

# ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Co-Mo-Nb-Hf С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ ПРИ 1000°C

Панина Е.С. \*, Юрченко Н.Ю., Тожсibaев А., Жеребцов С.В., Степанов Н.Д.  
Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение  
Высшего Образования «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород

\*panina\_e@bsu.edu.ru

**Аннотация.** В настоящей работе были исследованы микроструктура и механические свойства нового тугоплавкого высокоэнтропийного сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  (ат.%). Сплав состоял из матричной фазы Лавеса C14, обогащенной Co, Nb и Mo, в которой были обнаружены частицы ОЦК фазы, обогащенной Nb и Mo, и небольшая объемная доля оксидов гафния (ГЦК). Сплав продемонстрировал высокую прочность как при комнатной температуре ( $\sigma_{0,2}=1775\text{МПа}$ ), так и при  $T=1000^\circ\text{C}$  ( $\sigma_{0,2}=600\text{МПа}$ ).

## Введение

Развитие аэрокосмической и энергетической промышленности приводит к необходимости создания новых материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Наиболее востребованными на сегодняшний день являются никелевые суперсплавы. Благодаря структуре, состоящей из пластичной  $\gamma$  фазы и прочных  $\gamma'$  частиц, эти сплавы демонстрируют сбалансированные свойства при  $T < 1150^\circ\text{C}$  [2–5]. Тем не менее, дальнейшее повышение их рабочей температуры ограничено относительно низкой температурой плавления Ni [6]. Кобальтовые суперсплавы с упрочняющей  $\gamma'$ - $\text{Co}_3$  (Al, W) имеют более высокую температуру плавления, но демонстрируют низкую стабильность фазы  $\gamma'$ -фазы и зачастую меньшую прочность, в сравнении с никелевыми суперсплавами [4,7]. В свою очередь, перспективной альтернативой для разработки материалов с улучшенными свойствами, в том числе высокотемпературными, являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) [8] Так, недавно был предложен новый  $L1_2$ -упрочненный ВЭС с повышенным содержанием кобальта и превосходной микроструктурной стабильностью, который, однако, имел невысокий предел текучести как при комнатной температуре, так и при температуре  $900^\circ\text{C}$  [9].

С другой стороны, привлекательные высокотемпературные свойства демонстрируют тугоплавкие ВЭСы (ТВЭСы). В частности, Al-содержащие ТВЭСы, часто состоящие из B2 матрицы и ОЦК частиц, показывают высокую прочность при  $T \leq 1200^\circ\text{C}$ , но

оказываются хрупкими при  $T \leq 800^\circ\text{C}$  [10–12] Редко получается получить сплав с «инвертированной» структурой, где, за счет пластичной ОЦК матрицы и прочных В2 частиц, удается добиться сбалансированных свойств [13]. Несмотря на это, сплавы с «инвертированной» структурой показывают низкую стабильность при температуре выше  $700^\circ\text{C}$ , что значительно ограничивает их применение [14]. Тем не менее, не всегда В2 фаза является упрочняющей. В недавней работе [15] был представлен сплав на основе системы Co-Mo-Nb-Hf с мягкой (Co, Hf)-богатой В2 матрицей и твердыми (Nb, Mo)-богатыми ОЦК частицами, который продемонстрировал высокую прочность и пластичность при  $T = 22-1000^\circ\text{C}$ .

Однако не только ОЦК-В2 ТВЭСы показывают привлекательные механические свойства при повышенных температурах. Высокой прочностью обладают сплавы, упрочненные интерметаллидными соединениями, что, однако, негативно сказывается на их пластичности [16]. В работе [17] было проведено систематическое исследование ВЭСов на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr со структурами ОЦК(В2) + фаза Лавеса С15/С14. Сплавы со структурой В2 + фаза Лавеса С14 показали более высокую прочность при  $T = 22-1000^\circ\text{C}$ , но меньшую пластичность при  $T = 22-800^\circ\text{C}$ , чем ОЦК + фаза Лавеса С15 сплавы. В настоящей работе мы представили сплав  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  со структурой ОЦК + фаза Лавеса С14, который продемонстрировал удельную прочность при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , заметно превышающую некоторые коммерческие сплавы и известные ТВЭСы на основе системы Co-Mo-Nb-Hf.

