимизировано по  $c_v$ , что и дало значение равновесной концентрации вакансий  $c_v$ . Полученное значение зависит от величины конфигурационной энтропии, определяемой как:

$$S_{conf} = -k_B \cdot [c \cdot \ln c + (1 - c) \cdot \ln (1 - c)]. \quad (1.8)$$

Приведённая выше формулировка предсказывает дополнительный конфигурационный энтропийный вклад  $T \cdot S_{conf}$  в свободную энергию образования вакансий. Как утверждается в работе [59], это подразумевает, что “конfigurационная энтропия сплава может существенно снизить концентрацию вакансий в сплавах”. Например, в эквипомном двухкомпонентном сплаве АВ равновесная концентрация вакансий будет в 2 раза меньше по сравнению с концентрацией вакансий в чистом металле. Согласно автору [59], такой же эффект будет иметь место для многокомпонентных сплавов (ВЭС).

Однако в работе [60] было показано, что при определении количества равновесных вакансий в сплавах автором [59] допущена неточность. Дело в том, что в сплаве АВ с вакансиями общее число позиций составляет  $N_{sites} = N_A + N_B + N_v$ , в то время как автор [59] предполагал  $N_{sites} = N_A + N_B$ . Учет этой поправки приводит к выводу, что поведение вакансий в ВЭС не будет

отличаться от такового в двухкомпонентных сплавах, то есть аномалий, связанных с конфигурационной энтропией, не должно наблюдаться. Приведённые результаты теоретических оценок так же не указывают на аномальное поведение вакансий в ВЭС и наличие замедленной диффузии.

Таким образом, тугоплавкие ВЭС с ОЦК решёткой представляют большой интерес для создания нового поколения ЖС. Диффузия в таких сплавах изучена мало, а эти данные необходимы для прогнозирования долговечности ЖС. Вот почему не вызывает сомнений актуальность диффузионных исследований в области тугоплавких ВЭС с ОЦК решёткой. Однако, на первом этапе работы необходимо выбрать систему легирования, которая представляется перспективной в качестве основы новых ЖС.

### **1.5. Заключение.**

Разработка металлических ЖС с повышенной жаропрочностью на базе многих тугоплавких металлов, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), является актуальной задачей материаловедения и технологической науки. Матрица тугоплавких ЖС может представлять собой многокомпонентный твёрдый раствор с высокой концентрацией всех тугоплавких металлов с ОЦК решёткой, и может быть упрочнена выделениями интерметаллидных, карбидных или силицидных фаз. Сплавы с ОЦК решёткой обычно склонны к хрупкому разрушению, поэтому этот фактор должен быть минимизирован в новых ЖС. Важнейшим параметром ЖС, предназначенных для работы при высоких температурах, является диффузия, которая контролирует стабильность заданной микроструктуры. В данной работе будут предложены принципы выбора системы легирования и химический состав матрицы перспективного тугоплавкого ЖС, а также изучена кинетика диффузионных процессов в этом сплаве.

## Глава 2. Выбор химического состава матрицы ЖС.

### 2.1. Введение.

При выборе химического состава новых тугоплавких ЖС представляется целесообразным в первую очередь рассмотреть вопрос о склонности сплавов к охрупчиванию, которая должна быть минимизирована. Такие сплавы могут иметь хорошую перспективу повышения жаропрочности путём формирования гетерофазной структуры, в которой тугоплавкая матрица будет дополнительно упрочнена выделениями второй фазы. Дело в том, что при образовании упрочняющей фазы в матрице ЖС обычно наблюдается резкое снижение пластичности, нежелательное для ЖС. Поэтому матрица ЖС должна обладать определенным запасом пластичности.

Принцип оценки склонности тугоплавких металлов к хрупкому разрушению был сформулирован Савицким Е. М. [61]. Согласно правилу Савицкого Е. М., наибольшей деформационной способностью (способность твёрдого тела изменять размеры и форму без разрушения) обладают высокотемпературные фазы металлов с полиморфным превращением. Среди тугоплавких металлов фазовое превращение высокотемпературной фазы с ОЦК решёткой в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) фазу происходит в Ti, Zr и Hf. Эти металлы характеризует малое количество валентных  $d+s$  электронов, которое обеспечивает преобладание в твёрдом состоянии металлической связи атомов.

Одинаковое количество валентных  $d+s$  электронов в Ti, Zr и Hf обеспечивает выполнение правила пластичности [61] в сплавах этих металлов. На фазовых диаграммах таких сплавов можно заметить широкую область ОЦК твёрдых растворов, которая преобразуется в ГПУ модификацию при охлаждении, что предполагает: трехкомпонентные ОЦК твёрдые растворы в системе Hf-Zr-Ti будут пластичными и могут быть использованы в качестве матрицы новых ЖС.

С точки зрения высокой жаропрочности недостатками твёрдых растворов системы Hf-Zr-Ti можно отнести сравнительно низкую температуру

плавления (менее 2300 К) а также наличие полиморфного превращения при охлаждении от предполагаемых температур эксплуатации ( $\sim 0,75 T_{пл}$ ). По-видимому, указанные недостатки нивелируются, если легировать сплавы на основе Hf-Zr-Ti стабилизаторами ОЦК фазы, к которым в титане относятся V, Mo, Nb и Ta [62].

*Сплавы (Ti, Zr, Hf) - (Mo, V)*. Главной особенностью двухкомпонентных сплавов систем (Zr, Hf) - (Mo, V) является то обстоятельство, что в них образуются промежуточные фазы, следствием чего может быть увеличение склонности к хрупкому разрушению. Молибден и ванадий не являются стабилизаторами ОЦК фазы Hf и Zr, поэтому V и Mo мы включим во вторую группу главных кандидатов на улучшение характеристик твёрдых растворов системы (Hf, Ti, Zr).

*Сплавы (Ti, Zr, Hf) - (Nb, Ta)*. Nb и Ta на критические температуры Zr влияют слабо. Эти металлы расширяют область стабильности высокотемпературной фазы с ОЦК решёткой в Ti и Hf и существенно повышают температуру плавления Ti, обеспечивая высокую температуру плавления (более 2400 К) во всех сплавах (Nb, Ta) - (Hf, Ti).

Таким образом, перспективной матрицей нового поколения ЖС могут быть пятикомпонентные сплавы системы (Hf, Zr, Ti) + (Nb, Ta) с ОЦК решёткой. Стоит сказать, что Nb и Ta являются переходными металлами, обладающими высокими значениями энергии когезии [63]. Это является благоприятным фактором для жаропрочности [64, 65, 66]. Будем полагать, что высокими значениями энергии когезии будут характеризоваться и сплавы системы (Hf, Zr, Ti) + (Nb, Ta) с ОЦК решёткой. Далее будет представлена оценка данного параметра в сплавах.

Специально отметим особую роль, которую может играть легирование молибденом сплавов системы (Hf, Zr, Ti) + (Nb, Ta). Небольшое количество промежуточной фазы, которое образуется в твёрдом растворе, может способствовать упрочнению сплава и повышению прочности. Поэтому, при

сохранении достаточного уровня пластичности, легирование молибденом может оказаться благоприятным фактором для повышения жаропрочности.

## **2.2. Оценка характеристик твёрдых растворов сплавов системы легирования (Ti, Zr, Hf) – (Ta, Nb, Mo).**

Для оценки стабильности твёрдых растворов в ВЭС путём предварительных расчётов активно используются эмпирические правила Юм-Розери (Hume-Rothery) [67, 68]), основанные на расчёте следующих параметров сплавов:

- 1) Разницы атомных размеров  $\delta$  растворённого вещества и растворителя, которая не должна превышать 15 % для стабильности твёрдых растворов по отношению к влиянию эффекта огрубления, образованию новых фаз и т. д.
- 2) Концентрации валентных электронов (Valence Electron Concentration или сокращённо - VEC). Для переходных металлов значение VEC равно концентрации s+d электронов. Для двухкомпонентных твёрдых растворов растворимость элемента с меньшим значением валентности всегда больше в сравнении с элементом большей валентности.
- 3) Разницы электроотрицательности  $\chi$  элементов системы легирования сплава, имеющая тенденцию к увеличению в системах, где может возникнуть промежуточная фаза. Возможность образования промежуточной фазы зависит от химического сродства элементов системы.

### ***Примечание.***

*При оценке ВЭС в таком случае за растворитель принимается эквивалентный твёрдый раствор всех компонентов сплава, кроме i-го компонента, поведение которого исследуется и который считается растворённым веществом.*

Эффективность применения данных правил для оценки структурного состояния ВЭС показана во многих работах; см., например, [69, 70, 71], библиографический список, приведённый в работе [69] и другие.

В сплавах на основе многих компонентов большое значение придается конфигурационной энтропии  $S_{conf}$ , по значению которой оценивают стабильность твёрдых растворов в ВЭС. Согласно классификации сплавов по энтропийному фактору, предложенной в работе [72], для стабильных твёрдых растворов характерны большие значениями  $S_{conf} > 1,61 \cdot R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для оценки сопротивления ЖС ползучести при высоких температурах в работах [64, 73] предложено использовать значения энергии когезии сплавов  $E_{ког}$ , которая обнаруживает корреляцию с долговечностью в никелевых ЖС и характеризует силы связи атомов в кристаллической решётке матрицы. В поликристаллических сплавах с мелкозернистой структурой (дисковые ЖС, получаемые методом ПМ) большое влияние на свойства оказывает когезионная прочность границ зёрен  $\eta$ . Значения парциальной мольной энергии когезии для легирующих элементов сплавов рассчитаны для сплавов на основе Ni, Ti и Cr в работах [64, 65, 66] в рамках теории функционала плотности. Однако можно сделать и приближённую оценку параметра  $E_{coh}$  для каждого конкретного сплава по «правилу смеси», используя для этого табличные значения энергии когезии [63] для чистых компонентов сплава и их содержание в сплаве. «Правило смеси» обычно применяется для расчёта свойств композиционных материалов и эффективно используется для оценки свойств ВЭС – предела текучести [74], температуры плавления и других [69].

Для расчёта значений критериев Юм-Розери  $\delta$ ,  $\chi$  и  $VEC$  в многокомпонентных твёрдых растворах обычно используются следующие выражения [10]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{j=c_i}^1 c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} ; (2.1)$$

$$\chi = \sqrt{\sum_{j=c_i}^1 c_i \cdot (\chi_i - \bar{\chi})^2} ; (2.2)$$

$$VEC = \sqrt{\sum_{j=c_i}^1 c_i \cdot V_i} , (2.3)$$

где  $r_i$  – атомный радиус,  $c_i$  – концентрация,  $\chi_i$  – электроотрицательность,  $V_i$  – количество валентных электронов атомов сорта  $i$ -го элемента.

В формулах (2.1) и (2.2) средние значения параметров находятся с помощью выражения (2.4):

$$\bar{r} = \sum_{c_i}^1 c_i \cdot r_i. (2.4)$$

Параметры  $\bar{\chi}$  находят аналогично (2.4).

В формуле (2.3) для оценки концентрации валентных электронов VEC использовано «правило смеси», которое можно применить и для расчёта некоторых других важных характеристик конструкционных материалов - плотности  $\rho$ , энергии когезии  $E_{\text{ког}}$ , температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и конфигурационной энтропии:

$$S_{\text{conf}} = -R \sum_{c_i}^1 c_i \cdot \ln(c_i), (2.5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Характеристики легирующих элементов сплавов системы (Ti, Zr, Hf) + (Ta, Nb) + Mo, использованные для анализа (табл. 2.2), приведены в табл. 2.1.

**Таблица 2.1.** Специальные параметры легирующих элементов тугоплавких ЖС.

Элемент\ характеристика	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>	<b>Mo</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>
$r$ , нм <sup>1)</sup>	0,147	0,147	0,140	0,146	0,160	0,159
VEC	5	5	6	4	4	4
$\chi$ , Pauling	1,60	1,50	2,16	1,54	1,33	1,30
$T_{\text{пл}}$ , К	2740	3289	2893	1943	2128	2505
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	8,57	16,6	10,2	4,51	6,49	13,1
$\gamma$ , эВ/атом	7,47	8,09	6,81	4,86	6,32	6,35

**Примечания к таблице 2.1.** 1)  $r$  - атомный радиус по Гольдшмидту [75]; 2)  $VEC$  – концентрация валентных электронов ( $d+s$  электронов); 3)  $\chi$  – значение электроотрицательности по шкале Полинга; 4)  $T_{пл}$  – температура плавления; 5)  $\rho$  - плотность при 293 К; 6)  $\gamma$  - энергия связи атомов [63].

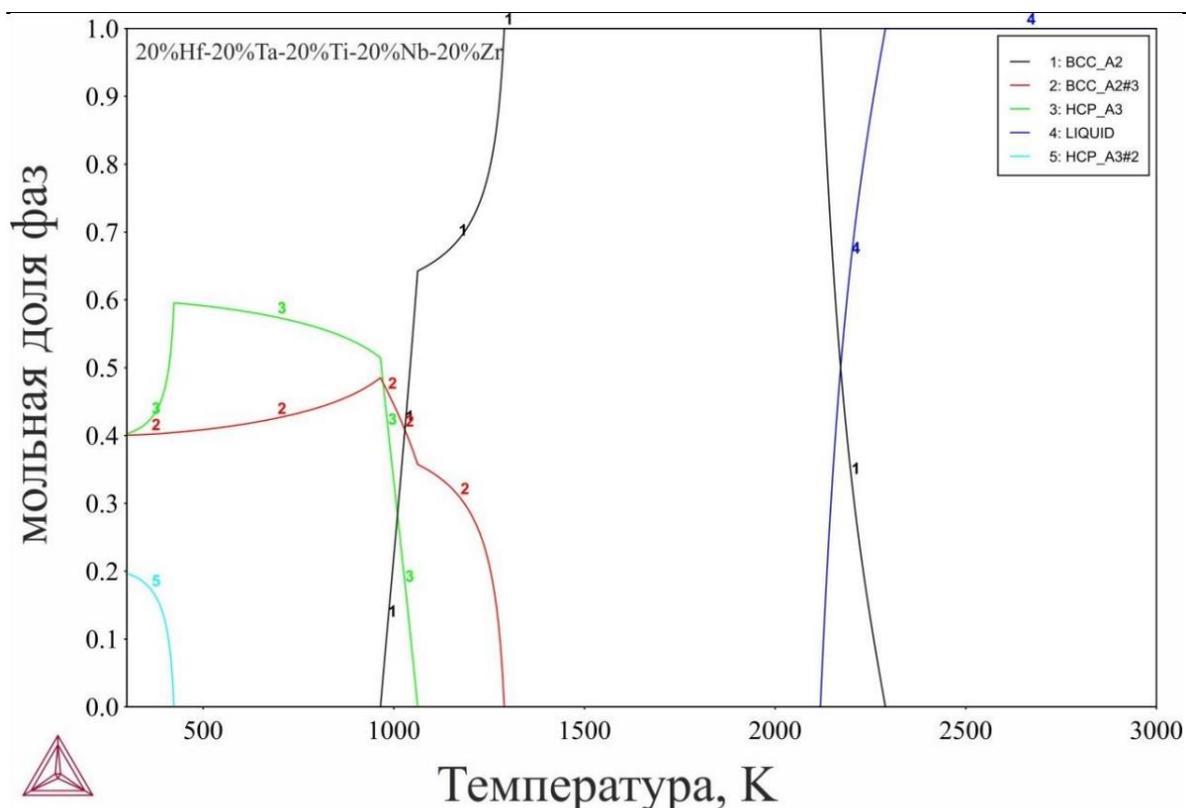
Расчётные значения параметров твёрдого раствора ряда сплавов системы (Hf, Zr, Ti) - (Ta, Mo, Nb) представлены в таблице 2.2, в которой, кроме того, приведены механические (мех.) свойства сплавов из литературных источников. Для сравнения в табл. 2.2 приводятся аналогичные параметры для поликристаллического никелевого ЖС – ЭП741НП (ГЦК).

**Таблица 2.2.** Характеристики твёрдых растворов сплавов на основе системы (Ti, Zr, Hf) - (Ta, Nb, Mo) и механические свойства.

Номер п/п	Сплав, ат. %	Критерии Юм-Розери			$S_{conf}$ , R	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{ког}$ , эВ/атом	$T_{пл}$ , К	Мех. свойства, [источник]	
		$\delta$ , %	VEC	$\chi$ , %					$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_B$ МПа
1	Ti-Zr-Hf Эквиат.	4	4,0	10,7	1,10	8,10	5,8	2190	-	-
2	(Ti-Zr-Hf) + Nb Эквиат.	5	4,2	13,0	1,35	7,81	6,3	2250	879 [78]	969 [78]
3	(Ti-Zr-Hf) + (Ta-Nb) Эквиат.	5	4,4	11,8	1,61	10,43	6,6	2510	1295 [81]	-
4	(Ti-Zr-Hf) + (Ta-Nb-Mo) Эквиат.	6	4,7	28,6	1,79	10,39	6,7	2580	1512 [88]	2165 [84]
5	(Ti <sub>27,5</sub> -Zr <sub>25</sub> - Hf <sub>12,5</sub> ) + (Ta <sub>12,5</sub> -Nb <sub>12,5</sub> - Si <sub>10</sub> )	9	4,3	17,3	1,71	8,24	6,1	2300	-	-
6	ЭП741НП (ГЦК)	6	8,0	14,1	1,46	7,83	4,4	1730	960 [4]	1420 [4]

Обсудим данные таблицы 2.2, представляющие особый интерес для выбора базовой композиции тугоплавкого ВЭС. Сплавы, содержащие 5 и 6 компонентов, характеризуются высокими значениями конфигурационной энтропии  $S_{conf} > 1,61 \cdot R$ , что благоприятно для образования стабильного твёрдого раствора. Наличие в сплавах таких элементов, как Ti, Zr и Hf обеспечивает малое количество валентных электронов, наименьшее из

которых ( $VEC = 4$ ) наблюдается в трёхкомпонентном сплаве. Как показано в работе [76], такие сплавы характеризуются металлической связью и высокой пластичностью вблизи значений параметра  $VEC \sim 4,25$ .



**Рис. 2.1.** Температурные области существования фаз для эквиатомного сплава Hf-Zr-Ti-Ta-Nb [77].

Важнейшей характеристикой перспективных ВЭС является температура плавления, которая по заданному критерию должна составлять  $T_{пл} \approx 2000$  К. По данным Таблицы 2.2, большая часть приведённых в ней сплавов соответствуют этому критерию. Учитывая основополагающее значение критерия  $T_{пл}$ , и температурного интервала существования твёрдого раствора с ОЦК решёткой в работе были проведены расчёты фазовых диаграмм сплавов типа Hf-Zr-Ti-Ta-Nb (3 строка в Таблице 2.2) с использованием пакета программ (Thermo-Calc software v. 2021b и RCCA database). Кроме уточнённых значений  $T_{пл}$ , на диаграмме рисунка 2.1 можно отметить еще несколько интересных особенностей. В сплаве Hf-Zr-Ti-Ta-Nb существует широкий температурный интервал стабильности высокотемпературной фазы с ОЦК

решёткой, которая при охлаждении частично превращается в ГПУ модификацию. При комнатной температуре сохраняется значительное количество ОЦК фазы, по предположению пластичной, т.к. соблюдается критерий пластичности VEC (см. табл. 2.2), и которая может обеспечить приемлемую деформационную способность всего сплава.

Отметим также, что в шестикомпонентном сплаве с молибденом, в отличие от сплава Hf-Zr-Ti-Ta-Nb, при охлаждении ниже температуры 950 К происходит образование фазы Лавеса, равновесное количество которой при  $T = 500$  К составляет около 30% (рис. 3.1).

### **2.3. Результаты экспериментальных исследований сплавов системы (Zr, Hf, Ti) – (Nb, Mo, Ta) (литературные источники).**

Для выбора химического состава матрицы ЖС на основе многих тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования  $\beta$ -фазы в ВЭС, в котором в дальнейшем проводили диффузионные отжиги. Результаты исследования мех. свойств ряда многокомпонентных тугоплавких сплавов приводятся ниже.

Авторы [78] исследовали эквиатомный сплав системы легирования Nb-Hf-Zr-Ti, параметры которого рассчитаны и приведены во второй строке таблицы 2.2. Для изготовления сплава в работе [78] в качестве исходного сырья использовались шихтовые материалы высокой чистоты. Сплав получали методом электродуговой плавки в среде аргона с применением специальной очистки камеры титаном. Произведённые слитки переплавляли 5 раз с целью уменьшения ликвации, после чего проводили отжиг образцов в проточном аргоне внутри трубчатой печи при температуре 1573 К в течение 6 часов с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры вместе с печью.

После проведения отжига образцы подвергались рентгеноструктурному анализу, который показал наличие только одной ОЦК фазы. Более продолжительный по времени отжиг при 1573 К преобразовывал дендритную микроструктуру в равноосную зёрненную структуру со средним размером зерна  $\sim 1$  мкм. Дифференциальный термический анализ отожжённых образцов показал стабильность структуры с ОЦК решёткой. Авторы [78] исследовали механические свойства образцов сплава Nb-Hf-Zr-Ti. При испытаниях на растяжение при комнатной температуре образцы продемонстрировали сравнительно высокое значение пластичности: относительное удлинение ( $\delta$ ) - 14,9 %, предел прочности ( $\sigma_B$ ) составил 969 МПа.

В работах [79, 80, 81, 82, 83] авторами исследовались механические свойства и микроструктура другого тугоплавкого эквиаомного сплава системы легирования Hf-Zr-Ti-Ta-Nb. Одной из интересных особенностей изготовления образцов этого сплава являлась технология его производства, которая предполагала горячее изостатическое прессование (ГИП), при температуре 1473 К и давлении 207 МПа (для уплотнения структуры после литья), и выдержку образцов сплава после выплавки сплава в дуговой вакуумной печи в течении 3 часов.

Произведённые образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа, а полученные дифрактограммы обнаружили в литых образцах сплава ОЦК фазу как литом состоянии (до ГИП), так и после ГИП. Кроме того, на дифрактограммах наблюдался слабый пик второй ГПУ фазы. Авторы указывают, что наличие ГПУ фазы может говорить о локальном полиморфном превращении ОЦК фазы в тех зонах сплава, где превалирует концентрация Hf, Zr и Ti. Авторами работы [79] проведены механические испытания образцов сплава на сжатие при комнатной температуре. Деформационная способность исследованного сплава составила около 50 % до разрушения, а предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) оказался равным 929 МПа.

Вместе с тем отжиг в температурном интервале 773–1173 К в течение продолжительного времени вызывал: а) частичный распад ОЦК твёрдого

раствора в исследованном сплаве; б) образование частиц ГПУ фазы, что согласуется с фазовой диаграммой на рис. 2.1.

Высокая пластичность сплава Hf-Zr-Ti-Ta-Nb (ОЦК фазы) при испытаниях на сжатие позволила авторам работ [81, 82] впервые осуществить холодную прокатку заготовок данного сплава, посредством которой изготовлены листы из сплава со степенью обжатия 86,4 %, структура и механические свойства которых были подробно изучены в исходном состоянии, а также после отжигов при температурах 1473 К, 1273 К и 1073 К. Авторы [81] идентифицировали ОЦК фазу в деформированных образцах с характерной для деформированного состояния структурой. Механические испытания образцов на растяжение соответствовали значениям: а)  $\sigma_{0,2} = 1295$  МПа; б) относительного удлинения  $\delta \sim 4,7\%$ .

Образование сравнительно малого количества (около 2 объёмных %) дисперсных выделений второй фазы наблюдалось после проведения отжигов при 1473 К и 1273 К. Следствием отжигов являлась рекристаллизация ОЦК структуры сплава в деформированном состоянии и образование больших равноосных зёрен. После проведения отжига при 1273 К, при испытаниях механических свойств, получены следующие показатели:  $\sigma_{0,2} = 1262$  МПа;  $\delta = 9,7\%$ .

Более детальное исследование механических свойств после испытаний на растяжение этого сплава после холодной деформации, с последующими отжигами, приводится в работе [82]. Характерной для образцов сплава, подвергшимся деформации, являлась однофазная ОЦК структура. Механические испытания при комнатной температуре показали следующие свойства:  $\sigma_B = 1495$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 1438$  МПа;  $\delta = 5\%$ . После продолжительного отжига в течение 256 часов при 1073 К авторы обнаружили частицы с повышенным содержанием Ta и Nb, имеющих ОЦК структуру в ОЦК в областях матрицы, обладающими высокими значениями концентрации Zr и Hf. Образование частиц второй фазы происходило, по всей видимости, внутри линий скольжения и полос деформации, а огрубление этих частиц

происходило при отжиге. Авторы [82] после механических испытаний наблюдали изменение значений механических свойств исследуемых образцов:  $\sigma_B$  от 1159 МПа до 1071 МПа;  $\sigma_{0,2}$  от 1174 МПа до 1074 МПа – и при этом сохранялась пластичность на уровне  $\delta \sim 8 \%$ .

Процесс огрубления зёрненной структуры сплава при полной рекристаллизации после отжигов при 1273 К характеризовался значением энергии активации 238 кДж/моль, а также активационным объёмом от 5,3 до 9,6 м<sup>3</sup>/моль. После отжигов при более высоких температурах ОЦК структура сплава демонстрировала незначительные изменения механических свойств: рост  $\sigma_B$  от 1160 МПа до 1195 МПа; рост  $\sigma_{0,2}$  от 1100 МПа до 1115 МПа; пластичность на уровне  $\delta = 12...19 \%$ . Стоит сказать, что максимальное значение прочности достигалось после отжига за 1 час.

При изменении химического состава сплава системы Hf-Zr-Ti-Ta-Nb, а именно: увеличения содержания Zr и Ti соответственно до 25 и 37,5 ат.% за счёт остальных компонентов системы - сплав Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> тоже не имеет склонности к хрупкому разрушению [76]. Данный сплав изготовили с использованием электродуговой плавки шихтовых материалов высокой чистоты в печи с водоохлаждаемым медным тиглем в защитной атмосфере. Для устранения ликвации изготовленные слитки переплавляли 5 раз. Авторы [76] показали, что структура сплава является однофазной с ОЦК решёткой и обладает следующими показателями механических свойств при комнатной температуре:  $\delta = 18,8 \%$ ;  $\sigma_B = 990$  МПа.

Сплавы системы легирования Hf-Zr-Ti-Ta-Nb могут быть получены не только методами традиционной металлургии, о которых говорилось выше, но и посредством технологии ПМ. Например, авторы работы [84] сплав химического состава (в ат. %) Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> синтезировали с помощью механохимического синтеза (МС) смесей элементарных тугоплавких металлических порошков с применением помола смесей в планетарной мельнице FRITSCH, и, после этого, порошки сплава засыпали в

капсулы и компактировали с применением ГИП при 1473 К в течение 2 часов в газостате.

Рентгеноструктурное исследование с помощью дифрактометра общего назначения обнаружило после помола смесей металлических порошков за 7 часов две фазы: 1) ГПУ твёрдый раствор (около 30 массовых %); 2) ОЦК твёрдый раствор (около 70 массовых %). После ГИП, в образцах сплава (компактах) ГПУ фазы не наблюдалось, и, при этом, раствор по-прежнему состоял из двух фаз, так как на дифрактограмме были замечены рефлексы неидентифицированной фазы, выделения которой находились на границах зёрен ОЦК фазы

Кроме того, в работе [84] метод МС использовали для получения эквивалентного шестикомпонентного сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. После компактирования порошка сплава методом ГИП в сплаве наблюдали фазы с ОЦК решёткой разной дисперсности. В данной работе также проводились испытания образцов на сжатие, которые продемонстрировали высокие значения пластичности и прочности сплава: деформация при испытаниях на сжатие  $\psi = 10\%$ ,  $\sigma_B = 2165$  МПа. Таким образом, легирование пятикомпонентного сплава Hf-Zr-Ti-Ta-Nb молибденом существенно повышает прочность сплава при сохранении приемлемого уровня пластичности.

Авторы [85] исследовали влияние технологических аспектов ПМ на свойства и структуру сплава Hf-Zr-Ti-Ta-Nb. В работе показывается влияние технологии искрового плазменного спекания на плотность компакта, произведённого с помощью технологии МС + ГИП. Плотность этих образцов оказалась сравнительно высокой, при этом разрушение компакта – хрупким.

Спекание порошков, которые изготовили путём газовой атомизации с контролем содержания кислорода, тоже является перспективным способом получения сплава системы легирования Hf-Zr-Ti-Ta-Nb. Заготовки, произведённые таким способом, после прессования имеют высокое значение твёрдости и дисперсную структуру с размером зёрен  $\sim 500$  нм.

В работах [86, 87] авторы успешно использовали метод высокотемпературного самораспространяющегося синтеза для получения ВЭС системы Fe-Co-Cr-Mn-Ni. В этих работах также показано, что ВЭС можно получать с применением аддитивных технологий.

Результаты исследований, которые приводятся выше, при комнатной температуре демонстрируют гомогенность твёрдых растворов структуры системы Hf-Zr-Ti-Ta-Nb и представляют особый интерес в связи с разработкой новых ЖС. Сплав Hf-Zr-Ti-Ta-Nb при комнатной температуре обладает приемлемой пластичностью после механических испытаний на сжатие и растяжение, а также высокой прочностью ( $\sigma_{0,2} = 929$  МПа), которая находится на одном уровне с прочностью дискового ЖС ЭП741НП ( $\sigma_{0,2} = 960$  МПа).

Наибольший интерес представляет сплав Hf-Zr-Ti-Ta-Nb, легированный молибденом [88], то есть система Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Сразу обращает на себя внимание следующий факт: введение Mo различного количества (в диапазоне от 1 до 16,7 ат. % Mo) в систему легирования за счёт всех оставшихся компонентов сплава не влияет на стабильность фазы с ОЦК решёткой. Авторы [88] показали, что сплавы, которые легировали Mo, имеют ОЦК структуру и являются однофазными; кроме того, они обнаружили небольшое количество ГПУ фазы в сплаве Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo, которое может быть связано с ОЦК-ГПУ превращением, которое, вероятно, могло происходить в междендритных пространствах структуры слитков. Ещё в данной работе проводились механические испытания на сжатие, после которых все сплавы, за исключением экваторного, обладали высокими значениями  $\psi > 50\%$ . Прочность  $\sigma_{0,2}$  увеличивалась с увеличением содержания молибдена от 1000 МПа в сплаве, не содержащем Mo, до  $\sigma_{0,2} = 1500$  МПа в экваторном сплаве. Авторы объясняют это твёрдорастворным упрочнением при легировании Mo матрицы сплава. Деформационная способность сплава тоже оказалась высокой:  $\psi = 12\%$ .

## 2.4. Заключение.

Таким образом, представленные выше экспериментальные данные и результаты расчётов показывают, что сплавы системы Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo могут быть использованы в качестве основы для создания перспективных тугоплавких ЖС. Сплав Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквипот.), исследованный в работах [84, 88], удовлетворяет критериям пластичности, когезионной прочности и обладает высокой температурой плавления (см. табл. 2.2). Сочетание высокого уровня показателей пластичности и прочности твёрдого раствора является благоприятным для использования выбранной системы в качестве матрицы тугоплавких ЖС, которую можно дополнительно улучшить путём упрочнения выделениями второй фазы при легировании элементами, которые способствуют образованию новых фаз.

*Примечание.* Далее в работе под аббревиатурой ВЭС понимают сплав системы легирования Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквипот.).

## Глава 3. Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой: Ti \ Ta и Ti \ Ti<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub>Mo<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>Hf<sub>x</sub>Zr<sub>x</sub> ( $x = \frac{100}{6}$ ).

### 3.1. Объекты, оборудование и методика исследования.

Для проведения диффузионного исследования ВЭС с применением метода диффузионных пар в начале требовалось выбрать составляющие компоненты различных диффузионных пар, в качестве которых использовались пластины высокочистых (99,999 %) титана и тантала (толщиной ~5 мм, длиной ~6 мм и шириной ~2 мм) для диффузионных пар системы Ti \ Ta, и образцы высокочистого титана (в виде пластины) и ВЭС (цилиндрические «таблетки» диаметром ~ 5 мм, высотой ~ 3 мм) для диффузионных пар системы Ti \ ВЭС.

Перед началом диффузионного эксперимента оценивали структурное состояние объектов методами световой микроскопии и количественной металлографии. Для этого поверхности образцов сплава и титана подвергали

механической обработке с последующим травлением обработанных поверхностей для выявления структуры посредством реактивов, указанных в таблице 3.1. Данные структурные исследования приводились на оптическом микроскопе Axio Vert.A1.

**Таблица 3.1.** Химический состав исходных образцов и реактивы, использованные для травления микрошлифов.

Химический состав образца	Ti (100 ат. %)			Ta (100 ат. %)	Ti <sub>37,5</sub> -Zr <sub>25</sub> -Hf <sub>12,5</sub> -Nb <sub>12,5</sub> -Ta <sub>12,5</sub> (ат. %)	ВЭС
Травители	HF + HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O			HF/HNO <sub>3</sub> = 1/1	то же самое	то же самое + вакуумное травление
Объём (мл)	1	1	30			

По результатам предварительных исследований отбирались те образцы, которые не содержат макроскопических включений и являются пригодными для диффузионного эксперимента.

*Диффузионный эксперимент состоял из 5 этапов:*

- 1) Получение диффузионных пар Ti \ ВЭС с помощью предварительной сварки образцов ВЭС с титаном и контроль качества сварного шва;
- 2) Диффузионные отжиги при разных температурах;
- 3) Выявление зоны взаимного проникновения в диффузионной паре после отжигов с помощью механической обработки шлифовальной бумагой;
- 4) Профилирование зоны диффузии с помощью МРСА;
- 5) Аналитическая обработка профилей концентрации, расчёт диффузионных характеристик компонентов сплава и обсуждение полученных результатов.

Целью первого этапа эксперимента являлось получение диффузионных пар. Для этого была разработана методика низкотемпературной сварки пластин титана и цилиндрических образцов ВЭС.

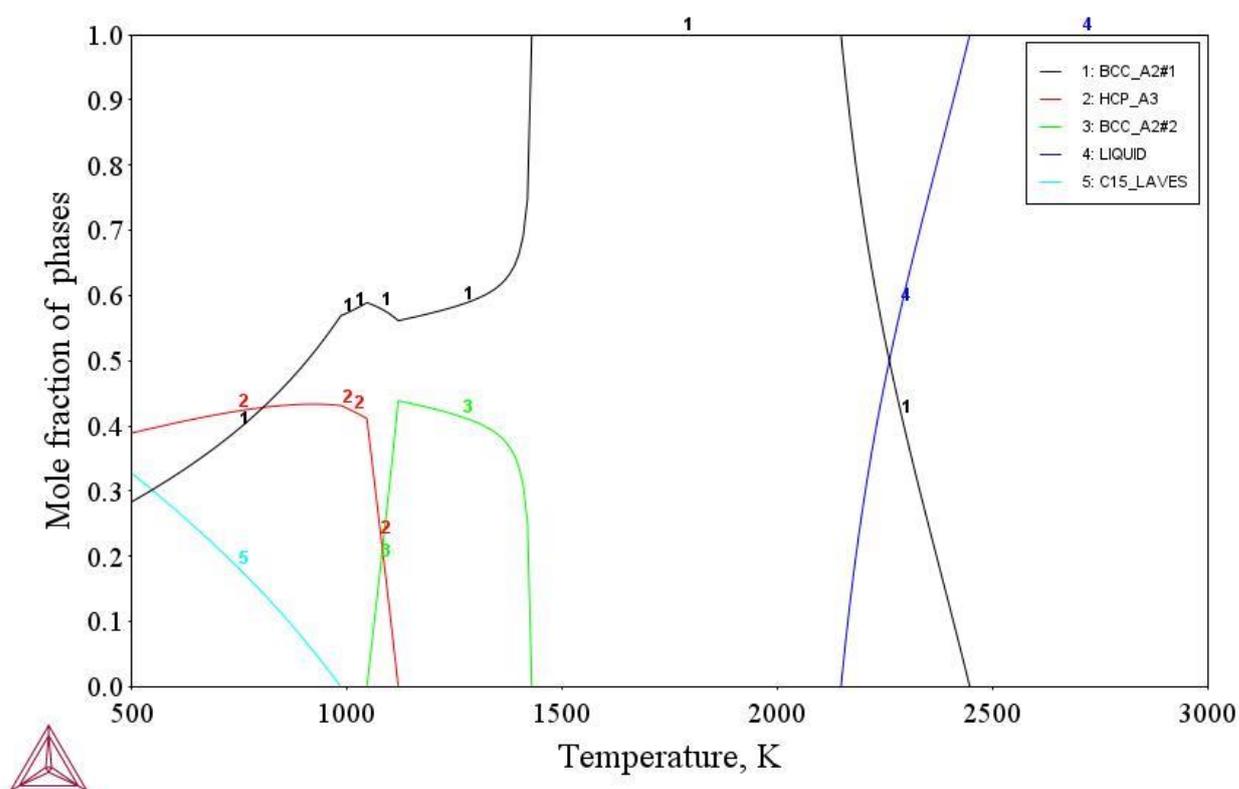
Перед сваркой контактные поверхности образцов шлифовали и полировали на шлифовальном оборудовании с использованием шлифовальной бумаги, начиная с более грубой, содержащей абразивные частицы диаметром ~ 80 мкм, и заканчивая менее грубой бумагой (с

диаметром абразивных частиц  $\sim 8$  мкм), после чего образцы полировали войлочным диском, с нанесённой на него концентрированной суспензией коллоидного кремния (размер частиц кремния в суспензии составлял  $\sim 0,05$  мкм), до зеркального блеска. После этих операций образцы промывали в ультразвуковой ванне. Для предварительной сварки очищенные образцы титана и сплавов соединяли в лабораторных зажимах Гофмана (Hoffmann clamp) из нержавеющей стали между танталовыми подложками на зажимных губках до значения давления  $\sim 2$  МПа между ними. Зажим Гофмана с зажатыми образцами помещали в кварцевый реактор, в котором обеспечивалась продувка аргоном, а сам реактор размещали в вертикальной трубчатой печи, где образцы сваривали с помощью термоциклической обработки.

Режим 1-го цикла термоциклической обработки представлял собой нагрев выше температуры полиморфного превращения в титане ( $\sim 1153$  К) и охлаждение ниже этой температуры, и, в случае одного цикла нагрева и охлаждения, диффузионную пару охлаждали до комнатной температуры. После сварки зажимы извлекали из реактора, а сваренные образцы освобождали от зажимов, затем промывали их в ультразвуковой ванне и, на заключительной стадии, обрабатывали ацетоном или этиловым спиртом. Для контроля качества сварного шва профиль диффузионных пар шлифовали вплоть до обнаружения зоны сварного соединения, выявление которой контролировали при помощи светового микроскопа. Количественное исследование сварных соединений после сварки диффузионных пар, так же как и профилирование диффузионных зон после отжигов, проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact с ускоряющим напряжением 20 кВ, током 300 пА для съёмки изображений и 3 нА для элементного анализа. Давление в камере электронного микроскопа составляло  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. Для элементного анализа использовали приставку Oxford instruments. Минимальный путь проникновения элемента, необходимый для проведения исследования с помощью МРСА, определялся диаметром

микронда и составлял  $\sim 1$  мкм. Погрешность определения концентрации элементов методом МРСА составляла  $\sim 1$  ат. %.

Второй этап эксперимента заключался в отжиге исследуемых диффузионных пар в электропечи сопротивления в вакууме с остаточным давлением аргона  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па без использования зажимных-прижимных приспособлений. Отжиги проводили в области ОЦК твёрдого раствора ВЭС, которую находили по данным фазовой диаграммы сплава, рассчитанной с использованием программы ThermoCalc (пакет программ Thermo-Calc software v. 2021b и RCCA database), рисунок 3.1. Температура плавления данного сплава, согласно диаграмме, составляет 2150 К.



**Рис. 3.1.** Температурные области существования фаз для эквиатомного сплава Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo [77].

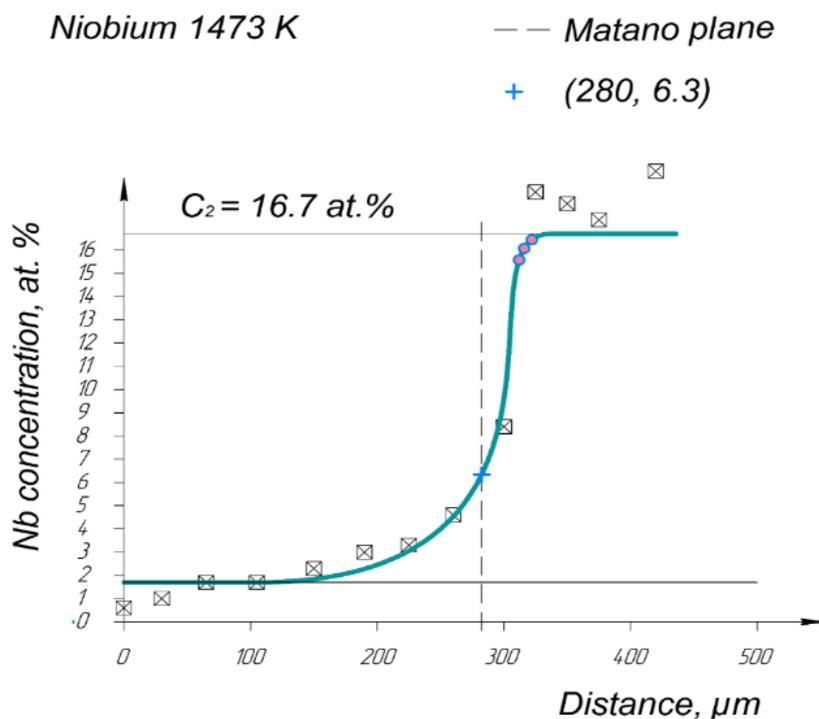
Для диффузионных пар системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo выбраны режимы отжигов при температурах 1473, 1573 и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. Диффузионные пары, состоящие из высокочистых металлов (пара Ti \ Ta, пара Zr \ Ta), использовали в качестве образцов-свидетелей качественной реализации процесса диффузионного отжига.

На третьем этапе эксперимента проводили выявление зоны взаимного проникновения компонентов пар путём шлифования их профилей шлифовальной бумагой различной зернистости и полирования отшлифованных поверхностей войлочным диском с нанесённой на него коллоидно-кремниевой суспензией в полуавтоматическом режиме; промывки образцов в ультразвуковой ванне с последующей обработкой этиловым спиртом и травления выявленной диффузионной зоны реактивами из таблицы 3.1.

Четвёртым этапом диффузионного исследования являлось получение данных о взаимном проникновении элементов исследуемых систем в границах выявленной диффузионной зоны методом МРСА. Полученные экспериментальные данные для всех элементов диффузионных пар соответствовали краевой задаче со следующими условиями ( $t$  – время,  $c$  – концентрация,  $x$  – координата): начальные условия при  $t=0$ ,  $c(x < 0, 0) = c_1$ ,  $c(x > 0, 0) = c_2$ ; граничные условия:  $c(-\infty, t) = c_1$ ,  $c(+\infty, t) = c_2$ , где  $c_2$  и  $c_1$  – верхняя и нижняя предельные концентрации.

Заключительный пятый этап исследования представлял из себя аналитическую обработку полученных экспериментальных данных по разработанной методике, а именно:

- 1) Построение концентрационных кривых в системе автоматизированного проектирования (САПР) Компас-График (<https://kompas.ru/kompas-grafik/about/#about>) с использованием метода компьютерной графики (пример типичного концентрационного профиля приведён на рис. 3.2);



**Рис. 3.2.** Концентрационный профиль Nb после отжига диффузионной пары Ti \ ВЭС при 1473 К (12 часов).

- 2) С учетом очевидной асимметрии графика (рис. 3.2), свидетельствовавшей о сильной концентрационной зависимости коэффициентов диффузии, определено положение плоскости Матано с помощью геометрических построений в среде программы Компас-График;
- 3) Расчёт коэффициентов диффузии методом Матано-Больцмана, согласно выбранному масштабу построения профилей концентрации, и расчёт парциальных коэффициентов диффузии методом Хэлла с применением программного пакета фирмы OriginLab - OriginPro (<https://www.originlab.com/>) используя ранее полученные данные о расположении плоскости Матано;
- 4) Построение температурных зависимостей парциальных коэффициентов диффузии (по данным эксперимента после диффузионных отжигов исследуемых пар при разных температурах); расчёт энергий активации и предэкспоненциальных множителей.

## 3.2. Методы расчёта коэффициентов диффузии.

### 3.2.1. Метод Матано-Больцмана.

Для демонстрации зависимости  $D(c)$  принято использовать графический метод Матано-Больцмана (М-Б) [18]. В методе М-Б для расчёта коэффициента взаимной диффузии используется выражение [18, 89, 90]:

$$-\frac{1}{2t} \int_{c_1}^c x dc = \bar{D} \left. \frac{dc}{dx} \right|_c \quad \text{или} \quad \bar{D} = -\frac{1}{2t} \left. \frac{dx}{dc} \right|_c \int_{c_1}^c x dc. \quad (3.1)$$

Данное уравнение позволяет рассчитывать коэффициент диффузии в плоскости  $c$ , если известно положение плоскости начала отсчёта координаты  $x$ . Если учесть, что  $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$  при  $c=c_1$  и  $c=c_2$ , то получаем следующее выражение:

$$-\frac{1}{2t} \int_{c_1}^{c_2} x dc = 0, \quad (3.2)$$

где  $t$  - время,  $c$  - концентрация,  $c_1$  и  $c_2$  - верхняя и нижняя предельные концентрации,  $x$  - координата.

Уравнение (3.2) определяет положение плоскости ( $c_M$ ) начала отсчёта, через которую проходят равные потоки вещества в противоположные стороны. Из этого уравнения следует, что:

$$\int_{c_1}^{c_M} x dc = - \int_{c_M}^{c_2} x dc. \quad (3.3)$$

Геометрический смысл выражения (3.3) есть равенство площадей, расположенных сверху и снизу концентрационной кривой относительно плоскости Матано, координата которой, как правило, определяется с помощью геометрических построений.

