

УДК 541.44.412

ГИДРИДНЫЕ ФАЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrNbMoTa

© 2024 г. С. А. Лушников^а, *, Т. В. Филиппова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принято к публикации 22.02.2024 г.

Проведен синтез высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa с объемно-центрированной кубической решеткой. Взаимодействие сплава с водородом сопровождается образованием гидридных фаз с тетрагональной и кубической решетками. Десорбция водорода из гидрида при повышенной температуре приводит к формированию мелкодисперсного металлического порошка исходного сплава с кубической решеткой. Образцы сплава и гидридных фаз анализировали методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, гидридные фазы, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096024090097, **EDN:** EHSJRU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время группа высокоэнтропийных сплавов является объектом активного исследования, потому что они обладают ценными свойствами, востребованными для практического использования [1–14]. Например, можно отметить, что высокоэнтропийные сплавы характеризуются высокой жаропрочностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Сплавы с ниобием биологически совместимы с человеческим организмом и являются потенциальным материалом для имплантов [13]. Не менее интересно исследование взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с водородом и синтез гидридных фаз на их основе [15–18]. После десорбции водорода из гидридных фаз при повышенной температуре, как правило, образуются мелкодисперсные металлические порошки исходных сплавов. Такой материал значительно расширяет область практического применения высокоэнтропийных сплавов, так как позволяет покрывать различные изделия тонким слоем сплава в виде порошка. Структура высокоэнтропийных сплавов представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой статистически распределены различные атомы металла в эквивалентном соотношении. Наиболее типичным представителем высокоэнтропийных сплавов

являются сплавы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, содержащие атомы титана, циркония, молибдена и ниобия. Не менее важны сплавы на основе железа, содержащие никель, хром, марганец и ванадий, обладающие высоким сопротивлением к механическому износу и коррозии. В настоящей работе изучали гидридные фазы на основе высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa с ОЦК-решеткой и образцы сплава после десорбции водорода. Этот сплав близок по составу к прототипам сплавов с биологической совместимостью, а получение его в виде мелкодисперсного порошка значительно расширяет область практического применения и снижает стоимость изделий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa приготовили из металлов высокой чистоты плавлением в печи электрической дугой в атмосфере аргона. Синтез гидридных фаз проводили на установке типа Сиверта с диапазоном давления водорода до 10 МПа. Количество водорода в образованных гидридах рассчитывали по волюмометрической методике с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов.

Образцы сплавов и гидридных фаз исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku M2500 с медным анодом. Химический состав образца контролировали в растровом электронном микроскопе Tescan VEGA3 LMU. Фазовый состав образцов уточняли методом Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА образец сплава TiZrNbMoTa однофазный с ОЦК-решеткой, пространственная группа (пр. гр.) $Im\bar{3}$ (№ 229) (рис. 1, табл. 1). Результаты электронной микроскопии подтвердили, что химический состав образца соответствует формуле TiZrNbMoTa. Взаимодействие водорода с образцом сплава TiZrNbMoTa при давлении 20 бар и комнатной температуре приводит к образованию гидридной фазы. По окончании синтеза автоклав с образцом охладил до температуры жидкого азота и вновь нагрели до комнатной температуры. Полученный таким образом образец гидридной фазы содержал количество водорода, соответствующее 0.9 атома водорода на один атом металла кристаллической решетки. Рентгенографический анализ синтезированного образца гидроксида показал (рис. 2, табл. 1), что он состоит из двух фаз — с тетрагональной решеткой (70%) и слабо расширенной ОЦК-решеткой (30%). Фаза с тетрагональной решеткой образуется в процессе реакции гидридообразования, кубическая решетка исходного сплава (пр. гр. $Im\bar{3}$) трансформируется в тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139)) (рис. 3). Аналогичная трансформация кубической решетки в тетрагональную при гидридообразова-