### **Методики**

В качестве материала исследования была выбрана композиция  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  (ат.%)<sub>25</sub>. Сплав был получен методом вакуумно-дугового переплава высокочистых металлов (не менее 99,9 вес.%) в медной изложнице в среде аргона. Слиток сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  был запаян в кварцевую трубку с вакуумом ( $10^{-2}$  торр) и гомогенизирован при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Микроструктура сплава изучалась с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РСА проводили с использованием дифрактометра RIGAKU и  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения с длиной волны  $1,5406 \text{ \AA}$  и скоростью сканирования  $3^\circ/\text{мин}$  от  $20^\circ$  до  $125^\circ$ . СЭМ исследования проводились с помощью микроскопа FEI Quanta 600

FEG, оснащенного энергодисперсионным (ЭДС) детектором. Механические испытания прямоугольных образцов размерами  $6 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup> проводили на воздухе при 22, 600, 800 и 1000°C на универсальной испытательной машине Instron 300LX, оснащенной радиальной печью. Образцы, испытанные при 600-1000°C, помещали в предварительно нагретую печь и выдерживали  $\approx 10$  мин для выравнивания температуры перед испытанием. Температура образцов контролировалась термопарой, прикрепленной к боковой поверхности образца. Начальная скорость деформации составляла  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

### Результаты и обсуждения

На Рис. 1 представлена структура сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$ . РСА показал наличие трех фаз: ОЦК фазы (прототип W; cI2; Im-3m), фазы Лавеса C14 (прототип MgZn<sub>2</sub>; hP12; P6<sub>3</sub>/mmc) и оксидов гафния ( $\text{HfO}_2$ ) (прототип CaF<sub>2</sub>; cF12; Fm-3m) (Рис. 1а). Фаза Лавеса C14 представляла собой матрицу, обогащенную Co, Hf и Mo (зеленые стрелки на Рис. 1б; Табл. 1), в которой наблюдались эллипсообразные частицы ОЦК фазы, обогащенной Nb и Mo (красные стрелки на Рис. 1б; Табл. 1). Объемная доля ОЦК фазы и фазы Лавеса C14 составляла 65 и 32%, соответственно (табл. 1). Оксиды  $\text{HfO}_2$  (синие стрелки на Рис. 1б; Табл. 1) с объемной долей 3% и средним размером  $\sim 1$  мкм располагались хаотично внутри фазы Лавеса C14.