*Примечание.* В настоящем исследовании, для диффузионных пар системы  $Ti \setminus ВЭС$ ,  $c_2$  - максимальная концентрация равна  $\sim 16,7$  ат. %, для всех элементов кроме  $Ti$ . Для  $Ti$   $c_2$  равна  $\sim 100$  ат. %.  $c_1$  - минимальная концентрация, которая равна  $\sim 2$  ат. % для всех элементов кроме  $Ti$ . Для  $Ti$   $c_1 \approx 16,7$  ат. %.

Метод М-Б является, по существу, графическим и применяется для расчёта коэффициентов диффузии «центральных» точек экспериментальных кривых. Ошибка этого метода возрастает при применении на концах кривой концентрации (так называемых «хвостах»), где построение касательной, и соответствующий расчёт производной по координате, даёт большую ошибку. Поэтому эффективнее использовать для расчёта коэффициентов диффузии плоскость Матано как разделительную зону между двумя областями, а ближе к концам кривой применять метод Хэлла [91], основанный на аналитической аппроксимации экспериментальной кривой концентрации в той ее части, где метод М-Б приводит к значительным ошибкам.

### 3.2.2. Метод Хэлла.

В методе Хэлла экспериментальные данные профилей концентрации переносятся на вероятностную диаграмму, что позволяет:

- 1) устранить «выпадающие» точки, как это показано в работе [92];
- 2) использовать аналитический метод определения  $D$ , который даёт точные результаты вблизи предельных значений концентрации и позволяет избежать недостатков графического расчёта [91].

Поскольку для настоящего эксперимента время  $t$  является постоянной величиной, кривая отношения концентраций к расстоянию  $x$  или к  $\lambda$ :

$$\lambda = x \cdot t^{-1/2} \quad (3.4)$$

- имеет форму  $erfc(u)$ . В таком случае удобно использовать параметр  $\lambda$  в качестве независимой переменной. Тогда прямая линия на графике такого рода представляется выражением:

$$F = \frac{c}{c_2} = erfc(h \cdot \lambda + k) = erfc(u), \quad (3.5)$$

где  $u$  - аргумент дополнительной функции ошибок,  $c$  – концентрация,  $c_2$  – верхняя предельная, концентрация,  $h$  – коэффициент наклона прямой,  $k$  – свободный коэффициент в уравнении прямой.

$erfc(u)$  определяется соотношением:

$$erfc(u) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^u \exp(-z^2) dz. \quad (3.6)$$

Для построения вероятностной диаграммы и дальнейшего расчёта используют следующее выражение:

$$\frac{c-c_1}{c_2-c_1} = \frac{1}{2} [1 + erf(u)], \quad (3.7)$$

где  $c_1$  – нижняя предельная концентрация,  $u$  - аргумент функции ошибок.

Значения  $u$  табулированы и приводятся во многих справочниках и пособиях по теории вероятностей и математической статистике, например, в книге [93].

Точки экспериментальных кривых концентрации  $C(x)$  переводят в координаты  $F(\lambda)$  на вероятностную диаграмму и находят для каждой точки соответствующую величину  $U$  согласно уравнению 3.7.

Далее, на кривой концентрации в координатах  $U(\lambda)$ , находят прямолинейный участок между плоскостью Матано и горизонтальной линией, проходящей через  $C_2 \approx 16,7$  ат.%, и проводят прямую (3.8) с применением метода наименьших квадратов (МНК) через точки найденного участка. Началом отсчёта является плоскость Матано ( $\lambda = 0$ ).

Для расчёта коэффициента диффузии элемента системы используются рассчитанные значения коэффициентов  $h$  и  $k$  уравнения прямой:

$$U = h \cdot \lambda + k. \quad (3.8)$$

$h$  и  $k$  из уравнения (3.8) представляют собой, соответственно, коэффициент наклона и точку пересечения проведённой прямой (3.8) с осью ординат, которой является плоскость Матано. Так как отсчёт координаты в методах М-Б и Хэлла проводят от плоскости Матано, то слева от неё будут располагаться отрицательные значения координаты « $x$ » или « $\lambda$ », а справа – положительные. В общем случае можно записать следующее выражение для расчёта парциального коэффициента диффузии методом Хэлла [18, 89, 91]:

$$D = \frac{1}{4h^2} \{1 \pm k \cdot \sqrt{\pi} \cdot \exp(u^2) \cdot [1 \pm erf(u)]\}. \quad (3.9)$$

Коэффициент диффузии – положительная физическая величина, поэтому в уравнении (3.9) для расчета  $D$  в точках с отрицательным значением координаты « $x$ » или « $\lambda$ », перед вторым членом в фигурных скобках и перед  $erf(u)$ , применяют знак «плюс». Иначе, если « $x$ » или « $\lambda$ » положительные, используют знак «минус».

Парциальные коэффициенты диффузии рассчитываются соответственно точкам отрезка прямой (3.8), проведённой с применением МНК, близким к предельным концентрациям, и уравнению (3.9).

### 3.2.3. Расчёт погрешности определения коэффициента диффузии.

Расчёт общей относительной ошибки полученных данных позволяет оценить достоверность представленных результатов. Известно [94], что с помощью различных инструментов и приборов возможно измерить лишь приближённое значение той или иной физической величины, которое всегда будет отличаться от истинного на значение погрешности, которое также называют ошибкой.

Относительная ошибка метода М-Б, с помощью которого определялись диффузионные параметры в настоящей работе, приводится в книге [89], в которой сравниваются данные разных авторов по исследованию зависимости  $D(c)$  в разных системах. Согласно этим данным при достаточно точном определении кривых концентрации и распределения элементов в диффузионной зоне наблюдается хорошее совпадение результатов различных исследований одних и тех же металлических систем, отличающихся лишь чистотой и величиной зерна исходных объектов, которое составляет  $\sim \pm 10...15\%$  и которое позволяет предположить, что максимальная точность и относительная ошибка с которой можно рассчитать  $D(c)$  методом Матано-Больцмана при верном построении кривой концентрации составляет  $M = \pm 7...10\%$ . Отличительной особенностью данного графического метода является увеличение ошибки на краях концентрационной кривой, связанное с уменьшением площади под (над) кривой, значение которой используется при

расчёте  $\bar{D}$ . На краях таких кривых лучше применять другие методы определения коэффициента диффузии, например метод Хэлла, который является только частично графическим [91], и его относительная ошибка сравнительно меньше вблизи предельных концентраций.

Оценку относительной ошибки коэффициента диффузии проводили как сумму ошибок по формуле:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + M \approx 30\%, \quad (3.10)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $I$  - интенсивность излучения,  $c$  - концентрация,  $x$  - расстояние,  $U$  - аргумент функции ошибок,  $\lambda = x/\sqrt{t}$  ( $t$  - время).

Расчёт общей относительной ошибки энергии активации  $E$  проводился согласно выражению:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta T}{T} \approx 31\%, \quad (3.11)$$

где  $T$  - температура.

### 3.3. Результаты исследования.

#### 3.3.1. Сварка концентрированных сплавов многих тугоплавких металлов и Ta с Ti и Zr. Способ получения диффузионных пар.

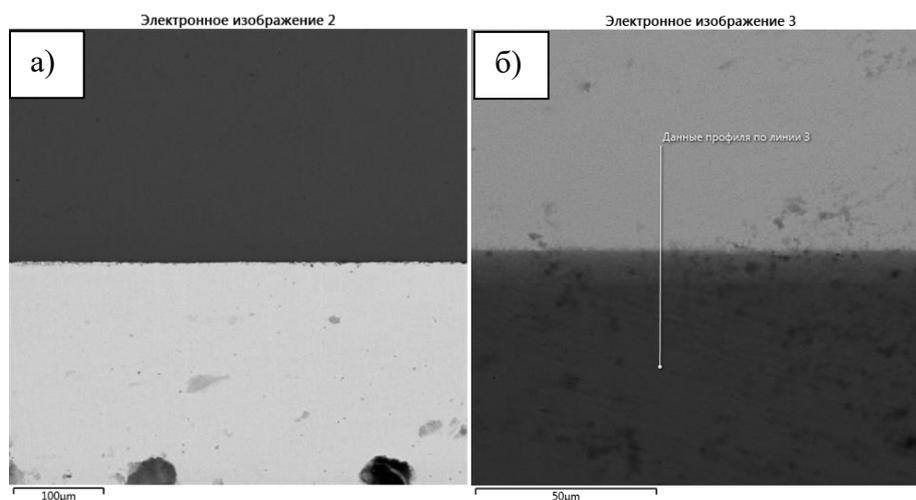
На первом этапе диффузионного эксперимента проводилось изготовление диффузионных пар из высокочистых Ti и Ta путём термоциклической сварки при температуре ниже 1273 К внутри кварцевого реактора, который размещался в вертикальной трубчатой печи; при этом специально обеспечивалась продувка реактора аргоном для защиты образцов от окисления. Сварка выбранных диффузионных пар заключалась в нагреве выше температуры полиморфного превращения Ti и охлаждении ниже этой температуры в пределах  $\pm 50$  К.

Один термический цикл представлял собой нагрев образцов до температуры  $\sim 1200$  К, выдержку в течение нескольких минут при этой

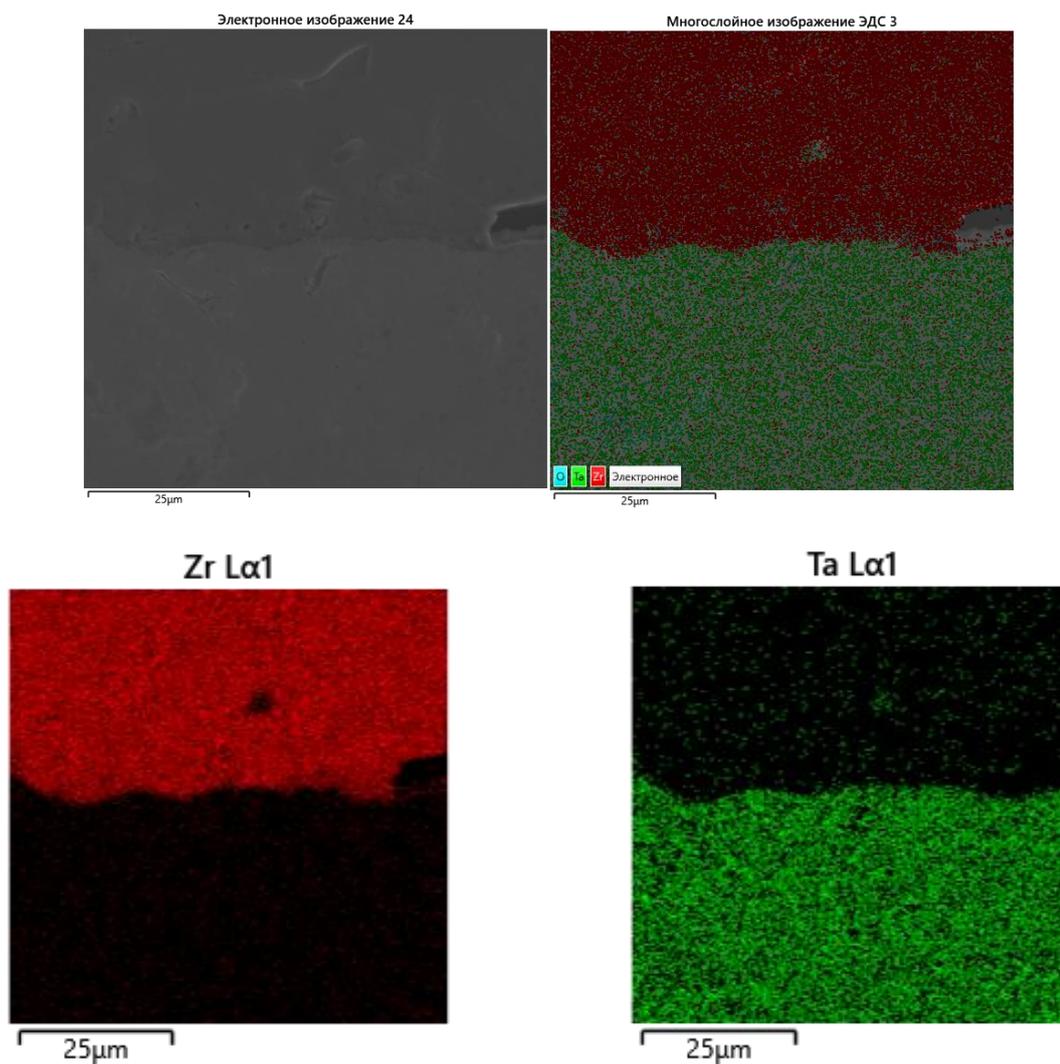
температуре, и охлаждение до температуры  $\sim 1100$  К в случае многократного повторения термических циклов, а в случае одного термического цикла - охлаждение до комнатной температуры. Охлаждение диффузионных пар осуществлялось путём их извлечения вместе с кварцевым реактором из печи и выдержке при комнатной температуре.

Далее следовал контроль качества получившегося сварного соединения, который проводился на качественном и количественном уровнях. Для этого диффузионные пары подвергали механической обработке с применением специального шлифовального оборудования и шлифовальной бумаги с целью выявления зоны сварного соединения при помощи светового микроскопа. После этого качество сварных швов контролировали с применением SEM.

На рисунках 3.3 – 3.4 продемонстрированы типичные зоны сварного соединения после сварки за 1 термический цикл для следующих систем тугоплавких металлов после сварки: 1) системы Ti \ Ta (Рис 3.3. (а)); 2) системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (Рис 3.3 (б)); 3) системы Zr \ Ta (Рис 3.4.).

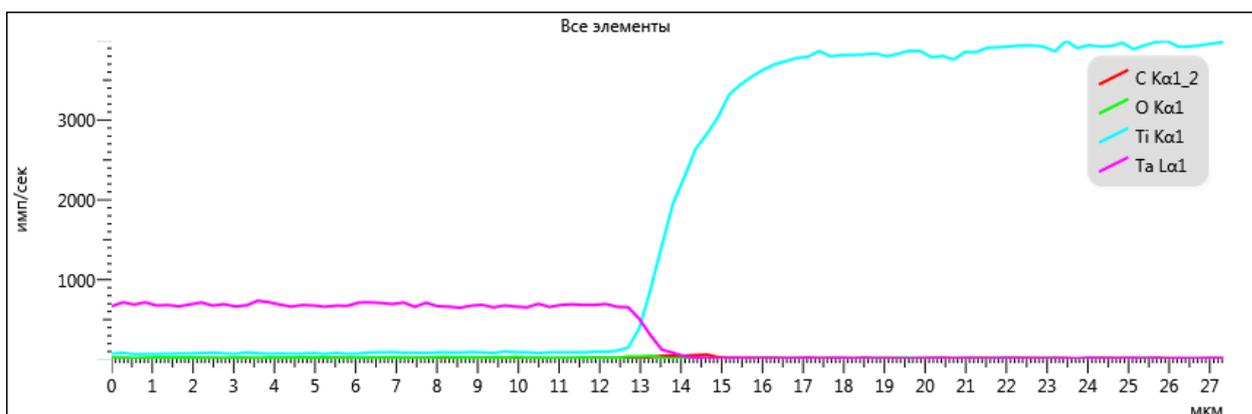
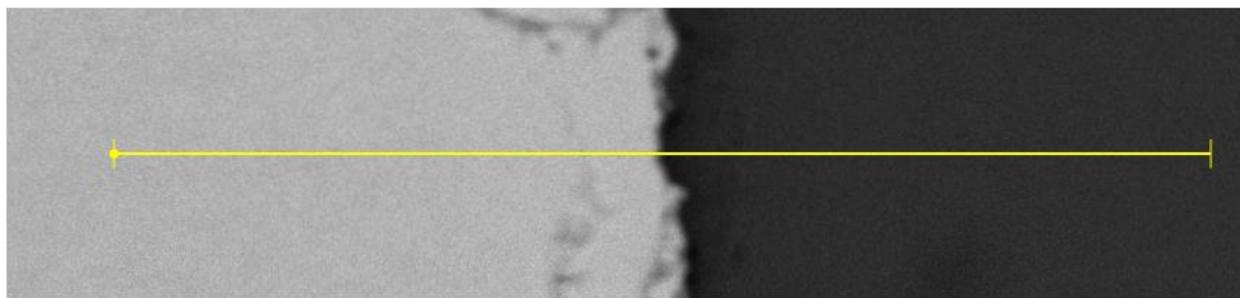


**Рис 3.3.** Изображения (SEM) типичных сварных швов диффузионных пар: а) системы Ti \ Ta после сварки; б) системы Ti \ ВЭС после сварки.

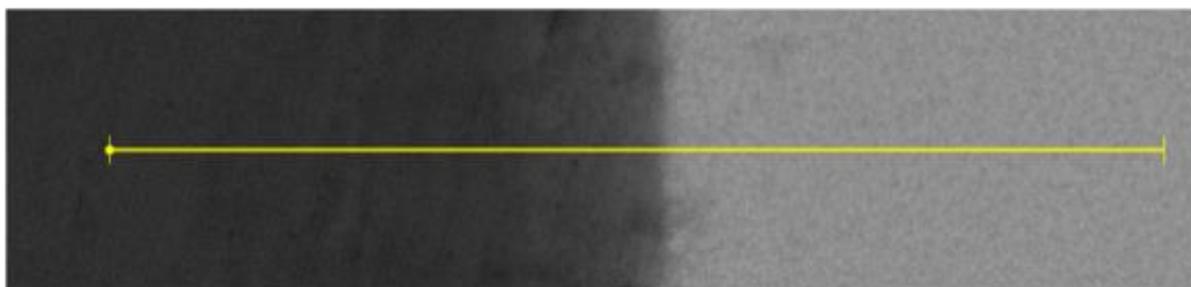


**Рис 3.4.** Изображение (SEM) сварного соединения пары системы Ta \ Zr и карта распределения элементов, полученная методом SEM-EDS после сварки.

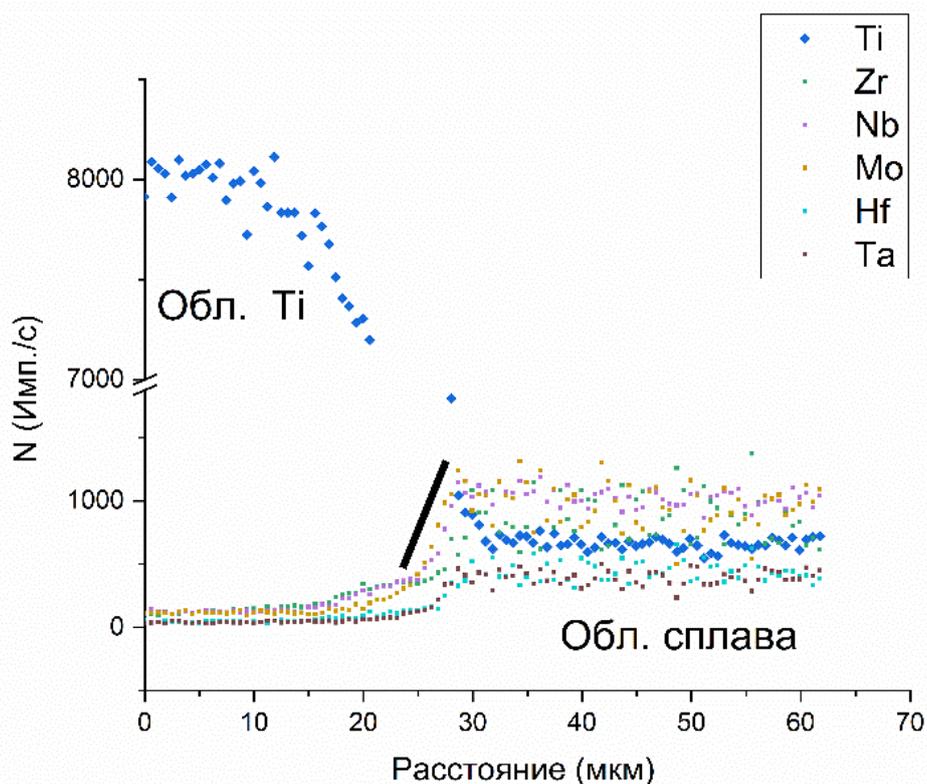
На графиках, приведённых ниже (рис. 3.5, рис. 3.6), представлены зависимости интенсивности отражённого излучения элементов систем Ti \ Ta и Ti \ ВЭС от глубины проникновения в зонах сварного соединения в соответствии линиям сканирования (при МРСА), проиллюстрированных на рисунках прямыми линиями, проведёнными поперечно сварным швам.



**Рис 3.5.** Зона сварного соединения пары Ti \ Ta после сварки (до проведения отжига) и график зависимости интенсивности отражённого излучения от глубины проникновения.



(a)

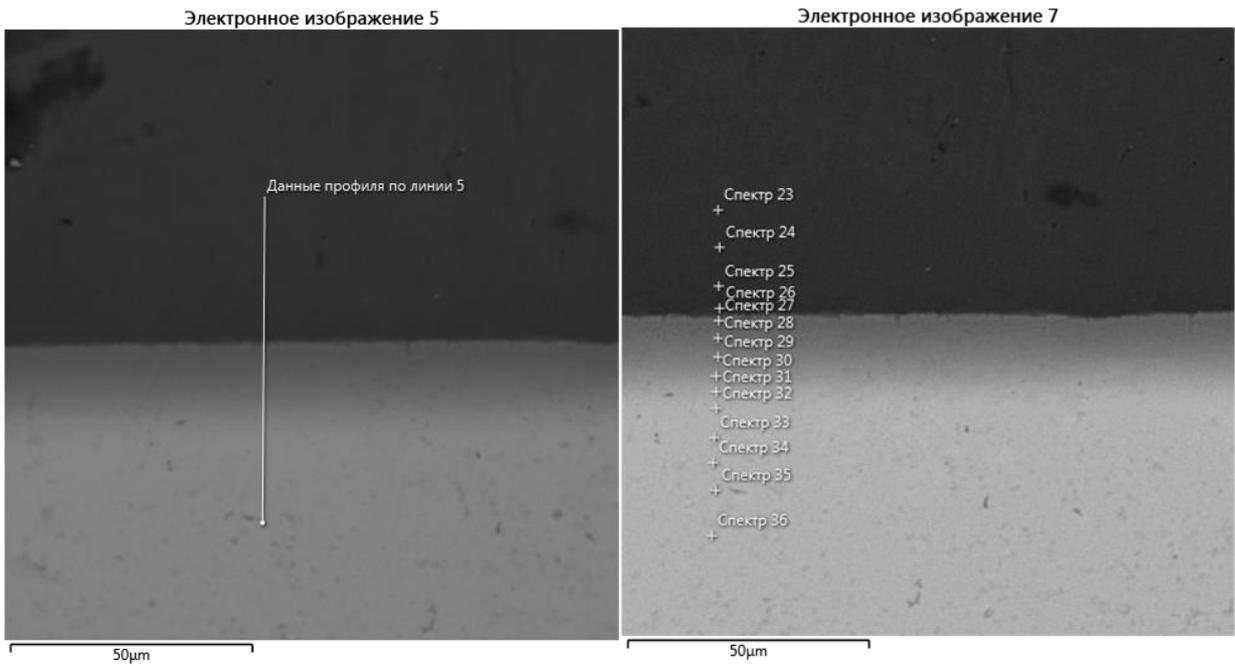


(б)

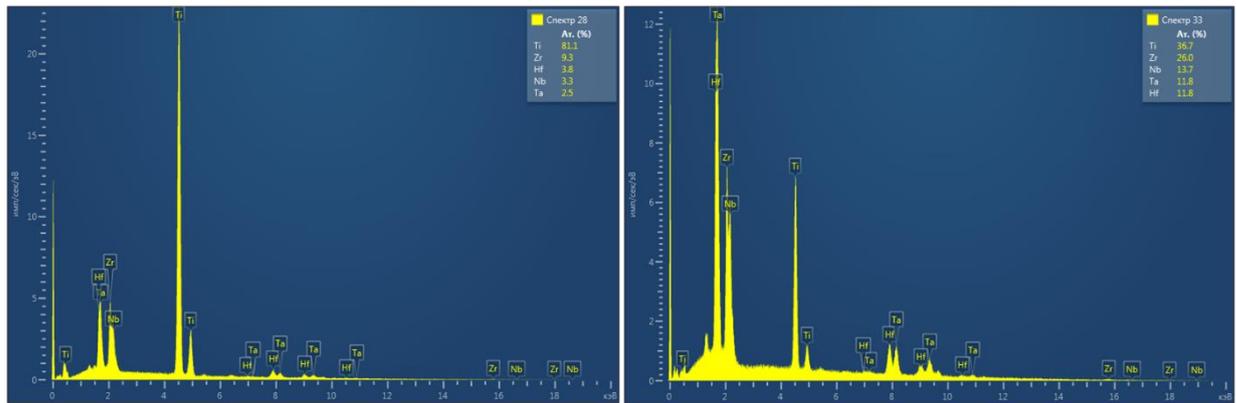
**Рис. 3.6.** Пара Ti \ ВЭС: (а) изображение зоны сварного соединения (SEM); (б) суммарный график зависимости интенсивности отражённого излучения элементов системы от глубины проникновения после сварки.

На основании полученных данных можно утверждать, что взаимное проникновение компонентов диффузионных пар систем Ti \ Ta и Zr \ Ta не превышает нескольких микрометров после сварки за 1 термический цикл. Для системы Ti \ ВЭС зона взаимного проникновения немного шире после аналогичной процедуры сварки и составляет около 10 мкм (выделена чёрной линией на рис. 3.6 (б)).

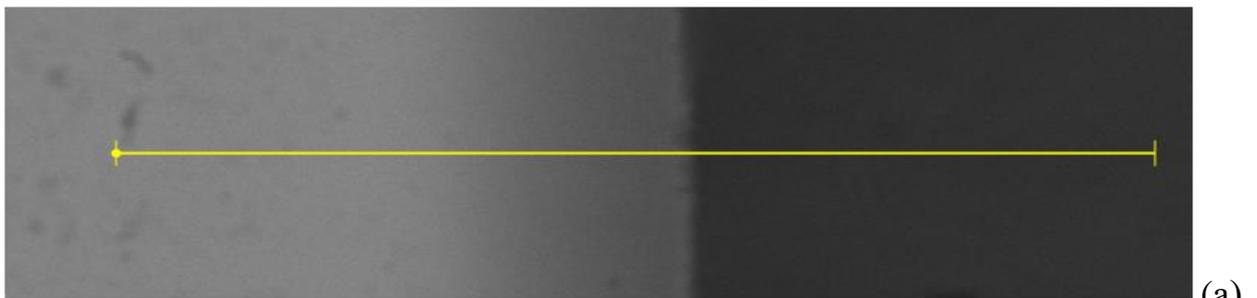
Пример исследования зоны сварного соединения, полученной за 5 термических циклов для пары Ti \ Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> (ат. %) с помощью МРСА приведён на представленных рисунках 3.7 - 3.9.

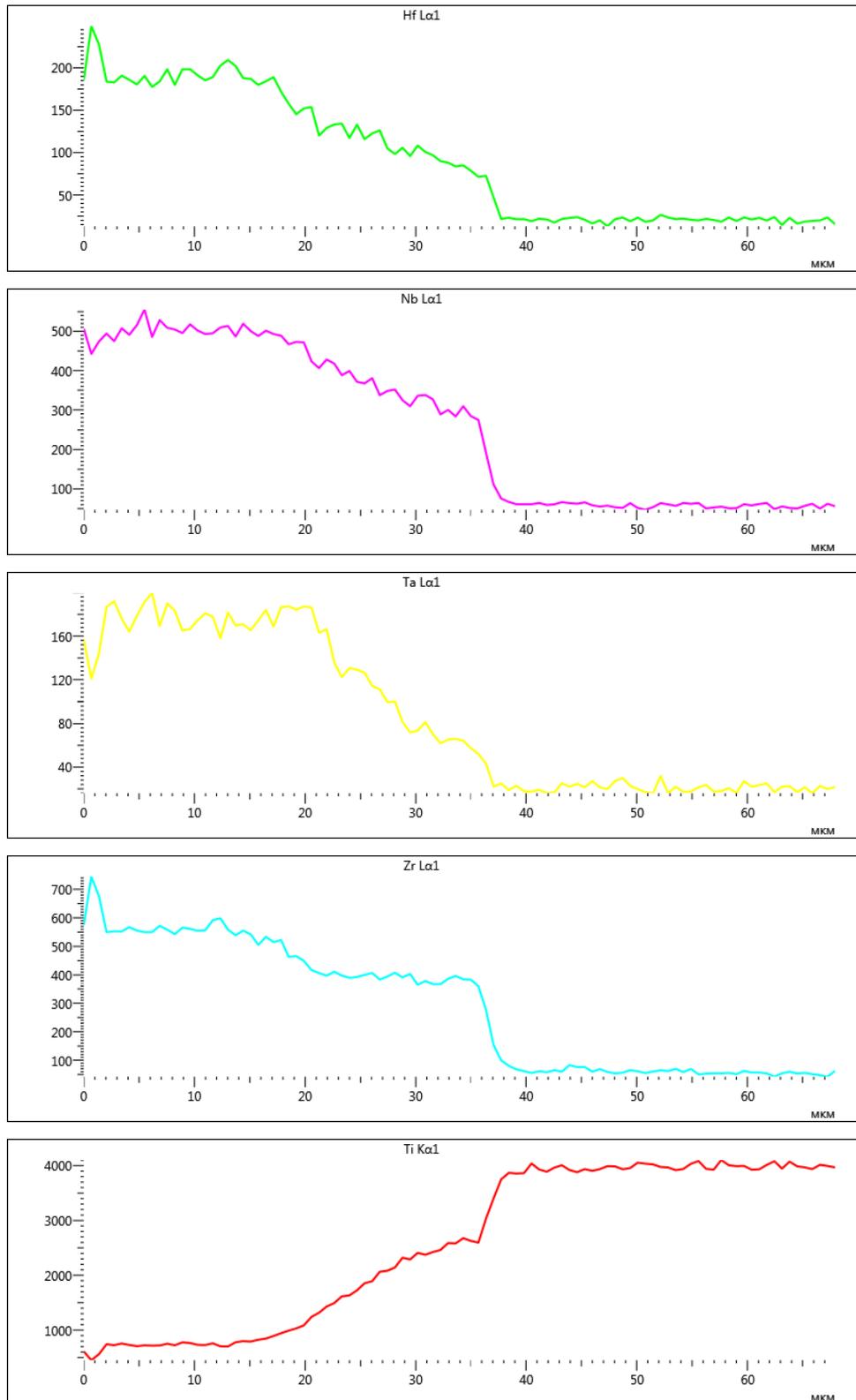


**Рис. 3.7.** Зона сварного соединения диффузионной пары системы Ti | Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> полученная после сварки при 5 термических циклах (до проведения диффузионного отжига).



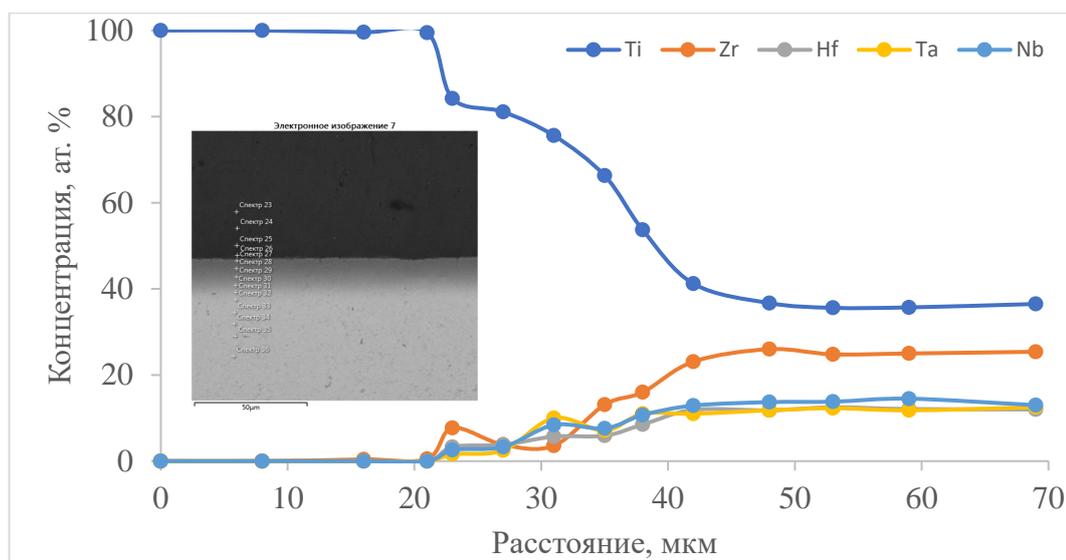
**Рис. 3.8.** Типичные спектры вблизи сварного шва, соответствующие рис. 3.7.





(б)

**Рис. 3.9.** Зона сварного соединения диффузионной пары системы  $Ti \setminus Ti_{37,5}Zr_{25}Hf_{12,5}Ta_{12,5}Nb_{12,5}$  (а) и графики зависимости интенсивности отражённого излучения элементов системы от глубины проникновения (б).



**Рис. 3.10.** Концентрационный профиль элементов диффузионной пары Ti \ Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> после сварки (до проведения отжига), относящийся к точкам спектров соответствующего номера, указанного на снимке (№23 - №36).

На графике зависимости концентрации от расстояния (рис. 3.10) видно, что переходная зона, образовавшаяся после термоциклической сварки за 5 циклов в паре Ti \ Ti<sub>37,5</sub>Zr<sub>25</sub>Hf<sub>12,5</sub>Ta<sub>12,5</sub>Nb<sub>12,5</sub> значительно шире в сравнении с аналогичной зоной пары Ti \ Ta и ширина её составляет ~20 мкм.

На ширину зоны сварного соединения в данных диффузионных парах может оказывать существенное влияние количество термических циклов нагрева/охлаждения выше/ниже температуры полиморфного превращения Ti или Zr. Наличие широкой переходной зоны после сварки необходимо дополнительно учитывать при дальнейших диффузионных исследованиях. Поэтому является важным выбор необходимого и достаточного количества термических циклов.

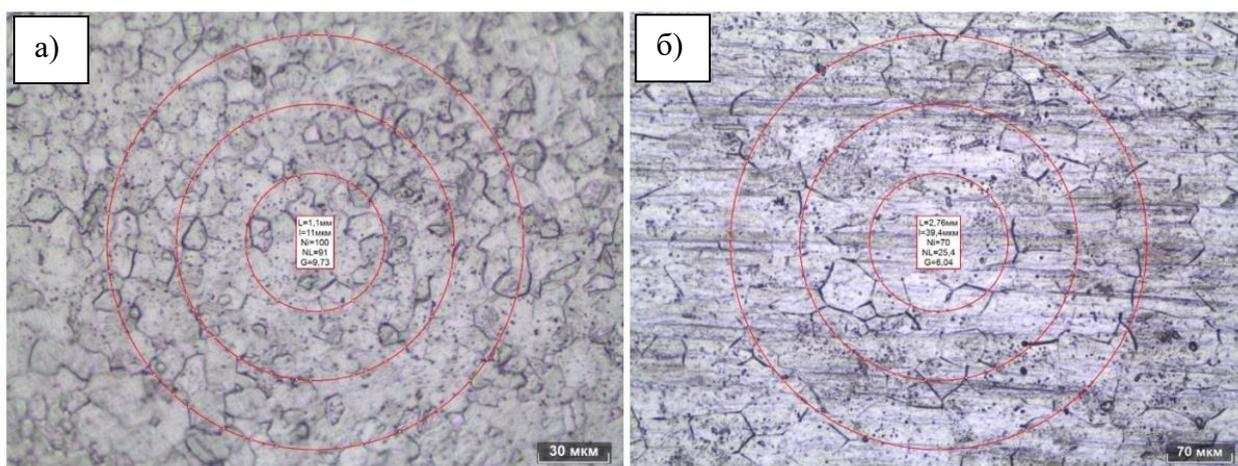
Для сварки исследованных в настоящей работе систем Ti \ ВЭС и Ti \ Ta выбран 1 термический цикл нагрева\охлаждения сварки, т.к. он обеспечивает необходимое соединение и минимальную ширину переходного слоя.

Получившиеся зоны сварного соединения демонстрируют общность подхода к сварке при температуре полиморфного превращения диффузионных пар с Ti, изложенного в работах [95, 96, 97, 98], и Zr.

### 3.3.2. Система Ti \ Ta.

В рамках подготовительной работы, образцы, которые планировалось использовать в качестве компонентов диффузионных пар, подвергались химическому анализу посредством портативного экспресс анализатора. После проверки химического состава образцов осуществлялась их дальнейшая аттестация. С этой целью изготавливали шлифы пробных образцов и выявляли их зёрненную структуру с помощью смеси кислот (см. табл. 3.1.).

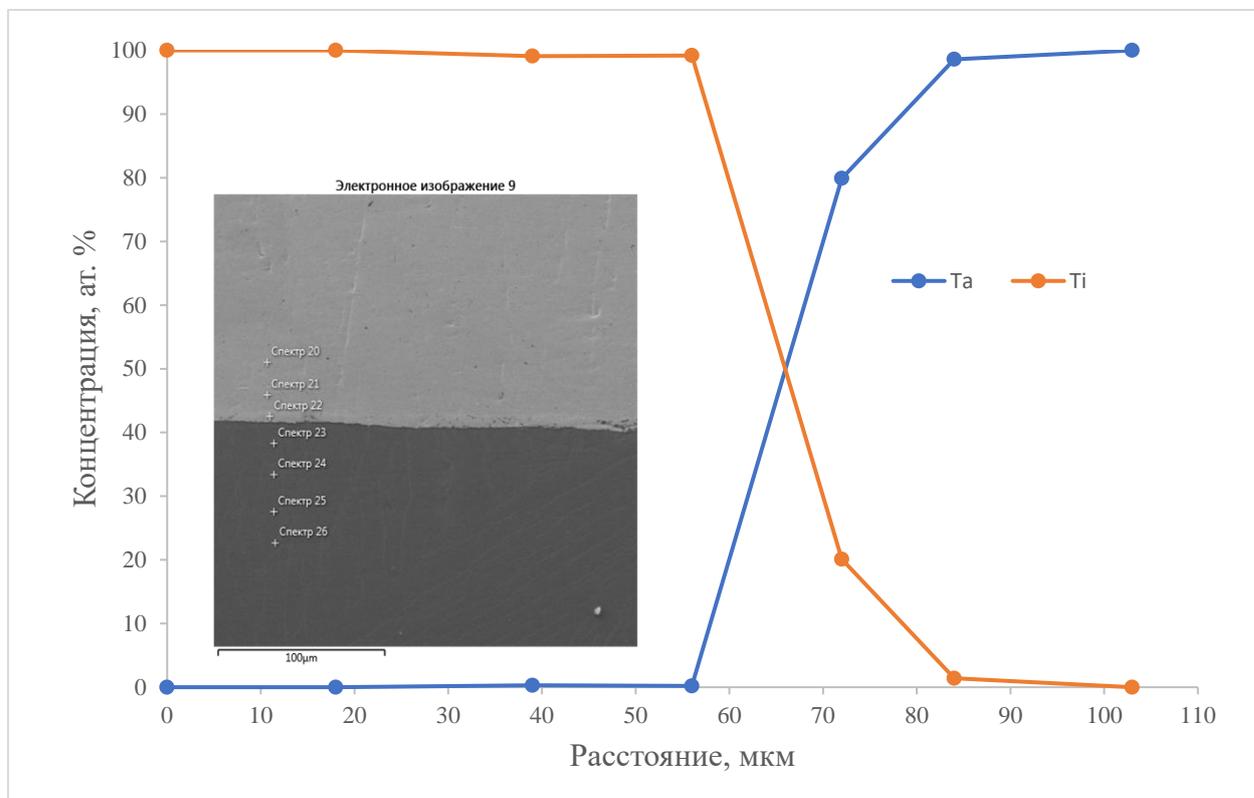
На рисунке 3.11 показаны фотографии оптического микроскопа протравленных поверхностей исходных образцов Ti и Ta, а также результаты измерений среднего размера зёрен образцов титана и тантала с применением программного обеспечения Thixomet PRO в автоматическом режиме. Средний размер зёрен исходных образцов титана составил 11 мкм, а средний размер зёрен тантала -39,4 мкм.



**Рис. 3.11.** Микроструктура шлифов пластин Ti (а - Средний размер зёрен  $l = 11$  мкм) и Ta (б - Средний размер зёрен  $l = 39,4$  мкм).

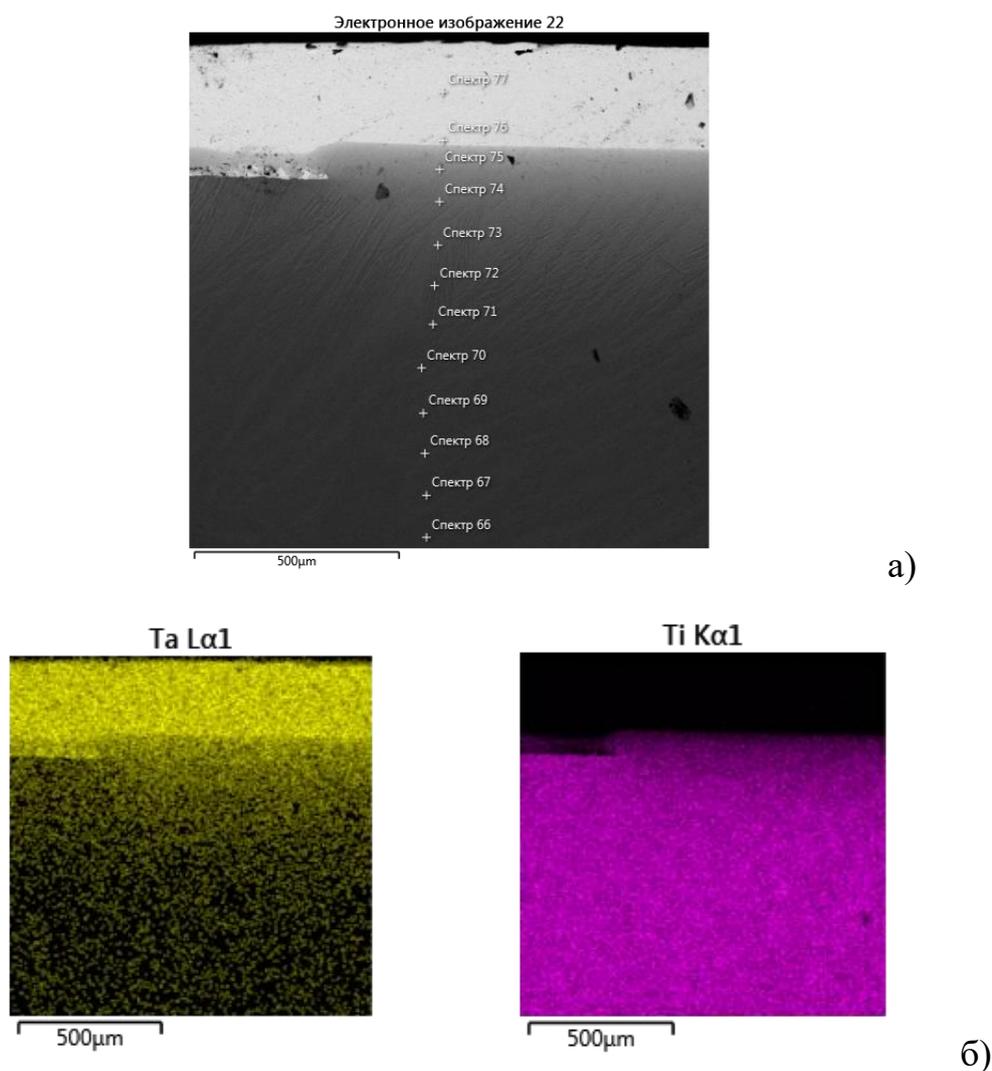
Сваренные пары подвергались диффузионным отжигам в вакуумной электропечи сопротивления в вакууме  $p = 6.65 \times 10^{-3}$  Па при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. Отожжённые диффузионные пары системы Ti \ Ta претерпевали повторную механическую обработку на шлифовальной установке до выявления диффузионной зоны. Затем проводилось профилирование выявленных зон методом МРСА на электронном микроскопе.

На основании данных МРСА, осуществлён перевод значений интенсивности в концентрации (ат. %); профиль взаимного проникновения элементов после отжига при 1473 К в течение 12 часов для диффузионной пары системы Ti \ Ta приведен на рисунке 3.12.



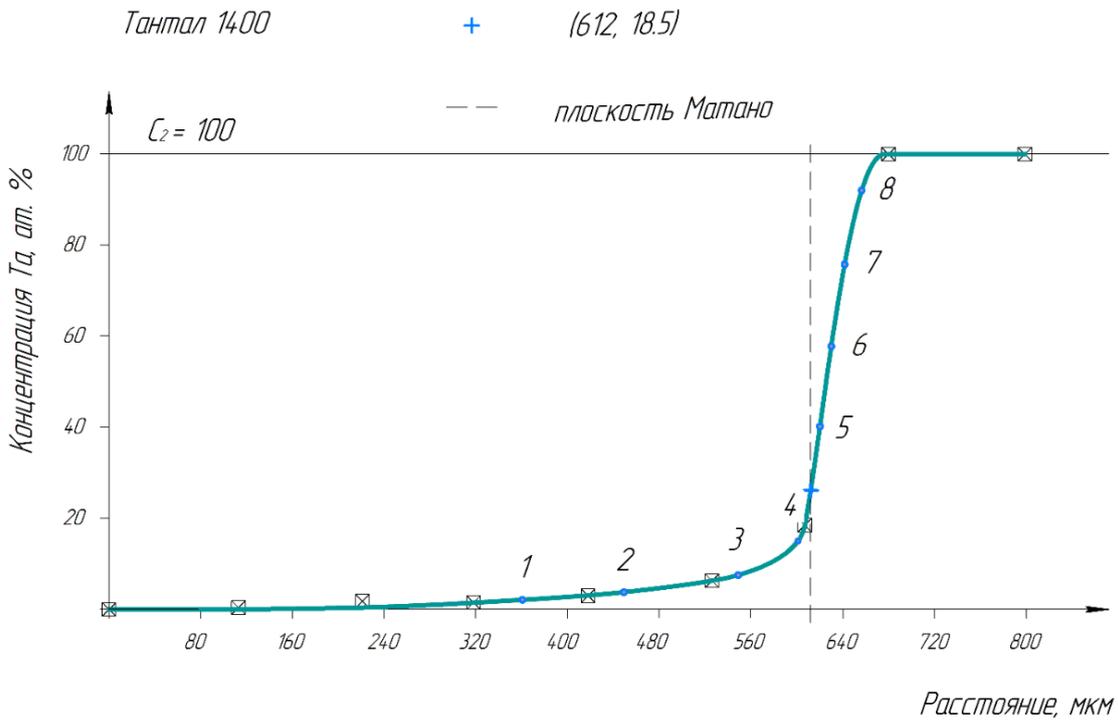
**Рис. 3.12.** Профиль концентрации элементов диффузионной пары системы Ti \ Ta после отжига при 1473 К в течение 12 часов, а также SEM изображение диффузионной зоны.