нии также была обнаружена в случае высокоэнтропийного сплава TiVZrNbHf в [15]. Образовавшаяся гидридная фаза абсорбировала примерно такое же количество водорода (менее 1.0 атома водорода на атом металла решетки), как и гидрид на основе TiZrNbMoTa, синтезированный в настоящей работе. Дополнительно авторы [15] обнаружили, что при дальнейшем повышении концентрации водорода наблюдается новая трансформация кристаллической решетки из тетрагональной в кубическую гранецентрированную (ГЦК). Такой переход реализуется при достижении количества водорода в гидридной фазе, близкого к 2.0 атомам водорода на атом металла решетки. В исследуемом образце вторая гидридная фаза с кубической расширенной решеткой представляет собой твердый раствор водорода в исходном сплаве. Кристаллическая решетка кубической фазы расширена незначительно, и относительное увеличение объема $\Delta V/V$ составило около 4.0% (табл. 1). Слабое расширение решетки позволяет сделать вывод о том, что количество водорода в кубической фазе незначительное. Повторный синтез гидроксида на основе высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa при повышенном давлении водорода (40 бар) и комнатной температуре также приводит к образованию гидроксида, содержащего фазу с тетрагональной и расширенной кубической решетками. Количество гидридной фазы в образце стало меньше (около 40%), чем в случае аналогичного гидроксида после охлаждения до низкой температуры. Вновь образовавшаяся гидридная фаза содержит примерно такое же количество водорода, соответствующее 0.9 атома водорода на атом металла решетки. Таким образом, реакция гидридообразования в рассматриваемом случае приводит к формированию образцов, содержащих две фазы.

Такое поведение может быть вызвано особенностями строения кристаллической ОЦК-решетки, в междоузлия которой внедряются атомы водорода. Исследование строения гидридов d -металлов с ОЦК-решеткой методом нейтронографии [19] позволило установить, что атомы водорода могут заполнять междоузлия двух типов — тетраэдрические и октаэдрические. Полному заселению междоузлий какого-либо типа в решетке препятствует дальнедействующее взаимодействие между атомами водорода, так называемый эффект блокирования междоузлий. Этот эффект проявляется в том, что в кристаллической решетке междоузлия, ближайшие к заполненному атомом водорода, остаются вакантными. Экспериментально было установлено, что эффект блокирования в наибольшей

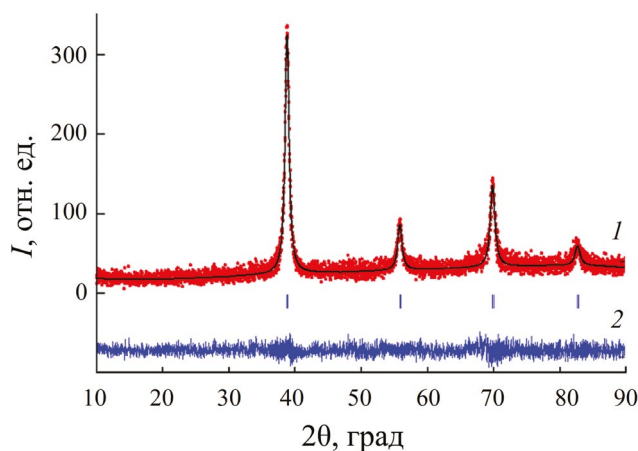


Рис. 1. Дифрактограмма образца TiZrNbMoTa, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брегговским позициям.

Таблица 1. Параметры решетки образцов сплава, гидридной фазы и образцов после десорбции водорода

Образцы	Параметры решетки				Условия синтеза: p , T , количество водорода
	a , нм	c , нм	V , 10^{-3} нм ³	$\Delta V/V$, %	
TiVZrNbHf, сплав, [8]	0.3659(3)	—	48.9	—	Плавление
TiZrNbMoTa, сплав	0.3343(3)	—	37.4	—	Плавление
TiZrNbMoTa, гидридная фаза	0.3388(2)	—	38.9	4.0	20 бар, 295 К, 0.9 атома водорода на атом металла
	0.3197(2)	0.4568(3)	46.7	24.9	
TiZrHfMoTa порошок	0.3397(3)	—	39.2	4.8	Десорбция при 673 К
TiZrHfMoTa, порошок	0.3369(3)	—	38.2	2.1	Десорбция при 773 К
TiZrHfMoTa, порошок	0.3354(3)	—	37.7	0.8	Десорбция при 973 К