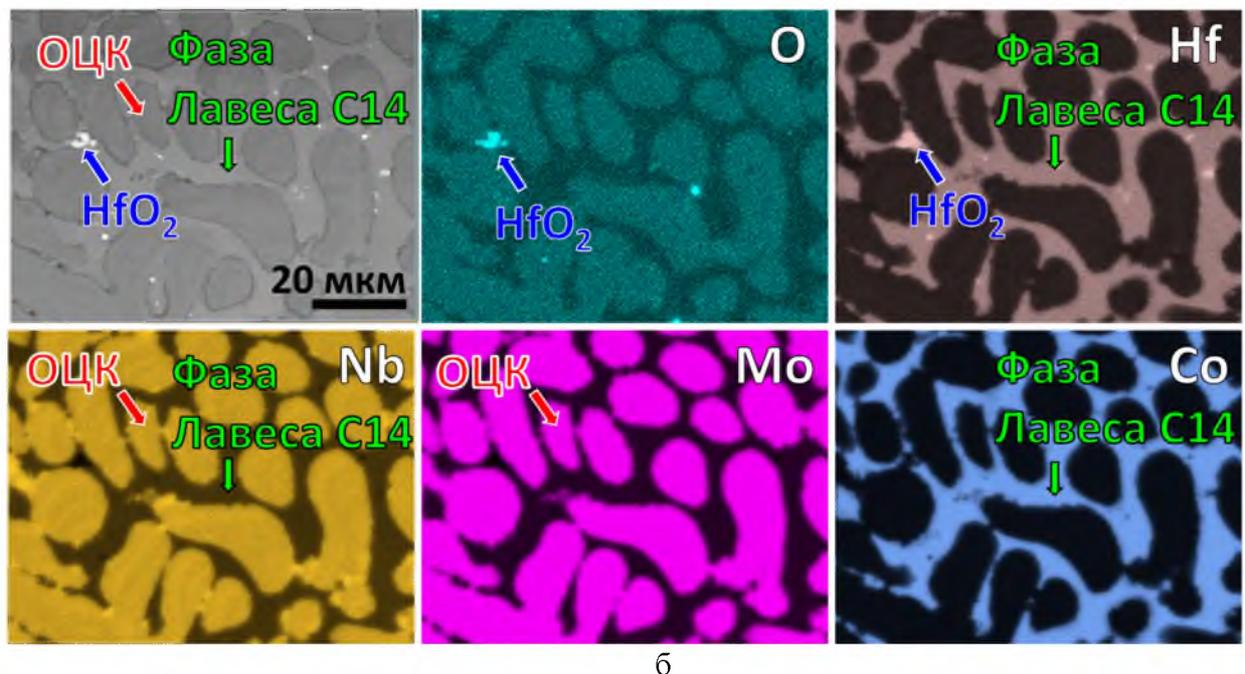
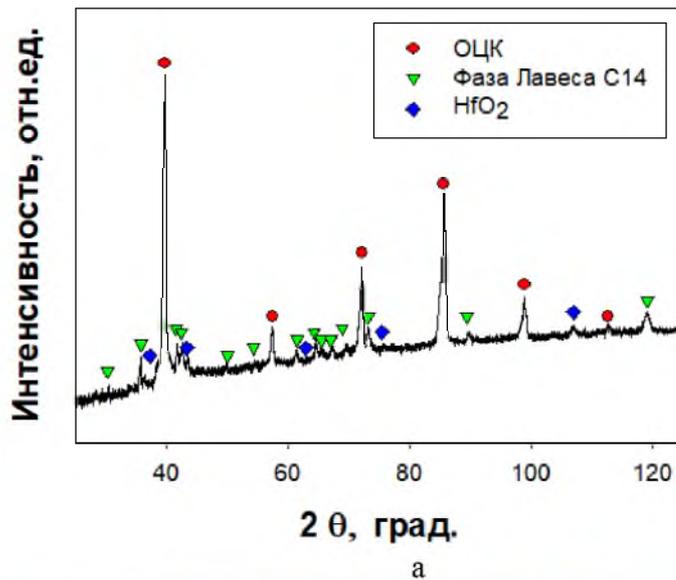


Рис. 1. Структура сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$ : (а) рентгенограмма, с идентифицированными ОЦК фазой, фазой Лавеса C14 и  $\text{HfO}_2$ ; (б) СЭМ-изображение, совмещенное с картами распределения элементов, на которых обозначены ОЦК фаза, фаза Лавеса C14 и  $\text{HfO}_2$

Таблица 1. Химический состав структурных составляющих сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$

Составляющие		Объемная доля, %	Элемент, ат.%				
			Co	Nb	Mo	Hf	O
1	ОЦК	65	2,8	39,4	55,1	2,7	-
2	Фаза Лавеса C15	32	51,0	22,2	7,0	19,8	-
3	$\text{HfO}_2$	3	-	-	-	22,1	77,9
Состав сплава		-	39,6	27,4	25,6	7,4	-

Исследование механических свойств показало, что сплав  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  при комнатной температуре имел высокую прочность ( $\sigma_{0,2}=1775\text{МПа}$ ), но ограниченную пластичность  $\sim 2\%$  (Рис. 2а, Табл. 2). Необходимо отметить сохранение высокой прочности при повышенных температурах. Предел текучести при  $600^\circ\text{C}$  составил  $1515\text{МПа}$ , а при  $800^\circ\text{C}$  -  $1230\text{МПа}$ . Несмотря на заметное разупрочнение ( $\sim 50\%$ ) предел текучести при  $1000^\circ\text{C}$  остался достаточно высоким –  $600\text{МПа}$  (Рис. 2а, Табл. 2). Очевидно, низкая пластичность исследуемого сплава при температурах  $22^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  может быть связан с большой объемной долей хрупкой фазы Лавеса  $\text{C14}$  [16].

