

УДК 620.178.152:669.265.295

## **ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭКВИАТОМНЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ $\mu$ -ФАЗУ**

(поступила в редакцию 22.06.2015, принята в печать – 18.11.2015)

**С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский,  
М.В.Карпец, А.В.Самелюк, В.Н.Ткач**

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина*

Изучены 7 литых многокомпонентных (5-7 элементов из числа Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni) эквиатомных трехфазных сплавов, которые содержат поликомпонентные интерметаллидные  $\mu$ -фазы (включают  $\mu$ -образующие элементы Mo, W, Fe, Co) в сочетании с твердыми растворами замещения, которые имеют ОЦК и ГЦК кристаллические решетки. Все сплавы содержат вольфрам.

С учетом индивидуальных характеристик металлов, а также электронной концентрации Csd сплавов данного типа установлены закономерности и особенности формирования фазового состава и количественного соотношения фаз при кристаллизации и их влияние на механические свойства.

При кристаллизации расплава в первую очередь при температуре выше 2000 °C кристаллизуется ОЦК-твёрдый раствор замещения на основе вольфрама (~60 ат. %) и молибдена (~30 ат. %), который структурно представлен в виде дендритов. При температуре 1400-1500 °C образуется поликомпонентная  $\mu$ -фаза, которая включает все элементы химического шихтового состава; содержание элементов близко к эквиатомному. Она также структурно представлена в виде дендритов, которые непосредственно прилегают практически ко всем первичным дендритам ОЦК-фазы. Затем при температурах 1270-1360 °C кристаллизуется ГЦК-твёрдый раствор замещения на основе ГЦК-металлов (их суммарное содержание составляет ~70 ат. %). ГЦК-фаза располагается в промежутках между дендритами и кристаллами  $\mu$ -фазы, главным образом, в составе эвтектики, вторым компонентом которой является  $\mu$ -фаза. Максимальное количество  $\mu$ - и ОЦК-фаз в сплаве находится на уровне 50 масс. %, ГЦК-фазы – на уровне 65 масс. %.

С увеличением электронной концентрации от Csd = 7,40 до Csd = 8,00 эл/ат химического шихтового состава сплава количество  $\mu$ -фазы в нем снижается от 50 до ~10 масс. %; в пределах Csd = 7,60-8,00 эл/ат количество ГЦК- и ОЦК-фаз незначительно возрастает.

Оптимальное сочетание высокотемпературных прочностных и пластических характеристик сплавов достигается при количественном соотношении  $\mu$ -, ОЦК- и ГЦК-фаз на уровне, соответственно, 40-45-15 масс. %. Приведенный модуль упругости при индентировании  $E_r$  при комнатной температуре находится в пределах  $E_r = 130$ -190 ГПа.

**Ключевые слова:** литье многокомпонентные эквиатомные трехфазные сплавы; электронная концентрация сплавов; формирование фаз; поликомпонентная интерметаллидная  $\mu$ -фаза; количественное соотношение фаз; механические свойства.

## **FORMATION OF PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF CAST MULTICOMPONENT EQUIATOMIC ALLOYS WITH $\mu$ -PHAS**

**S.A.Firstov, V.F.Gorban, N.A.Krapivka, E.P.Pechkovsky,  
M.V.Karpets, A.V.Sameljuk, V.N. Tkach**

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev, Ukraine*

Seven cast multicomponent (5-7 elements, among which Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni) equiatomic three-phase alloys are studied. They contain intermetallic polycomponent  $\mu$ -phases that include  $\mu$ -forming elements Mo, W, Fe, Co) together with BCC- and FCC-substitutional solid solutions. Tungsten is present in all alloys.