степени проявляется на расстоянии около 2.1 Å, а при увеличении этого расстояния снижается. Следовательно, можно полагать, что расстояние 2.1 Å минимальное между атомами водорода в металлической подрешетке гидрида и не зависит от типа металлических атомов. Кроме того, в [9] авторы пришли к выводу, что одним из факторов, определяющих тетраэдрическую или октаэдрическую координацию атомов водорода в гидридах d -металлов, является геометрический критерий, такой как радиус металлических атомов решетки или ее период. В решетках с большим радиусом металлических атомов, таких как титан, цирконий, гафний, водород предпочитает заполнять тетраэдрические междоузлия. В металлических решетках хрома, никеля и железа с небольшим атомным радиусом координация водорода октаэдрическая. Особенность решетки атомов ванадия состоит в том, что в ней возможно одновременное заполнение междоузлий обоих типов. Высокоэнтропийные сплавы с ОЦК-решеткой также привлекательны тем, что в них наряду с тетраэдрическими междоузлиями водород одновременно может заполнять и октаэдрические. Прежде всего, это возможно в решетках с атомами металлов достаточно большого радиуса и, соответственно, с увеличенным периодом, таких как, например, скандий, титан и гафний. В этом случае увеличенные межатомные расстояния в решетке позволяют избежать проявления эффекта блокирования.

Наряду с геометрическими параметрами решетки также необходимо учитывать, что объем, который вносит атом водорода в решетку, может быть разным. Это означает, что реакция гидридообразования приводит к появлению различных объемных эффектов решетки. Как было установлено в [20, 21], такие эффекты определяются прежде всего типом металлических атомов кри-

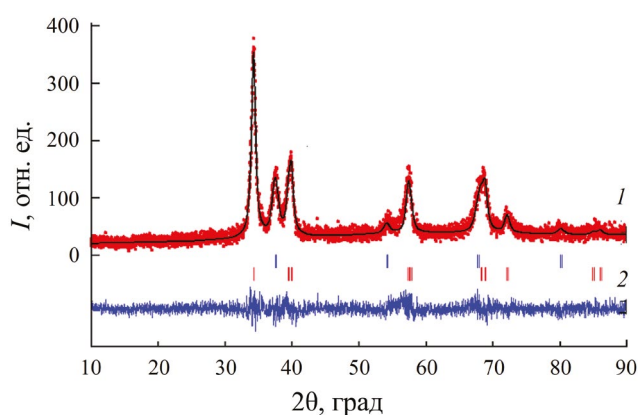


Рис. 2. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa с количеством водорода 0.9 атомов на атом металла решетки, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2). Штрихи соответствуют брэгговским позициям: верхний ряд — гидридная фаза с кубической решеткой, нижний ряд — с тетрагональной решеткой.

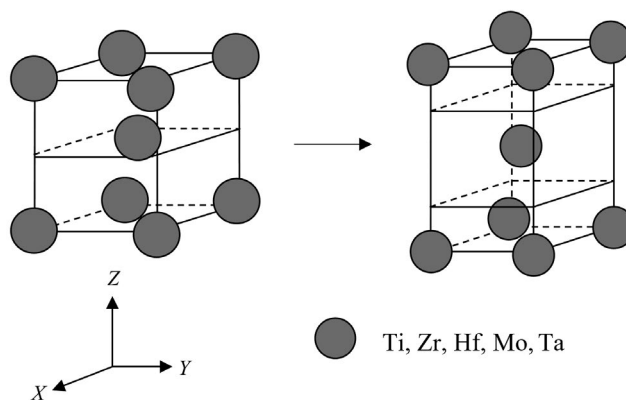


Рис. 3. Трансформация кристаллической решетки сплава TiZrNbMoTa из ОЦК (слева) в тетрагональную (справа) при гидридообразовании.