На Рис. 2б представлена температурная зависимость удельного предела текучести,  $\sigma_{0,2}/\rho$ , исследуемого сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$ , сплавов  $\text{Co}_{20}\text{Mo}_{30}\text{Nb}_{30}\text{Hf}_{20}$  [15],  $\text{Co}_{43.1}\text{Ni}_{28.8}\text{Cr}_{10.2}\text{Al}_{10.0}\text{Ti}_{2.1}\text{Mo}_{2.2}\text{Ta}_{2.1}\text{Nb}_{1.5}$  [9],  $\text{Co-9Al-9W}$  [18], а также нескольких коммерческих сплавов, как то Haynes 188, Mar-M-302 и Waspoloy. Удельная прочность сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  превосходит удельную прочность представленных коммерческих сплавов, а также недавно предложенного  $\text{Co}_{43.1}\text{Ni}_{28.8}\text{Cr}_{10.2}\text{Al}_{10.0}\text{Ti}_{2.1}\text{Mo}_{2.2}\text{Ta}_{2.1}\text{Nb}_{1.5}$ . Сплав  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  также показал во всем температурном интервале более высокую удельную прочность, чем ТВЭС  $\text{NbMoHfCo}$  на основе ОЦК-В2 структуры.

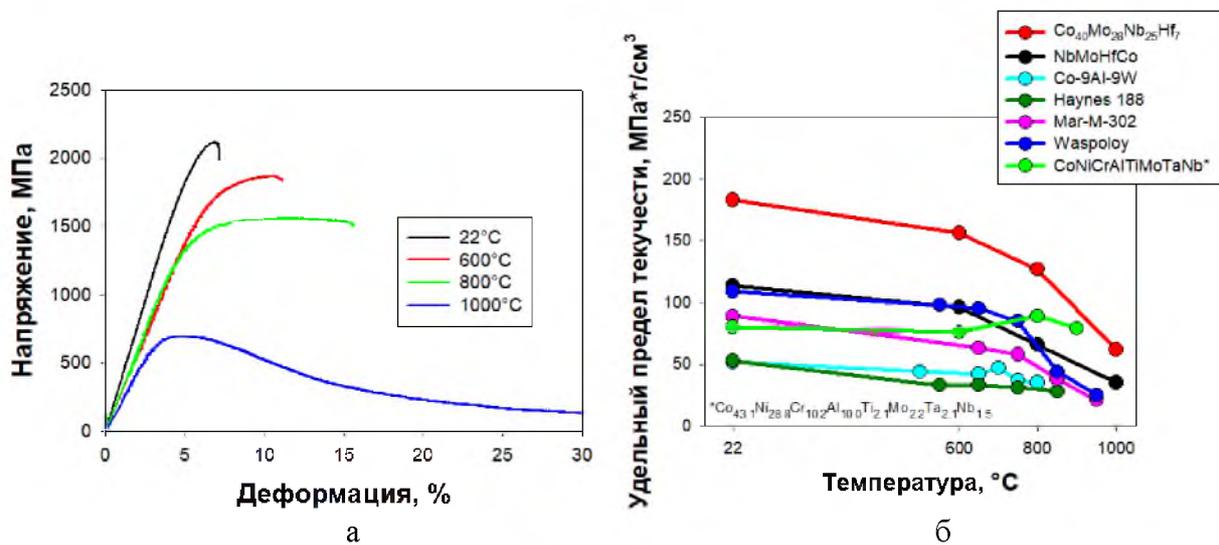


Рис. 2. Механические свойства сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  при  $T = 22-1000^\circ\text{C}$

Таблица 2. Механические свойства сплава  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$

Температура, $^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma_{0,2}/\rho$ , МПа г $\text{см}^{-3}$
22	1775	1,8	183
600	1515	3,4	156
800	1230	11	126
1000	600	>50	61

## Выводы

Предложен новый сплав  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  с матричной (Co, Hf, Nb)-богатой фазой Лавеса C14, содержащей большую объемную долю (Mo, Nb)-богатых ОЦК частиц и незначительное количество оксида гафния. Сплав показал высокий предел текучести как при комнатной температуре ( $\sigma_{0,2} = 1775$  МПа), так и при  $1000^\circ\text{C}$  ( $\sigma_{0,2} = 600$  МПа). По удельной прочности в интервале  $22\text{--}1000^\circ\text{C}$  сплав  $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{28}\text{Nb}_{25}\text{Hf}_7$  превзошел известные коммерческие суперсплавы, Haynes 188, Mar-M-302 и Waspoly, а также ТВЭСы на основе системы Co-Mo-Nb-Hf с ОЦК-В2 структурой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-79-30066, с использованием оборудования Центра коллективного пользования Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».*