Получившаяся в результате отжига при 1473 К зона диффузии для диффузионной пары системы Ti \ Ta получилась сравнительно узкой, и, на основании полученных данных, делать расчёт диффузионных характеристик оказалось затруднительно. Этот результат позволил сделать следующие выводы: либо следует проводить отжиги более длительное время при температуре 1473 К, либо, например, стоит отжигать пары при более высоких температурах. Соответственно, все последующие отжиги образцов диффузионных пар системы Ti \ Ta, в настоящей работе, проводились при температурах 1573 К и 1673 К.



**Рис. 3.13.** Диффузионная зона (после отжига при 1673 К) системы Ti \ Ta: а) изображение SEM; б) карты распределения элементов (SEM-EDS).

Электронное изображение (SEM) зоны диффузионного проникновения и карты распределения элементов (SEM-EDS) элементов в ней после отжига при 1673 К в течение 6 часов пары Ti \ Ta показана на рисунке 3.13. По измеренным значениям концентрации элементов в диффузионной зоне построены профили диффузии; на рисунке 3.14 продемонстрирован концентрационный профиль. Соответствующие экспериментальным точкам рис 3.13 (а) значения концентрации, переведённые в атомные проценты, представлены в таблице 3.2.

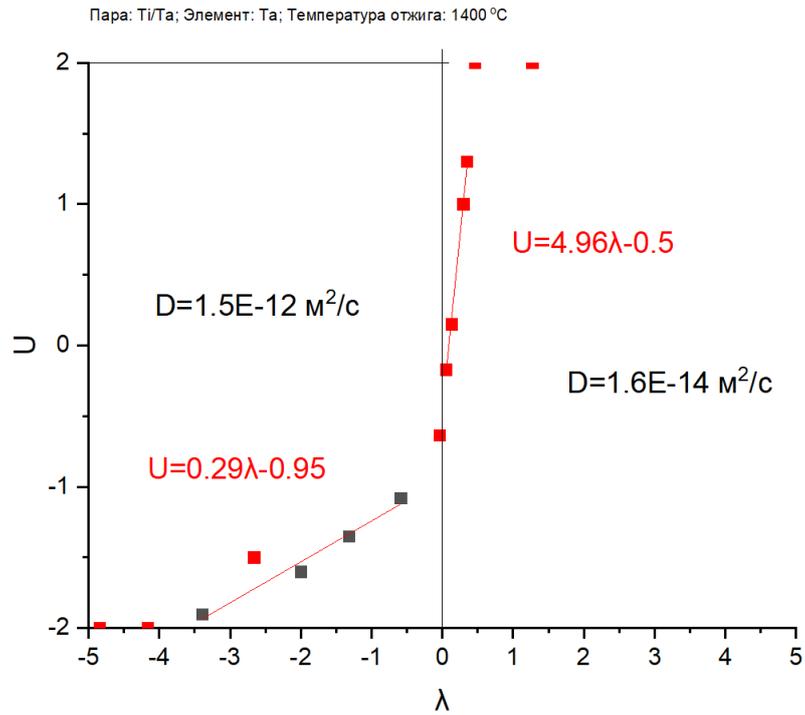


**Рис. 3.14.** Профиль концентрации Ta пары системы Ti \ Ta после отжига при 1673 К в течение 6 часов (точки 1-8 на экспериментальной кривой использовались для расчёта коэффициентов диффузии (таблица 3.2)).

**Таблица 3.2.** Данные МРСА (соотв. Рис. 3.11) для пары системы Ti \ Ta после отжига при 1673 К в течение 6 часов.

Номер спектра	Расстояние	Ta	Ti
	мкм	ат. %	
66	0	0	100
67	104	0	100
68	209	0	100
69	309	0	100
70	422	0,4	99,6
71	530	1,8	98,2
72	627	1,5	98,5
73	727	3	97
74	835	6,3	93,7
75	916	18,5	81,5
76	989	100	0
77	1108	100	0

Экспериментальные данные системы Ti \ Ta (рис 3.14) перенесены на вероятностную диаграмму (рис. 3.15) согласно уравнению (3.7). Рассчитанные методом М-Б и методом Хэлла коэффициенты диффузии показаны в таблице 3.3.

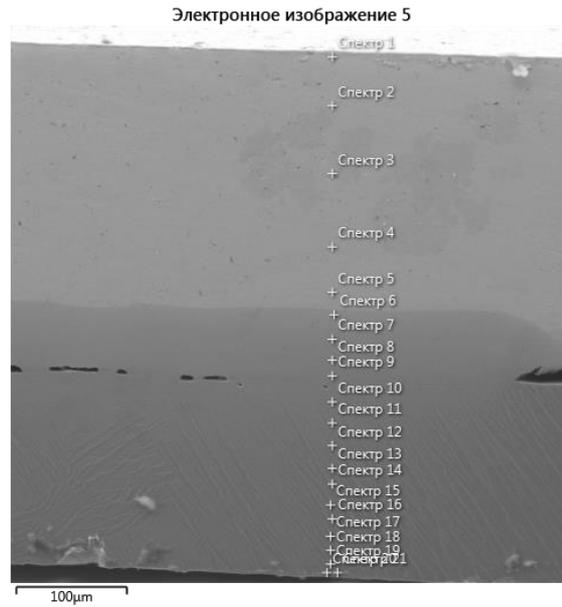


**Рис.3.15.** Вероятностная диаграмма системы Ti \ Ta после отжига при 1673 К в течение 6 часов.

**Таблица 3.3.** Коэффициенты диффузии, рассчитанные методом М-Б и методом Хэлла, соответствующие точкам 1-6 на рисунке 3.14.

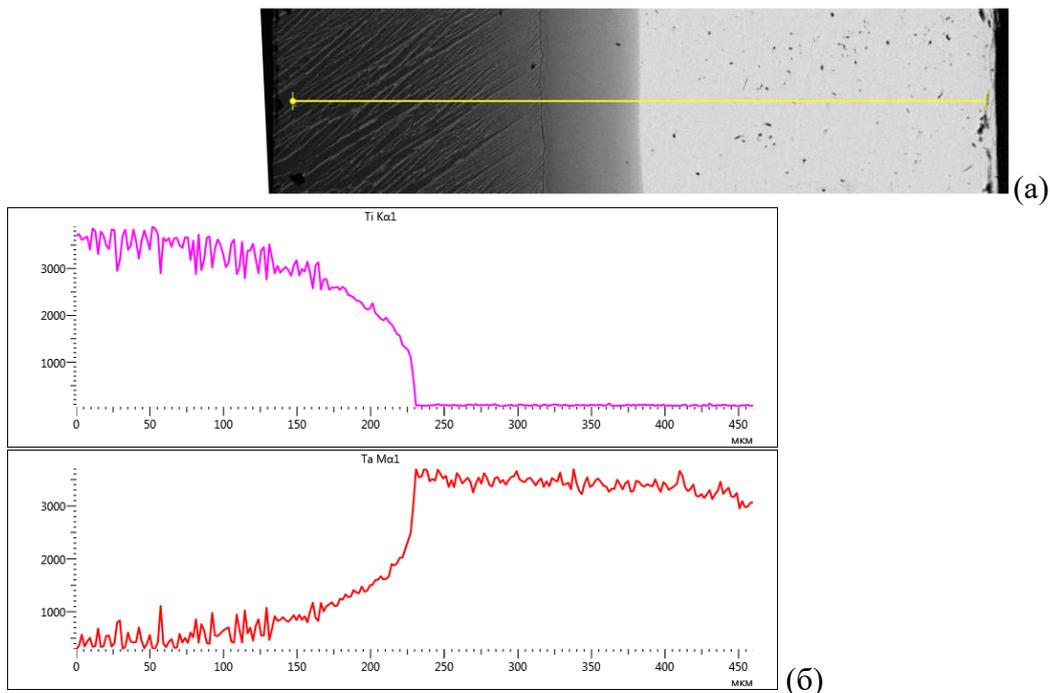
№ точки	1	2	3	4	5	6
$C_{Ta}$ (ат. %)	2,1	3,8	7,6	15,0	40,2	57,8
$\bar{D}$ ( $m^2/c$ ), Метод М-Б	$1,13 \cdot 10^{-12}$	$9,6 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$
$D$ ( $m^2/c$ ), Метод Хэлла	$C_{Ta} = 0,8$ ат. %				$C_{Ta} = 73,0$ ат. %	
	$1,5 \cdot 10^{-12}$				$1,6 \cdot 10^{-14}$	

На рисунке 3.16 показана фотография (SEM) диффузионной зоны для пары системы Ti \ Ta после отжига при 1573 К.



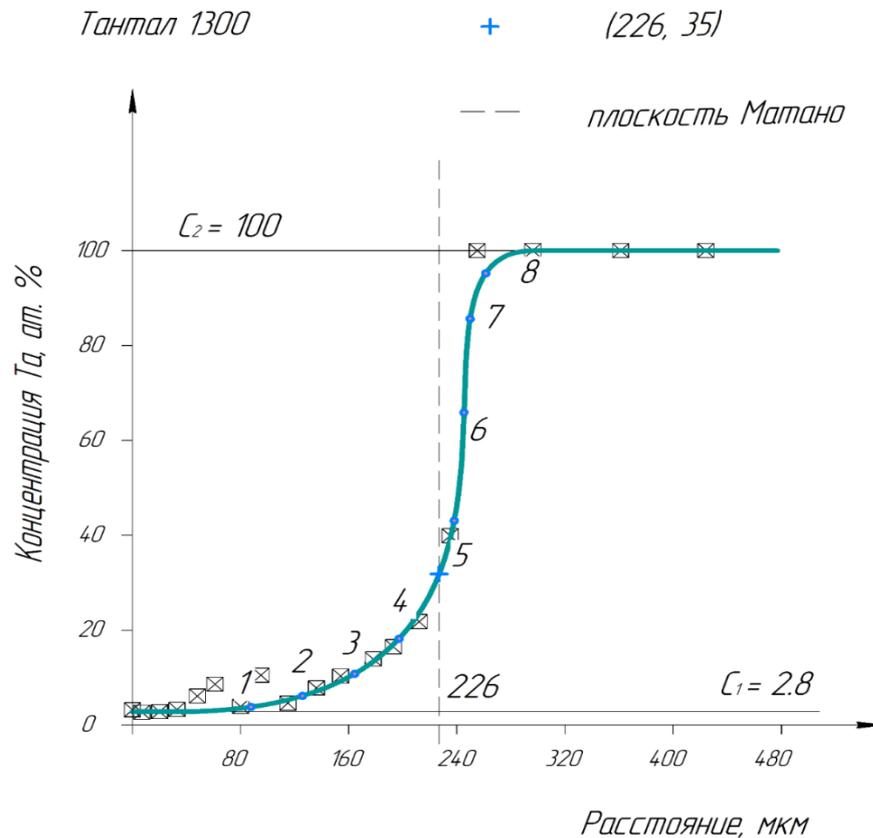
**Рис. 3.16.** Изображение (SEM) области диффузии в паре системы  $Ti \setminus Ta$  после отжига при 1573 К в течение 9 часов.

На рисунке 3.17 представлены экспериментальные данные в виде электронного изображения сварной зоны и графиков зависимости интенсивности отражённого излучения от расстояния, полученные методом МРСА после проведённого отжига при температуре 1573 К в течение 9 часов.



**Рис. 3.17.** Диффузионные данные: а) диффузионная зона пары системы  $Ti \setminus Ta$  после отжига при 1573 К в течение 9 часов; б) графики зависимости интенсивности отражённого излучения от глубины проникновения.

На графике 3.18 приведён концентрационный профиль, построенный по экспериментальным данным; кроме того, на этом графике указаны точки 1-8 на экспериментальной кривой (обозначены синими точками), для которых также были рассчитаны коэффициенты диффузии методами М-Б и Хэлла.

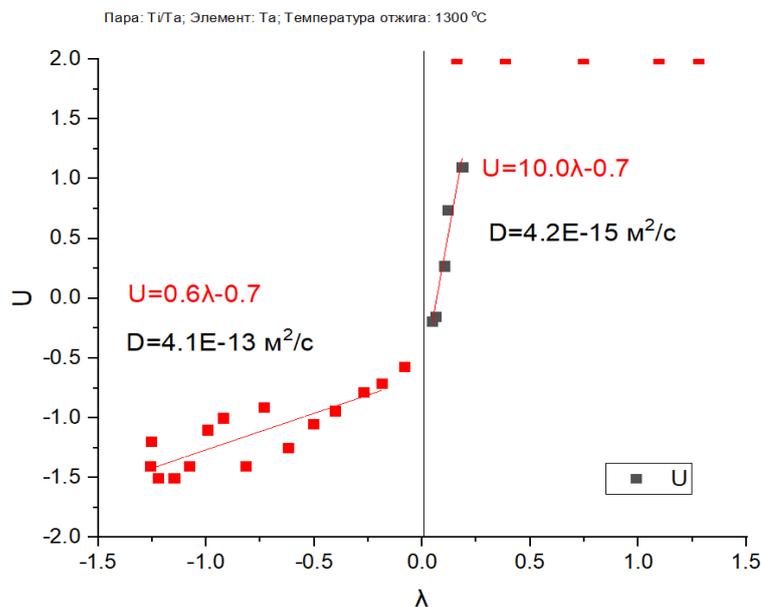


**Рис. 3.18** Профиль концентрации Ta пары системы Ti \ Ta после отжига при 1573 К в течение 9 часов (точки 1-8 на экспериментальной кривой использовались для расчёта коэффициентов диффузии (таблица 3.4)).

Видно, что профиль концентрации Ta на рисунке 3.18 является сильно асимметричным и демонстрирует изменение концентрации: значительно более крутое со стороны тантала и более плавное со стороны титана.

Пример расчёта значений парциальных коэффициентов диффузии с помощью вероятностной диаграммы (метод Хэлла) для диффузионной пары системы Ti \ Ta приведён на рисунке 3.19. В таблице 3.4. представлены значения коэффициентов диффузии, рассчитанные методом М-Б, соответствующие точкам 1-8 рисунка 3.18 (температура отжига 1573 К), и

оценка парциальных значений коэффициентов диффузии, рассчитанных методом Хэлла (рис. 3.19).



**Рис. 3.19.** Вероятностная диаграмма системы Ti \ Ta после отжига при 1573 К в течение 9 часов.

**Таблица 3.4.** Коэффициенты диффузии, рассчитанные методом М-Б, соответствующие точкам 3-6 на рисунке 3.18 (температура отжига 1573 К), и оценка по методу Хэлла.

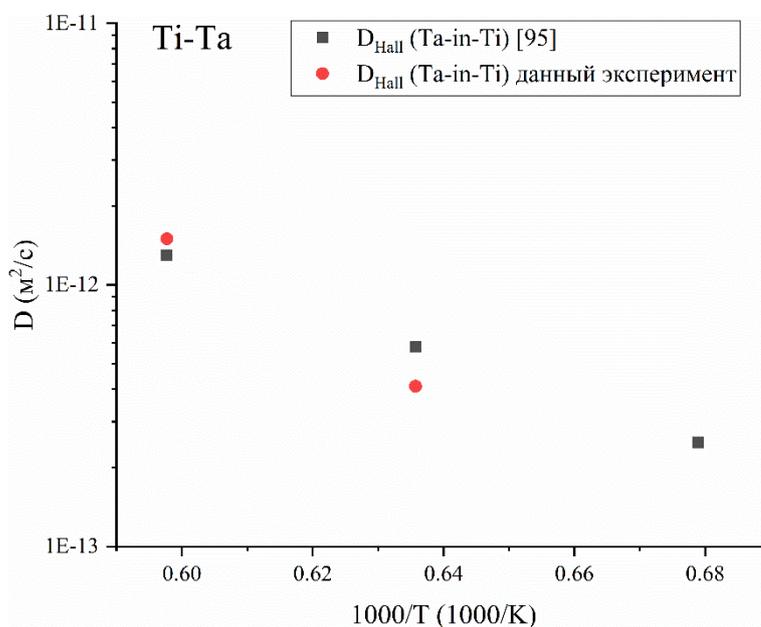
№ точки	3	4	5	6
$C_{Ta}$ (ат. %)	10,8	18,2	43,1	65,1
$\bar{D}$ ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), Метод М-Б	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
$D$ ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), Метод Хэлла	$C_{Ta} = 6,5 \text{ ат. \%}$		$C_{Ta} = 76,7 \text{ ат. \%}$	
	$4,1 \cdot 10^{-13}$		$4,2 \cdot 10^{-15}$	

Особый интерес представляют значения коэффициентов диффузии, рассчитанные методом Хэлла. В этом случае коэффициенты диффузии определялись на краях экспериментальной кривой, т. е. в области, где концентрация одного из элементов диффузионной пары стремится к 100 ат. %, а концентрация второго элемента соответственно близка к 0. Таким образом в условиях данного эксперимента при расчёте методом Хэлла определялись

значения парциальных коэффициентов диффузии компонентов диффузионной пары.

Важной составляющей проведённого исследования являлось сопоставление полученных экспериментальных данных и уже известных литературных данных, имеющих отношение к исследованию диффузии в системе Ti \ Ta и представленных в работе [95]. Установлено, что значения коэффициентов диффузии зависят от концентрации, и для точек 1-8 (рис 3.14) лежат в диапазоне  $1 \cdot 10^{-12}$  -  $1 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с, что согласуется с данными работы [95] и подтверждает сильную зависимость  $D(c)$  в титане (слева от плоскости Матано на рисунке 3.18), что может объясняться более высокой диффузионной подвижностью Ta в Ti, т.к. Ti является более легкоплавким металлом в сравнении с Ta.

На основании расчётных данных проведено сравнение парциальных коэффициентов диффузии Ta настоящей работы и коэффициентов диффузии, рассчитанных методом Хэлла и представленных в работе [95], результаты которого показаны на графике температурной зависимости (рисунок 3.20).



**Рис. 3.20.** График температурной зависимости парциальных коэффициентов диффузии  $D$  для системы Ti \ Ta настоящего исследования и коэффициентов диффузии, взятых из работы [95].

График на рисунке 3.20 демонстрирует удовлетворительное схождение между литературными данными [95] и диффузионными данными настоящего исследования системы тугоплавких металлов Ti \ Ta, а также подтверждает верность подходов методики расчёта коэффициентов диффузии и разработанной методики эксперимента.

### 3.3.3. Система Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo.

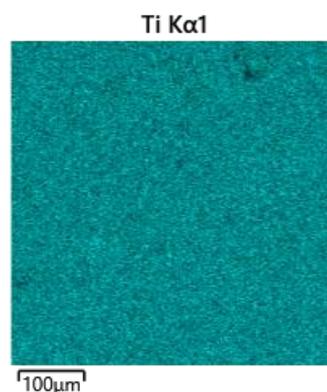
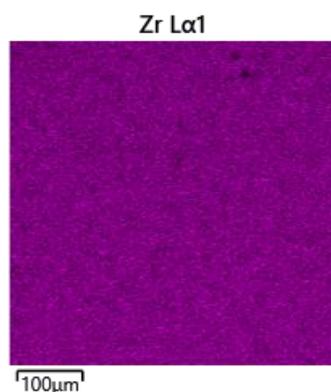
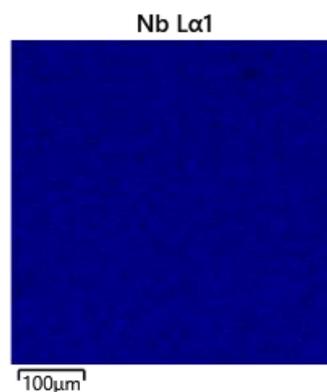
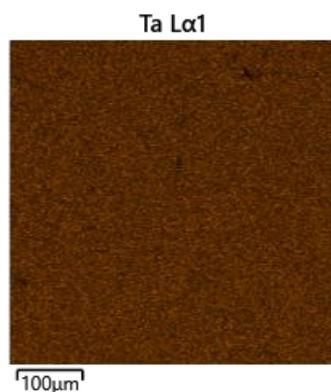
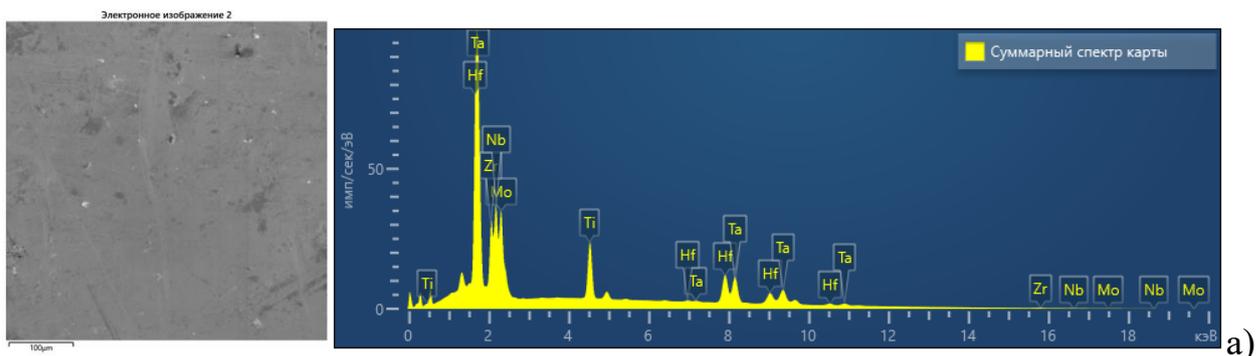
Тугоплавкий эквиатомный сплав Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (ВЭС) получали методом механохимического синтеза смесей элементарных порошков тугоплавких металлов класса «особой чистоты» 99,96% в планетарной мельнице FRITSCH (P-7) в атмосфере аргона при соотношении порошковой массы к массе шаров- 1 к 8. Размеры используемых частиц порошка находились в интервале от 40 до 80 мкм, а масса использовавшихся порошковых навесок равнялась 12 г. С целью контроля сплавообразования, снимались дифрактограммы с порошковых проб в процессе механического помола на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с применением  $\text{CuK}\alpha$  – излучения. Расчёты дифрактограмм и обработку полученных дифракционных данных проводили при помощи программного обеспечения OUTSET, PHAN, SPECTRUM. Для компактирования произведённые порошки сплавов засыпали в капсулы из нержавеющей стали навесками массой по 5–7 г. на 1 образец. Вакуумирование капсул производили после их заполнения порошками сплава, и, затем, капсулы заваривались электронным лучом. Ёмкости с порошками помещали в газостат, где проводилось ГИП при 1473 К под давлением 180 МПа с выдержкой в течение 2 часов.

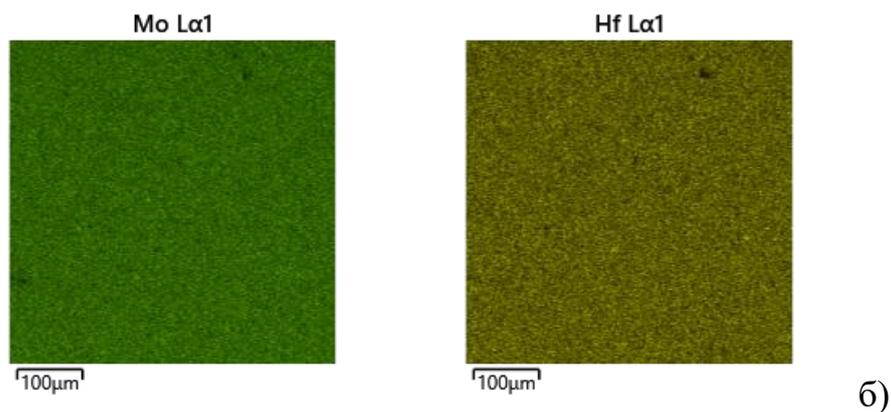
#### **Примечание.**

*Порошки сплава получены методом механохимического синтеза смесей элементарных порошков на оборудовании Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, а компактирование порошков методом горячего изостатического прессования проведено в АО «Композит».*

После получения образцов ВЭС, в настоящем исследовании, делали проверку их химического состава, аттестацию микроструктуры, а также оценку распределения легирующих элементов в исходных образцах.

На рисунке 3.21 показаны: а) фотография поверхности образца сплава ВЭС, полученная методом SEM, а также суммарный спектр карты распределения элементов системы; б) SEM-EDS карты распределения элементов на одной из его поверхностей.





**Рис. 3.21.** Электронные изображения (SEM): а) поверхность исходного образца ВЭС и суммарный спектр содержания элементов; б) EDS карты распределения элементов на поверхности типичного образца ВЭС.

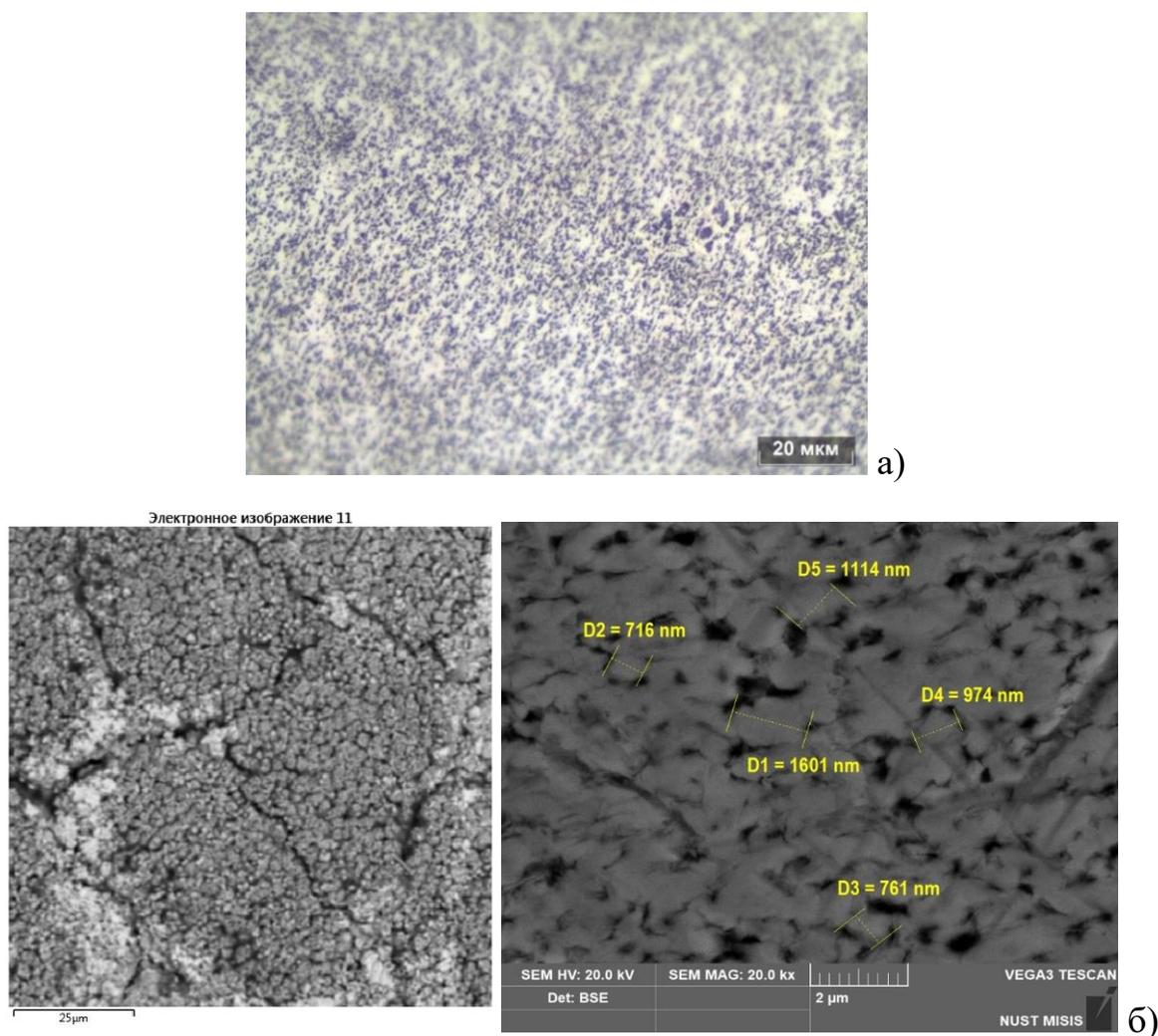
В таблице 3.5 приведены результаты аттестации химического состава сплава ВЭС, которые указывают на примерное соответствие содержания элементов номинальным значениям (16,7 ат. % каждого элемента).

**Таблица 3.5.** Химический состав типичного исходного образца сплава ВЭС.

Суммарный спектр карты				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма вес %	Атом. %
Ti	K-серия	7.45	0.02	17.88
Zr	L-серия	12.96	0.05	16.33
Nb	L-серия	12.77	0.06	15.80
Mo	L-серия	13.01	0.06	15.59
Hf	L-серия	27.13	0.07	17.47
Ta	L-серия	26.67	0.07	16.94
Всего		100.00		100.00

На рис. 3.22 показано изображение микроструктуры образца сплава ВЭС, полученное методом SEM. При комнатной температуре наблюдается

мелкозернистая микроструктура с размером зёрен матрицы («серая» фаза) около 1 мкм и «темными» выделениями наномасштабного размера.

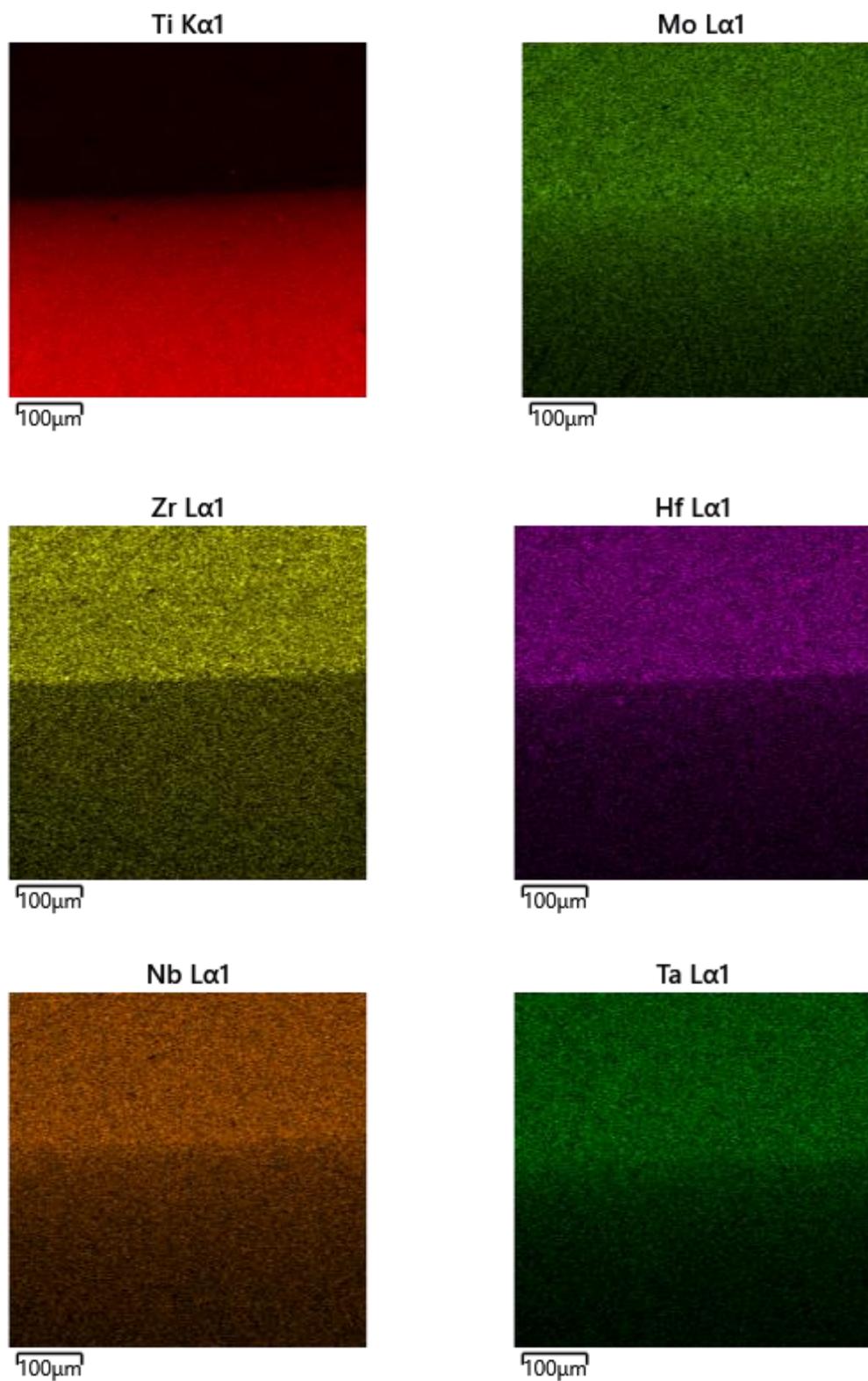


**Рис. 3.22.** Микроструктура ВЭС в компактированном состоянии при комнатной температуре (после травления): а) снимок оптического микроскопа; б) электронные изображения (SEM).

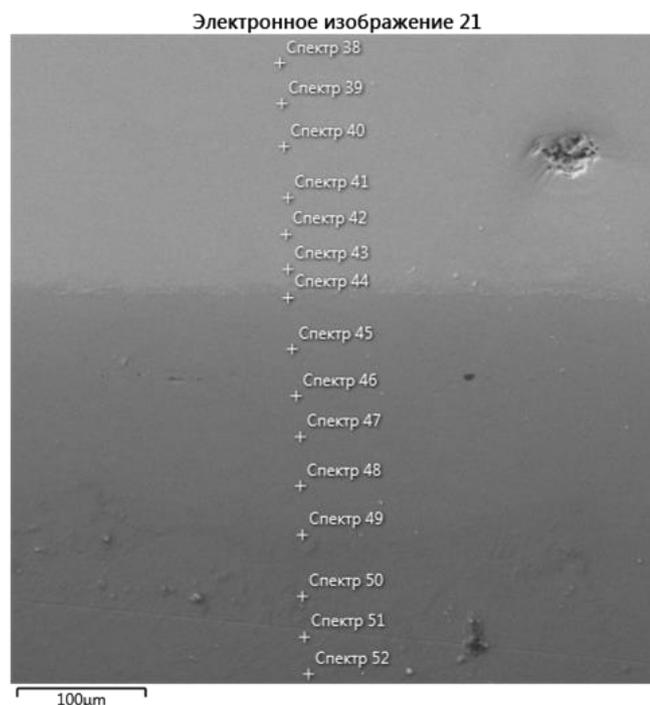
Таким образом, образцы в диффузионных парах системы Ti \ ВЭС представляют собой мелкозернистые поликристаллы и характеризуются однородным распределением легирующих элементов.

Диффузионные отжиги для пар системы Ti \ ВЭС проводили в области существования твёрдого раствора с ОЦК решёткой (в соответствии с диаграммой (рис. 3.1)) при температурах 1473, 1573 и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. На рисунках 3.23 и 3.24 приводятся результаты

исследования с помощью SEM-EDS диффузионной зоны в паре Ti \ ВЭС после отжига при температуре 1473 К в течение 12 часов.



**Рис. 3.23.** Микрокартирование диффузионной зоны одной из пар системы Ti \ ВЭС после отжига при 1473 К в течение 12 часов.



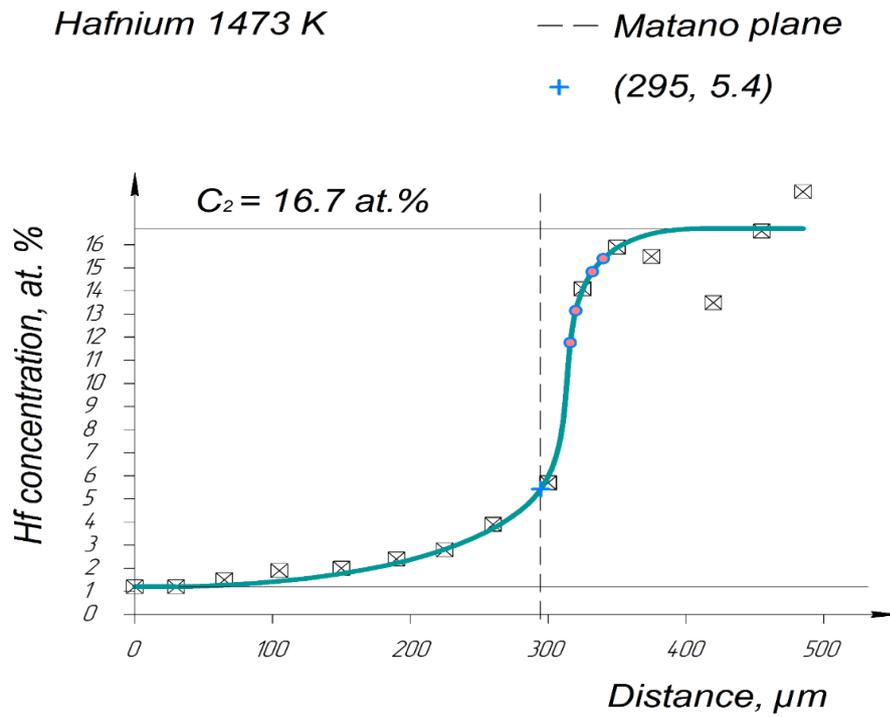
**Рис. 3.24.** Изображение (SEM) диффузионной зоны одной из пар системы Ti \ ВЭС после отжига при 1473 К.

Результаты измерения методом МРСА концентрации элементов, в указанных на рисунке 3.24 точках для соответствующего номера спектра, в области диффузии показаны в таблице 3.6.

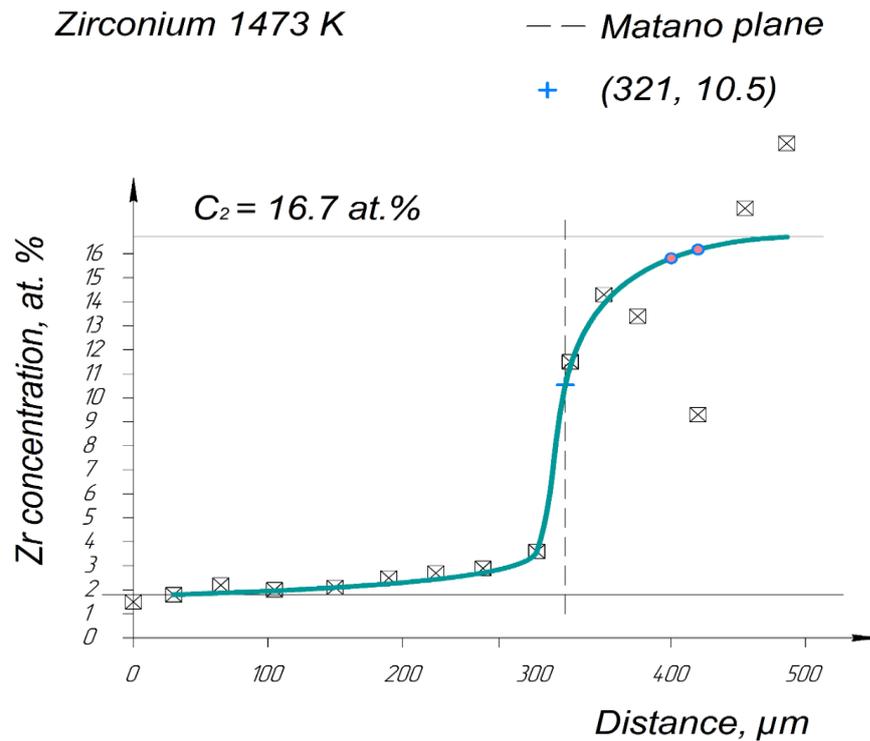
**Таблица 3.6.** Концентрации элементов в диффузионной зоне одной из пар системы Ti \ ВЭС после отжига при 1473 К соответствующие рис. 3.24.

<b>Спектр</b>	<b>Расстояние</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>	<b>Mo</b>	<b>Ta</b>	<b>Nb</b>
<i>Номер</i>	<i>мкм</i>	<i>ат. %</i>					
38	0	15,6	20,6	18,3	14,7	14,7	14,7
39	35	16,6	17,9	16,6	15,6	16,7	16,6
40	70	17,6	9,3	13,5	19,7	19,6	19,4
41	105	17	13,4	15,5	18,4	18,4	17,3
42	140	17,8	14,3	15,9	17,3	16,7	18
43	175	19,6	11,5	14,1	18,2	18,1	18,5
44	210	60,4	3,6	5,7	9,8	10	8,4
45	245	75,6	2,9	3,9	5,2	5,1	4,6
46	280	80	2,7	2,7	3,5	3,5	3,3
47	315	83,3	2,5	2,4	2,8	2,7	3
48	350	85,5	2,1	2	2,1	2	2,3
49	385	87,5	2,1	1,9	1,6	1,4	1,7
50	420	87,3	2,2	1,5	1,6	1,1	1,7
51	455	89,9	1,8	1,2	1	0,8	1
52	485	91,5	1,5	1,1	0,4	0,4	0,6

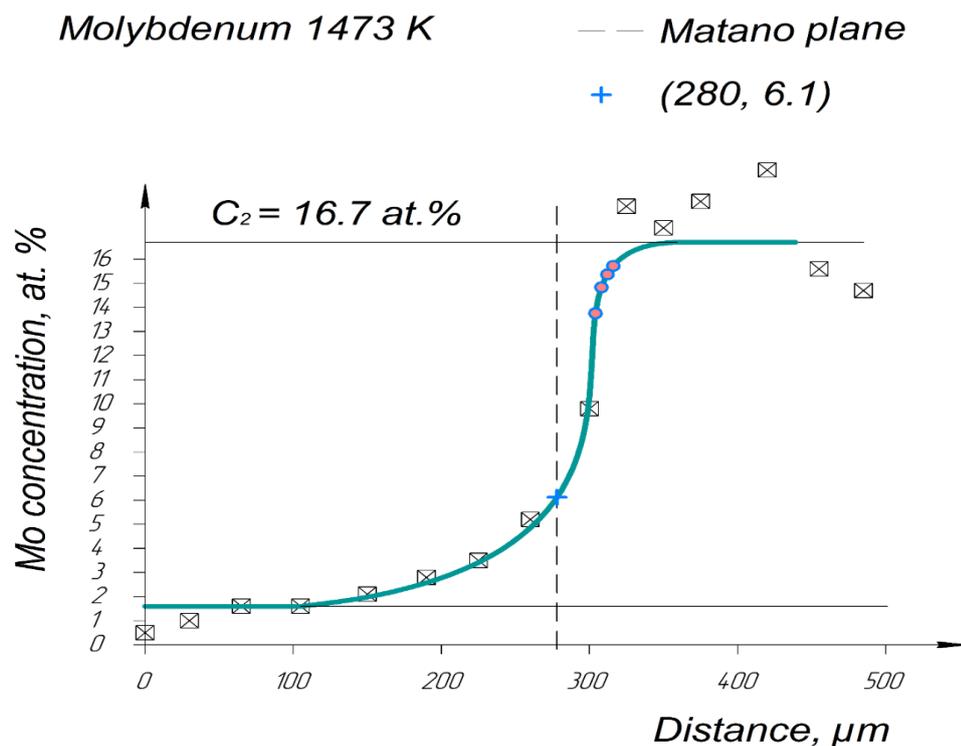




**Рис.3.26.** Концентрационный профиль Hf после отжига при 1473 К (12 часов) диффузионной пары системы Ti \ ВЭС.



**Рис. 3.27.** Концентрационный профиль Zr после отжига при 1473 К (12 часов) диффузионной пары системы Ti \ ВЭС.

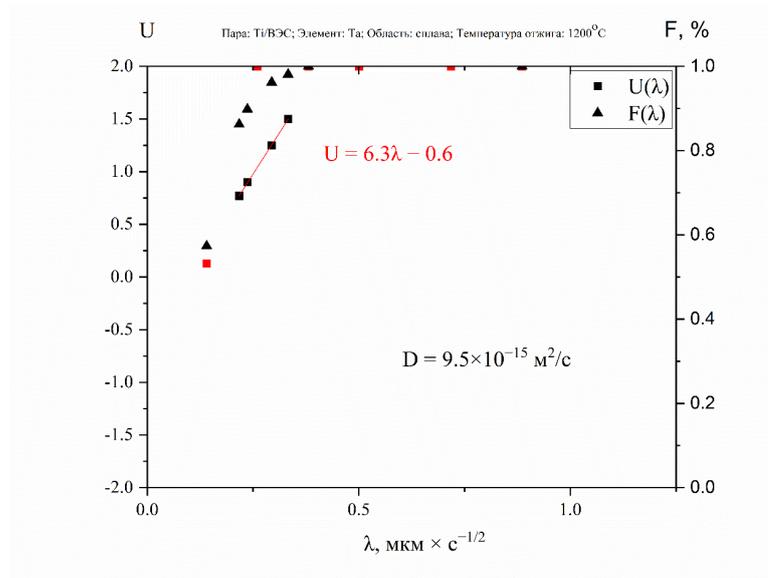


**Рис. 3.28.** Концентрационный профиль Мо после отжига при 1473 К (12 часов) диффузионной пары системы Ti \ ВЭС.

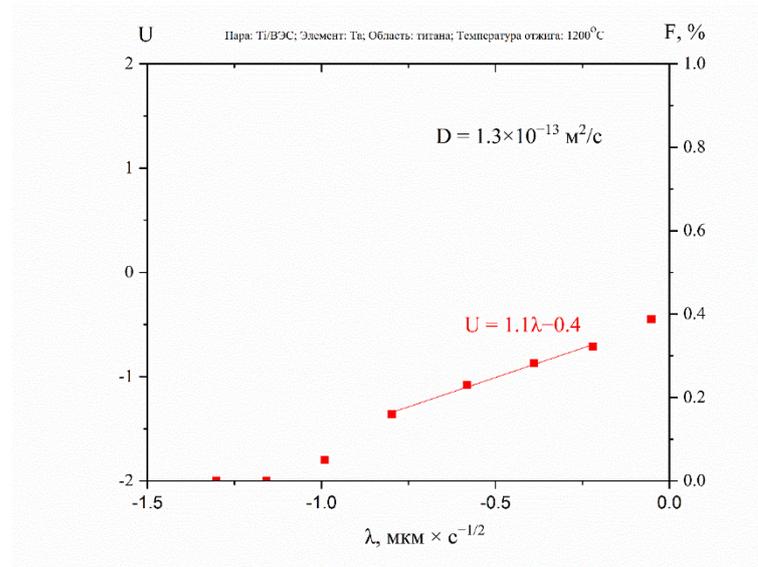
Характерной особенностью профилей концентрации всех элементов является их асимметричный вид, из чего можно сделать вывод о концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Такие зависимости чаще всего описывают методом М-Б [90]. Поэтому для всех концентрационных кривых была определена плоскость Матано; в частности, для гафния, положение плоскости Матано равно 295 мкм от начала координат. Заметим, плоскость Матано в расчётах использовалась в качестве оси ординат (точки начала отсчёта координаты «х» - расстояния), а также в качестве разделительной линии между двумя областями, поскольку наиболее важная область зависимости находится в сплаве (правее плоскости Матано).. Хотя в общем случае плоскость Матано не совпадает с первоначальной границей раздела, приближённо допустимо считать, что часть кривой, располагающаяся левее плоскости Матано, соответствует диффузии элементов в титане, а остальная часть кривой, правее плоскости Матано, соответствует диффузии элементов в сплаве.