Formation of the phase compositions of the alloys was studied taking into account individual characteristics of the chemical elements and their electronic concentration Csd. At melt crystallization at a temperature higher than 2000 °C, BCC-substitutional solid solution crystallizes on the basis of tungsten (~60 at. %) and molybdenum (~30 at. %) is crystallized first as dendrites. At temperatures between 1400 and 1500 °C a polycomponent  $\mu$ -phase, which includes all elements, is formed; the contents of elements being close to equiatomic. It has also a dendrite shape, contacts all primary dendrites BCC-phase. Then at temperatures 1270-1360 °C, FCC-substitutional solid solutions crystallizes on the basis of FCC-metals (their total content is ~70 at. %). It locates mainly between dendrites and crystals of  $\mu$ -phase in composition of eutectic in which the  $\mu$ -phase is second component. The maximum quantity of  $\mu$ - and BCC-phases in an alloy is about 50 mass. %, FCC-phase is about 65 mass. %.

When electronic concentration increases from Csd = 7.40 up to Csd = 8.00 el/at the quantity of  $\mu$ -phase decreases from 50 to ~10 mass. % in the interval of Csd between 7.60 and 8.00 el/at, the quantity of FCC and BCC-phases is going up just slightly.

An optimum combination, high-temperature strength and ductility of alloys is achieved at a quantitative ratio of  $\mu$ -, BCC- and FCC-phases equal to 40-45-15 mass. %. The elastic modulus of alloys at room temperature measured by indentation is between 130 and 190 GPa.

**Keywords:** cast multicomponent equiatomic three-phase alloys; electronic concentration of alloys; formation of phases; intermetallic polycomponent  $\mu$ -phase; quantitative ratio of phases; mechanical properties.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для сочетаний различных элементов эквиатомного состава в количестве больше пяти (химические шихтовые составы будущих сплавов) энтропия смешения имеет величины (значения), которые в соответствии с принятым определением [1-8] позволяют отнести их к высокоэнтропийному состоянию. При этом предполагается, что все элементы в расплаве и после кристаллизации, т. е. в твердом состоянии, в пределах сплава способны образовать единую систему взаимодействующих элементов, а именно, однофазный твердый раствор замещения.

Однако для реализации такого состояния необходимо, чтобы набор элементов, из которых будет изготовлен сплав, удовлетворял ряду требований по соотношению их физических и термодинамических характеристик между собой. Так, в работе [3] для большого количества многокомпонентных сплавов различных химических и фазовых составов показано, что принадлежность сплава к однофазному твердому раствору замещения можно идентифицировать с помощью трех параметров, значения которых находятся в определенном интервале и в определенном соотношении между собой. А именно: относительное различие атомных радиусов элементов сплава должно находиться в пределах  $0 \leq \delta \leq 8,5\%$ ; энталпия смешения элементов сплава – в пределах  $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ кДж/моль}$ ; энтропия смешения элементов сплава  $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

При этом допускается, что такие сплавы могут дополнительно содержать интерметаллиды и твердые растворы на их основе – интерметаллидные фазы с упорядоченным или частично упорядоченным расположением атомов элементов в кристаллической решетке. Понятно, что существование интерметаллидной фазы в сплаве, тип реакции образования и состав также определяются свойствами элементов, обусловленными их положением в Периодической системе элементов. При большом различии свойств, особенно атомных радиусов, интерметаллиды образуются, как правило, непосредственно из расплава. Если свойства близки, из расплава кристаллизуется твердый раствор замещения, который при охлаждении распадается с образованием интерметаллидов [9-13].

Известно большое количество работ, посвященных подробным исследованиям многокомпонентных сплавов, которые в дополнение к твердым растворам замещения с ОЦК или (и) ГЦК кристаллической решеткой содержат интерметаллидные фазы типа фазы Лавеса, а также  $\sigma$ -фазы [3-8]. В них всесторонне изучено поведение таких сплавов в зависимости от различных свойств элементов.