сталлической решетки. Авторы [20] обнаружили, что объемное расширение кристаллической решетки при образовании гидридов *d*-металлов может быть очень большим, как, например, в случае атомов ниобия, тантала и никеля. Напротив, для атомов титана, гафния и марганца расширение решетки значительно меньше, и эта тенденция в обоих случаях наблюдается при близкой концентрации водорода в гидриде. Как было показано в настоящей работе, такое поведение вызвано тем, что объем, вносимый атомом водорода в решетку, состоит из геометрического и добавочного объема. Геометрический объем определяется радиусом свободного атома водорода (близким к 0.055–0.057 нм) и соответствует 2.7×10^{-3} нм³. Добавочный объем существенно зависит от взаимодействия электронной плотности атома водорода в междоузлиях с электронами *d*-зоны металлических атомов окружения этих междоузлий. Поскольку при заселении междоузлия решетки атом водорода частично отдает свой электрон в *d*-зону металлических атомов, его радиус (0.055–0.057 нм) уменьшается. Поэтому добавочный объем всегда снижает значение 2.7×10^{-3} нм³ геометрического объема, это уменьшение может достигать до 30% и зависит от электронных характеристик металлических атомов решетки. Взаимодействие водорода и атомов металла решетки определяется плотностью спиновых состояний *d*-зоны металлических атомов на поверхности Ферми [20], которая неравномерно изменяется по периоду таблицы Менделеева. Если *d*-подуровень заполнен спаренными электронами и плотность спиновых состояний низкая (характерно для металлов IV, VII групп) то добавочный объем велик и объемное расширение решетки понижается из-за уменьшения геометрического объема. Это происходит из-за того, что атом водорода передал существенную часть своей электронной плотности в *d*-зону металлических атомов, и его радиус уменьшился. При высоких плотностях спиновых состояний (металлы V, VIII группы), когда *d*-подуровень почти полностью заселен спаренными электронами, атом водорода уже практически не может отдавать туда свою электронную плотность. Добавочный объем резко снижается, геометрический объем возрастает, приближается к наибольшему значению 2.7×10^{-3} нм³, и решетка гидрида максимально расширяется. Таким образом, для снижения эффекта блокирования необходимо учитывать не только радиус атомов металлов, составляющих компоненты сплава, но и тип этих атомов, который может вызывать разные объемные эффекты кристаллической решетки гидридных фаз.

Как уже упоминалось в [15], в случае формирования гидридных фаз на основе сплава с ОЦК-решеткой TiVZrNbHf ($a = 0.3659$ нм) изменяется тип решетки: ОЦК трансформируется в тетрагональную и ГЦК. Аналогичная трансформация наблюдается и для гидридных фаз *d*-металлов, насыщенные гидриды которых имеют ГЦК-решетку. В случае кристаллической решетки с небольшим периодом на заполнение водородом междоузлий в решетке значительно влияет эффект блокирования. Поэтому трансформация ОЦК-решетки в ГЦК может быть заторможена, и даже возможен распад образца гидрида на две фазы [19]. Такой процесс, по-видимому, наблюдается и с гидридной фазой на основе сплава TiZrNbMoTa и параметром решетки $a = 0.3343$ нм, меньшим, чем сплава TiVZrNbHf ($a = 0.3659$ нм). В этом случае фазовый переход из ОЦК-решетки прошел не полностью, и гидридообразование завершилось формированием двухфазного образца с тетрагональной и расширенной ОЦК-решеткой. Для снижения эффекта блокирования необходимо стараться выбирать компоненты сплава из металлов с большим атомным радиусом. Это позволит увеличить расстояние между пустотами как тетраэдрического, так и октаэдрического типа. Для достижения этой цели в сплаве TiZrNbMoTa молибден с наименьшим атомным радиусом из всех компонентов сплава можно заменить на другие металлы, такие как гафний, скандий или вольфрам. Сравнение типа металлических атомов в сплавах TiZrNbMoTa и TiVZrNbHf [15] показало, что в обоих случаях объемные эффекты гидридообразования примерно одинаковые. Это следует из сравнения атомов ванадия и тантала и пары атомов гафния и молибдена, у которых такие эффекты близки [20]. Таким образом, определяющим фактором при выборе компонентов сплава, который позволяет снизить эффект блокирования при гидридообразовании, является выбор металлов с большим радиусом атомов, которые увеличивают параметр решетки. Также можно отметить, что параметр ГЦК-решетки гидридной фазы увеличен по сравнению с параметром ОЦК-решетки исходного сплава. Такое изменение решетки также может способствовать преодолению эффекта блокирования междоузлий и заполнению пустот обоих типов в металлической матрице гидрида. Для подтверждения этих предположений необходимо провести нейтронографическое исследование гидридных фаз. Это позволит экспериментально определить типы и заселенность позиций в металлической матрице гидридной фазы.