Данные экспериментальных кривых концентрации  $C(x)$  переводили в координаты  $U(\lambda)$  на вероятностную диаграмму и проводили расчёт парциальных коэффициентов диффузии методом Хэлла (см. п. 3.2.2.) для каждого элемента исследуемой системы отдельно.

На рисунке 3.29 (а, б) продемонстрированы вероятностные диаграммы  $U(\lambda)$  для концентрационного профиля Та системы Ti \ ВЭС после отжига диффузионной пары при температуре 1473 К (1200 °С).



(а)



(б)

**Рис. 3.29.** Профили концентрации Та: (а) в области сплава, (б) в области титана - в координатах  $U(\lambda)$  после отжига при 1473 К диффузионной пары системы Ti \ ВЭС. *Примечание.*  $F = (c - c_1)/(c_2 - c_1)$ .

В **Приложении Б** представлены профили концентрации всех остальных элементов в координатах  $U(\lambda)$ , полученные после отжига образцов диффузионных пар системы Ti \ ВЭС при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К.

Метод Хэлла дает возможность рассчитать парциальные коэффициенты диффузии компонентов на «хвостах» концентрационных кривых слева и справа относительно плоскости Матано. Рассчитанные значения парциальных коэффициентов диффузии приведены в таблицах 3.7 и 3.8.

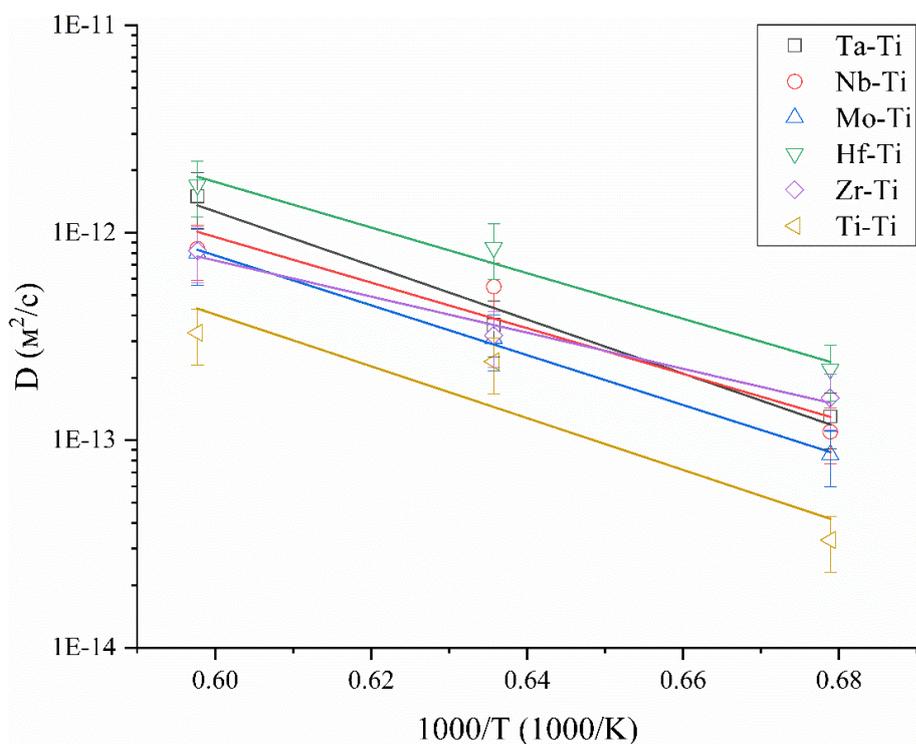
**Таблица 3.7.** Парциальные коэффициенты диффузии всех элементов системы легирования ВЭС, рассчитанные по методу Хэлла для области сплава.

Температура отжига/D элемента	D (м <sup>2</sup> /с)					
	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Концентрация (ат. %)	13,8	15,4	14,6	15,5	14,5	59,8
1673 К	$1,8 \times 10^{-13}$	$8,7 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-14}$	$8,2 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-13}$
Концентрация (ат. %)	14,9	15,4	13,8	15,5	15,4	19,2
1573 К	$4,4 \times 10^{-14}$	$2,2 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^{-14}$	$3,4 \times 10^{-14}$	$4,3 \times 10^{-14}$	$9,5 \times 10^{-14}$
Концентрация (ат. %)	13,6	15,9	14,8	15,2	16,0	17,6
1473 К	$1,2 \times 10^{-14}$	$7,5 \times 10^{-15}$	$9,5 \times 10^{-15}$	$6,2 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-14}$	$3,3 \times 10^{-14}$

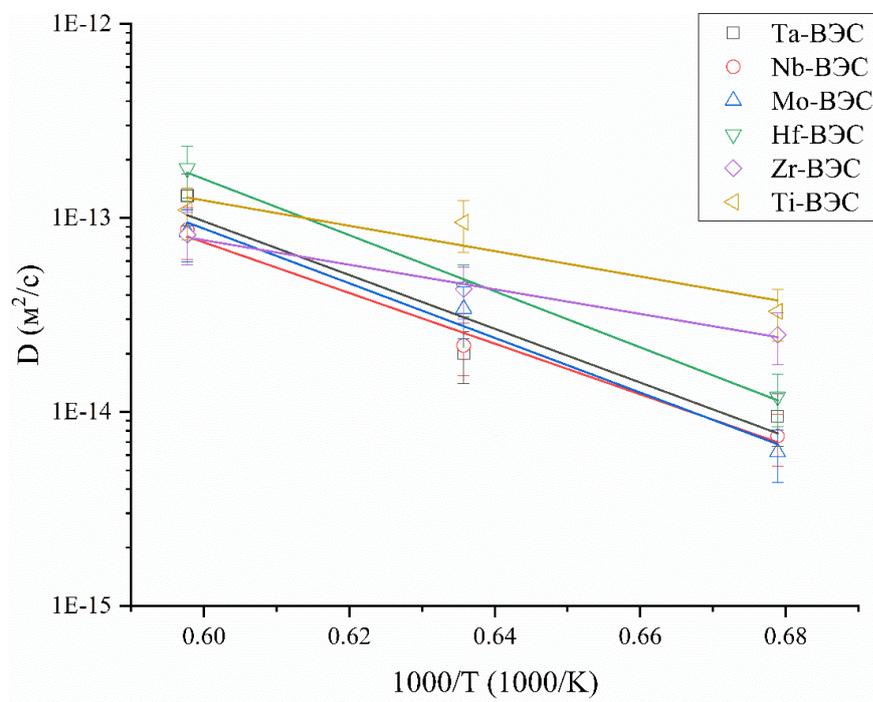
**Таблица 3.8.** Парциальные коэффициенты диффузии всех элементов системы легирования ВЭС, рассчитанные по методу Хэлла для области Ti.

Температура отжига/D элемента	D (м <sup>2</sup> /с)					
	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Концентрация (ат. %)	1,2	1,3	1,4	2,6	3,3	89,9
1673 К	$1,7 \times 10^{-12}$	$8,4 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$8,0 \times 10^{-13}$	$8,2 \times 10^{-13}$	$3,3 \times 10^{-13}$
Концентрация (ат. %)	2,7	1,7	2,6	1,9	1,8	82,8
1573 К	$8,5 \times 10^{-13}$	$5,5 \times 10^{-13}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$3,1 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-13}$
Концентрация (ат. %)	2,6	3,4	2,3	3,5	3,5	82,3
1473 К	$2,2 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$3,3 \times 10^{-14}$

Рассчитанные значения D дают возможность определить параметры температурной зависимости D в парах (Ti \ ВЭС), и сравнить их с имеющимися литературными данными. На рисунках 3.30 и 3.31 представлены температурные зависимости в аррениусовских координатах для диффузии в области чистого титана и ВЭС соответственно, а в таблицах 3.9 и 3.10 представлены численные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.



**Рис. 3.30.** Зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры всех элементов системы Ti \ ВЭС по результатам расчёта методом Хэлла для области Ti.



**Рис. 3.31.** Зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры всех элементов системы Ti \ ВЭС по результатам расчёта методом Хэлла для области ВЭС.

**Таблица 3.9.** Энергии активации и предэкспоненциальные множители для диффузии элементов сплава в области титана.

Диф. хар. / Элемент	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Q (кДж/моль)	210	211	249	230	166	208
$D_0$ (м <sup>2</sup> /с)	$8,9 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-6}$

**Таблица 3.10.** Энергии активации и предэкспоненциальные множители для диффузии элементов ВЭС в области сплава.

Диф. хар. / Элемент	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Q (кДж/моль)	277	250	265	270	121	125
$D_0$ (м <sup>2</sup> /с)	$7,6 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-9}$

### 3.4. Обсуждение результатов.

Поскольку параметры диффузии в эквипотенциальных высокоэнтропийных сплавах на основе тугоплавких металлов практически отсутствуют, можно попытаться сравнить полученные данные с параметрами самодиффузии элементов исследованного сплава в чистом состоянии; известные значения энергии активации самодиффузии  $Q_{self}$  элементов ВЭС из литературных источников приведены в таблице 3.11. Несмотря на большой разброс данных из литературных источников можно утверждать, что энергии активации самодиффузии больше (кроме гафния, циркония и титана), чем энергии активации диффузии элементов в сплаве, что никак не говорит в пользу эффекта замедления диффузии ВЭС.

Можно предположить, что существенное влияние на диффузионные характеристики элементов (Mo, Nb, Ta, Ti, Hf и Zr) в твердом растворе ВЭС оказывают те же факторы, которые влияют на диффузию примесей в двухкомпонентных сплавах. Этими факторами являются валентность элементов и разница их атомных размеров (рис. 1.8 - 1.11). Например, атомы Zr в ВЭС имеют самый большой размер и характеризуются наименьшей концентрацией валентных электронов в системе легирования ВЭС, поэтому

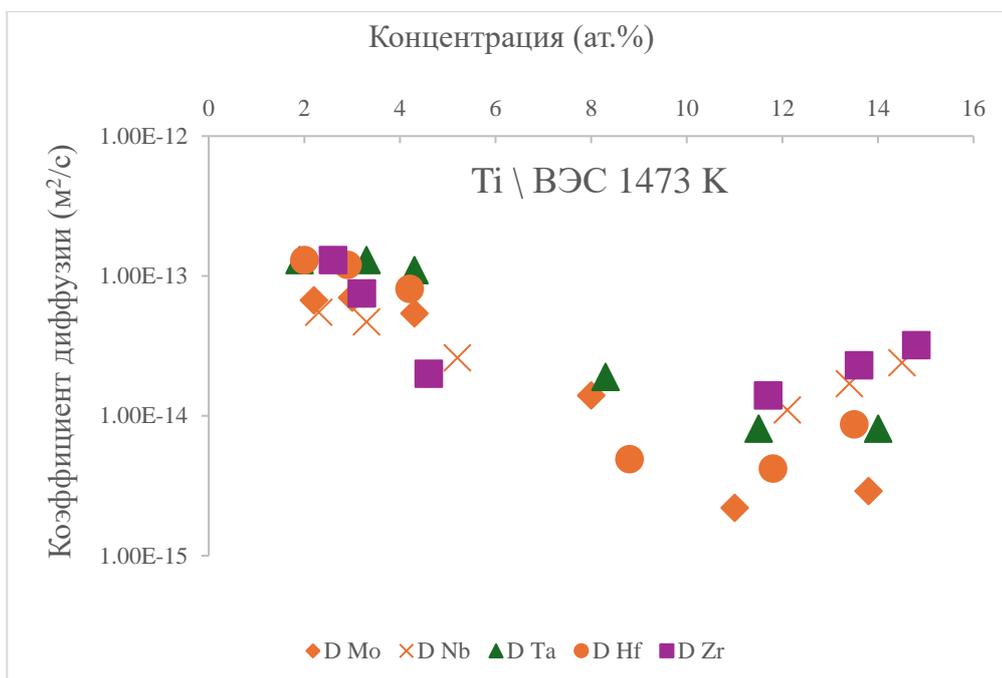
можно прогнозировать относительно малое значение энергии активации диффузии Zr в твёрдом растворе данного многокомпонентного сплава.

**Таблица 3.11.** Энергии активации самодиффузии  $Q_{self}$  элементов ВЭС из литературных источников, содержащих данные для интервалов высокотемпературной ОЦК фазы в металлах.

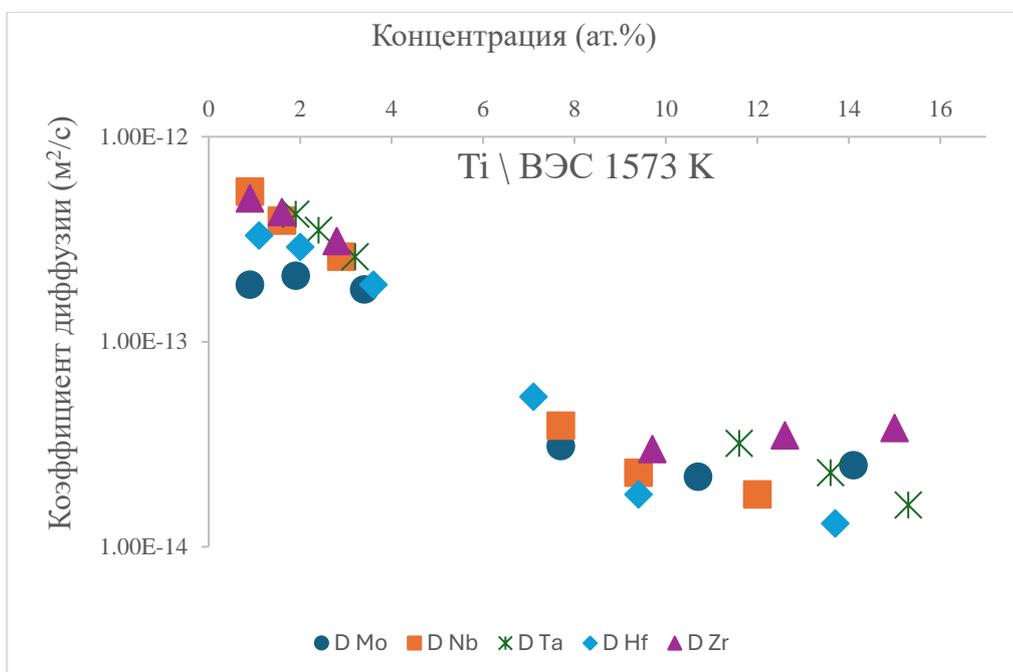
Элемент ВЭС	Температурный интервал (К)	$Q_{self}$ (кДж/моль)	Литература
<b>Hf</b>	2013 - 2351	159,3	[99]
	2068 - 2268	162	[100]
<b>Nb</b>	1151 - 2668	402	[101]
	1421 - 2509	397,3	[102]
	1354 - 2695	438,3	[103]
	1151 - 2695	503	[104]
<b>Ta</b>	1523 - 2558	413,3	[105]
	— ” — ” —	370,8	[104]
<b>Mo</b>	1360 - 2773	488,2	[106]
	1973 - 2193	464,8	[107]
	2073 - 2448	481,5	[108]
<b>Zr</b>	1441 - 1776	126	[109]
	1174 - 2020	137	[110]
	1189 - 2000	184,4	[111]
	1174 - 2020	81,1	[104]
<b>Ti</b>	1176 - 1893	328,3	[112]
	1172 - 1813	130,6	[113]
	1172 - 1893	119,7	[104]

Вместе с тем в настоящей работе получены значения коэффициентов диффузии Hf, Zr, Nb, Ta и Nb, рассчитанные методом М-Б [90] по экспериментальным данным, полученным после отжигов пар системы Ti \ ВЭС при 1473, 1573 и 1673 К. Эти значения приведены на рисунках 3.32 - 3.34 и в приложении В. Значения коэффициентов диффузии определяли отдельно слева (область титана) и справа (область сплава) от плоскости Матано. Графики демонстрируют сравнительно сильную зависимость коэффициентов диффузии от концентрации. Кроме того, на рисунках из

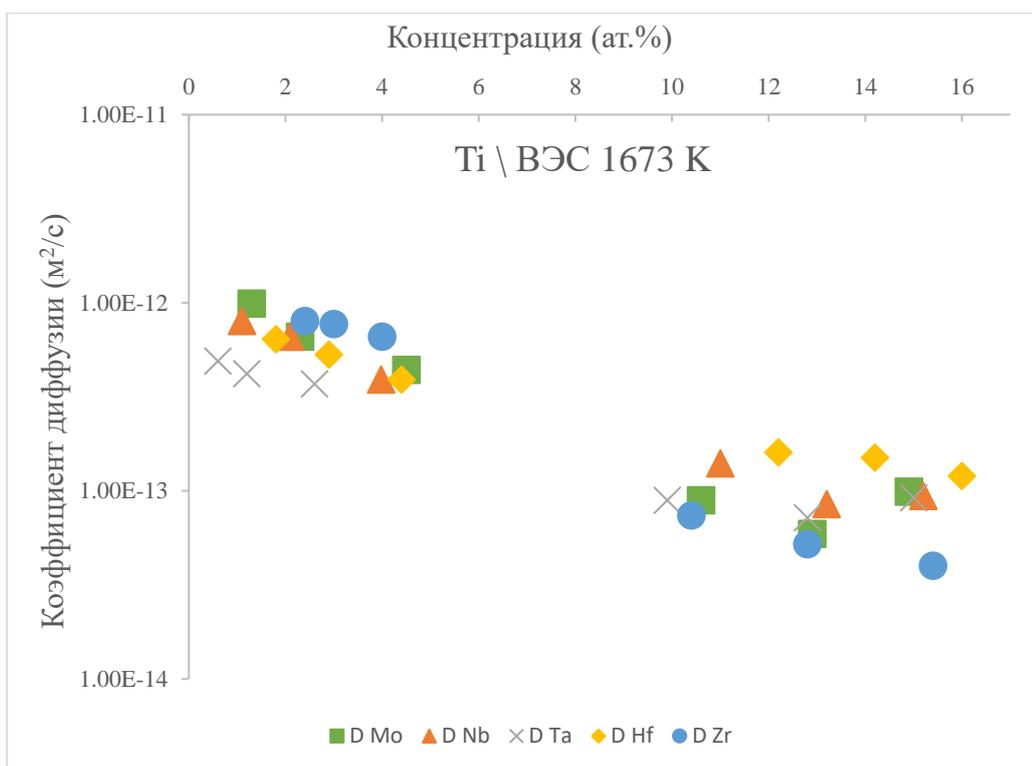
приложения В показаны значения парциальных коэффициентов диффузии, рассчитанных методом Хэлла.



**Рис. 3.32.**  $\bar{D}$ , рассчитанные по данным профилей концентрации элементов диффузионной пары системы Ti \ ВЭС, полученных после отжига при 1473 К в течение 12 часов.



**Рис. 3.33.**  $\bar{D}$ , рассчитанные по данным профилей концентрации элементов диффузионной пары системы Ti \ ВЭС, полученных после отжига при 1573 К в течение 9 часов.

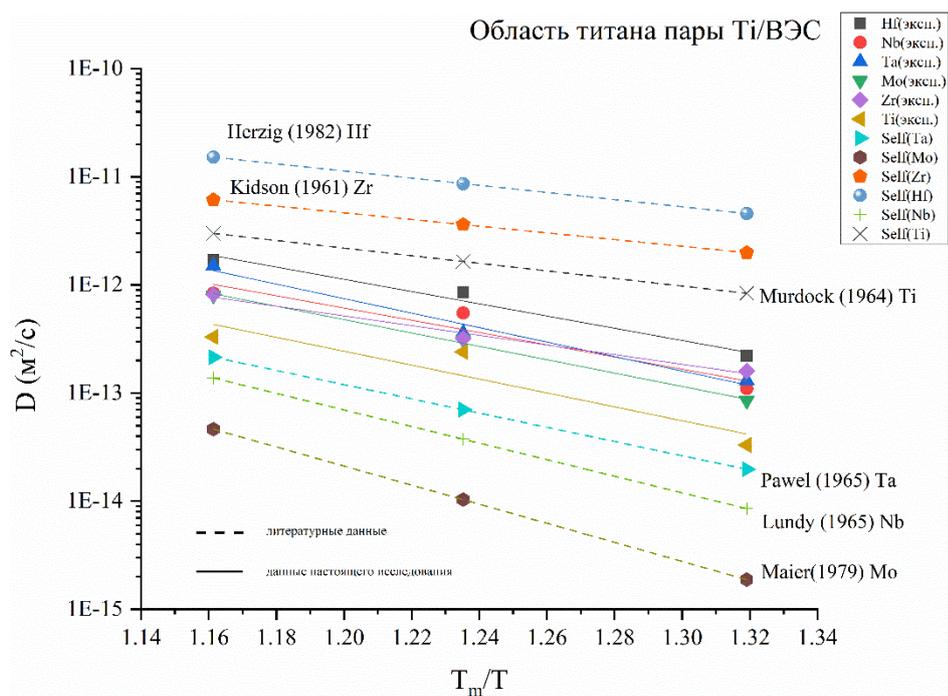


**Рис. 3.34.**  $\bar{D}$ , рассчитанные по данным профилей концентрации элементов диффузионной пары системы Ti \ ВЭС, полученных после отжига при 1673 К в течение 6 часов.

Из приведённых данных видно, что в области титана коэффициенты диффузии всех элементов сплава уменьшаются примерно на порядок, а в области сплава почти не меняются, а если возрастают, то не более чем в 2-3 раза.

Для сравнения диффузионного поведения элементов в чистом состоянии и тех же элементов в ВЭС удобно использовать график температурной зависимости коэффициентов диффузии в приведённых координатах, в которой вместо шкалы обратных температур  $1/T$  использована шкала температур, приведённых к температурам плавления  $T_{пл}$  ( $T_m$ ), другими словами - шкала сходственных (гомологических) температур (см. [114], а также рисунки 1.5 и 1.7 (Глава 1)).

Температурная зависимость коэффициентов диффузии элементов для области титана в системе Ti \ ВЭС в координатах, приведённых к температурам плавления, показана на рисунке 3.35.



**Рис. 3.35.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии элементов системы Ti \ ВЭС в координатах, приведённых к температуре плавления Ti для области титана, и коэффициентов диффузии, рассчитанных по литературным данным самодиффузии и приведённых к температурам плавления отдельно каждого элемента (пунктирные линии).

При расчёте коэффициентов диффузии потребовала использования метода М-Б и его разновидности - метода Хэлла. Основной вариант метода М-Б использовали для расчёта  $\bar{D}$  вдали от краёв концентрационного профиля, где ошибка при использовании метода М-Б сравнительно мала, а метод Хэлла – на краях, т. е. при малых (близких к нулю) или больших (близких к 16,7 ат. %) концентрациях компонентов сплава.

Результаты расчёта  $D$  компонентов сплава методом Хэлла в области титана и в области сплава приведены на рисунках 3.30 и 3.31, в таблицах 3.7 и 3.8, а также на графиках в приложении В.

Из приведённых данных видно, что компоненты сплава разделяются на две группы. Первая - это более быстрые элементы: Hf, Zr, Ti (в области сплава) и Hf, Zr (в области Ti), вторая - Ta, Nb, Mo. Возможны 3 причины такого разделения. Первая связана с температурой плавления, которая ниже у элементов первой группы (2506, 2128 и 1948 К), а у второй значительно выше

(3289, 2741, 2893 К). Вторая связана с влиянием полиморфного превращения ОЦК-ГПУ, которое испытывают элементы первой группы (при температурах 2033, 1135 и 1155 К). Третья причина связана с особенностями диффузии элементов первой группы, которые могут диффундировать по межузельному механизму.

Естественно, что  $D$  компонентов сплава в области титана больше, чем в области сплава. Так из сравнения таблиц 3.7 и 3.8. ( $D$  всех элементов в области сплава и в области  $Ti$ ) следует, например, что при температуре 1673 К в области сплава  $D$  меняются в интервале  $10^{-13} \dots 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с, а в области титана  $10^{-12} \dots 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с, т. е. на порядок больше.

Соответственно энергии активации диффузии в первой группе элементов (за исключением гафния) составляют 121...125 кДж/моль, что согласуется с литературными данными [57], а во второй группе - 250...270 кДж/моль.

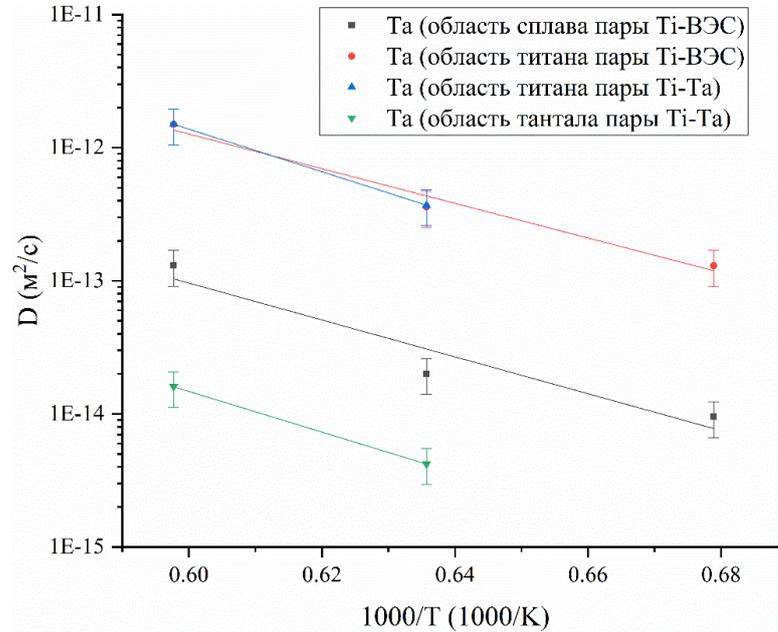
Возвращаясь к рис. 3.35, согласно приведённым данным видно, что значения коэффициентов диффузии всех компонентов сплава в области титана совпали по порядку величины с усредненными значениями коэффициентов самодиффузии тех же элементов. Это свидетельствует против эффекта замедления диффузии в ВЭС для области титана.

Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании взаимной диффузии в системе  $Ti \setminus Ta$ . Эти результаты собраны в таблице 3.12 и рис. 3.36.

**Таблица 3.12.** Сравнение парциальных коэффициентов диффузии  $Ta$  в парах систем  $Ti \setminus Ta$  и  $Ti \setminus ВЭС$  (метод Хэлла).

Температура отжига	Парциальные коэффициенты диффузии $Ta$ (м <sup>2</sup> /с)		
	1473 К	1573 К	1673 К
Система $Ti \setminus Ta$ область $Ta$	-	$4,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Система $Ti \setminus ВЭС$ область ВЭС	$9,5 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$

Из сравнения данных диффузии атомов Ta в области сплава и в области тантала следует, что диффузия атомов Ta в сплаве быстрее, чем в области тантала (рис.3.37), что также свидетельствует против эффекта замедления диффузии в ВЭС.



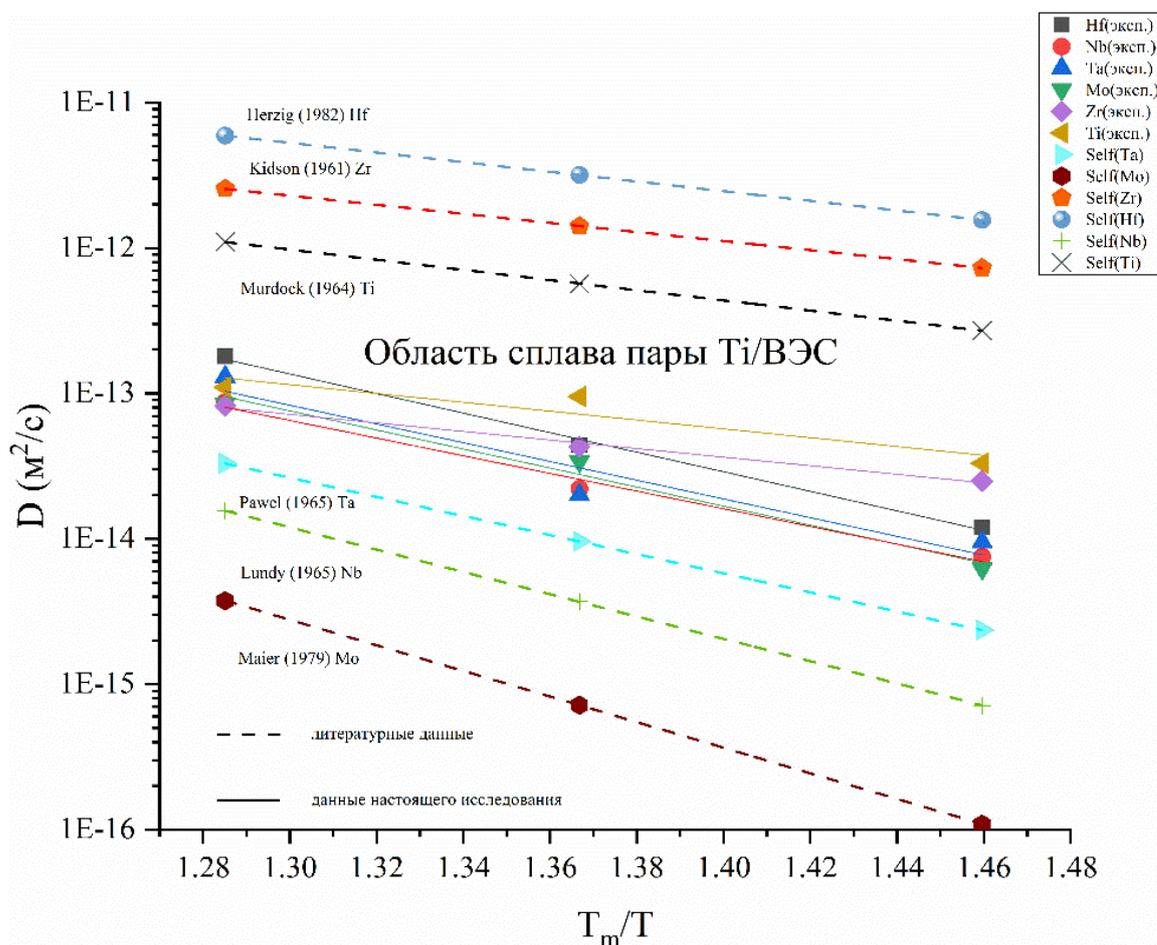
**Рис. 3.36.** Зависимость коэффициентов диффузии атомов Ta от обратной температуры для диффузионных пар систем Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (Ti \ ВЭС) и Ti \ Ta: 1) для области сплава (в паре Ti \ ВЭС); 2) для области Ta (в паре Ti \ Ta); 3) для области Ti (в обеих парах).

Теперь перейдем к области сплава системы Ti \ ВЭС (рис. 3.37, табл. 3.13).

**Таблица 3.13.** Величины коэффициентов диффузии элементов в сплаве и самодиффузии (рис. 3.36).

	<b>Hf</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>	<b>Mo</b>	<b>Zr</b>	<b>Ti</b>
$T_{отжиг}$ , К	Коэффициенты диффузии в области ВЭС системы Ti \ ВЭС ( $m^2/c$ ) настоящего исследования					
1673	1,8E-13	8,7E-14	1,3E-13	8,5E-14	8,2E-14	1,1E-13
1573	4,4E-14	1,2E-14	2,0E-14	3,4E-14	4,3E-14	9,5E-14
1473	1,2E-14	7,5E-15	9,5E-15	6,2E-15	2,5E-14	3,3E-14
	Коэффициенты самодиффузии ( $m^2/c$ ) (лит. источники)					
$T_{пл} \cdot T^{-1}$ /источник	[99]	[101]	[105]	[106]	[109]	[113]
1.29	5,9E-12	1,6E-14	3,3E-14	3,8E-15	2,6E-12	1,1E-12
1.37	3,2E-12	3,7E-15	9,6E-15	7,2E-16	1,4E-12	5,7E-13
1.46	1,6E-12	7,1E-16	2,4E-15	1,1E-16	7,3E-13	2,7E-13

**Примечания к таблице 3.13.** Температура плавления ВЭС – 2150 К;  
 $T_{пл}$  - температура плавления элемента;  $T$  - расчётная температура.



**Рис. 3.37.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии элементов системы Ti \ ВЭС в координатах, приведённых к температуре плавления ВЭС (сплошные линии) для области сплава, и коэффициентов диффузии, рассчитанных по литературным данным самодиффузии и приведённых к температурам плавления отдельно каждого элемента (пунктирные линии).

Обращает на себя внимание узкий интервал значений как коэффициентов диффузии, так и энергий активации элементов группы Ta, Nb и Mo. Это, по-видимому, следует из того, что в работе исследован процесс взаимной диффузии, которая выравнивает диффузионные подвижности компонентов. Этот результат противоречит значениям параметров самодиффузии. Соответствующее сравнение приведено в таблицах 3.12 и 3.13.

Сравнение  $D$  элементов сплава и коэффициентов самодиффузии позволяет сделать несколько выводов:

- 1) При одинаковых сходственных температурах коэффициенты самодиффузии элементов группы Hf, Zr и Ti намного (от 2 до 4 порядков) больше, чем в группе Ta, Nb и Mo.
- 2) Разница  $D$  элементов сплава не превышает одного порядка при **постоянной температуре**, а при самодиффузии увеличивается до двух – трёх порядков (при одинаковых сходственных температурах).
- 3) Энергии активации самодиффузии больше (кроме гафния, циркония и титана), чем энергии активации диффузии элементов в сплаве, что никак не говорит в пользу эффекта замедления диффузии ВЭС.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

1. С применением метода диффузионных пар, построены экспериментальные профили диффузии элементов системы легирования сплава на основании данных взаимного проникновения, полученных с помощью МРСА в системе Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo с ОЦК решёткой ( $\beta$ -фаза) после отжигов при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К. Для выбора химического состава высокоэнтропийного сплава (ВЭС) на основе тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования  $\beta$ -фазы в ВЭС, в котором были проведены диффузионные отжиги.
2. С применением метода диффузионных пар, получены экспериментальные профили диффузионного проникновения атомов Ta с помощью МРСА в системе Ti \ Ta с ОЦК решёткой ( $\beta$ -фаза) при температурах 1573 К и 1673 К.
3. Разработана процедура сварки диффузионных пар образцов, состоящих из тугоплавких ВЭС и тугоплавких металлов с полиморфным превращением (Ti, Zr). Сварку обеспечивает термическая обработка диффузионных пар по режиму: нагрев в печи с защитной атмосферой выше температуры

полиморфного превращения (на 50 К), выдержка в течение 1 минуты, охлаждение с печью до комнатной температуры.

4. Проведена обработка профилей концентрации и рассчитаны значения коэффициентов диффузии  $D$  элементов исследованных систем методами Матано-Больцмана и Хэлла. В частности, это позволило получить температурную зависимость  $D$  в системе  $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$  в области сплава и рассчитать значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии всех элементов для областей титана и сплава.

5. Обнаружена сильная зависимость концентрации элементов ВЭС от глубины проникновения (от координаты), но слабая –  $D(c)$ , например, при 1673 К  $D$  уменьшается на порядок при изменении концентрации от 0 до 6-10 ат.%, а далее до 16 ат. % слабо растет в 1,5 раза.

6. Зависимость коэффициентов самодиффузии всех 6 элементов от  $T$  в сходственных координатах ( $T_{пл} / T$ , где  $T_{пл}$  - температура плавления каждого элемента, а  $T$  - температура отжига) показывает, что элементы делятся на 2 группы: А (титан, цирконий, гафний) и Б (тантал, ниобий, молибден).  $D$  элементов группы А отличаются от группы Б на 3 порядка, но в составе сплава – менее, чем на порядок. Таким образом взаимная диффузия выравнивает диффузионные подвижности элементов.

7. Показано, что атомы элементов группы А, в процессе самодиффузии при одинаковых сходственных температурах, диффундируют быстрее, чем при диффузии в сплаве, а атомы элементов группы Б – медленнее; последнее не подтверждает концепцию замедленной диффузии в ВЭС. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии атомов Та в парах системы  $Ti \setminus Ta$  по сравнению с диффузией Та в парах системы  $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ . Оба экспериментальных факта не подтверждают наличие эффекта замедления.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях (журналах), в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Razumovsky, M. I.**, Bokstein, B. S., Rodin, A. O., Khvan, A. V. Interdiffusion in Refractory Metal System with a BCC Lattice: Ti\TiZrHfNbTaMo // *Entropy*. 2023, vol. 25, p. 490.
2. Razumovskii, I., Bokstein, B., **Razumovsky, M.** Approaches to the Development of Advanced Alloys Based on Refractory Metals // *Encyclopedia*. 2023, vol. 3, pp. 311–326.
3. **Разумовский, М. И.**, Родин, А. О., Бокштейн, Б. С. Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023, № 1, С. 75–83.
4. Разумовский, И. М., Береснев, А. Г., Логачева, А. И., Гусаков, М. С., **Разумовский, М. И.** Физико-химические факторы жаропрочности сплавов на основе многих тугоплавких металлов: введение в проблему // *Конструкции из композиционных материалов*. 2022, № 3, С. 25–35.

## РАБОТЫ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. **Разумовский, М. И.**, Бокштейн, Б. С. Взаимная диффузия в системе тугоплавких металлов с ОЦК решеткой: Ti / экваториальный высокоэнтропийный сплав (Hf-Nb-Ta-Ti-Zr-Mo) // *Материалы 7-й Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов»*. Черноголовка, 24–27 октября 2022 г. / Сборник тезисов, Отв. ред. Б. Б. Страумал, Черноголовка, 2022, 176 с.
2. **Разумовский, М. И.**, Хван, А. В., Бокштейн, Б. С. Кинетические и термодинамические свойства сплава на основе тугоплавких металлов (высокоэнтропийный сплав) // *Материалы 9-й Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные*

*наноматериалы и высокочистые вещества*». Суздаль, 3–7 октября 2022 г./ Сборник материалов, М: ООО «Буки-Веди», 2022, 249 с.

**З. Разумовский, М. И.**, Бокштейн, Б. С., Родин, А. О., Логачева, А. И. Сварка титана и тантала с порошковыми сплавами на основе тугоплавких металлов: диффузионный аспект // *Материалы 15-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка»*. Минск, 14–16 сентября 2022 г. / Сборник материалов, Гл. ред. А. Ф. Ильющенко, Минск: нац. акад. наук Беларуси, 2022, 730 с.

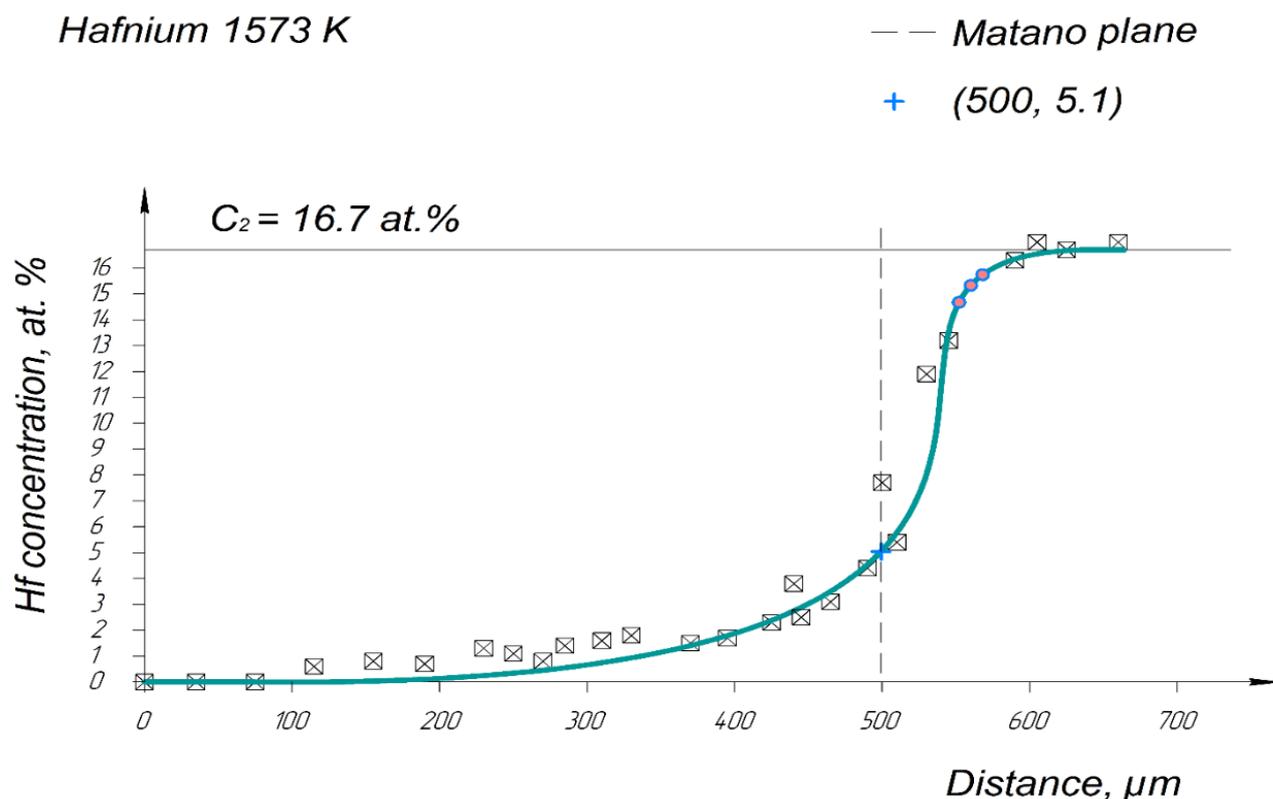
### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА, КОТОРЫЕ НЕ ВОШЛИ В ДИССЕРТАЦИЮ**

1. Razumovskii, I., Bokstein, B., Logacheva, A., Logachev, I., **Razumovsky, M.** Cohesive Strength and Structural Stability of the Ni-Based Superalloys. // *Materials* 2022, vol. 15, p. 200.
2. Разумовский, И. М., Логачева, А. И., Береснев, А. Г., Логачев, И. А., **Разумовский, М. И.**, Марьин, С. С. Современные тенденции развития порошковой металлургии: разработка и производство жаропрочных сплавов // *Конструкции из композиционных материалов*. № 2, 2021, С. 29–40.
3. Razumovskii, I., Logacheva, A., Razumovskiy, V., Logachev, I., **Razumovsky, M.** Modern Powder Metallurgy: Chemical Composition Design for Improved Heat Resistant Alloys // *Metals*. 2021, vol. 11, p. 1215.
4. Разумовский, И., Разумовский, В., Логачев, И., Родин, А., **Разумовский, М.** Сегрегация тугоплавких металлов на границах зерен жаропрочных сплавов // *Металлы*. 2020, № 6, С. 59–67.
5. Разумовский, И. М., Береснев, А. Г., Логачева, А. И., **Разумовский, М. И.**, Бокштейн, Б. С., Родин, А. О. Сплавы на основе многих тугоплавких металлов – новое поколение жаропрочных композиционных материалов // *Конструкции из композиционных материалов*. 2019, №. 1, С. 45–50.

## Приложение А.

На графиках приложения А продемонстрированы профили концентрации элементов диффузионных пар системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжигов (температуры и времена указаны в подрисуночных подписях).

*Примечания.* На графиках пунктирной линией обозначены плоскости Матано; в круглых скобках через запятую приводятся координаты точек пересечения экспериментальных кривых и плоскостей Матано, которые обозначаются синим крестом; экспериментальные точки обозначены перечеркнутыми квадратами.