В то же время сплавов, содержащих интерметаллидные  $\mu$ -фазы на основе интерметаллидов типа FeMo, CoMo, FeW, CoW, известно значительно меньше [14-18]. Имеются отдельные сведения, однако отсутствуют работы, посвященные системным исследованиям по установлению механизмов, закономерностей и особенностей формирования интерметаллидных  $\mu$ -фаз в многокомпонентных сплавах, а также их свойств. В частности, не исследовано влияние индивидуальных характеристик  $\mu$ -образующих элементов и двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов и их сочетаний в сплаве на формирование трехфазных сплавов, содержащих  $\mu$ -фазу в совокупности с ОЦК- и ГЦК-твердыми растворами замещения; также не изучена связь фазового состава таких сплавов с их механическими свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить в какой-то мере недостающую информацию по многокомпонентным сплавам, содержащим  $\mu$ -фазу. Учет и использование многочисленных характеристик сплавов этого типа при получении литых сплавов с наперед заданным фазовым составом и соответствующим прогнозированием физико-механических свойств является важной научной и прикладной задачей физического материаловедения.

Цель работы. С учетом индивидуальных характеристик металлов в литых многокомпонентных эквивалентных трехфазных сплавах, содержащих  $\mu$ -, ОЦК- и ГЦК-фазы, а также электронной концентрации Csd сплавов, установить закономерности и особенности формирования фазового состава и количественного соотношения фаз при кристаллизации и их влияние на механические свойства.

## **2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Тип изученных в работе сплавов определяется особенностями их химического шихтового и фазового состава. А именно.

Все сплавы содержат 4 элемента W, Fe, Co, Ni, а также дополнительно 3 элемента Cr, Mo, Mn в различных сочетаниях, образуя 5-7-компонентные сплавы. Всего изучено 7 сплавов, электронная концентрация Csd которых изменяется в пределах  $Csd = 7,40-8,00$  эл/ат. Величина электронной концентрации Csd сплава рассчитывается как среднеарифметическое значение валентных электронов всех индивидуальных элементов его химического шихтового состава.

Сплавы получены методом электродуговой плавки шихты массой 100 г в атмосфере очищенного аргона на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Слиточки переплавлялись 7-8 раз для гомогенизации состава. Охлаждение расплавов выполняли со скоростью 100-200 °C/сек.

Составы сплавов, количество фаз в них, расчетные значения их электронной концентрации и другие характеристики приведены в **Табл. 1**. Сплавы содержат потенциально возможные  $\mu$ -образующие пары элементов из числа использованных в работе металлов. Характеристики двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов представлены в **Табл. 2**.

Идентификация фаз в изученных сплавах проводилась с использованием следующих методов исследования.

- Рентгенофазовый анализ. Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в монохроматическом  $CuK\alpha$  излучении в фокусирующей геометрии Брегга-Брентано методом пошагового сканирования в диапазоне углов  $2\Theta = 35-80^\circ$ . Полученные результаты анализировали с помощью программного комплекса Powder Cell 2.4. Определялся тип каждой фазы, параметры их кристаллических решеток, количественное соотношение фаз.

- Дифференциальный термический анализ. Определялись температуры начала и окончания плавления фаз – при нагреве образца, а также кристаллизации – при охлаждении.

- Растворная электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализатором INCA (Supergrope-733; диаметр электронного пучка 0,7 нм). Исследование на оже-микрозонде JAMP-9500F с разрешающей способностью в режиме локальной оже-электронной спектроскопии – 8-10 нм, в режиме электроннозондового рентгеновского микроанализа – 2-3 мкм. Определялось наличие элементов и их количественное соотношение в структурных составляющих, которые представляют соответствующие фазы в сплаве.