Полученные образцы гидридных фаз на основе изученного в настоящей работе сплава TiZrNbMoTa представляют собой мелкодис-

персный металлический порошок, содержащий водород. Для удаления водорода образец гидрида десорбировали при высокой температуре в вакууме в течение 1 ч, учитывая, что слишком высокая температура может привести к реакции диспропорционирования и распаду металлической матрицы гидрида на отдельные компоненты. Первый образец порошка гидрида десорбировали при температуре 673 К. Данные РФА показали, что образец после десорбции имеет слабо расширенную решетку ОЦК-типа, такую же, как и у исходного сплава с относительным увеличением объема $\Delta V/V$, составляющим 4.8% (табл. 1). На дифрактограмме образца (рис. 4) можно отметить повышенный фон, низкую интенсивность и уширение пиков, что указывает на плохую кристалличность порошка. Наличие слабого расширения решетки и низкая кристалличность подтверждают, что при данной температуре десорбция прошла не полностью, и в образце осталось незначительное количество водорода. Следующий образец гидрида десорбировали при более высокой температуре 773 К. На дифрактограмме образца после десорбции водорода можно заметить существенное улучшение кристалличности порошка — появились узкие пики с высокой интенсивностью и низким фоном (рис. 5). Увеличение относительного объема решетки $\Delta V/V$ незначительно и составляет 2.1%. Еще один образец порошка гидридной фазы десорбировали при температуре 973 К. На дифрактограмме этого образца можно увидеть лишь незначительное улучшение кристалличности порошка (рис. 6). Увеличение относительного объема решетки $\Delta V/V$ едва заметно и составляет

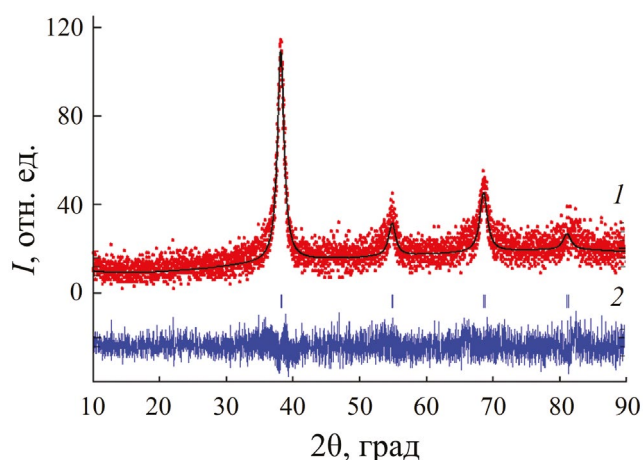


Рис. 4. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 673 К, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

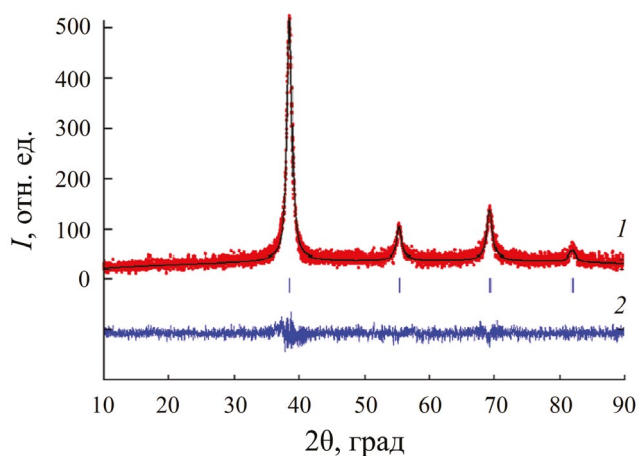


Рис. 5. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 773 К, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (верхняя линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

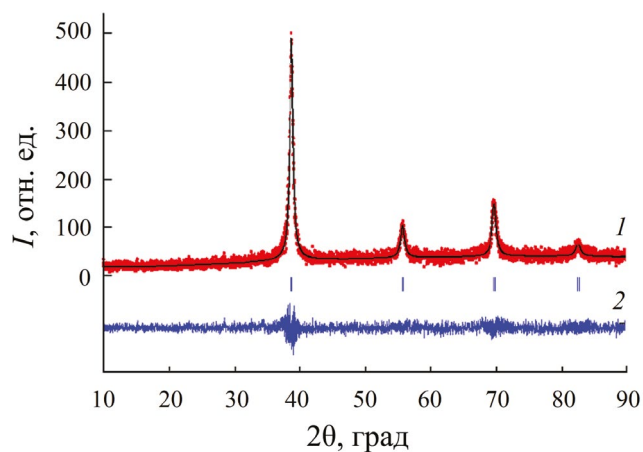


Рис. 6. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 973 К, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