**Рис. А1.** Концентрационный профиль Hf после отжига при 1573 К (9 часов).

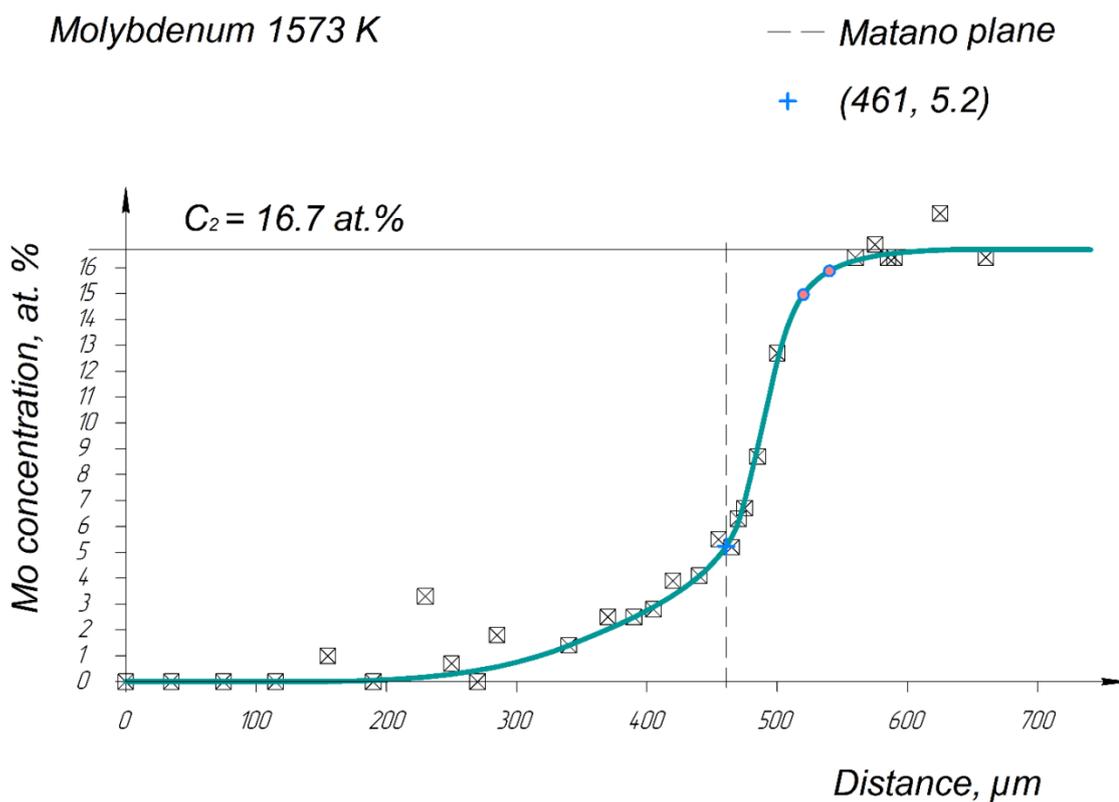


Рис. А2. Концентрационный профиль Мо после отжига при 1573 К (9 часов).

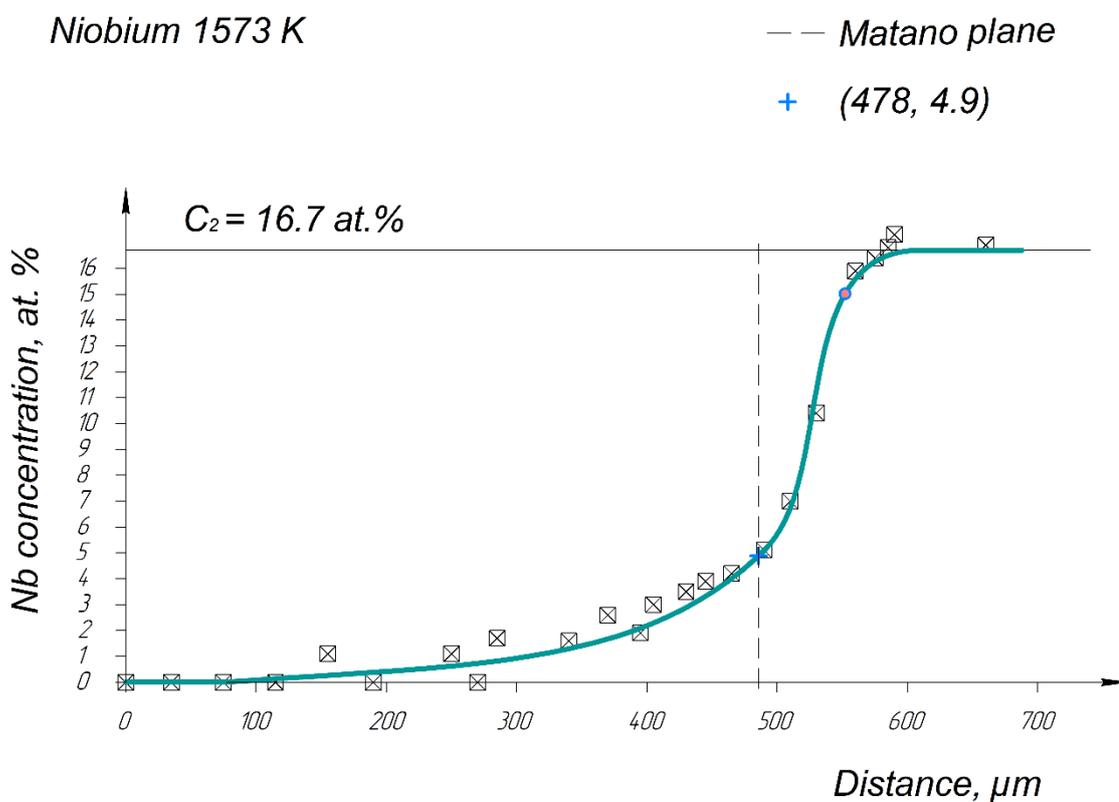


Рис. А3. Концентрационный профиль Nb после отжига при 1573 К (9 часов).

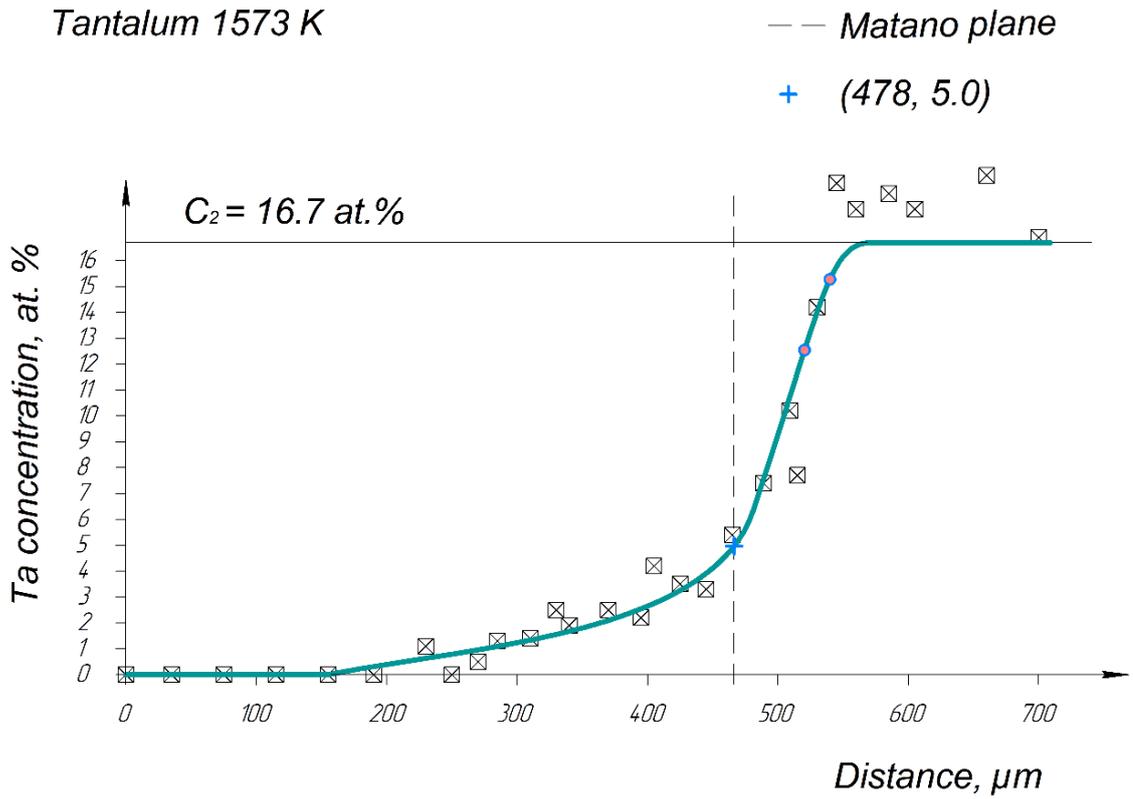


Рис. А4. Концентрационный профиль Та после отжига при 1573 К (9 часов).

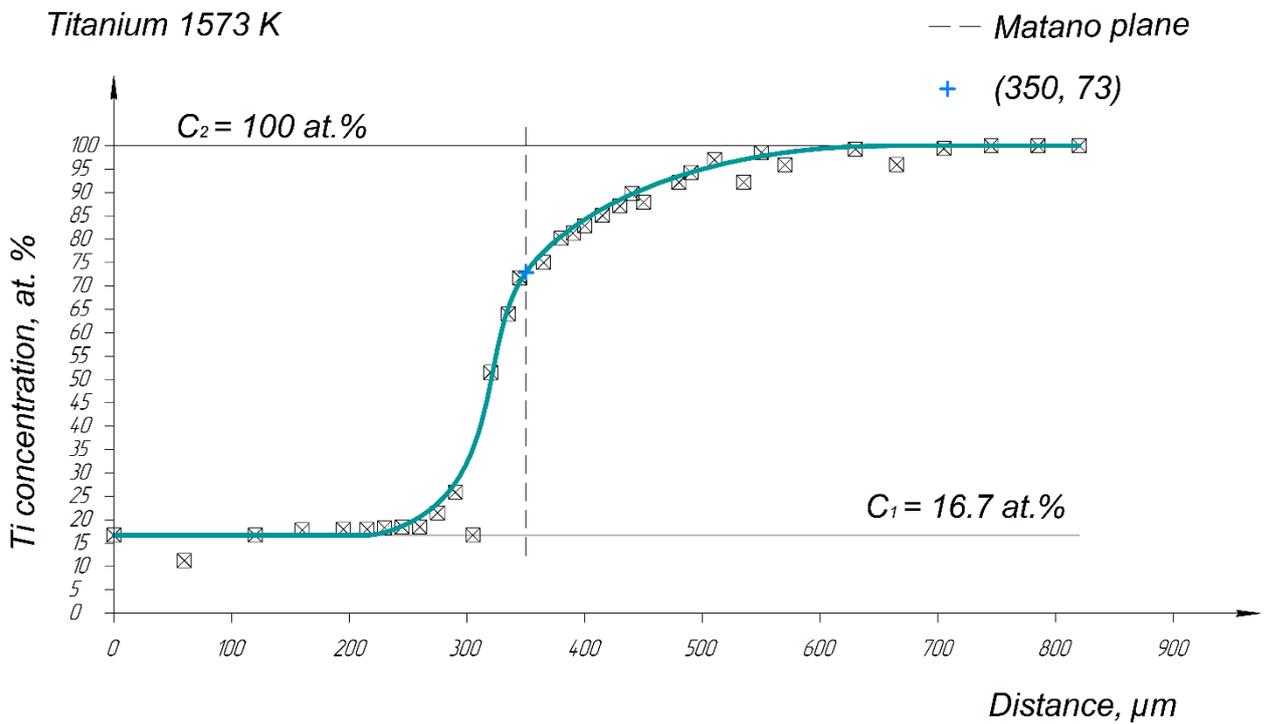


Рис. А5. Концентрационный профиль Тi после отжига при 1573 К (9 часов).

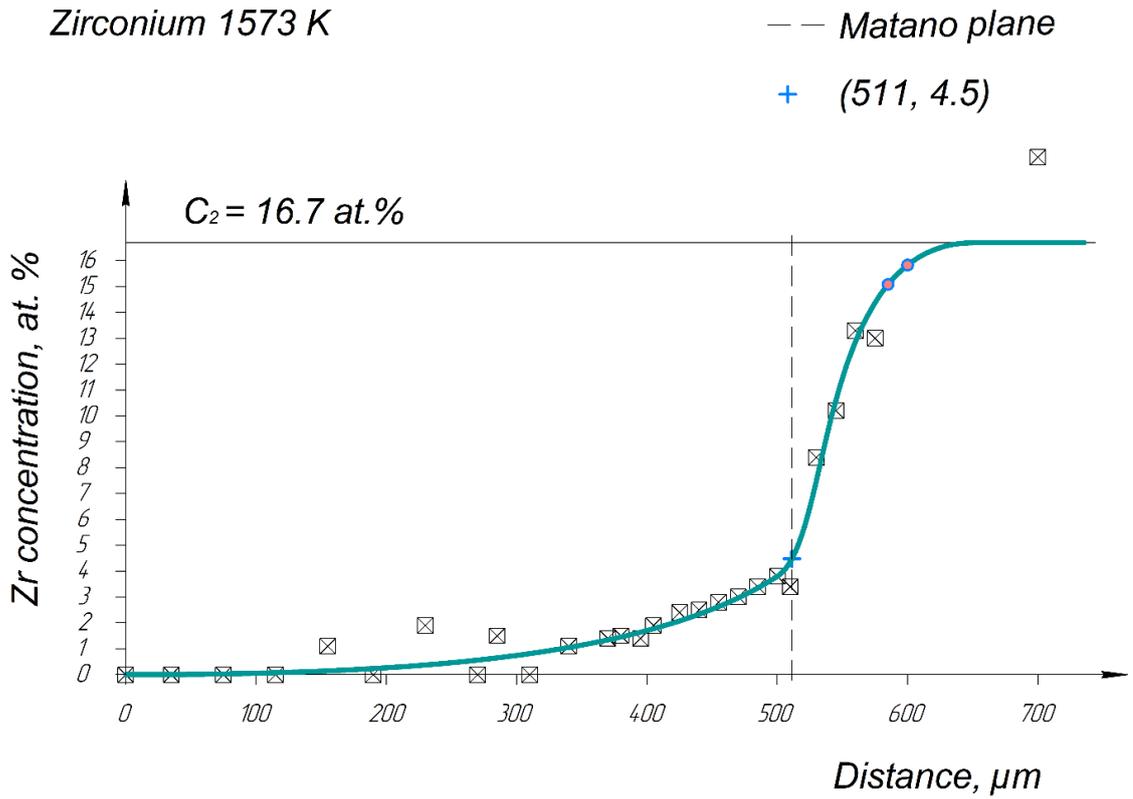


Рис. А6. Концентрационный профиль Zr после отжига при 1573 К (9 часов).

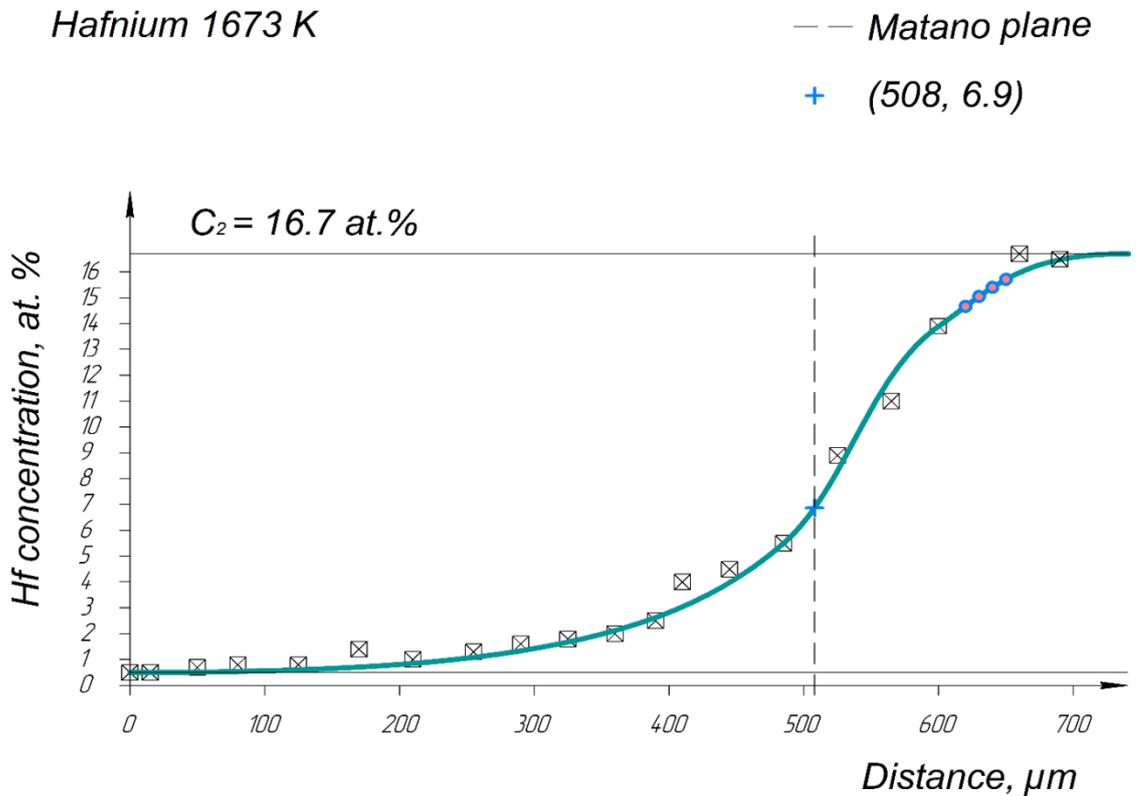


Рис. А7. Концентрационный профиль Hf после отжига при 1673 К (9 часов).

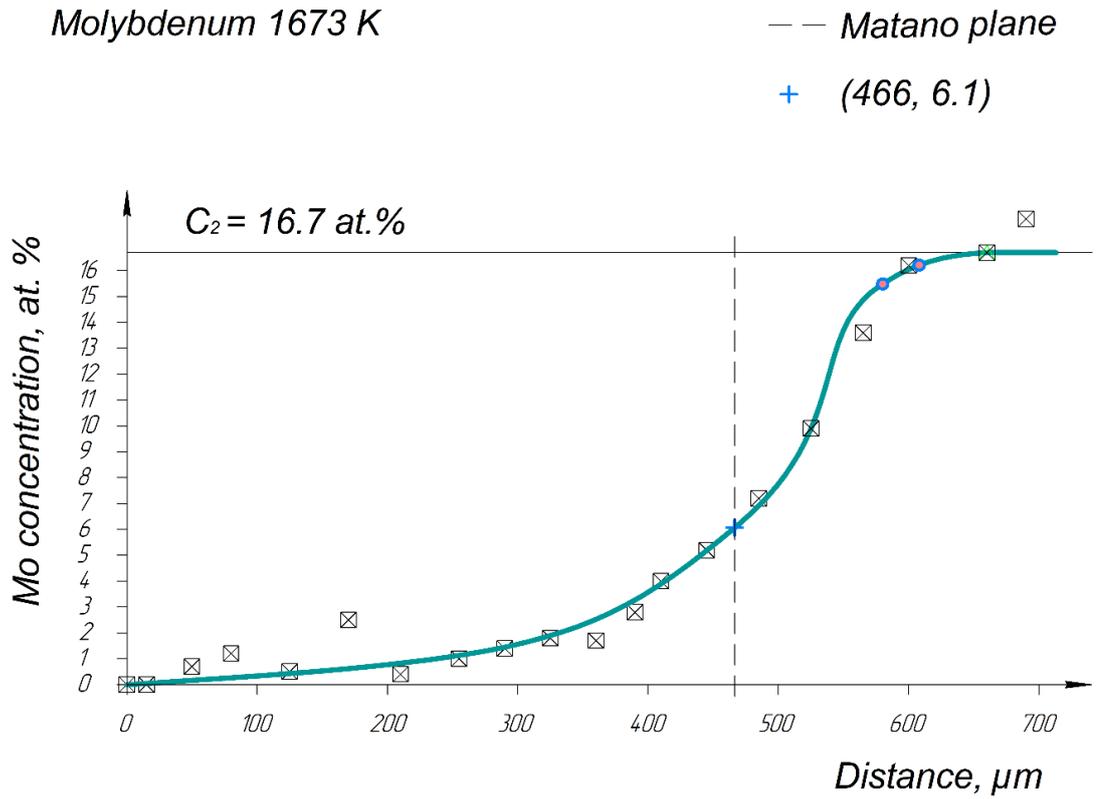


Рис. А8. Концентрационный профиль Мо после отжига при 1673 К (6 часов).

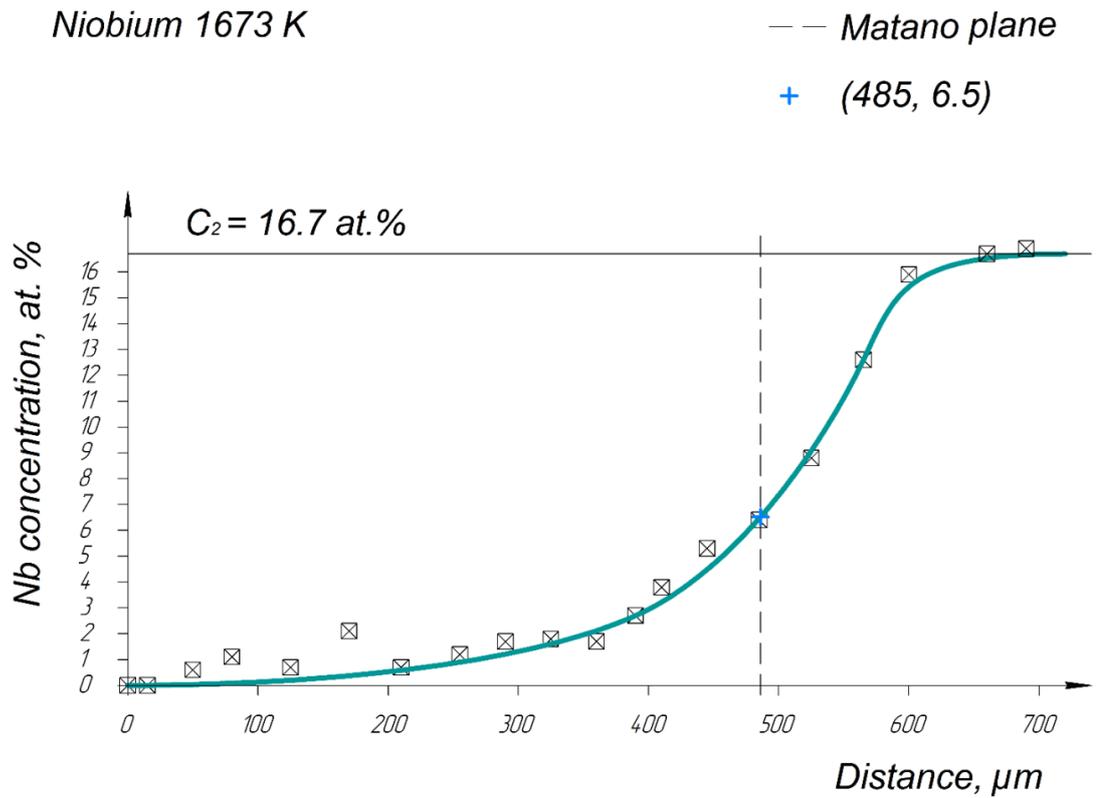
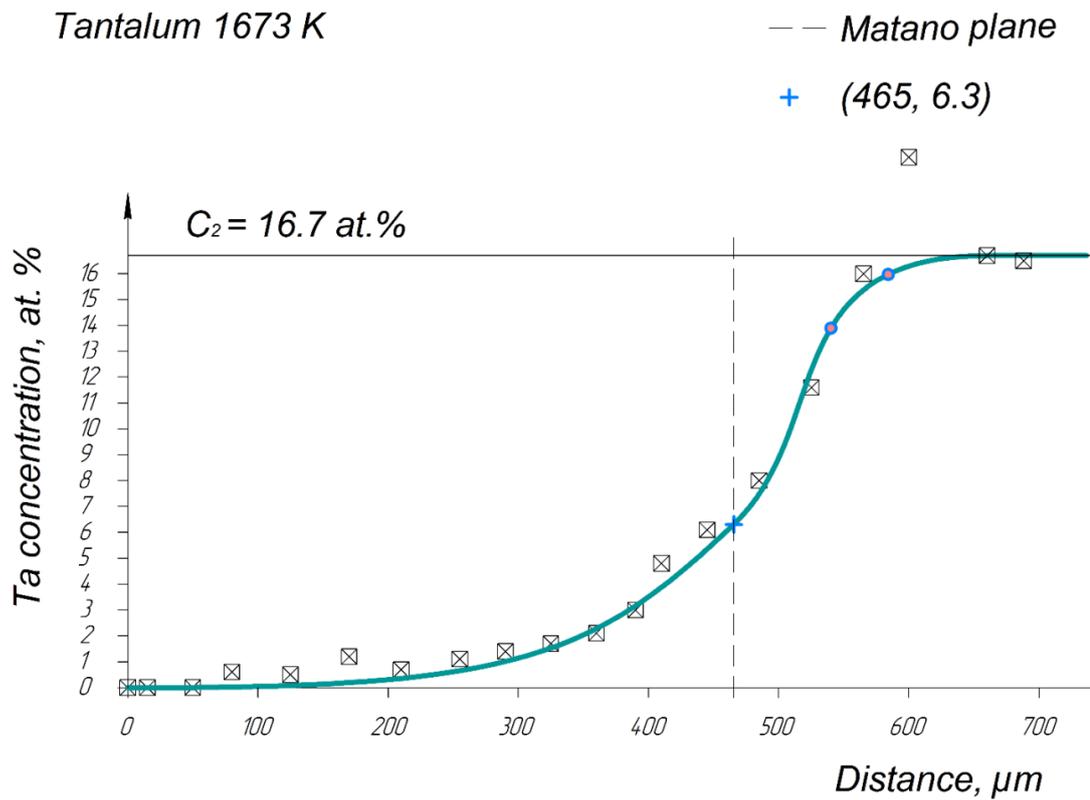
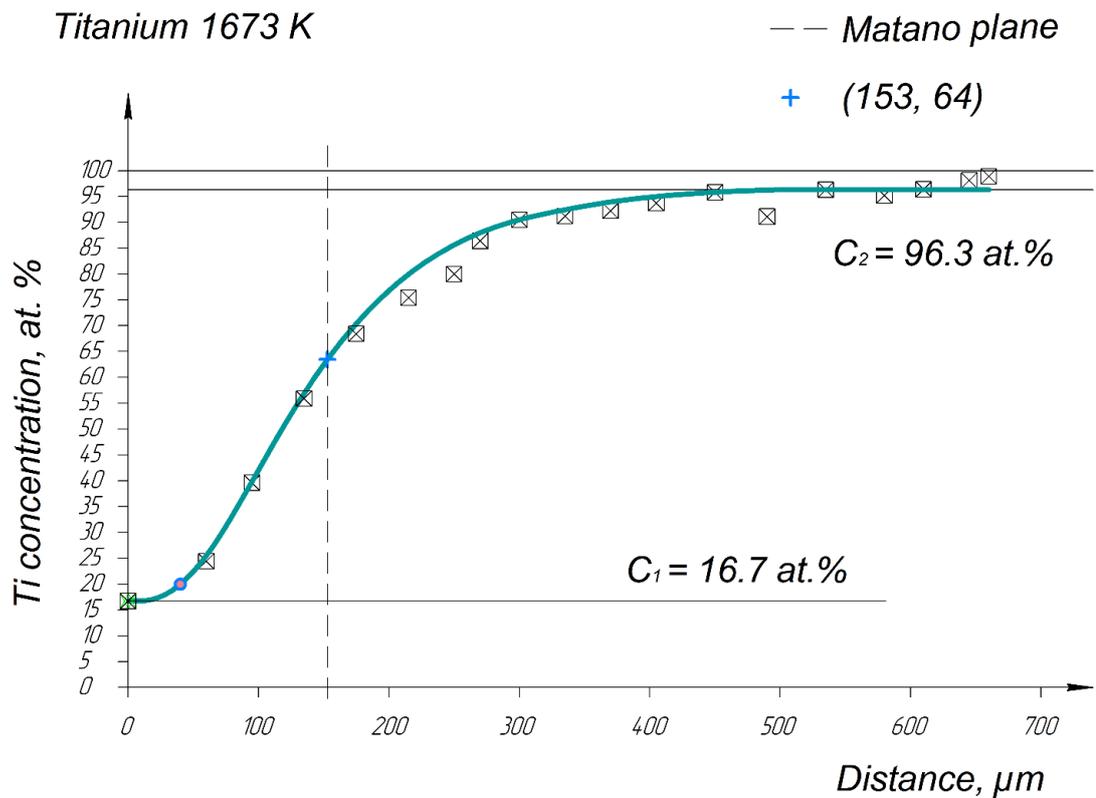


Рис. А9. Концентрационный профиль Nb после отжига при 1673 К (6 часов).



**Рис. А10.** Концентрационный профиль Та после отжига при 1673 К (6 часов).



**Рис. А11.** Концентрационный профиль Тi после отжига при 1673 К (6 часов).

Zirconium 1673 K

— — Matano plane

+ (550, 5.9)

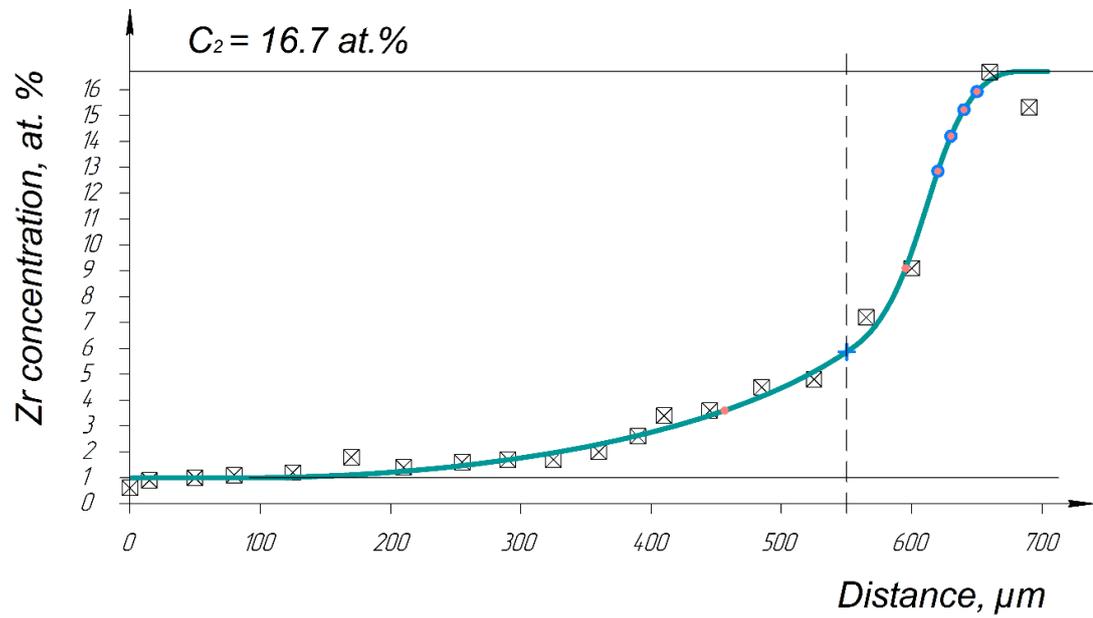
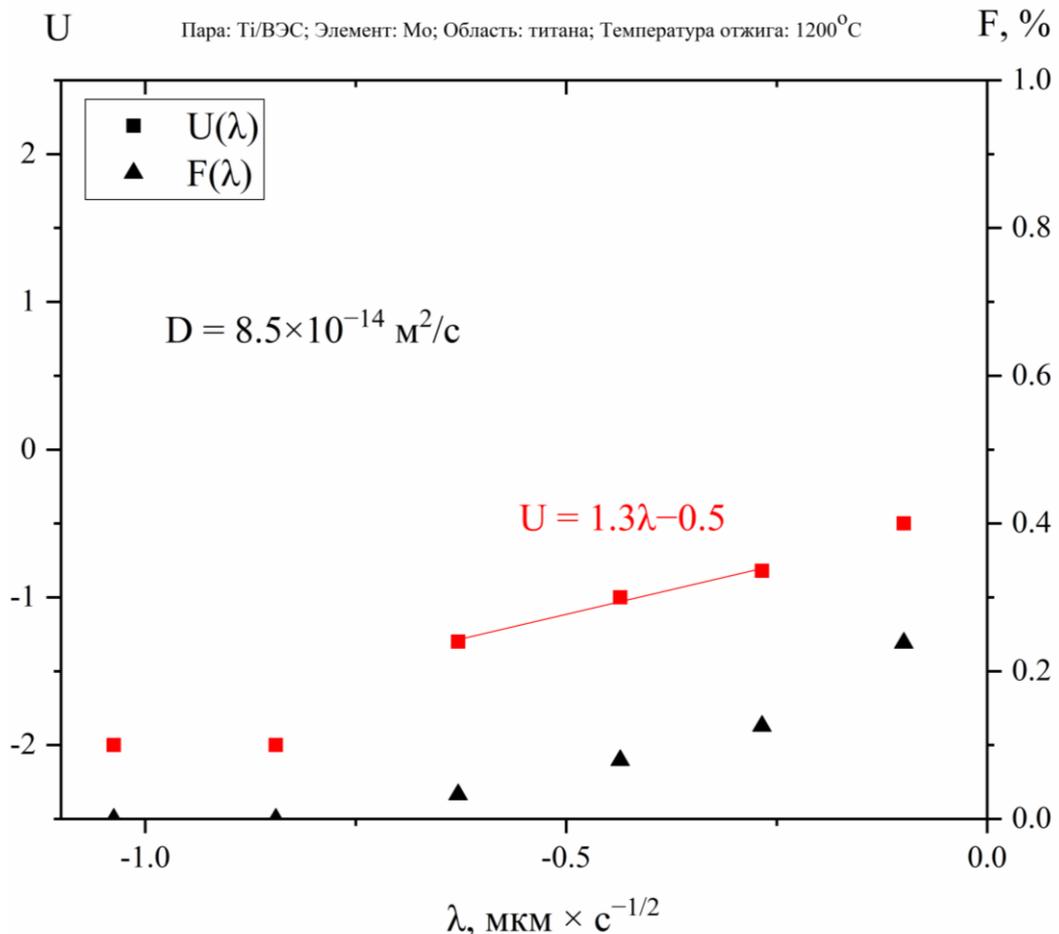


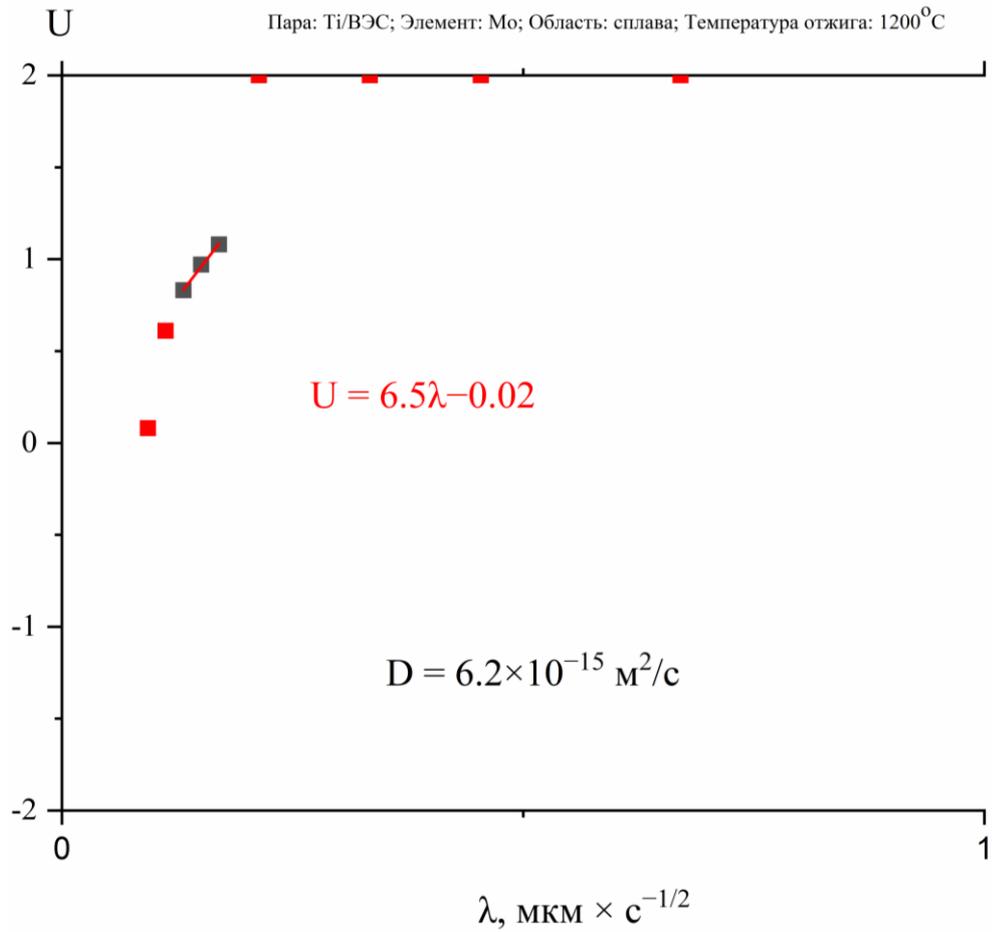
Рис. А12. Концентрационный профиль Zr после отжига при 1673 К (6 часов).

## Приложение Б.

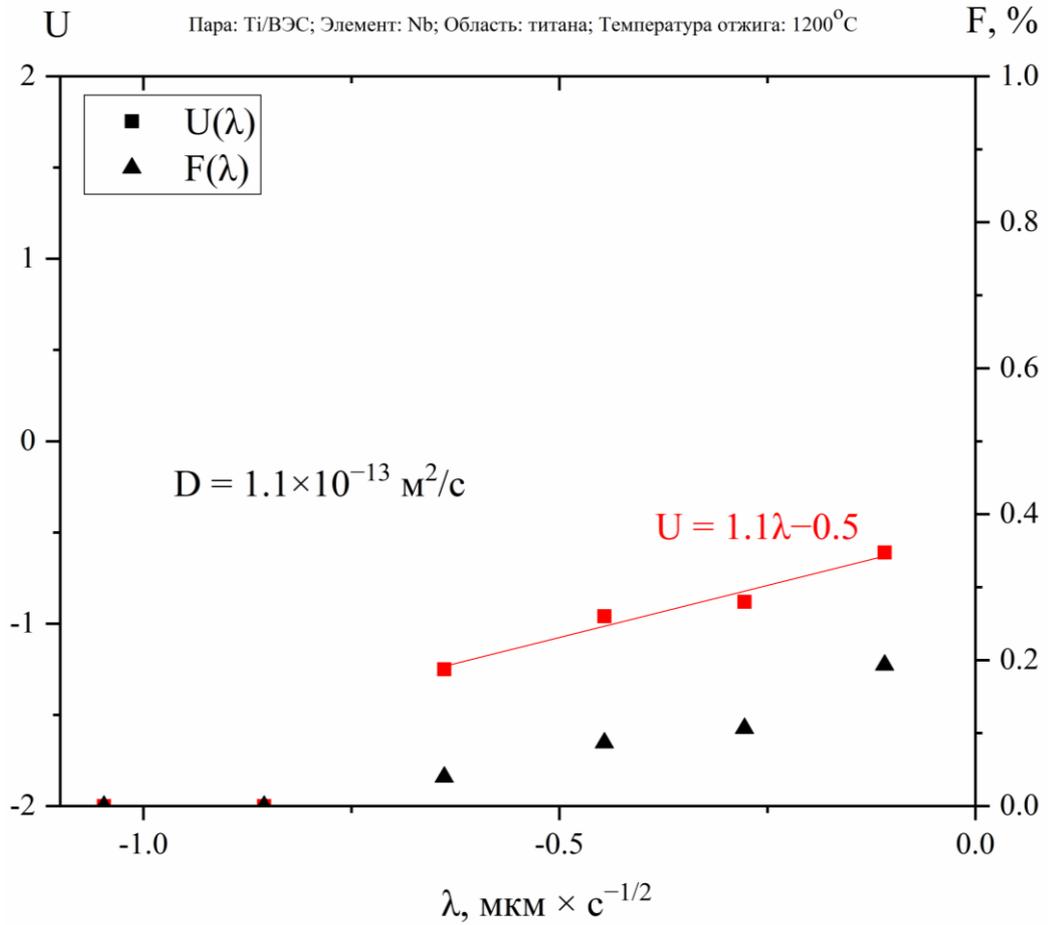
В приложении Б представлены вероятностные диаграммы  $U(\lambda)$  для концентрационных профилей элементов системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига (элементы и температуры отжига указаны на рисунках). Значение  $\lambda=0$  на диаграммах соответствует координате плоскости Матано. Только те точки, которые находятся вблизи цветного отрезка, участвовали в линейной аппроксимации. На диаграммах:  $U$  – аргумент функции ошибок erf(u); относительная концентрация  $F = (c - c_1) / (c_2 - c_1)$ , где  $c$  – переменная концентрация,  $c_1$  – нижняя предельная концентрация,  $c_2$  – верхняя предельная концентрация;  $\lambda = x/t^{1/2}$ , где  $x$  – расстояние,  $t$  – время.