Таблица 1

**Составы и свойства литых эквиатомных трехфазных сплавов, содержащих поликомпонентную интерметаллидную  $\mu$ -фазу и твердые растворы замещения с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками**

№	Химический шихтовой состав эквиатомный	Csd эл/ат	$\mu$ -образующие пары элементов	Количество фазы, масс. %		T солидус, °C			Параметр решетки, нм			
				ОЦК	$\mu$ -фаза	ГЦК	ГЦК	$\mu$ -фаза	ОЦК	ОЦК	$\mu$ -фаза гексагон.	ГЦК
1	W-Mn-Fe-Co-Ni	8,00	WFe; WCo	25	9	66				0,31657	a=0,47672 c=2,57915	0,36212
2	W-Cr-Mn-Fe-Co-Ni	7,67	WFe; WCo	16	23	61				0,31446	a=0,47637 c=2,57755	0,36202
3	W-Cr-Mn-Co-Ni	7,60	WCo	5	31	64				0,31407	a=0,47512 c=2,57890	0,36147
4	W-Cr-Mn-Fe-Ni	7,40	WFe	11	42	47				0,31465	a=0,47636 c=2,58170	0,36166
5	W-Mo-Fe-Co-Ni	7,80	MoFe; MoCo; WFe; WCo	44	46	10	1360	1420-1470	>2000	0,31553	a=0,47696 c=2,58691	0,36204
6	W-Mo-Cr-Fe-Co-Ni	7,50	MoFe; MoCo; WFe; WCo	45	40	15	1330	1410-1490	>2000	0,31400	a=0,47599 c=2,56840	0,36169
7	W-Mo-Cr-Mn-Fe-Co-Ni	7,43	MoFe; MoCo; WFe; WCo	48	35	17	1270	1380-1410	1840	0,31478	a=0,48100 c=2,57760	0,36168

Таблица 2

**Свойства двухкомпонентных интерметаллидных  $\mu$ -фаз в системе элементов Fe-Co-Mo-W, которые явились основой образования поликомпонентных интерметаллидных  $\mu$ -фаз в изученных сплавах [11, 12]**

$\mu$ -фаза	Атомная доля	Csd, эл/ат	Реакция	T образования, °C	$\Delta_fH_{\text{обр}}, \text{kJ/mol}$	Параметры решетки, нм
Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	0,444 W	7,67	Ж+ТВ	1690	-17,55	a = 0,4732 c = 2,6530
Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	0,405 W	7,19	Ж+ТВ	1637	-17,73	a = 0,4755 c = 2,5830
Co <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub>	0,483 Mo	7,56	Ж+ТВ	1510	-12,43	a = 0,4762 c = 2,5615
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub>	0,415 Mo	7,17	ТВ	1370	-5,72	a = 0,4754 c = 2,5710

**Механические испытания.** Прочностные и пластические свойства изученных сплавов представлены характеристиками инструментального автоматического микроиндицирования при 20 °C (пирамида Берковича, твердость  $H_{\text{IP}}$  и приведенный модуль упругости  $E_r$ ), высокотемпературной кратковременной твердости HV (пирамида Виккерса, T = 20-900 °C, 1 мин.) и длительной твердости HV (T = 750 и 900 °C, 60 мин., аналог жаропрочности и ползучести), а также прочности и пластичности при одноосном сжатии (условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , максимальное напряжение  $S_{\text{max}}$ , относительная деформация  $\varepsilon$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Изготовлены 7 литых многокомпонентных (5-7 элементов из числа Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni) эквиатомных трехфазных сплавов, которые содержат поликомпонентные интерметаллидные  $\mu$ -фазы (включают  $\mu$ -образующие элементы Mo, W, Fe, Co) в сочетании с твердыми растворами замещения, которые имеют ОЦК и ГЦК кристаллические решетки. Все сплавы содержат элемент вольфрам (Табл. 1).

2. С учетом индивидуальных характеристик металлов, а также электронной концентрации Csd сплавов

данного типа установлены закономерности и особенности формирования фазового состава и количественного соотношения фаз при кристаллизации и их влияние на механические свойства.

3. В изученных сплавах данного типа при кристаллизации расплава формирование фаз происходит в следующей последовательности (Табл. 1, 3, Рис. 1-4).