0.8%. Это указывает на то, что в образце практически не осталось водорода. Таким образом, десорбция водорода из образцов гидридной фазы на основе сплава TiZrNbMoTa при повышенной температуре приводит к образованию мелкодисперсного металлического порошка исходного сплава со следами водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез гидридной фазы на основе высокоэнтропийного сплава с ОЦК-решеткой

TiZrNbMoTa с количеством водорода, близким к 0.9 атома водорода на атом металла решетки. Установлено, что после протекания реакции гидридообразования полученные образцы содержат две гидридные фазы с тетрагональной и расширенной ОЦК-решетками. Формирование двухфазных образцов, по-видимому, произошло из-за того, что атомы водорода из-за эффекта блокирования заполняют только часть междоузлий в решетке. Умеренные температуры десорбции водорода из синтезированных гидридных фаз позволяют получить мелкодисперсный металлический порошок исходного высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa. Его кристалличность зависит от температуры, при которой проводили десорбцию водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (направление № 8 “Физика изотопов водорода”, 2023–2025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D.* // *Mater. Sci. Engin. A*. 2019. V. 755. № 7. P. 925.
<https://doi.org/10.1126/science.abe5323>
3. *Son S., Lee D., Kwon H., Moon J., Park K.B., Kim A., Choi J., Jeong J.-H., Cho S., Kim H.S.* // *J. Alloys. Compd.* 2023. V. 935. P. 168089.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168089>
4. *Yao K., Zhang Y., Liu L., Zhang X., Duan K., Liu B., Qi J., Zhao Z., Wu F.* // *J. Alloys. Compd.* 2023. V. 947. P. 169616.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168089>
5. *Yan X., Zhang Y.* // *Scripta Materialia*. 2020. V. 178. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.059>
6. *Shen H., Zhang J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano90202482>
7. *Gorban V.F., Krapivka N.A., Firstova S.A., Kurilenko D.V.* // *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. № 5. P. 477.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18050046>
8. *Yan X.H., Li J.S., Zhang W.R., Zhang Y.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 210. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.078>
9. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* // *Izvestiya. Ferrous Metall.* 2020. V. 63. № 3–4. P. 248.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>
10. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. Iss. 27. P. 12180.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>
11. *Kucza W.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 894. P. 162443.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162443>
12. *Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K.* // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. P. 534.
<https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
13. *Zhang L.C., Chen L.Yu.* // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. P. 1801215.
<https://doi.org/10.1002/adem.201801215>
14. *Pineda F., Martínez C., Martín P., Aguilar C.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2023. V. 62. P. 1.
<https://doi.org/10.1515/rams-2023-0150>
15. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinie J.P., Perriere L., Guillot I., Bourgon J., Möller K.T., Jensen T.R., Akiba E.* // *J. Alloys. Compd.* 2019. V. 775. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
16. *Luo H., Li Z., Raabe D.* // *Sci Rep.* 2017. V. 29. № 7 (1). P. 9892.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-10774-4>
17. *Nygårda M.M., Stawinski W.A., Ekc G., Sørbya M.H., Sahlberg M., Keend D.A., Hauback B.C.* // *Acta Materialia*. 2020. V. 199. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.045>
18. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinie J.-P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
19. *Somenkov V.A.* // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 733.
<https://doi.org/10.1002/CHIN.197247005>
20. *Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* // *Физика металлов и металловедение*. 1988. Т. 65. № 1. С. 132.
21. *Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. № 3. С. 114.

Synthesis of Hydride Phases Based on TiZrNbMoTa High-Entropy Alloy

S. A. Lushnikov^{1, *}, T. V. Filippova¹

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru*

A high-entropy TiZrNbMoTa alloy with a body-centered cubic lattice has been synthesized. The interaction of the alloy with hydrogen is accompanied by the formation of samples containing hydride phases with tetragonal and cubic lattice. Hydrogen desorption from the hydride at high temperature leads to the formation of fine metal powder of the original alloy with a cubic lattice. Samples of the alloy and hydride phases were analyzed by X-ray diffraction and electron microscopy.

Keywords: high-entropy alloys, hydride phases, X-ray diffraction.