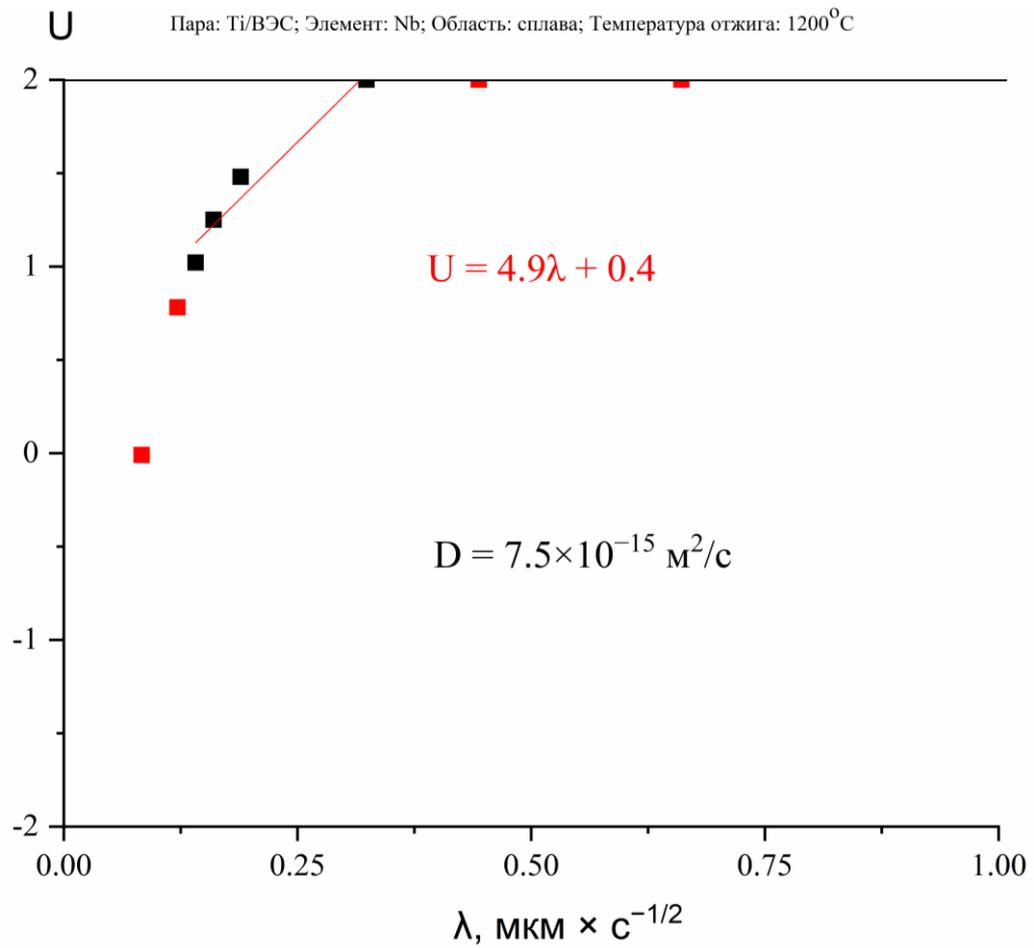
**Рис. Б1.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Мо, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



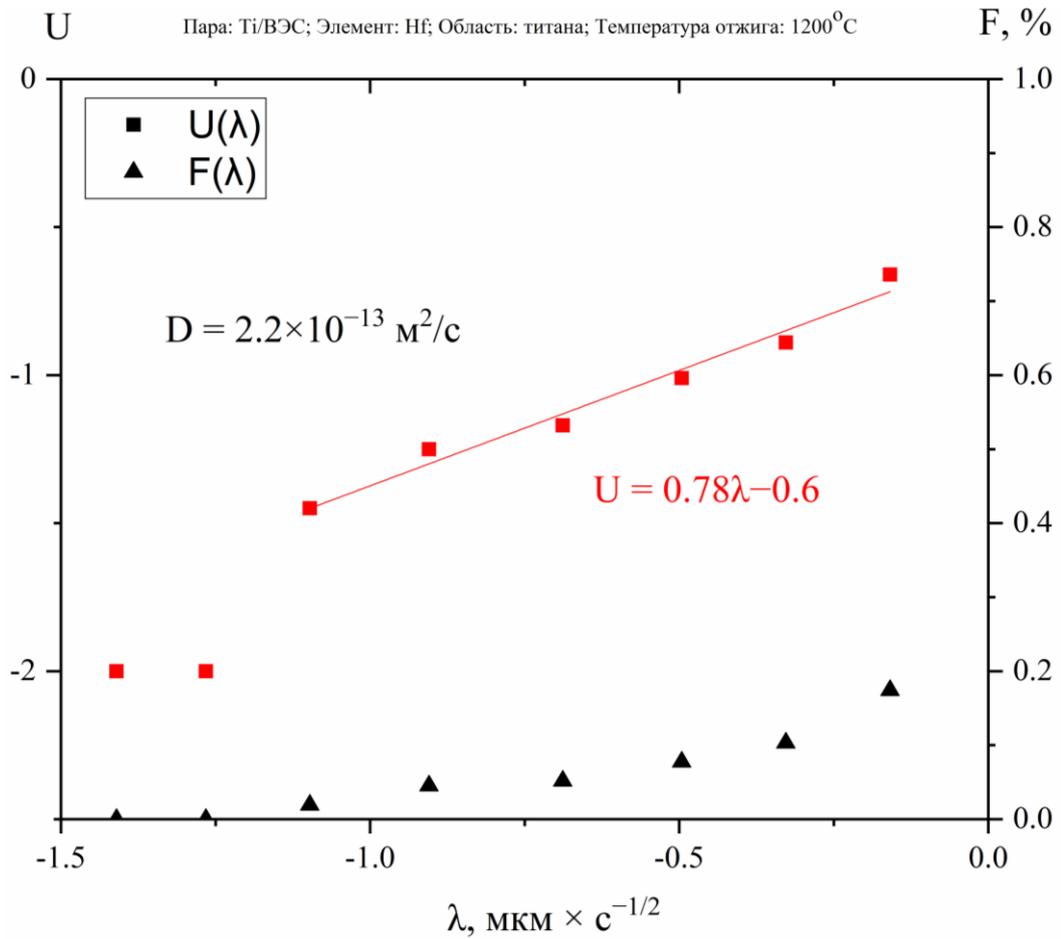
**Рис. Б2.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Мо, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



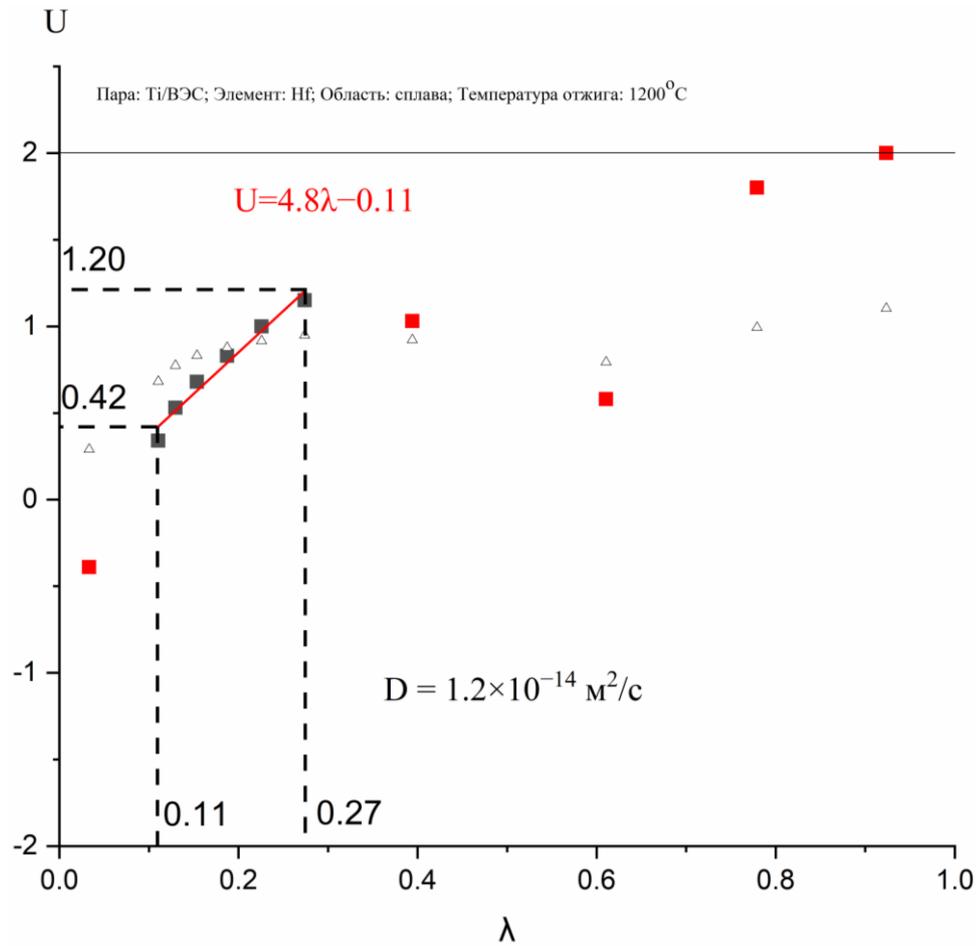
**Рис. Б3** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



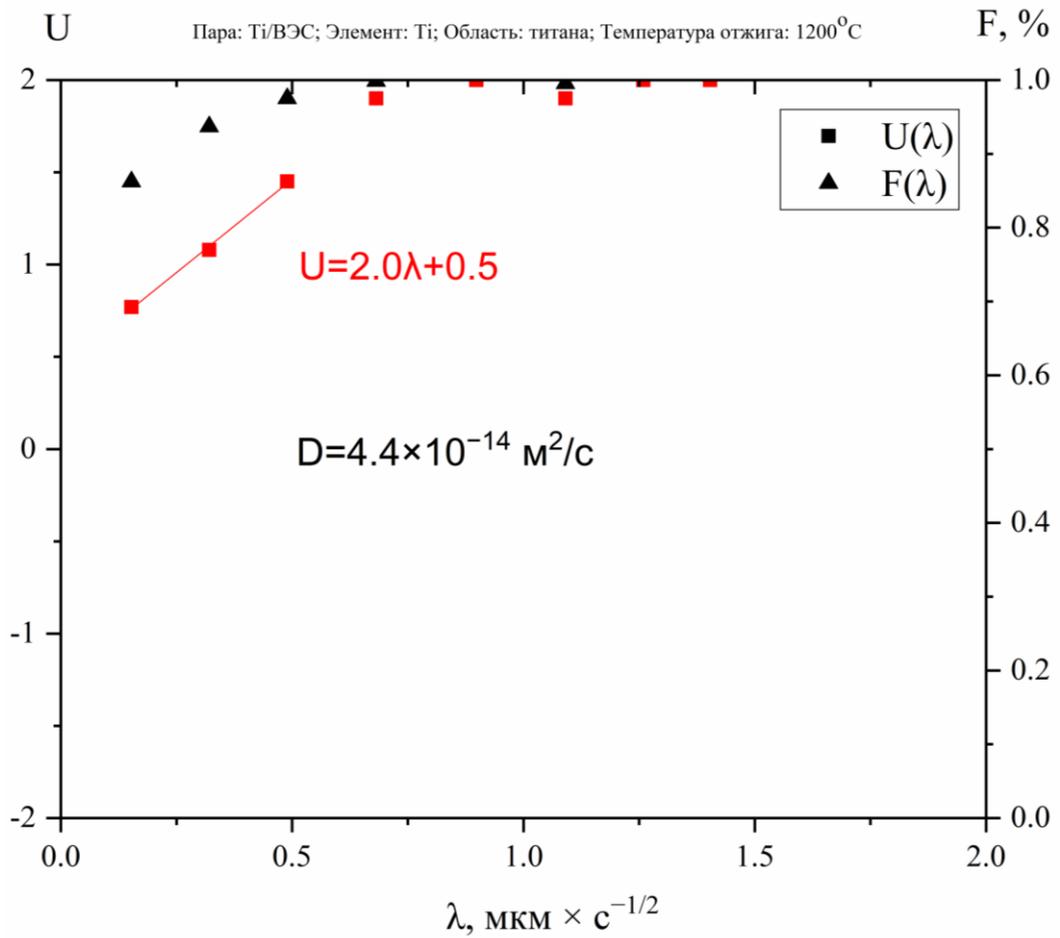
**Рис. Б4.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



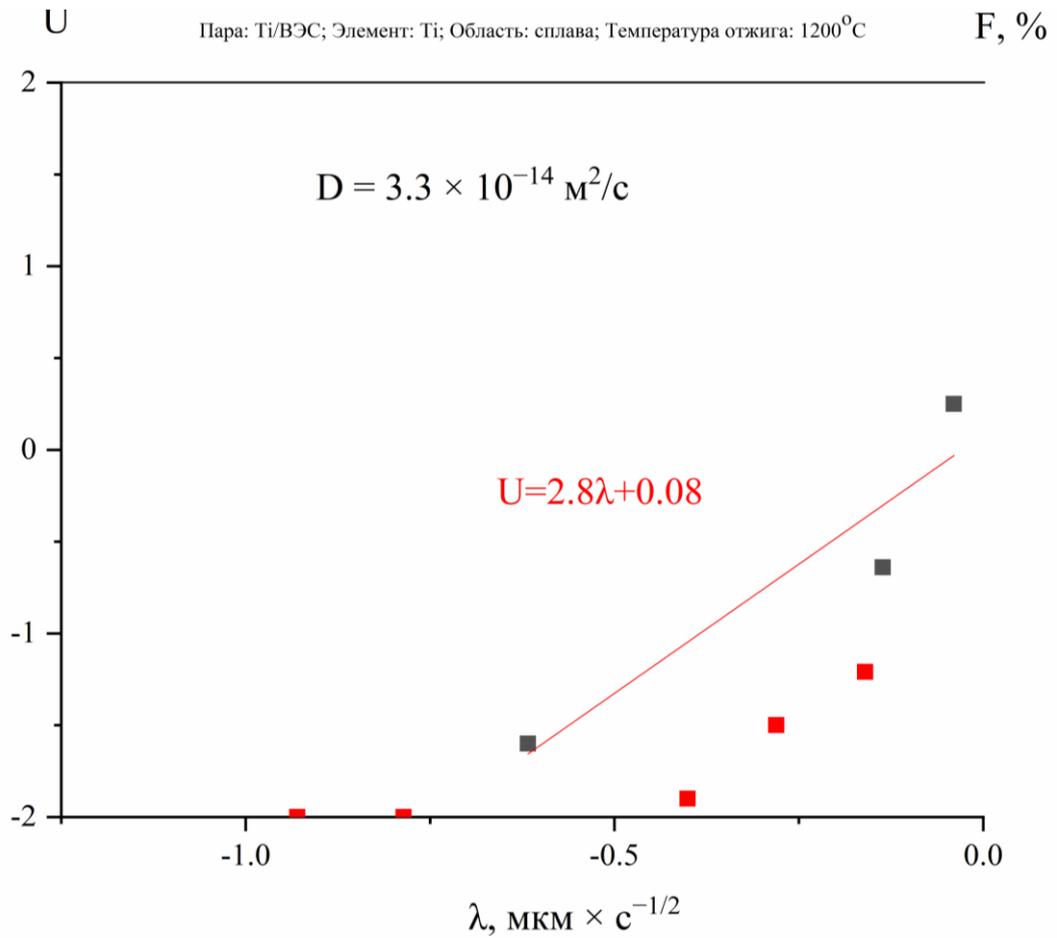
**Рис. Б5.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 K в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



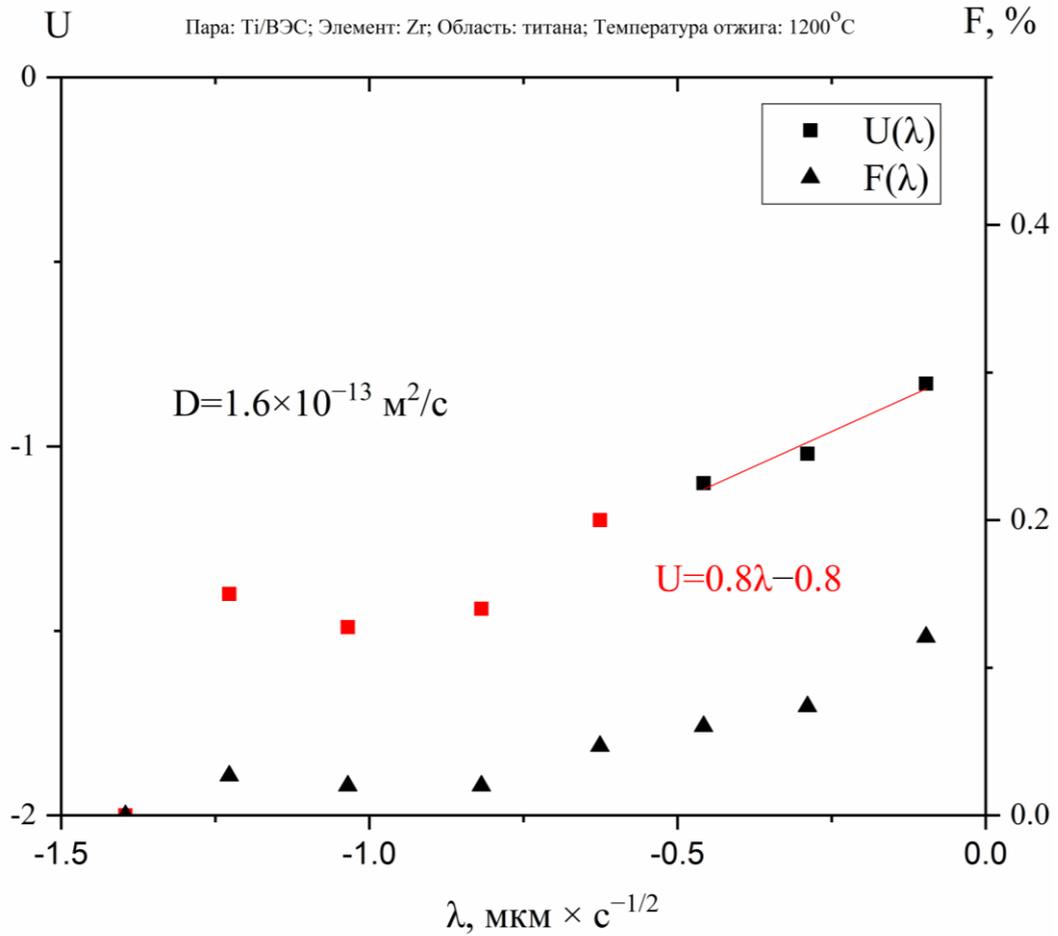
**Рис. Б6.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



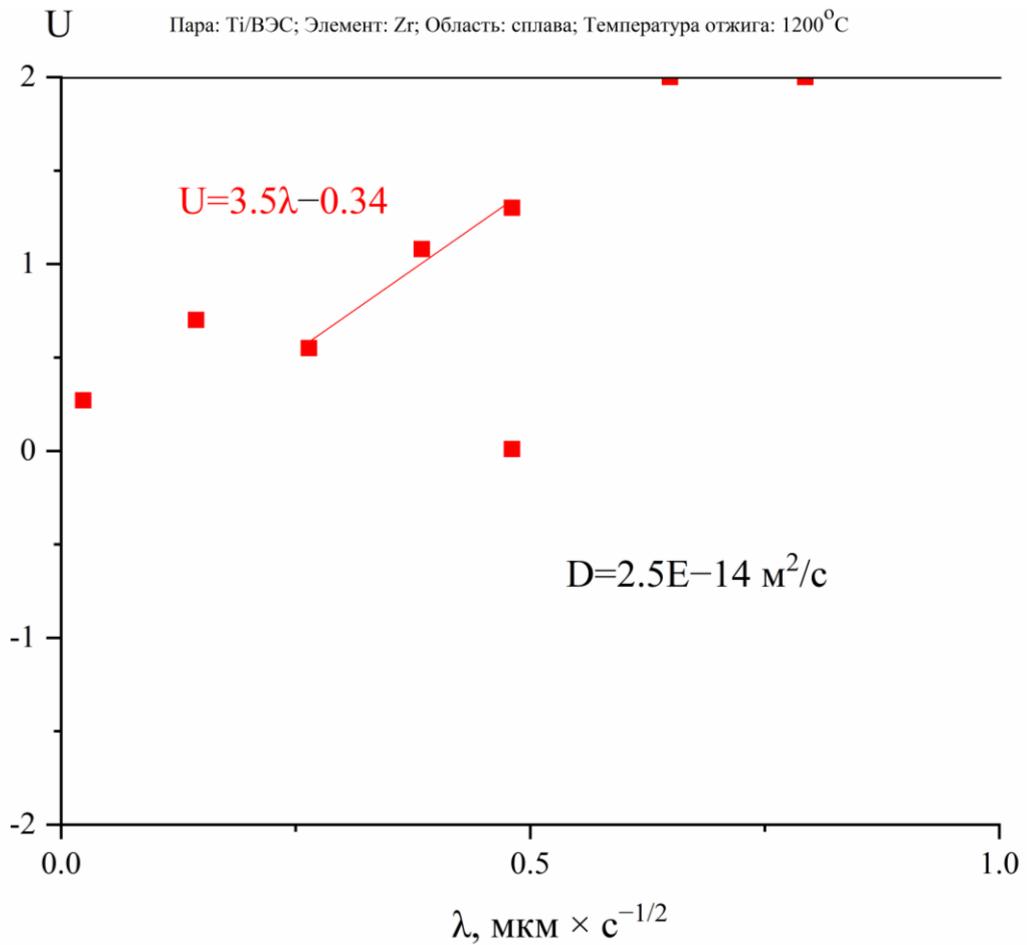
**Рис. Б7.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 \approx 85$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



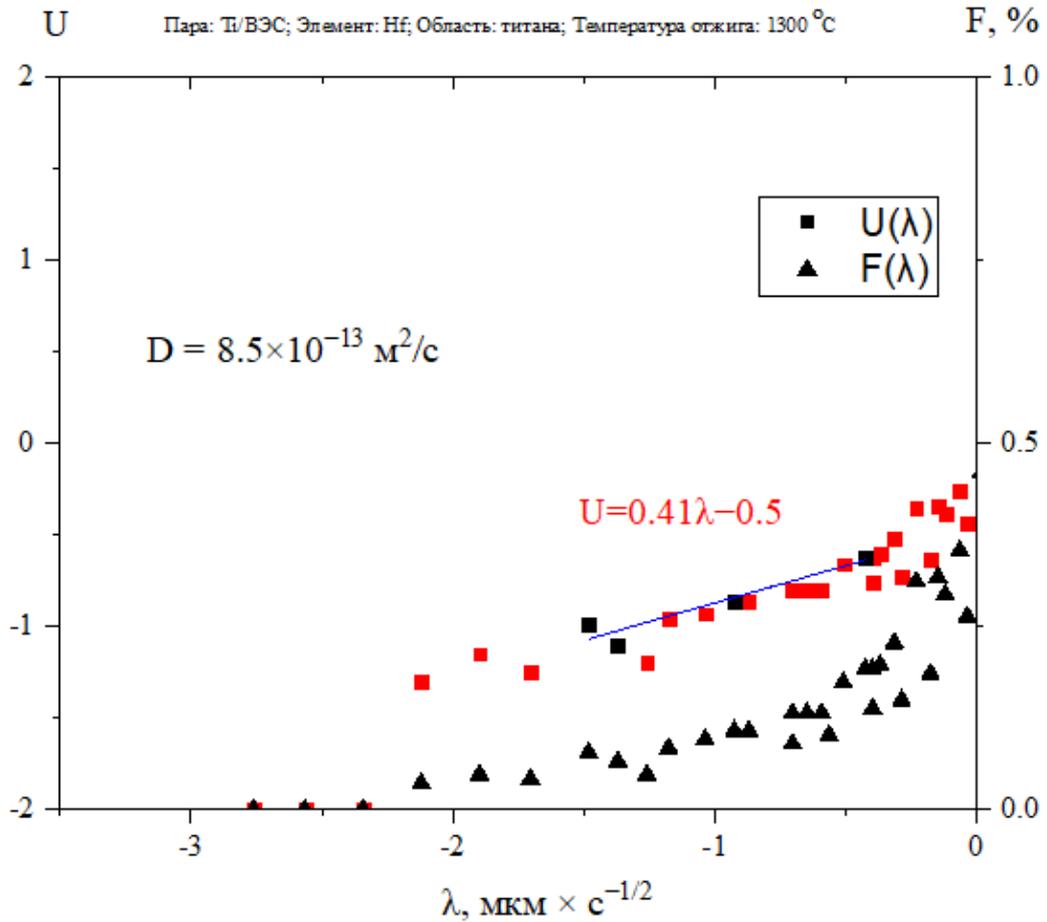
**Рис. Б8.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 \approx 85$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



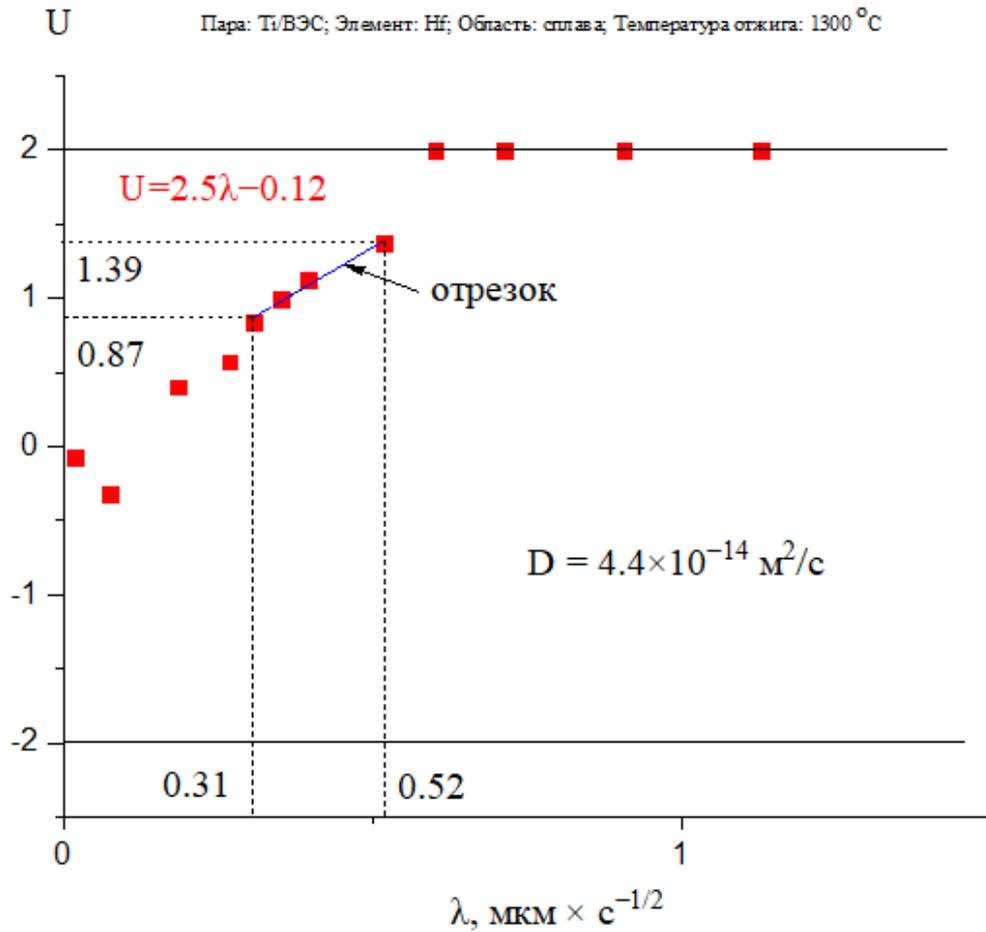
**Рис. Б9.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



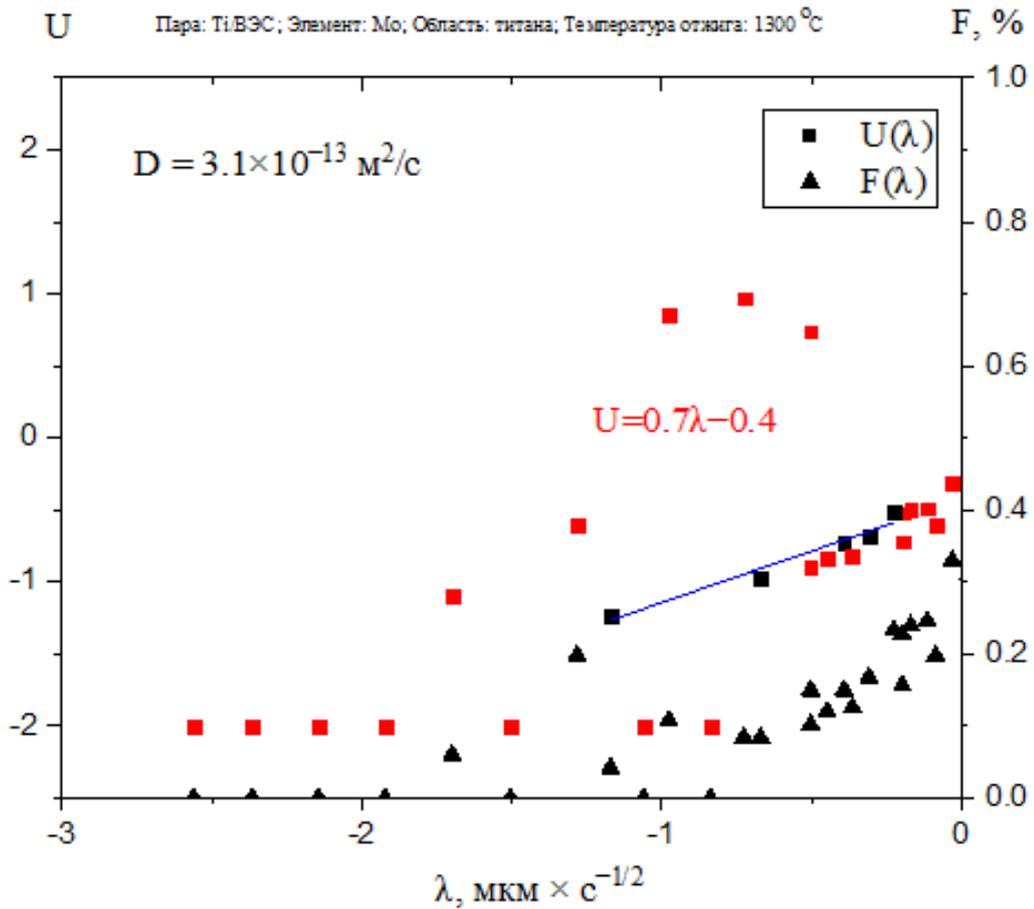
**Рис. Б10.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1473 К в течение 12 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



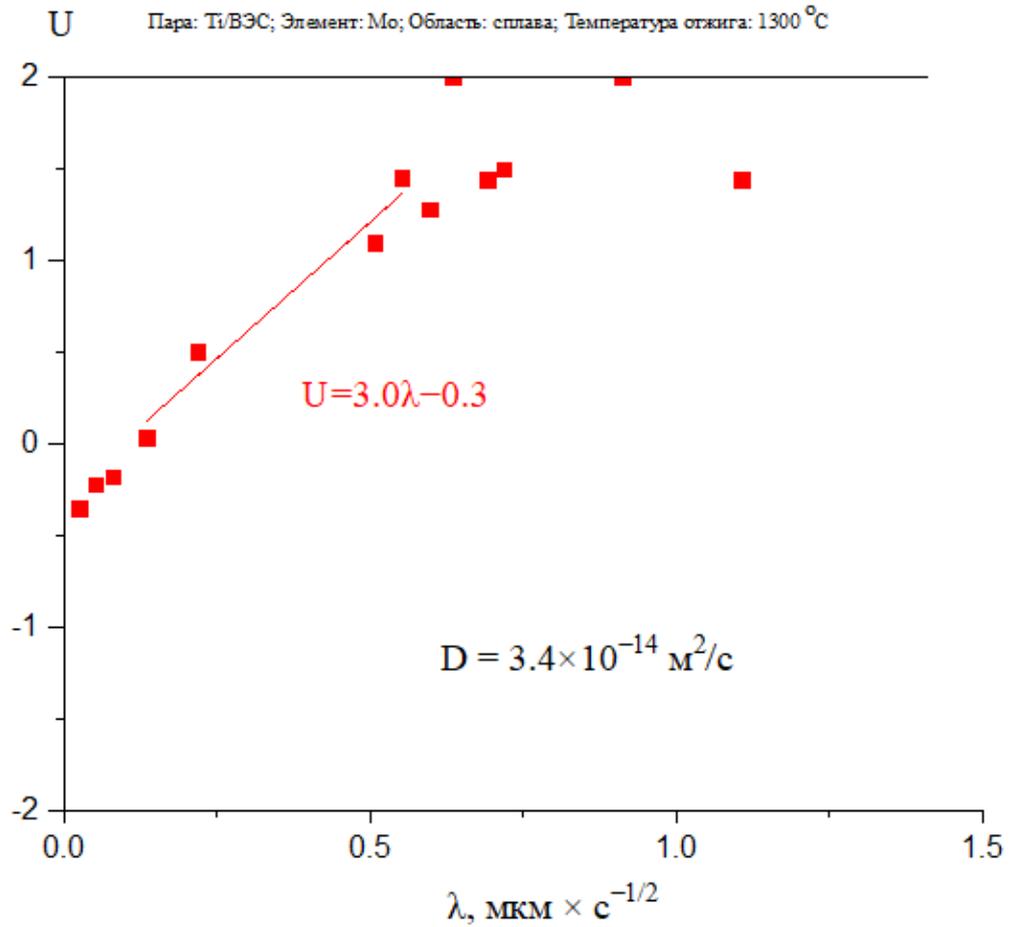
**Рис. Б11.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



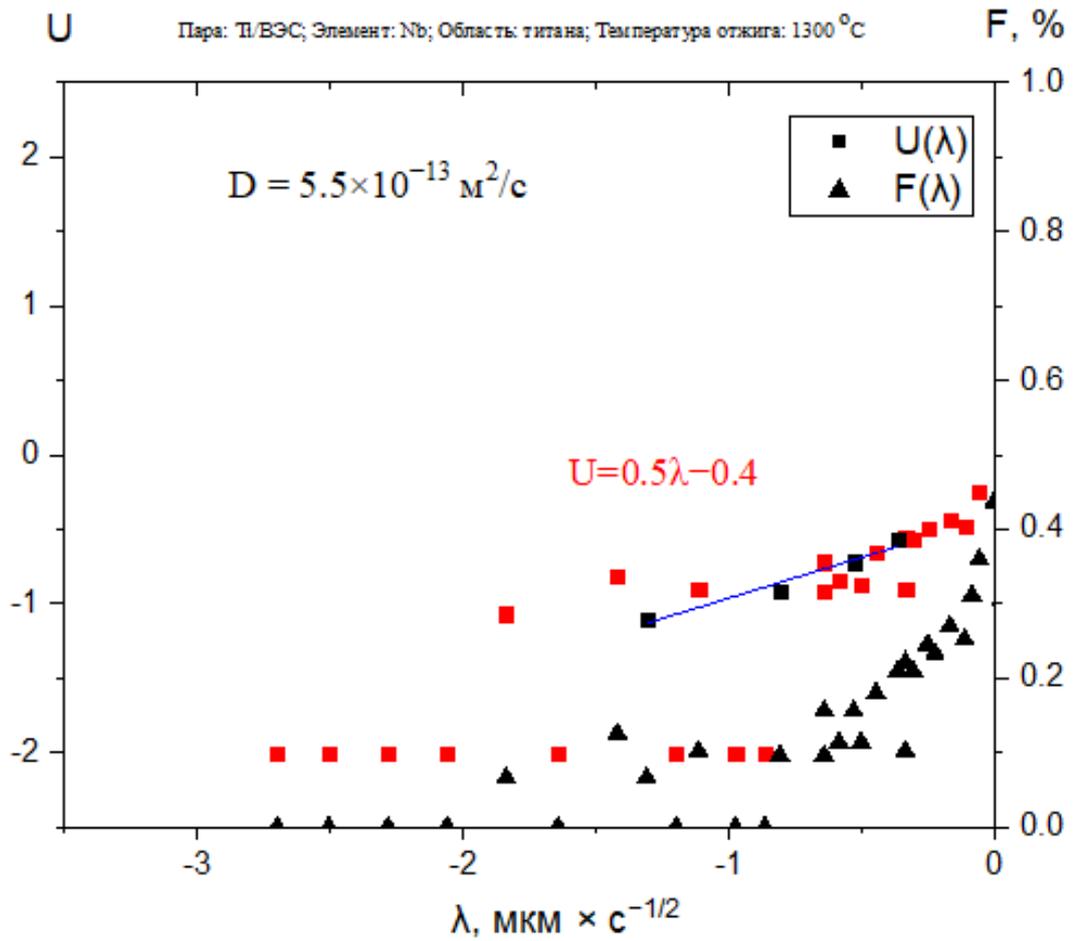
**Рис. Б12.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



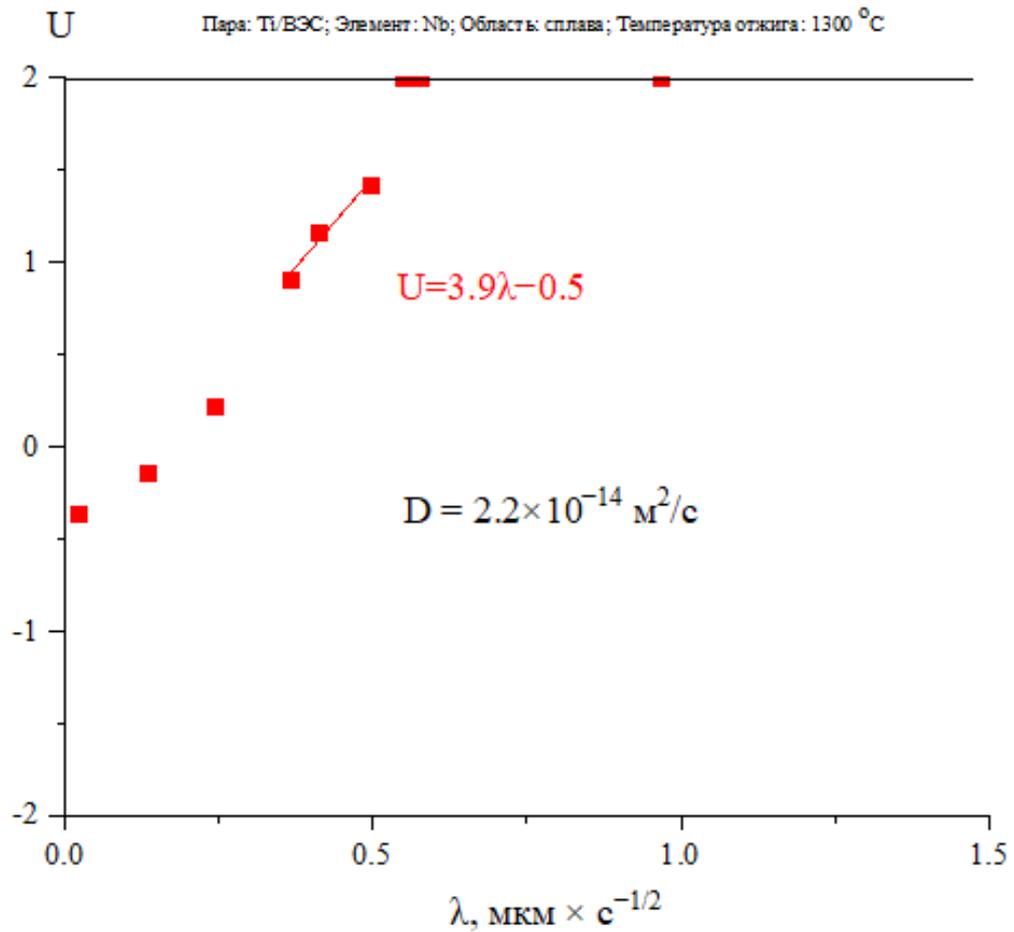
**Рис. Б13.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Mo, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 K в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



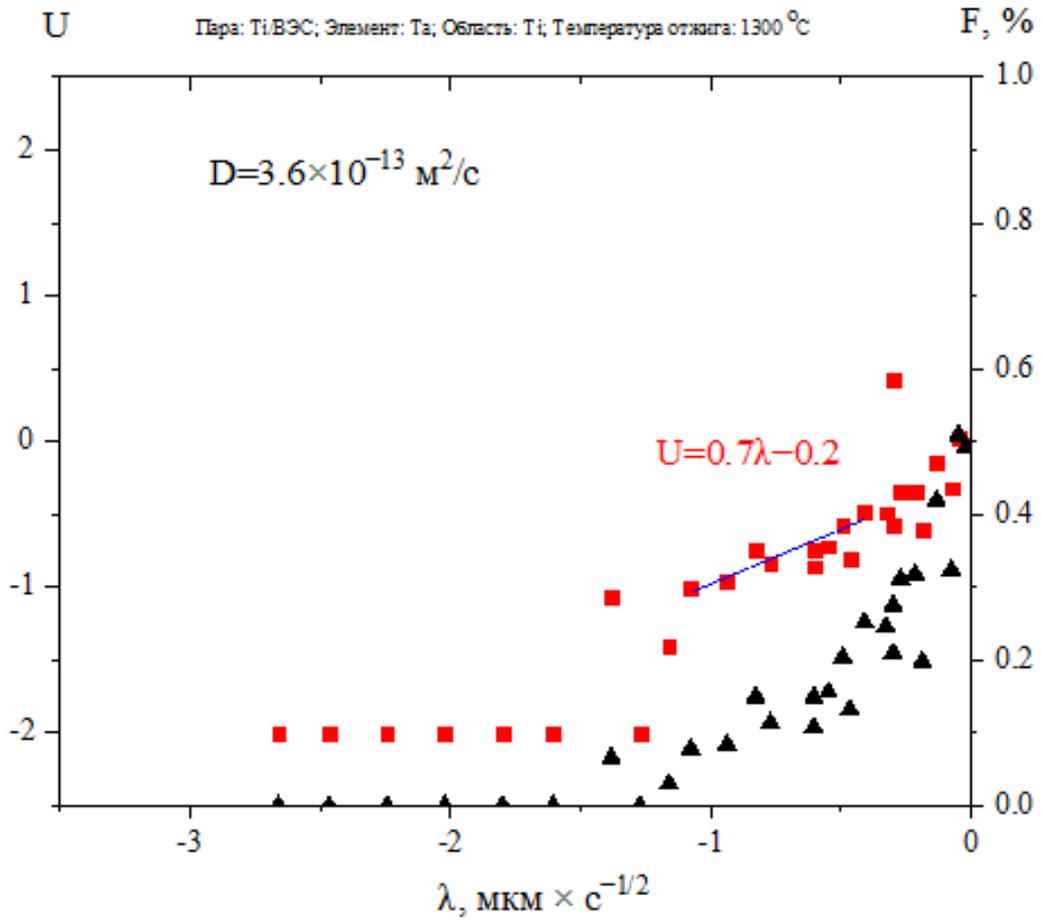
**Рис. Б14.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Мо, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



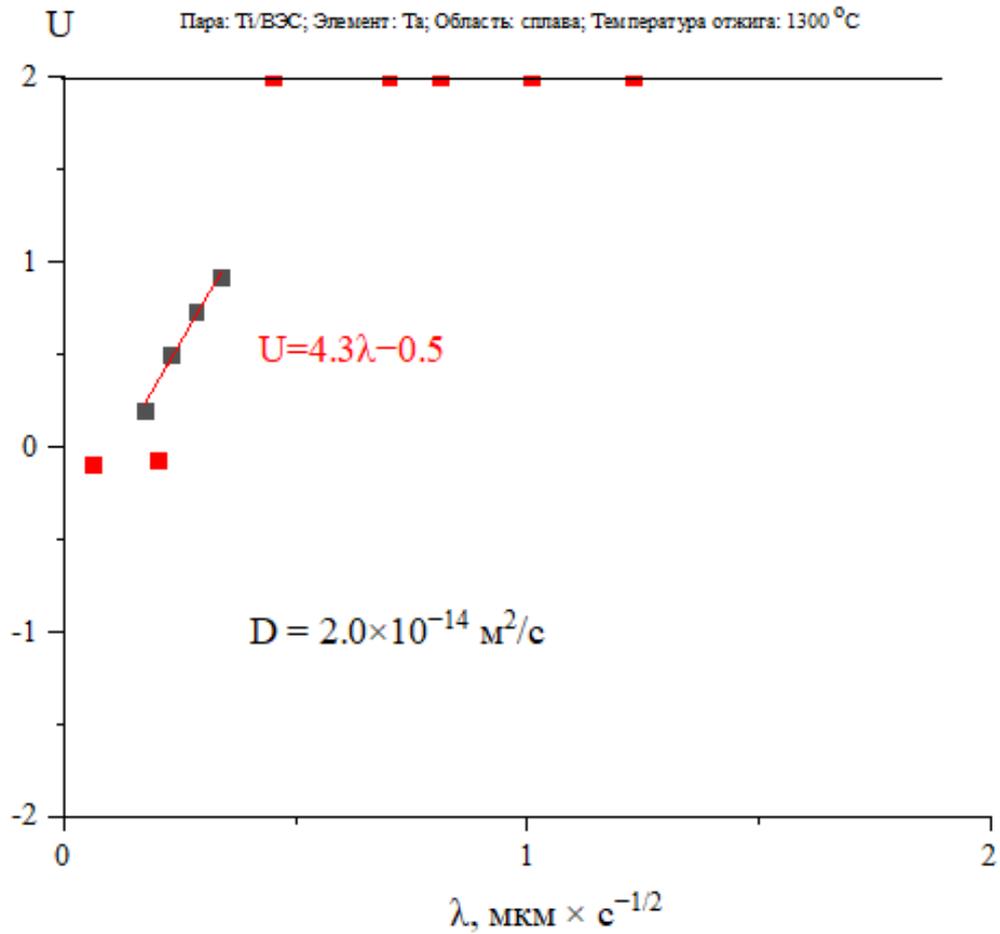
**Рис. Б15.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



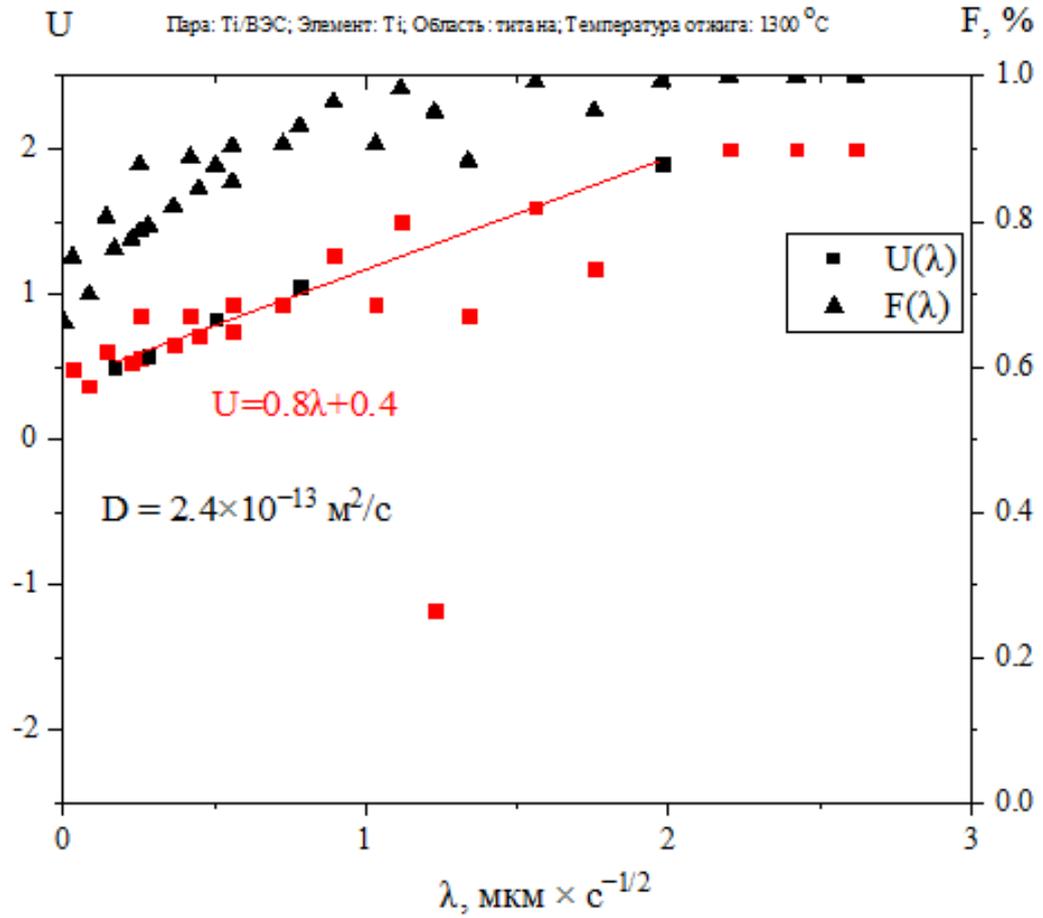
**Рис. Б16.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