## Литература

1. A. Pineau, S.D. Antolovich, High temperature fatigue of nickel-base superalloys - A review with special emphasis on deformation modes and oxidation, Eng. Fail. Anal. 16 (2009) 2668–2697. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2009.01.010>.
2. G.M. M.B. Henderson, D. Arrell, M. Heobel, R. Larsson, Nickel-Based Superalloy Welding Practices for Industrial Gas Turbine Applications M.B. Henderson, D. Arrell, M. Heobel\*, R. Larsson and G. Marchant ++, Sci. Technol. Weld. Join. 9 (2004) 1–14.
3. N.M. Dawood, A Review on Characterization, Classifications, and Applications of Super Alloys Abstract :, (2021) 53–62.
4. C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II: High temperature materials for aerospace and industrial power, Wiley Sons. (1987) 640. <https://www.wiley.com/en-us/Superalloys+II%3A+High+Temperature+Materials+for+Aerospace+and+Industrial+Power-p-9780471011477> (accessed April 4, 2022).
5. A. Kracke, Superalloys, the Most Successful Alloy System of Modern Times-Past, Present, and Future, (2016) 13–50. [https://doi.org/10.7449/2010/superalloys\\_2010\\_13\\_50](https://doi.org/10.7449/2010/superalloys_2010_13_50).
6. T.M. Pollock, S. Tin, Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties, J. Propuls. Power. 22 (2006) 361–374. <https://doi.org/10.2514/1.18239>.
7. J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Cobalt-base high-temperature alloys, Science (80-. ). 312 (2006) 90–91. <https://doi.org/10.1126/science.1121738>.
8. D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Mater. 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
9. B.X. Cao, H.J. Kong, Z.Y. Ding, S.W. Wu, J.H. Luan, Z.B. Jiao, J. Lu, C.T. Liu, T. ang, A novel L12-strengthened multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high  $\gamma'$ -solvus temperature and superior high-temperature strength, Scr. Mater. 199 (2021) 113826. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPMAT.2021.113826>.
10. O.N. Senkov, D. Isheim, D.N. Seidman, A.L. Pilchak, Development of a Refractory High Entropy Superalloy, Entropy 2016, Vol. 18, Page 102. 18 (2016) 102. <https://doi.org/10.3390/E18030102>.
11. D. Schliephake, A.E. Medvedev, M.K. Imran, S. Obert, D. Fabijanic, M. Heilmaier, A. Molotnikov, X. Wu, Precipitation behaviour and mechanical properties of a novel Al0.5MoTaTi complex concentrated alloy, Scr. Mater. 173 (2019) 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.033>.

12. O.N. Senkov, J.K. Jensen, A.L. Pilchak, D.B. Miracle, H.L. Fraser, Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr, *Mater. Des.* 139 (2018) 498–511. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.033>.
13. V. Soni, O.N. Senkov, B. Gwalani, D.B. Miracle, R. Banerjee, Microstructural Design for Improving Ductility of An Initially Brittle Refractory High Entropy Alloy, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27144-3>.
14. V. Soni, B. Gwalani, O.N. Senkov, B. Viswanathan, T. Alam, D.B. Miracle, R. Banerjee, Phase stability as a function of temperature in a refractory high-entropy alloy, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 3235–3246. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.223>.
15. N. Yurchenko, E. Panina, D. Shaysultanov, S. Zhrebtsov, N. Stepanov, Refractory high entropy alloy with ductile intermetallic B2 matrix / hard bcc particles and exceptional strain hardening capacity, *Materialia.* 20 (2021) 101225. <https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2021.101225>.
16. A. Von Keitz, G. Sauthoff, Laves phases for high temperatures—Part II: Stability and mechanical properties, *Intermetallics.* 10 (2002) 497–510. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00025-0).
17. N. Yurchenko, E. Panina, S. Zhrebtsov, N. Stepanov, Design and characterization of eutectic refractory high entropy alloys, *Materialia.* 16 (2021) 101057. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101057>.
18. L. Wang, M. Oehring, Y. Li, L. Song, Y. Liu, A. Stark, U. Lorenz, F. Pyczak, Microstructure, phase stability and element partitioning of  $\gamma$ - $\gamma'$  Co-9Al-9W-2X alloys in different annealing conditions, *J. Alloys Compd.* 787 (2019) 594–605. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.01.289>.