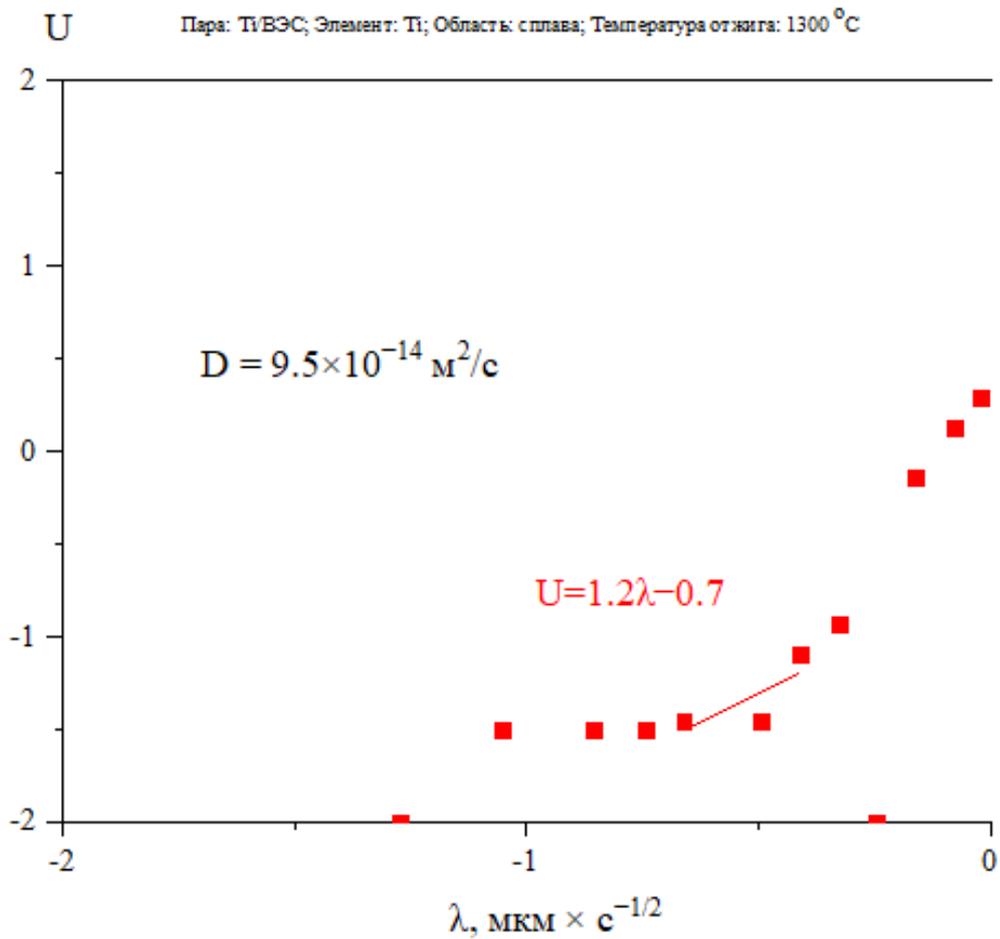
**Рис. Б17.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Та, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



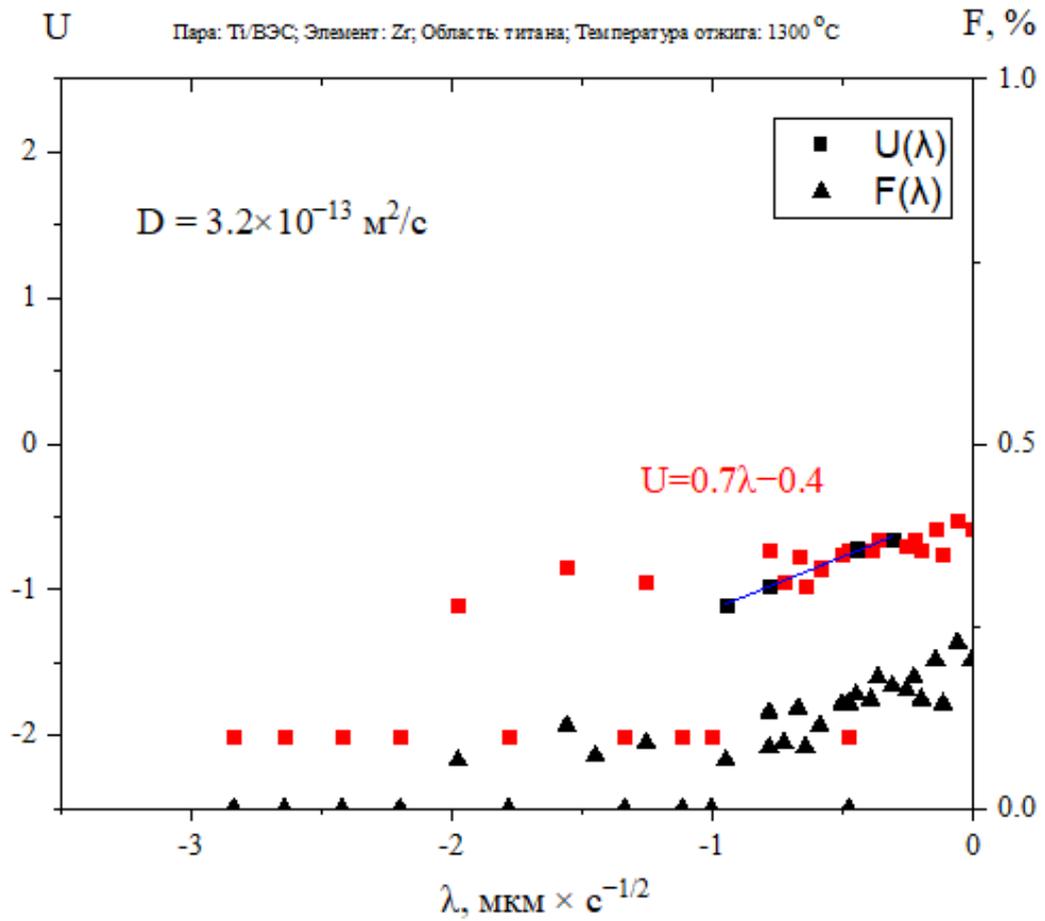
**Рис. Б18.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Та, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



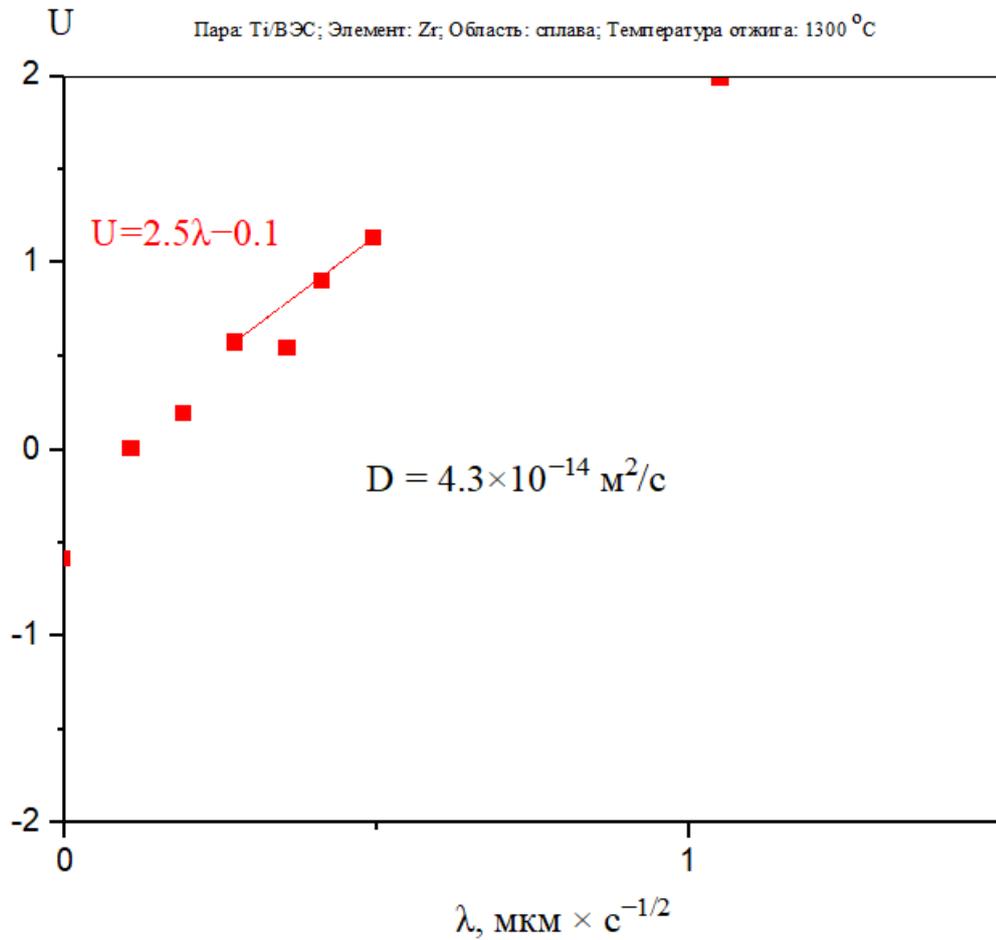
**Рис. Б19.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 100$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



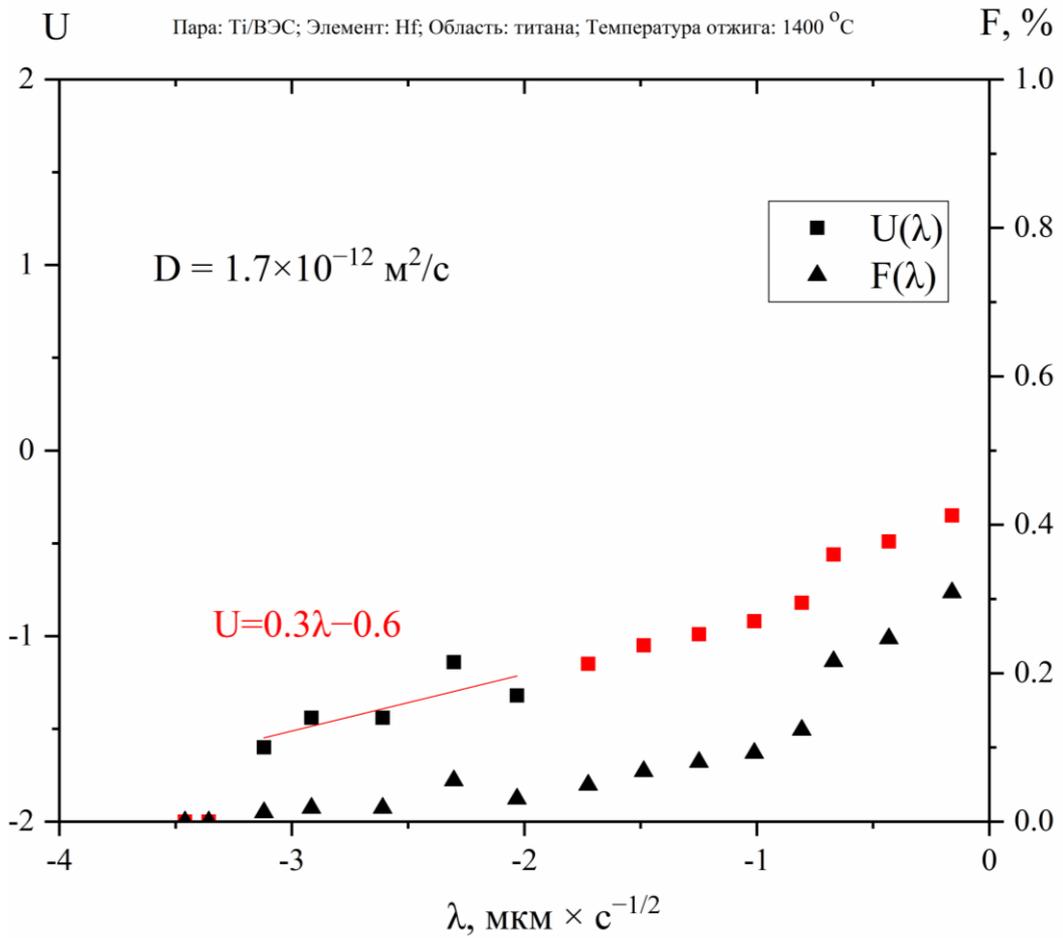
**Рис. Б20.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 100$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



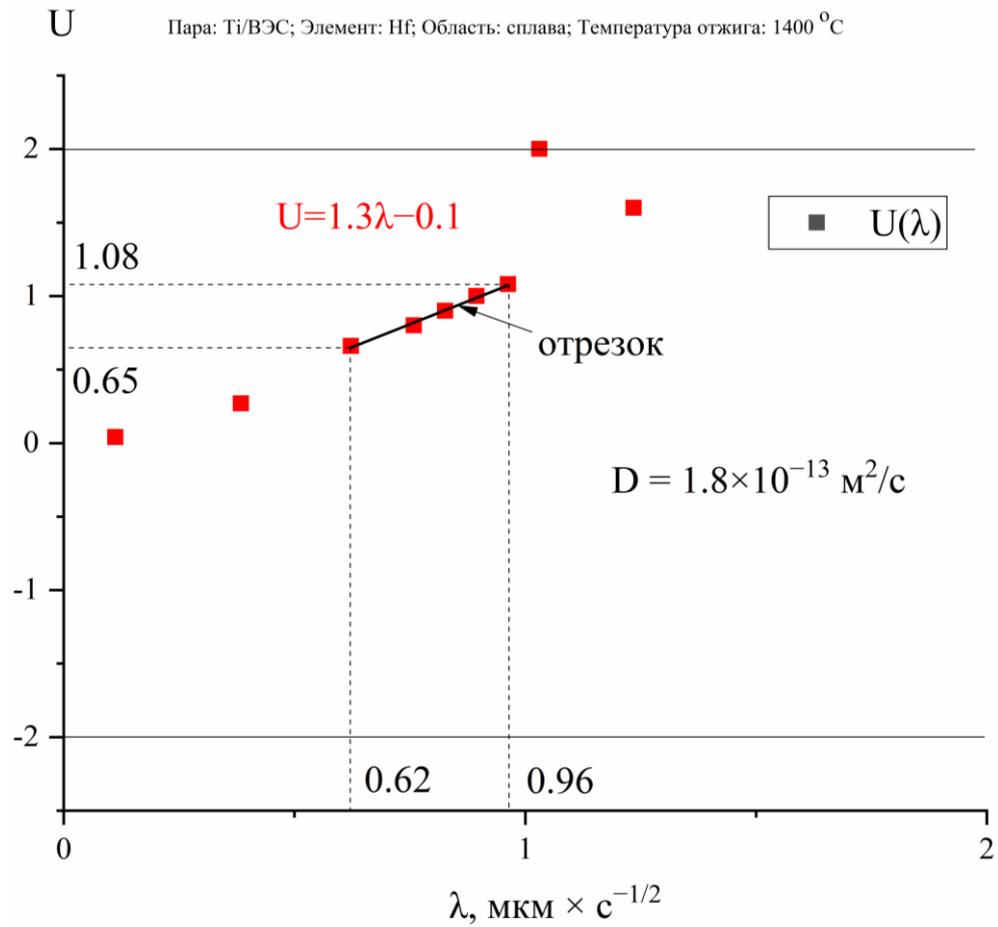
**Рис. Б21.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



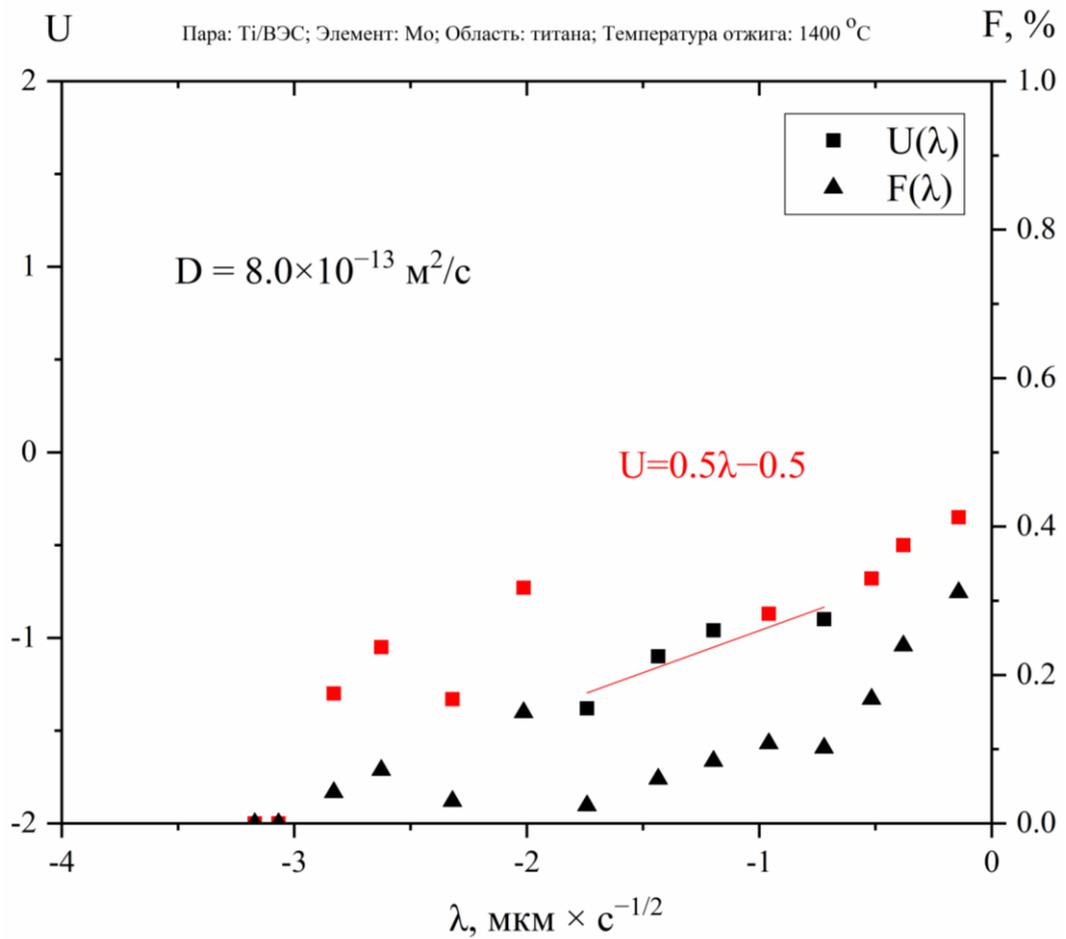
**Рис. Б22.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1573 К в течение 9 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



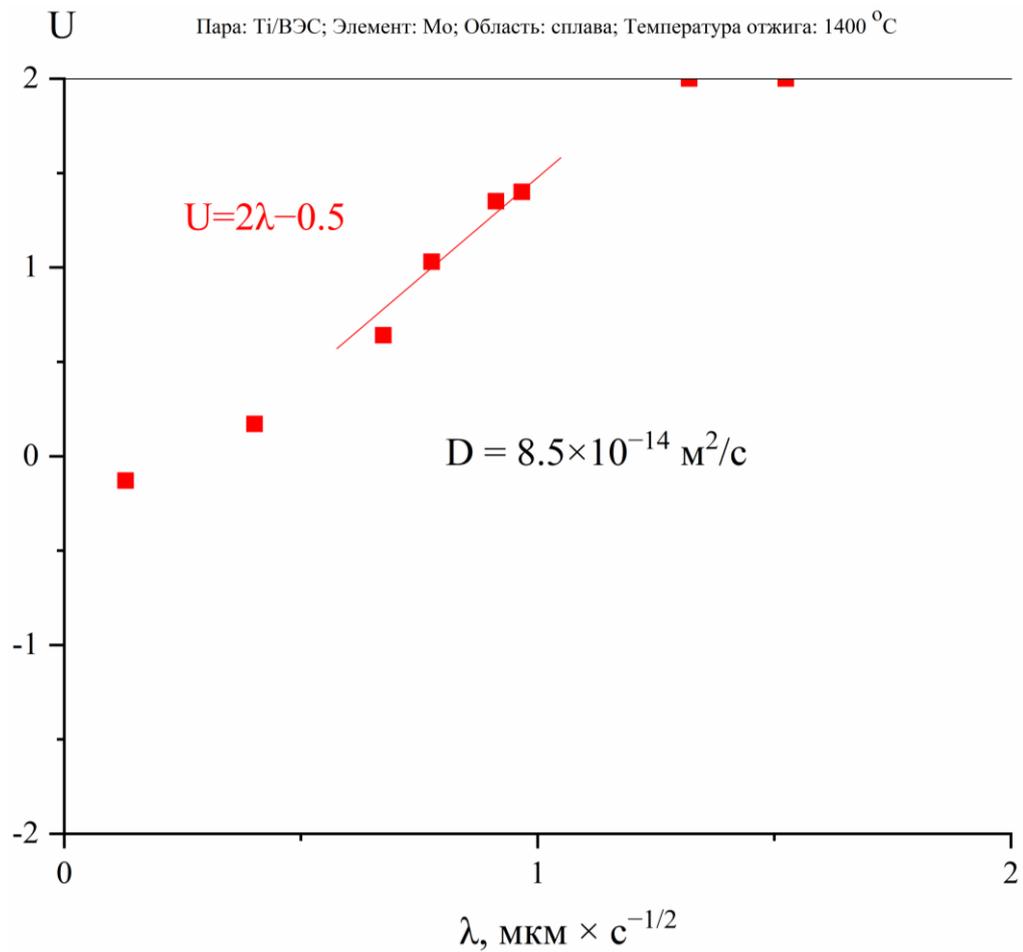
**Рис. Б23.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 K в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



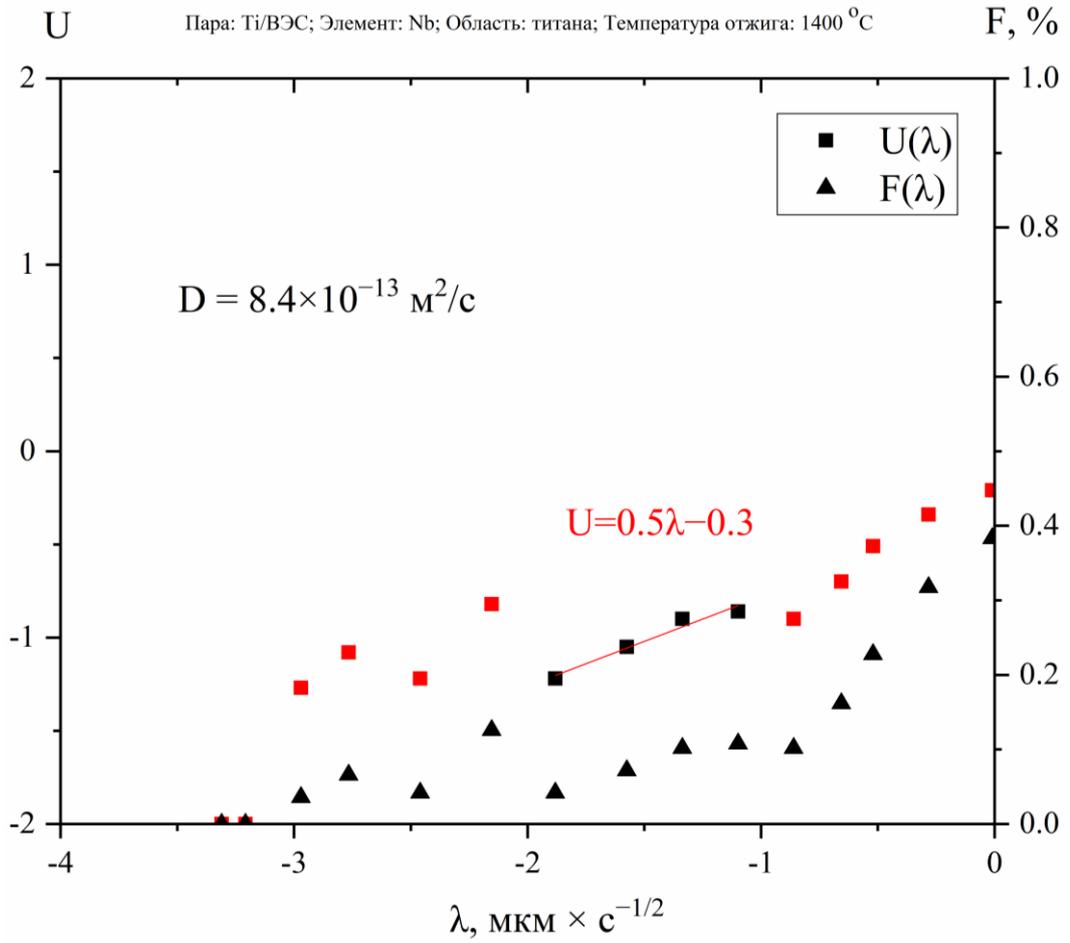
**Рис. Б24.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Hf, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



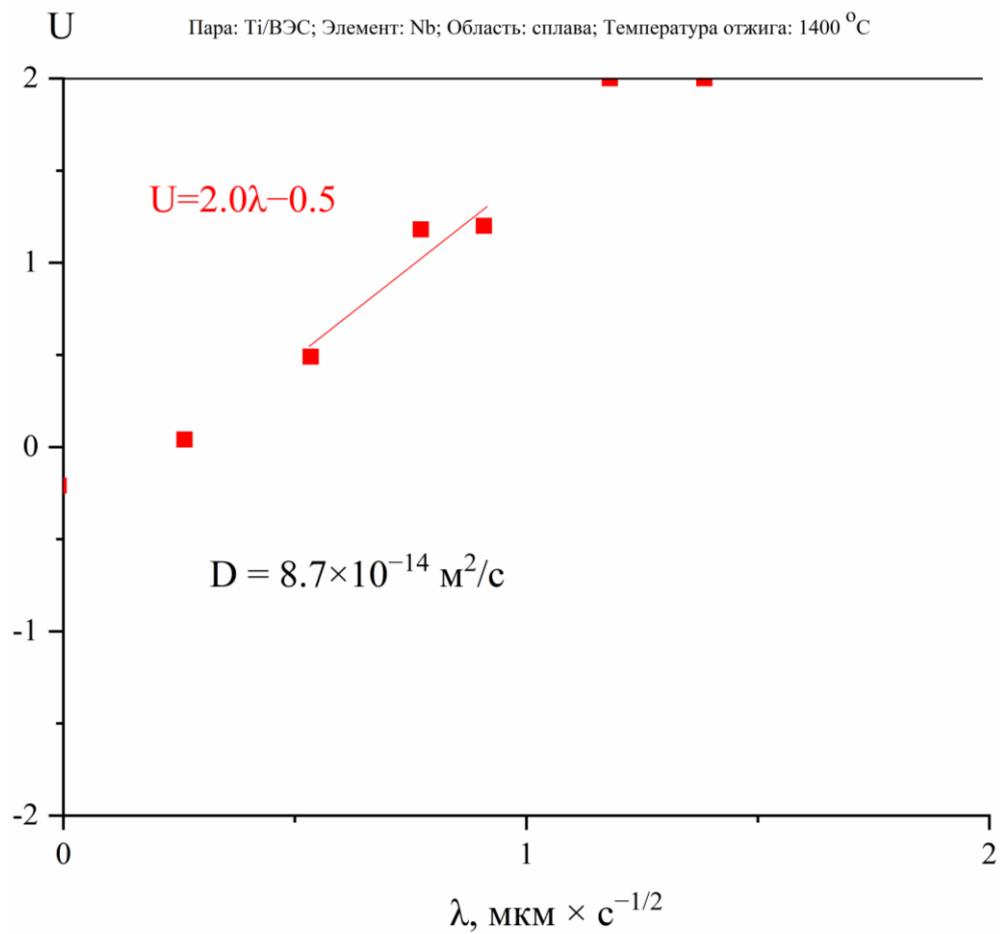
**Рис. Б25.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Mo, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



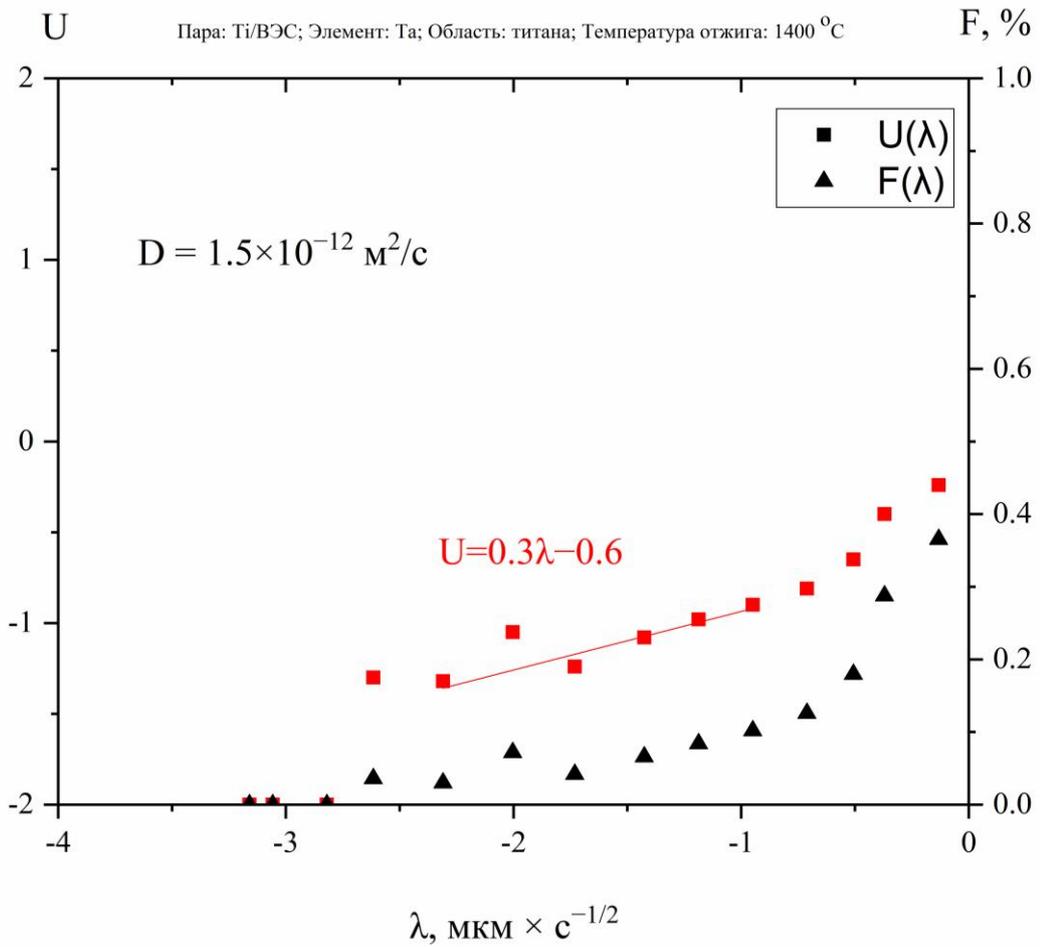
**Рис. Б26.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Мо, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



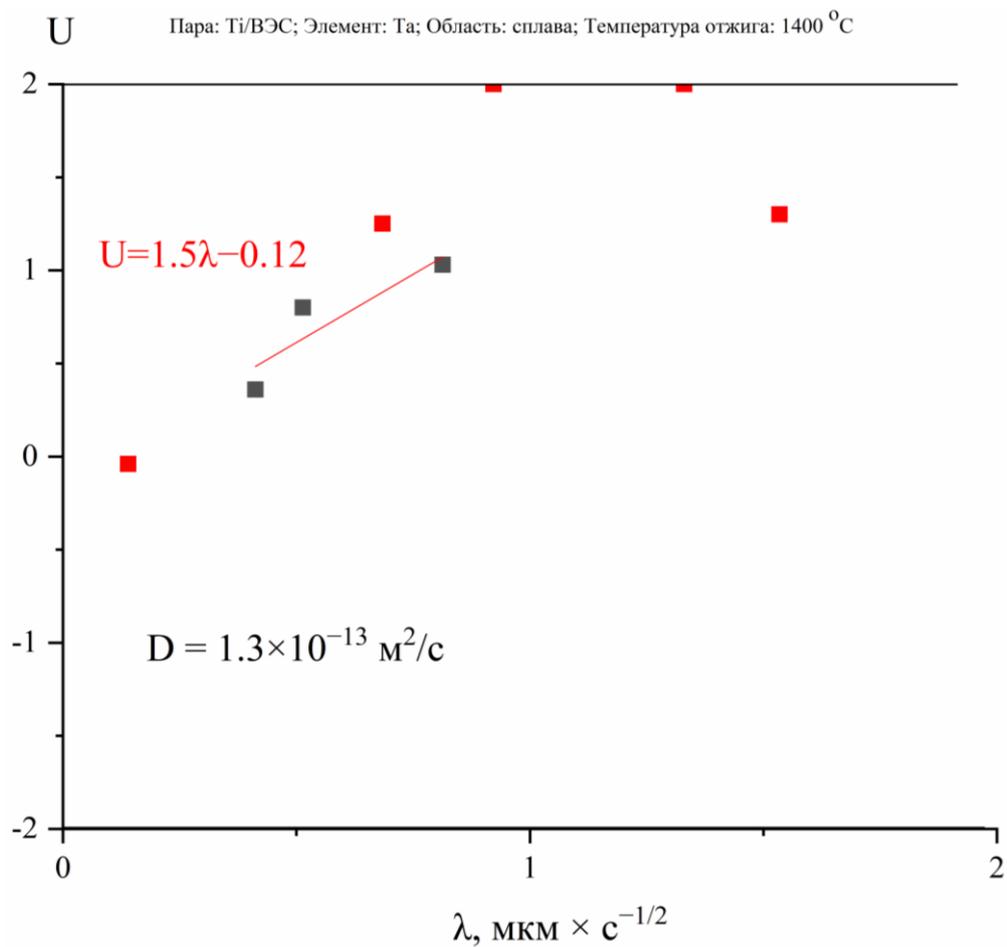
**Рис. Б27.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



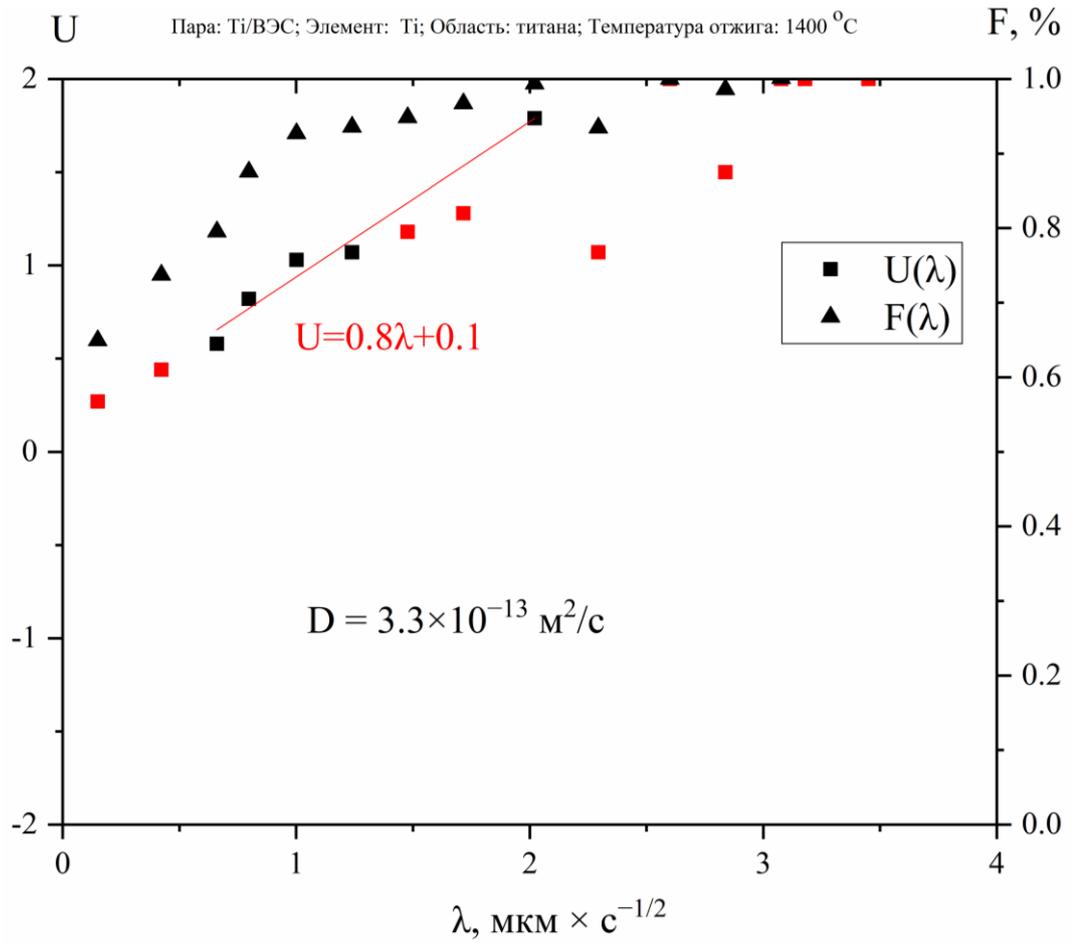
**Рис. Б28.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Nb, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



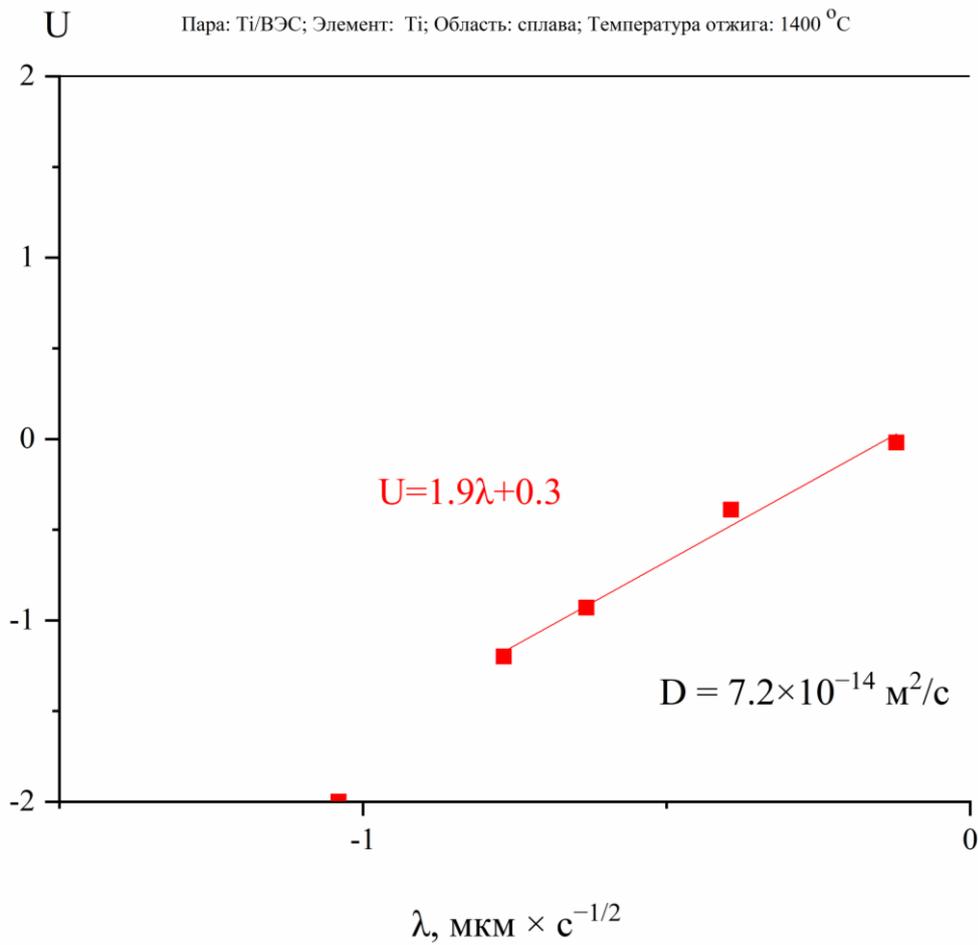
**Рис. Б29.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Та, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



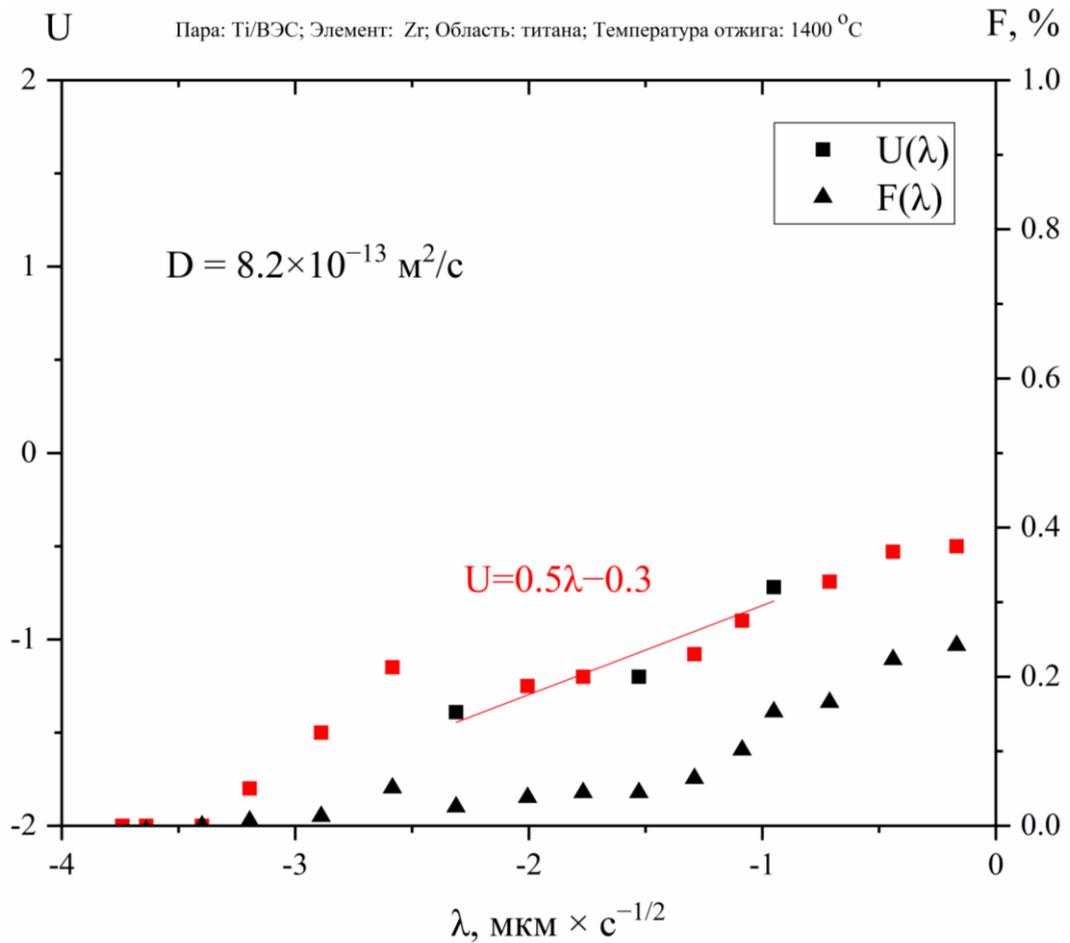
**Рис. Б30.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Та, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.



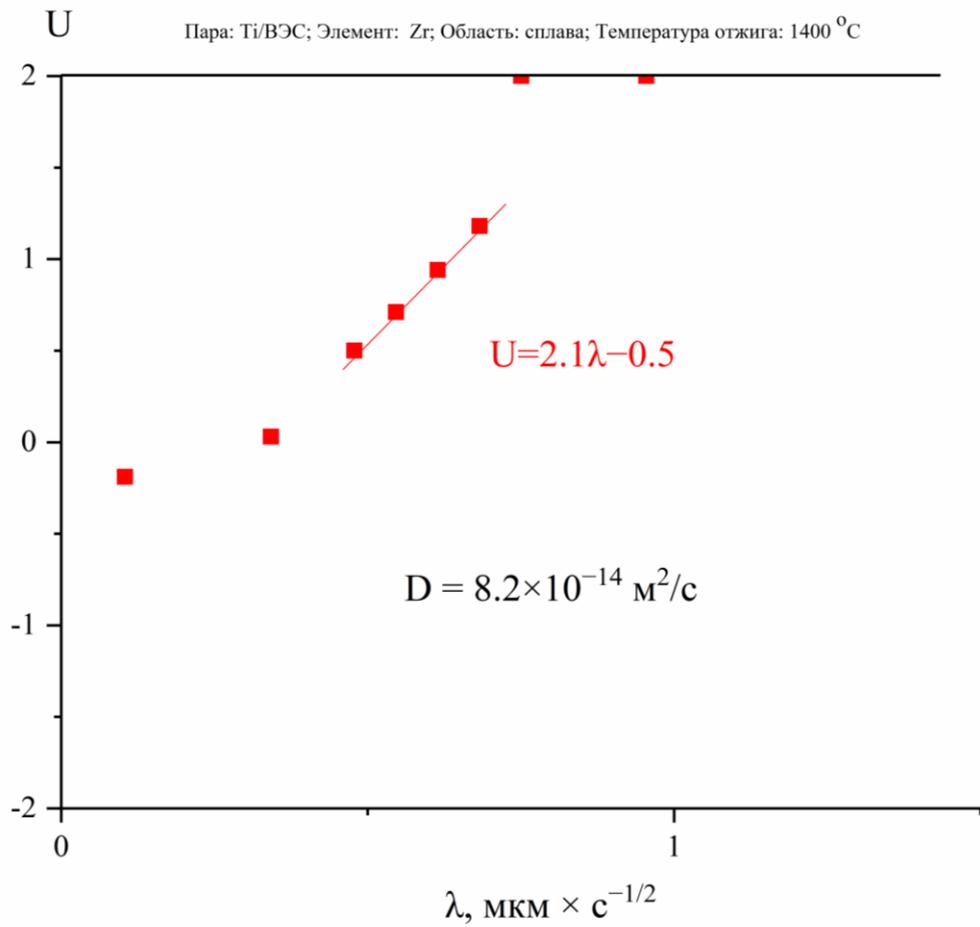
**Рис. Б31.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 100$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



**Рис. Б32.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Ti, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 100$  ат.%;  $c_1 = 16,7$  ат.%.



**Рис. Б33.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области Ti, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.

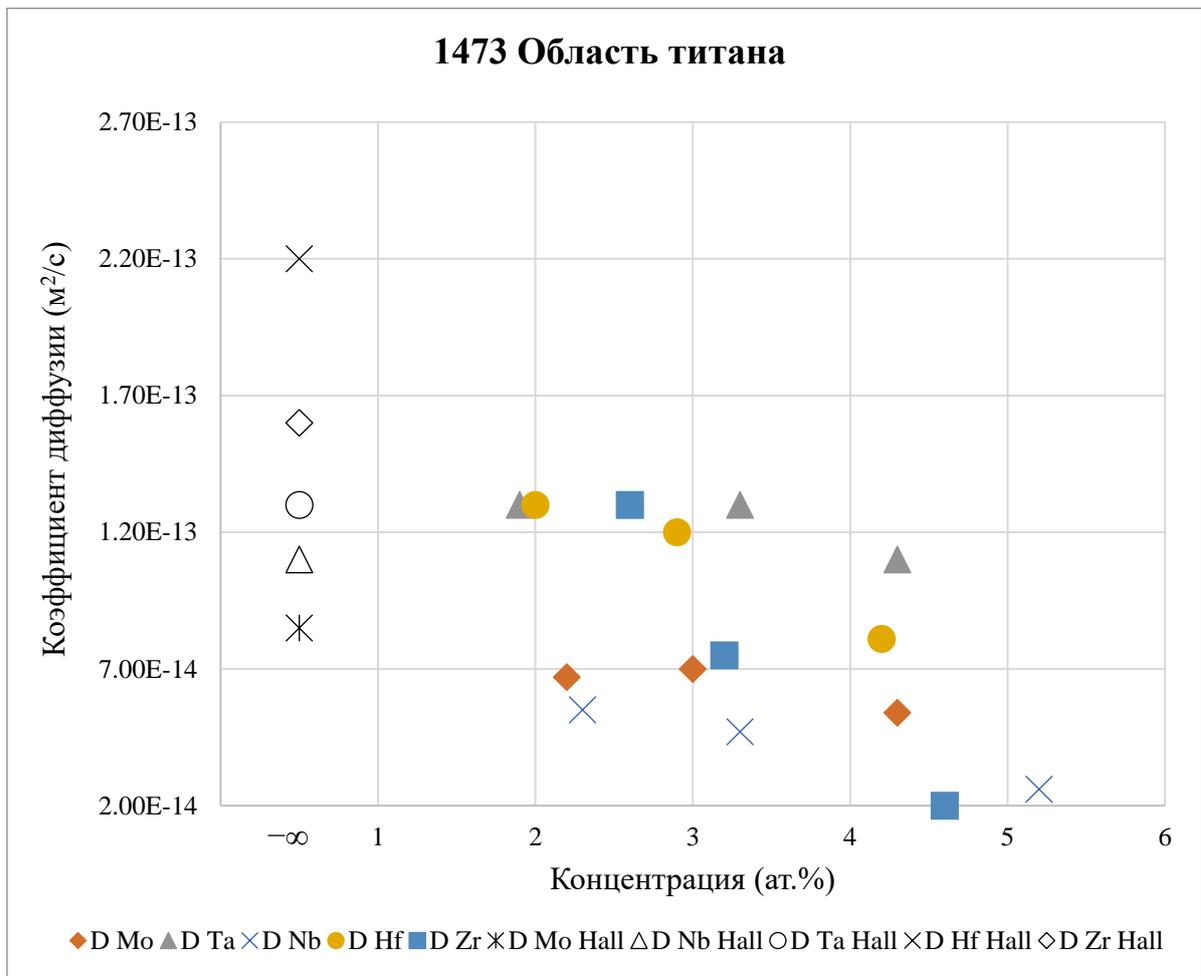


**Рис. Б34.** Вероятностная диаграмма с экспериментальными данными Zr, соответствующими области ВЭС, полученными после отжига пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo при 1673 К в течение 6 ч.;  $c_2 = 16,7$  ат.%.

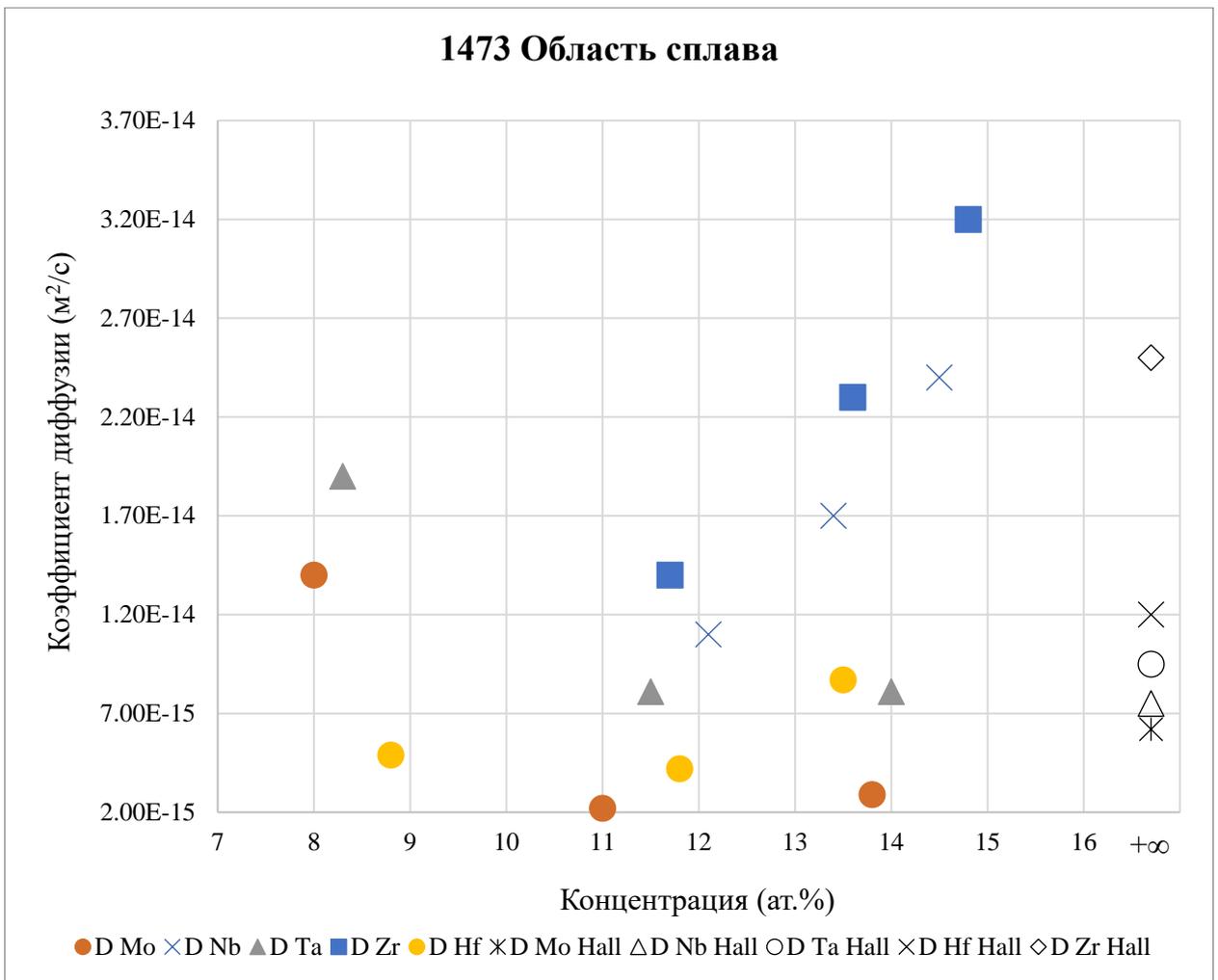
## Приложение В.

На графиках зависимости  $D(c)$  приведены  $\bar{D}$ , рассчитанные по данным концентрационных профилей Hf, Zr, Nb, Ta и Mo диффузионных пар системы Ti \ ВЭС, для разных произвольных значений концентрации, соответствующих областям слева (область Ti) и справа (область ВЭС) от плоскости Матано и полученных методом МРСА после отжига при температурах 1473, 1573 и 1673 К.

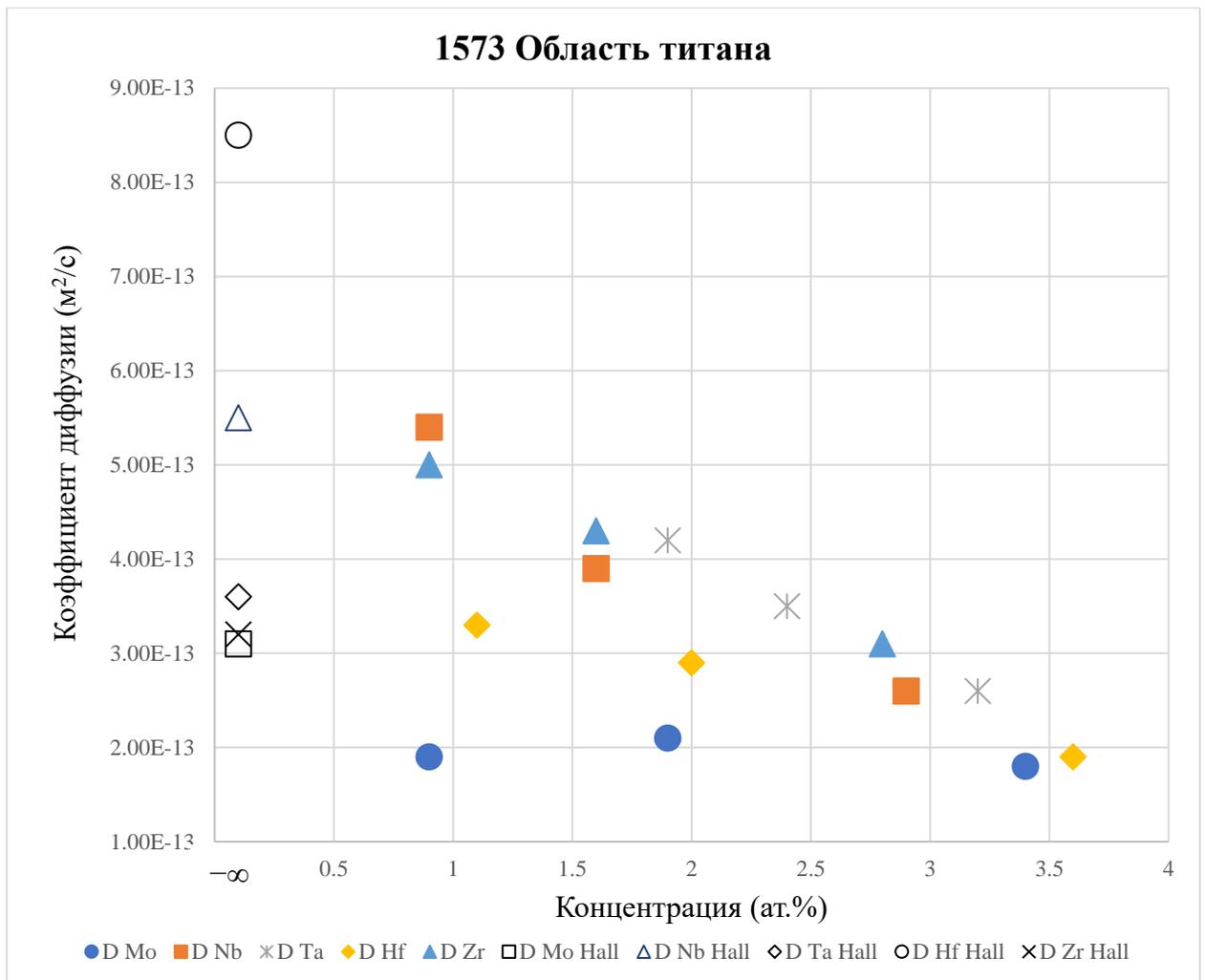
*Примечание.* Для области титана и для области сплава  $D$ , рассчитанные методом Хэлла, показаны в виде черных полых символов над подписями  $\pm\infty$  на оси абсцисс, а  $\bar{D}$ , рассчитанные методом М-Б, соответствуют цветным символам.



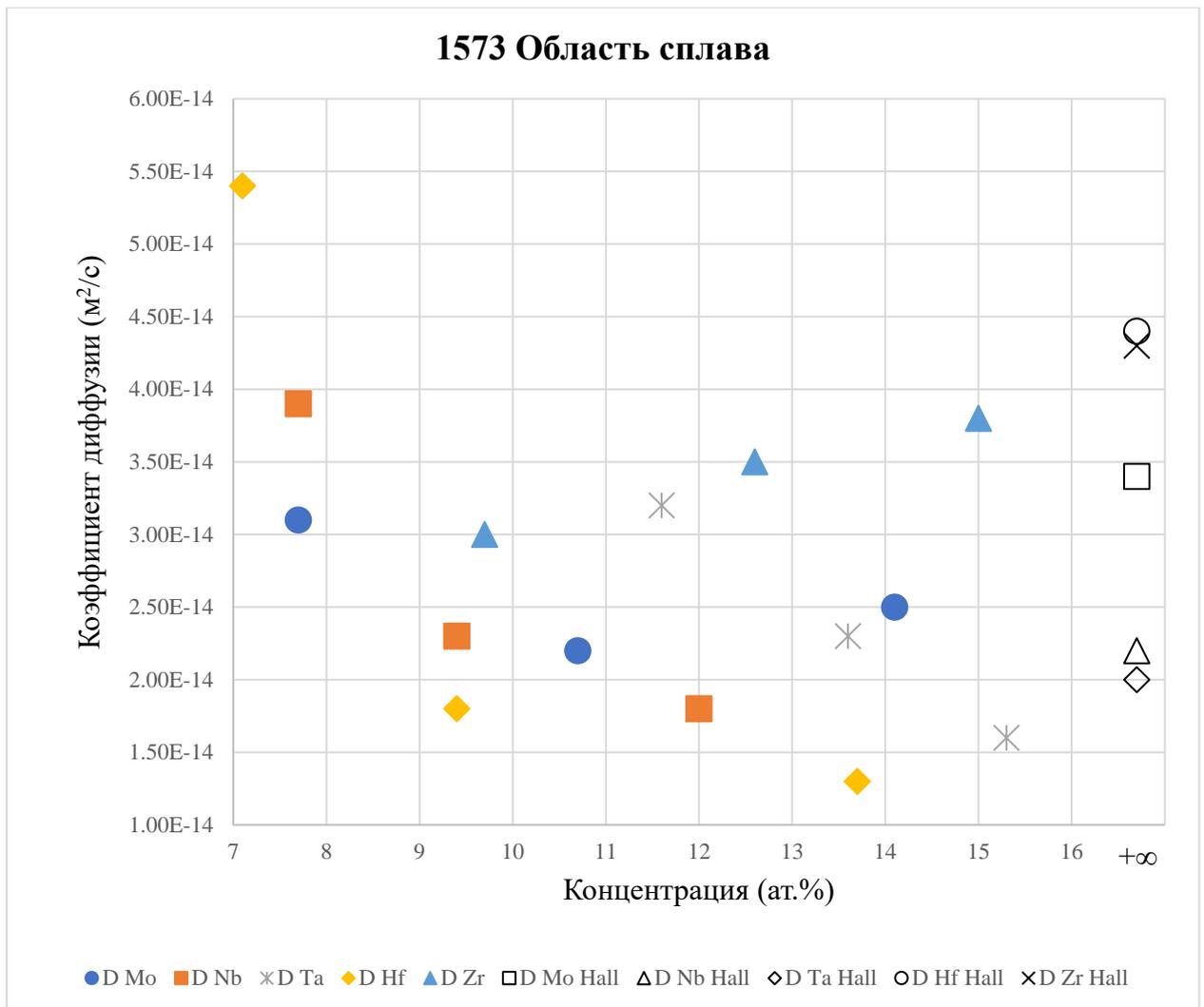
**Рис. В1.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1473 К в течение 12 часов для области титана.



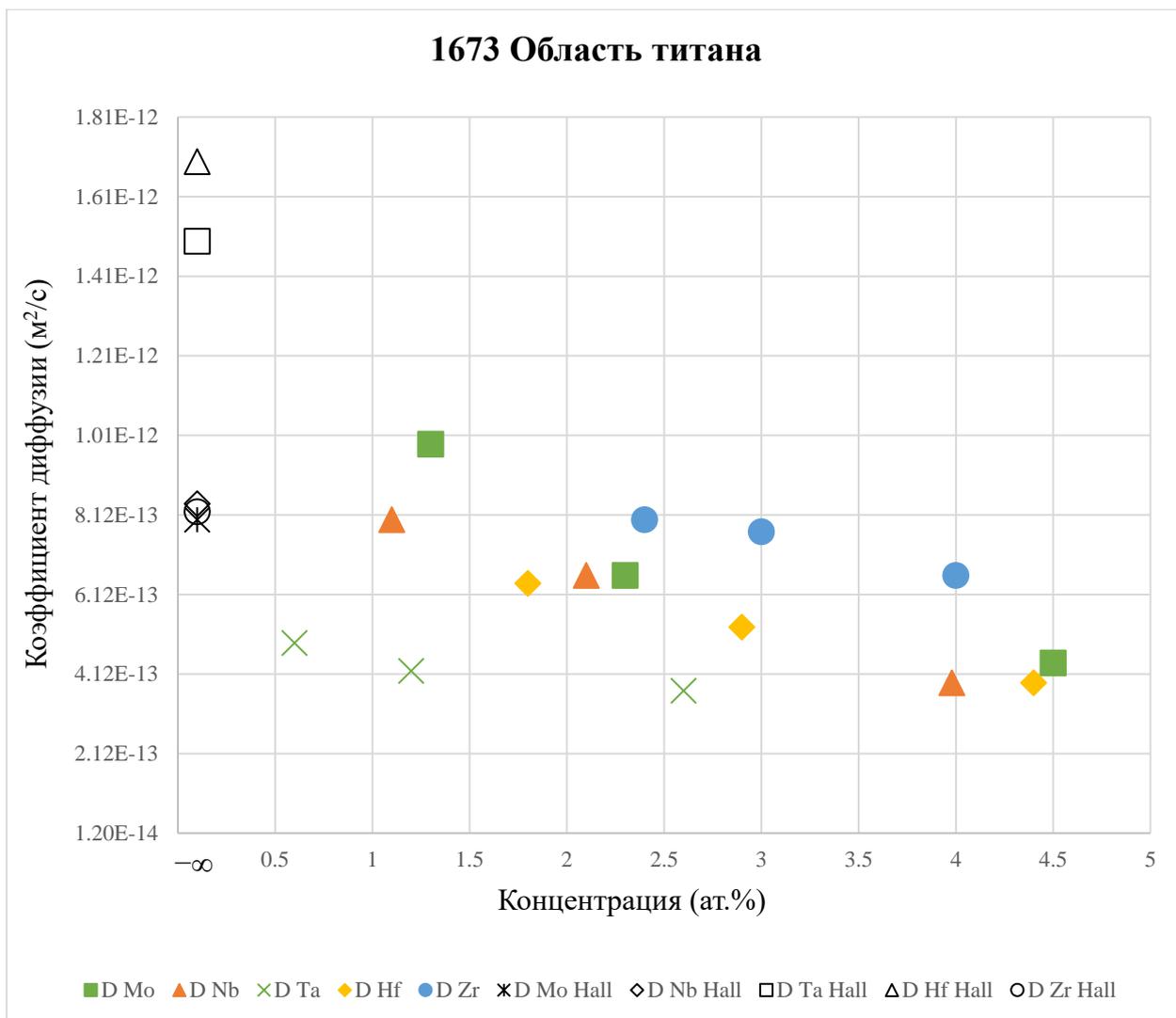
**Рис. В2.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1473 К в течение 12 часов для области сплава.



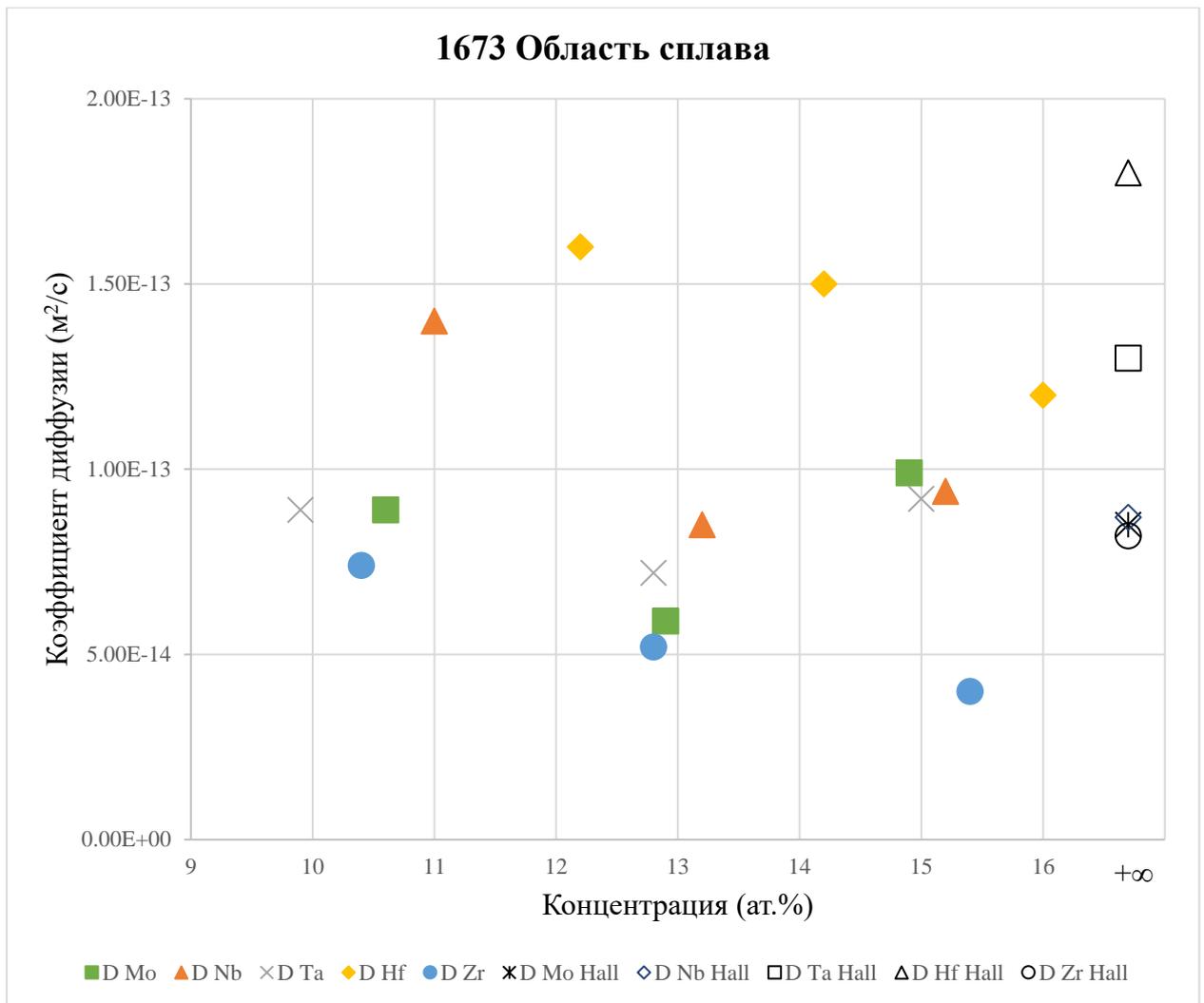
**Рис. В3.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1573 К в течение 9 часов для области титана.



**Рис. В4.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1573 К в течение 9 часов для области сплава.



**Рис. В5.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1673 К в течение 6 часов для области титана.



**Рис. В6.** Зависимость коэффициентов диффузии элементов ВЭС от концентрации после отжига пары при 1673 К в течение 6 часов для области сплава.

## Библиография

1. Sims, C. T., Stoloff, N. S., Hagel, W. C. et al. Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power // USA, New-York: John Wiley and Sons, 1987. – 640 p.
2. Каблов, Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей // М.: Изд. МИСИС, 2001. – 632 с.
3. Reed, R. C. The Superalloys. Fundamentals and Applications // UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 372 p.
4. Логунов, А. В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков ГТД. // Рыбинск: Изд. дом «Газотурбинные технологии», 2017. – 854 с.
5. Корнилов, И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов // М.: Изд. А.Н. СССР, 1961. – 516 с.
6. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина: науч.-тех. сб. под ред. Каблова Е. Н. // М.: Наука, 2006. – 272 с.
7. Арзамасов, Б. Н., Соловьева, Т. В., Герасимов, С. А. Справочник по конструкционным материалам // М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 640 с.
8. Cantor, B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // *Progress in Materials Science*. 2021, vol. 120, p. 100754.
9. Yeh, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // *JOM*. 2013, vol. 65, pp. 1759 – 1771. <https://doi.org/10.1007/S11837-013-0761-6>
10. Pickering, E. J., Jones, N. G. High-entropy alloys: A critical assessment of their founding principles and future prospects // *Int. Mater. Rev.* 2016, vol. 61, pp. 183 – 202.
11. Miracle, D. B., Senkov, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017, vol. 122, pp. 448-511.
12. Senkov, O. N., Isheim, D., Seidman, D. N., Pilchak, A. L. Development of a Refractory High Entropy Superalloy // *Entropy*. 2016, vol.18, p. 102.
13. Рытвин, Е. И. Жаропрочность платиновых сплавов // М.: Металлургия, 1987. – 200 с.

14. Бокштейн, С. З. Структура и свойства металлических сплавов // Изд. 2-е. – М.: ЛЕНАНД, 2022. – 500 с.
15. Massalski, T. B., Okamoto, H. et al. Binary Alloy Phase Diagrams // Vol. 1 – USA, Ohio: ASM International, 1986. - 1100 p.
16. Razumovskii, I. M., Ruban, A. V., Razumovskiy, V. I., Logunov, A. V., Larionov, V. N., Ospennikova, O. G., Poklad, V. A., Johansson B. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations // *Materials Science and Engineering A*. 2008, v. 497. pp. 18-24.
17. Бокштейн, С. З., Гинзбург, С. С., Разумовский, И. М., Кишкин, С. Т., Строганов, Г. Б. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов // М.: Изд. Metallurgy, 1987. – 270 с.
18. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах // М.: ЛЕНАНД, 2019. – 248 с.
19. Сомов, А. И., Тихоновский, М. А. Эвтектические композиции // М.: Изд. Metallurgy, 1975. – 303 с.
20. Walter J. L., Cline H. E. Structure and properties of cobalt-base - TaC eutectic alloys // *Metallurgical Transaction*. 1973, vol. 4, no. 8, pp. 1775-1784.
21. Woodford, D. A. Creep and rupture of an advanced fiber strengthened eutectic composite superalloy // *Metallurgical Transaction*. 1977, vol. 8a, no. 4, pp. 639-650.
22. Качанов, Е. Б., Петрушин, Н. В., Светлов, И. Л. Жаропрочные эвтектические сплавы с карбидно-интерметаллидным упрочнением // МИТОМ. 1995, № 4, С. 24 - 29.
23. Бокштейн, С. З., Болберова, Е. В., Кишкин, С. Т., Рощина, И. Н., Федина, И. В., Разумовский, И. М. Структурные типы границ зерен в эвтектическом сплаве системы  $\gamma\backslash\gamma'$  - МС, полученном методом направленной кристаллизации // *Физика металл. металловед.* 1985, т. 60, № 4, С. 751-755.
24. Петелин, А. Л., Разумовский, И. М. Особые межфазные границы в эвтектических сплавах с направленной структурой // *Физика металл. металловед.* 1979, т. 47, № 1, С. 223-224.

25. Liu, C. T., Zhu, J. H., Brady, M. P., McKamey, C. G., Pike, L. M. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys // *Intermetallics*. 2000, vol. 8. pp. 1119-1129.
26. Brady, M. P., Zhu, J. H., Liu, C. T., Tortorelli, P. F., Walker, L. R., McKamey, C. G., Wright, J. L., Carmichael, C. A., Larson, D. J., Miller, M. K., Porter, W. D. Intermetallic reinforced Cr alloys for high-temperature use // *Materials at High Temperatures*. 1999, vol.16, pp. 189-193.
27. Ham, F. S. Shape-preserving solutions of the time-dependent diffusion equation // *Quart. Appl. Math.* 1959, vol. 17, pp. 137-145.
28. Razumovskii, I., Bokstein, B., Logacheva, A., Logachev, I., Razumovsky, M. Cohesive Strength and Structural Stability of the Ni-Based Superalloys // *Materials*. 2022, vol. 15, p. 200. <https://doi.org/10.3390/ma15010200>
29. Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961, vol. 19, pp. 35-50.
30. Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen // *Zs. Electrochem.* 1961, vol. 65, pp. 581–591.
31. Avrami, M. J. Kinetics of phase change. I General theory // *J. Chem. Phys.* 1939, vol. 7, pp. 1103-1112.
32. Razumovskii, I., Bykov, Y., Beresnev, A., Poklad, V., Razumovskiy, V. Effect of the Particle Size of  $\gamma'$  Phase on the Mechanical Properties of Ni base Superalloy // *Adv. Mater. Res.* 2011, vol. 278, pp. 96–101.
33. Kardashova, S., Lozovoi, A., Razumovskii, I. Diffusion Coarsening of the Lamellar Structure in Two-Phase Ti-47.5 at. % Al Intermetallic Alloy // *Acta Metall.* 1994, vol. 42, pp. 3341–3348. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90466-9](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90466-9)
34. Mishin, Yu., Orekhov, N., Alyoshin, G., Noat, P., Razumovskii, I. Model of diffusion coarsening of the raft structure in single crystals of Ni-based superalloys // *Materials Science and Engineering A*. 1993, vol. 171, pp. 163–168.
35. Lozovoi, A., Razumovskii, I. Diffusion coarsening of the lamellar structure in two-phase intermetallic alloys // *Mater. Sci. Forum*. 1996, vol. 207–209, pp. 513–516.

36. Cline, H. E. Shape instabilities of eutectic composites at elevated temperatures // *Acta Metall.* 1971, vol. 19, pp. 481-491.
37. 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 Multi-Principal Elements - Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Adv. Eng. Mat.* 2004, vol. 6, pp. 299-303.
38. Sen Sandipan, Zhang Xi, Rogal Lukasz, Wilde Gerhard, Grabowski Blazej, Divinski Sergiy V. 'Anti-sluggish' Ti diffusion in HCP high-entropy alloys: Chemical complexity vs. lattice distortions // *Scripta Materialia.* 2023, vol. 224, p. 115117.
39. Sen Sandipan, Zhang Xi, Rogal Lukasz, Wilde Gerhard, Grabowski Blazej, Divinski Sergiy V. Does Zn mimic diffusion of Al in the HCP Al-Sc-Hf-Ti-Zr high entropy alloys? // *Scripta Materialia.* 2023, vol. 229, p. 115117.
40. Li Ruixuan, Bian Baixue, Wilde Gerhard, Zhang Yong, Divinski Sergiy V. Bulk and grain boundary tracer diffusion in multiphase AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> compositionally complex alloy // *Acta Materialia.* 2023, vol. 261, p. 119352.
41. Koyama Toshiyuki, Tsukada Yuhki, Abe Taichi. Simple Approach for Evaluating the Possibility of Sluggish Diffusion in High-Entropy Alloys // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2022, vol. 43, pp. 68–77.
42. Tsai, K. Y., Tsai, M. H., Yeh, J. W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013, vol. 61, pp. 4887- 4897.
43. Dąbrowa, J., Zajusz, M., Kucza, W., Cieślak, G., Berent, K., Czeppe, T., Kulik, T., Danielewski, M. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* 2019, vol. 783, pp. 193-207.
44. Vaidya, M., Pradeep, K. G., Murty, B. S., Wilde, G., Divinski, S. V. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *Acta Mater.* 2018, vol. 146, pp. 211-224.
45. Neumann, G., Tuijn, C. Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data // Oxford: Elsevier, 2009. – 349 p.

46. Cui, Y. W., Jlang, M., Ohnuma, I., Olkawa, K., Kainuma, R., Ishida, K. Computational study of atomic mobility in Co-Fe-Ni ternary fcc alloys // *J. Phase Equilibria Diffusion*. 2008, vol. 29, pp. 312-321.
47. Zhang, W., Zhang, L., Du, Y., Liu, S., Tang, C. Atomic mobilities in fcc Cu-Mn-Ni-Zn alloys and their characterizations of uphill diffusion, *Int // J. Mater. Res.* 2014, vol. 105, pp. 13-31.
48. Vaidya, M., Trubel, S., Murty, B. S., Wilde, G., Divinsky, S. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *J. Alloy. Compd.* 2016, vol. 688, pp. 994–1001.
49. Divinski, S. V., Pokoev, A. V., Esakkiraja, N., Paul, A.. A Mystery of “Sluggish Diffusion” in High-Entropy Alloys: The Truth or a Myth? // *Diffusion Foundations*. 2018, vol. 17, pp. 69–104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/df.17.69>
50. Бокштейн, С. З., Гинзбург, С. С., Разумовский, И. М., Кишкин, С. Т., Строганов, Г. Б. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов // М.: Изд. Металлургия, 1987. – 270 с.
51. Vaidya, M., Pradeep, K. G., Murty, B. S., Wilde, G., Divinski, S. V. Radioactive isotopes reveal a non-sluggish kinetics of grain boundary diffusion in high entropy alloys // *Scientific reports*. 2017, vol. 7, pp. 12273.
52. Glienke, M., Vaidya, M., Gururaj, K., Daum, L., Tas, B., Rogal, L., Pradeep, K. G., Divinski, S. V., Wilde, G. Grain boundary diffusion in CoCrFeMnNi high entropy alloy: kinetic hints towards a phase decomposition // *Acta Materialia*. 2020, vol. 195, pp. 304-316.
53. Choi, N., Taheriniya, S., Yang, S., Esin, V. A., Yu, Ji Hun, Lee, Jai-Sung, Wilde, G., Divinski, S. V. “Non-equilibrium” grain boundaries in additively manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Enhanced diffusion and strong segregation // *J. Appl. Phys.* 2022, vol. 132, pp. 245105.
54. Kornelyuk, L. G., Lozovoi, A. Yu., Razumovskii, I. M. Enhancement of Diffusion in Deformation-Induced Non-Equilibrium Grain Boundaries // *Philosophical Magazine A*. 1998, vol. 77, no. 2, pp. 465-474.

55. Osetsky, Yu. N., Béland, L. K., Barashev, V., Zhang, Ya. On the existence and origin of sluggish diffusion in chemically disordered concentrated alloys // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2018, vol. 22, pp. 65–74.
56. Бокштейн, Б. С., Бокштейн, С. З., Жуховицкий, А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах // М.: Изд. «Металлургия», 1974. – 280 с.
57. Zhang, J., Gadelmeier, C, Sen, S., Wang, R., Zhang Xi, Zhong Yu, Glatzel U., Grabowski B., Wilde G., Divinski S.V. Zr diffusion in BCC refractory high entropy alloys: A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior // *Acta Mat*. 2022, vol. 233, p. 117970.
58. Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой // Пер. с англ. под ред. Бокштейна, С. З. - М.: Изд. "Металлургия", 1969. – 416 с.
59. Ruban, A. V. Thermal vacancies in random alloys in the single-site mean-field approximation // *Phys. Rev. B*. 2016, vol. 93, p. 134115.
60. Morgan, D., Zhang, Y. Comment on “Thermal vacancies in random alloys in the single-site mean-field approximation” // *Phys. Rev. B*. 2020, vol. 101, p. 136101.
61. Савицкий, Е. М., Бурханов, Г. С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов // М.: Наука, 1967. – 323 с.
62. Колачев, Б. А., Елагин, В. И., Ливанов, В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов // М.: Изд. МИСИС, 2001. – 416 с.
63. Киттель, Ч. Введение в физику твёрдого тела // Пер. с англ. под общей ред. Гусева А. А., М.: Наука, 1978. – 792 с.
64. Razumovskii, I. M., Ruban, A. V., Razumovskiy, V. I., Logunov, A. V., Larionov, V. N., Ospennikova, O. G., Poklad, V. A., Johansson, B. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations // *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 497, pp. 18-24.
65. Razumovskiy, V. I., Scheiber, D., Razumovskii, I. M., Butrim, V. N., Trushnikova, A. S., Varlamova, S. B., Beresnev, A. G., New Cr-Ni-Base Alloy for High-Temperature Applications Designed on the Basis of First Principles Calculations // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018, 9383981, 8 pages.  
<https://doi.org/10.1155/2018/9383981>

66. Логачева, А. И, Логачев, И. А., Разумовский, В. И., Косырев, К. Л., Разумовский, И. М. Разработка теоретической процедуры оценки сбалансированности химического состав жаропрочного титанового сплава нового поколения и создание на этой основе методики оптимизации составов титановых сплавов // *Титан*. 2012, № 4, С. 27-31.
67. Hume-Rothery, W., Raynor, G. V. *The Structure of Metals and Alloys* // UK, London: The Institute of Metals, 1962. – 402 p.
68. Massalski, T. B. *Structure and stability of alloys* // *Physical Metallurgy*, ed. by. Cahn, R. W., Haasen, P., Amsterdam: Elsevier Science B 1996. – 2740 p.
69. Ремпель, А. А., Гельчинский, Б. Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2020, Том 63, № 3-4. С. 248 – 253.
70. Gruber, G. C. Kirchmair, M., Wurster, S., Cordill, M. J., Franz, R. A new design rule for high entropy alloy diffusion barriers in Cu metallization // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, vol. 953, p. 170166.
71. Yang, X., Zhang, Y., Liaw, P. K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> high entropy alloys // *Procedia Engineering*. 2012, vol. 36, pp. 292 – 298.
72. Yeh, J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *European Journal of Control*. 2006, vol. 31, pp. 633-648.
73. Razumovskiy, V. I., Lozovoi, A. Y., Razumovskii, I. M. First principles aided design of a new Ni-base superalloy: Influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion // *Acta Materialia*. 2015, vol. 82, pp. 369-377.
74. Stepanov, N. D., Shaysultanov, D. G., Chernichenko, R. S., Ikornikov, D. M. Sanin, V. N. and Zherebtsov, S. V. Mechanical properties of a new high entropy alloy with a duplex ultra-fine grained structure // *Materials Science & Engineering A*. 2018, vol. 728, pp. 54-62.
75. Хансен, М., Андерко, К. Структуры двойных сплавов // Т. 1. – М.: Изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1962. – 608 с.

76. Sheikh Saad, Shafeie Samrand, Hu Qiang, Ahlstrom Johan, Persson Christer, Vesely Jaroslav, Zyka Jiri, Klement Uta, Guo Sheng. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys // *Journal of Applied Physics*. 2016, vol. 120, p. 164902.
77. Заключение отчет по проекту РФФИ 19-03-00801 (Заявка 2019) «Исследование фазовой стабильности и диффузионных параметров многокомпонентных сплавов на основе тугоплавких металлов».
78. Wu, Y. D., Cai, Y. H., Wang, T., Si, J. J., Zhu, J., Wang, Y. D., Hui, X. D. A refractory Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // *Materials Letters*. 2014, vol. 130, pp. 277–280.
79. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, pp. 6043–6048.
80. Senkov, O. N., Scott, J. M., Senkova, S. V., Meisenkothen, F., Miracle, D. B., Woodward, C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy // *J. Mater. Sci.* 2012, vol. 47, pp. 4062–4074.
81. Senkov, O. N., Semiatin, S. L. Microstructure and Properties of a Refractory High-Entropy Alloy after Cold Working // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 649, pp. 1110-1123.
82. Senkov, O. N., Pilchak, A.L., Semiatin, S. L. Effect of Cold Deformation and Annealing on the Microstructure and Tensile Properties of a HfNbTaTiZr Refractory High Entropy Alloy // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018, vol. 49, pp. 2876-2892. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4646-8>
83. Chen, S. Y., Tong, Y., Tseng, K.-K., Yeh, J. -W., Poplawsky, J. D., Wen, J. G., Gao, M. C., Kim, G., Chen, W., Ren, Y., Feng, R., Li, W. D., Liaw, P. K. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures // *Scripta Materialia*. 2019, vol. 158, pp. 50–56.

84. Портной, В. К., Леонов, А. В., Гусаков, М. С., Логачев, И. А., Федотов, С. А. Получение высокотемпературных мультикомпонентных сплавов методом механохимического синтеза тугоплавких элементов // *Неорганические материалы*. 2019, том 55, № 2, С. 219–223.
85. Málek, J., Zýka, J., Luká, F., Vilémová, M., Vlasák, T., Cížek, J., Melikhova, O., Machácková, A., Kim, H.-S. The Effect of Processing Route on Properties of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy // *Materials*. 2019, 12, p. 4022.
86. Sanin, V. N., Yukhvid, V. I., Ikonnikov, D. M. Andreev, D. E., Sachkova, N. V. SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys // *Dokl. Phys. Chem.* 2016, vol. 470, pp. 145–149. <https://doi.org/10.1134/S001250161610002X>
87. Klimova, M. V., Shaysultanov, D. G., Chernichenko, R. S., Sanin, V. N. Stepanov, N. D., Zherebtsov, S. V., Belyakov, A. N. Recrystallized microstructures and mechanical properties of a C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy // *Materials Science & Engineering A*. 2019, vol. 740–741, pp. 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.113>
88. Chien-Chang Juan, Ko-Kai Tseng, Wei-Lin Hsu, Ming-Hung Tsai, Che-Wei Tsai, Chun-Ming Lin, Swe-Kai Chen, Su-Jien Lin, Jien-Wei Yeh. Solution strengthening of ductile refractory HfMo<sub>x</sub>NbTaTiZr high entropy alloys // *Materials Letters*. 2016, vol. 175, pp. 284-287.
89. Боровский, И. Б., Гуров, К. П., Марчукова, И. Д., Угасте, Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах // Монография под редакцией Гурова, К. П., М.: Изд. Наука, 1973. – 359 с.
90. Matano, C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-Copper system) // *Jpn. J. Phys.* 1933, vol. 8, pp. 109–113.
91. Hall, L. D. An analytical method of calculating variable diffusion coefficients // *J. Chem. Phys.* 1953, vol. 21, pp. 87–89.
92. Correa da Silva, L. C., Mehl, R. F. Interface and Marker Movements in Diffusion in Solid Solutions of Metals // *Trans. AIME, J. Metal.* 1951, vol. 191, pp. 155–173.
93. Большаков, В. Д. Теория ошибок наблюдений с основами теории вероятностей // М.: Недра, 1965. – 183 с.

94. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента // Пер. с англ. Коваленко, Е. Г., под ред. Бусленко, Н. П., М.: Изд. Мир, 1972. – 381 с.
95. Ansel, I., Thibon, M., Debuigne, J. Interdiffusion in the body cubic centred  $\beta$ -phase of Ta–Ti alloys // *Acta mater.* 1998, vol. 46, pp. 423–430.
96. Razumovsky, M. I., Bokstein, B. S., Rodin, A. O., Logacheva, A. I. The welding of titanium and tantalum with powder alloys based on many refractory metals: Diffusion aspect // *In Proceedings of the 15-th International Conference «New Materials and Technologies: Powder Metallurgy, Composite Materials, Protective Coatings, Welding»*, Minsk, Belarus, 14–16 September 2022, pp. 709–715.
97. Разумовский, М. И., Родин, А. О., Бокштейн, Б. С. Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав // *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2023, том 29, № 1, С. 75-83.
98. Razumovsky, M. I., Bokstein, B. S., Rodin, A. O., Khvan, A. V. Interdiffusion in Refractory Metal System with a BCC Lattice: TiTiZrHfNbTaMo // *Entropy.* 2023, vol. 25, no. 3, pp. 490. <https://doi.org/10.3390/e25030490>
99. Herzig, C., Manke, L. and Bussmann, W. Point Defects and Defect Interactions in Metals // *Univ. Tokyo Press.* 1982, pp. 578–581.
100. Winslow, F. R., Lundy, T. S. Diffusion of Hf in Bcc Hafnium // *Trans. AIME.* 1965, vol. 233, pp. 1790-1791.
101. Lundy, T. S., Winslow, F. R., Pawel, R. E., McHargue, C. J. Diffusion of Nb-95 and Ta-182 in niobium (Columbium) // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1965, vol. 233, pp. 1533-1539.
102. Ablitzer, D. Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium // *Phil. Mag.* 1977, vol. 35, pp. 1239-1256.
103. Einziger, R. E., Mundy, J. N., Hoff, H. A. Niobium self-diffusion // *Phys. Rev. B.* 1978, vol. 17, pp. 440-448. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.440>
104. Neumann, G., Tölle, V. Self-diffusion in body-centred cubic metals: analysis of experimental data // *Phil. Mag. A.* 1990, vol. 61, pp. 563-578.

105. Pawel, R. E., Lundy, T. S., The diffusion of Nb95 and Ta182 in tantalum // *J. Phys. Chem. Sol.* 1965, vol. 26, pp. 937-942.
106. Maier, K., Mehrer, H., Rein, G. Self-diffusion in molybdenum // *International Journal of Materials Research.* 1979, vol. 70, pp. 271-276.
107. Bronfin, M. B., Bokshstein, S. Z., Zhukhovitkii, A. A. Self-Diffusion in Molybdenum // *Zavod. Lab.* 1960, vol. 26, pp. 828-830.
108. Borisov, E. V., Gruzin, P. L., Pavlinov, L. V., Fedorov, G. B. Self-Diffusion of Molybdenum // *Metall. Metalloved.* 1959, no. 1, pp. 213-218.
109. Kidson, G. V., McGurn, J. Self-diffusion in body-centered cubic zirconium // *Can. J. Phys.* 1961, vol. 39, p. 1146. <https://doi.org/10.1139/p61-130>
110. Lundy, T. S., Federer, J. I. Diffusion of Zr95 in body-centered cubic iodide zirconium // USA, Tennessee: *Oak Ridge National Laboratory.* 1962, report no. ORNL-3339, pp. 1-27.
111. Herzig, Ch., Eckseler, H. On the anomalous self-diffusion in  $\beta$ -zirconium: temperature dependence of the isotope effect // *International Journal of Materials Research.* 1979, vol. 70, pp. 215-223.
112. Köhler, U., Herzig, Ch. On the anomalous self-diffusion in BCC titanium // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1987, vol. 144, pp. 243-251.
113. Murdock, J. F., Lundy, T. S., Stansbury, E. E. Diffusion of Ti44 and V48 in titanium // *Acta Metall.* 1964, vol. 12, pp. 1033-1039.
114. Бокштейн, С. З. Диффузия и структура металлов // Изд. 2-е. – М.: ЛЕНАНД, 2022. – 204 с.