В первую очередь образуется ОЦК-твердый раствор замещения на основе вольфрама и молибдена в виде дендритов. Его кристаллизация происходит при температуре выше 2000 °C (Табл. 1, Рис. 3). Количество ОЦК-фазы не превышает 50 масс. % (Табл. 1). Содержание вольфрама находится на уровне 60 ат. %, молибдена – 30 ат. %, а суммарное содержание всех остальных элементов шихтового состава не превышает 10 ат. %. (Табл. 3, Рис. 4). Величина электронной концентрации составляет  $C_{sd} = 6,12 \text{ эл/ат.}$  (Табл. 3).

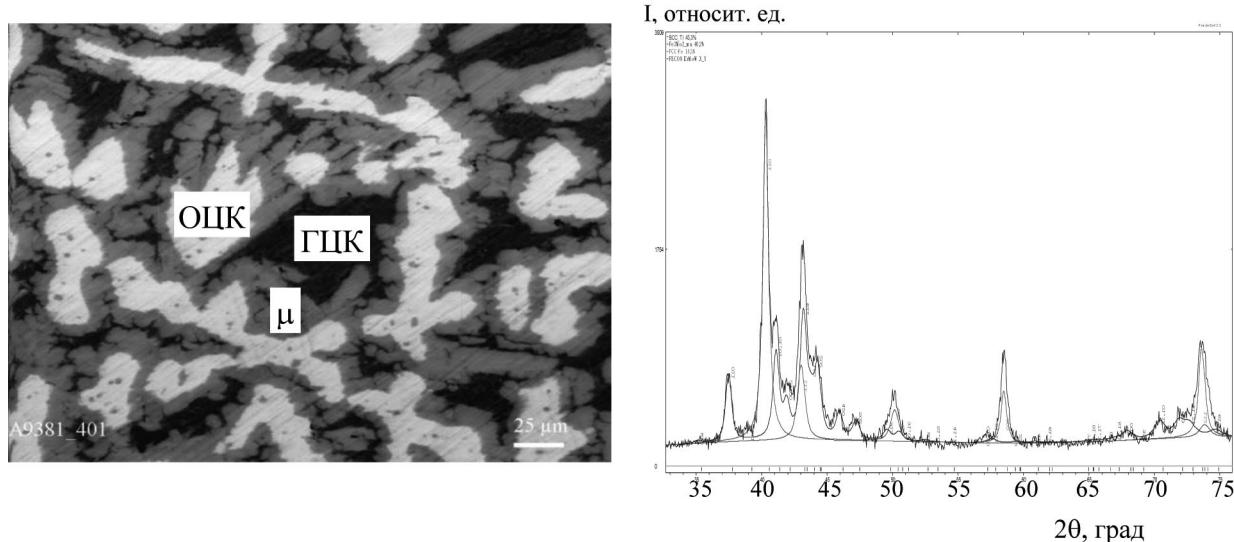
М-фаза кристаллизуется вслед за ОЦК-твердым раствором замещения при температуре порядка 1400-1500 °C (Табл. 1, Рис. 2, 3). Она непосредственно прилегает практически ко всем первичным дендритам твердого раствора, т. е. также имеет вид дендритов (Рис. 1-3). Кроме того,  $\mu$ -фаза образует самостоятельные дендриты и ограненные кристаллы. М-фаза представляет собой поликомпонентную интерметаллидную фазу и содержит все элементы химического шихтового состава: вольфрам и молибден в количестве 18-22 ат. %, остальные элементы – на уровне 15 ат. % каждого. (Табл. 1-3, Рис. 4). Величина электронной концентрации составляет  $C_{sd} = 7,30 \text{ эл/ат}$  (Табл. 3).

Таблица 3

**Химический состав и свойства фаз литого шестикомпонентного трехфазного сплава № 6  
 WMoCrFeCoNi (см. Рис. 3, 4)**

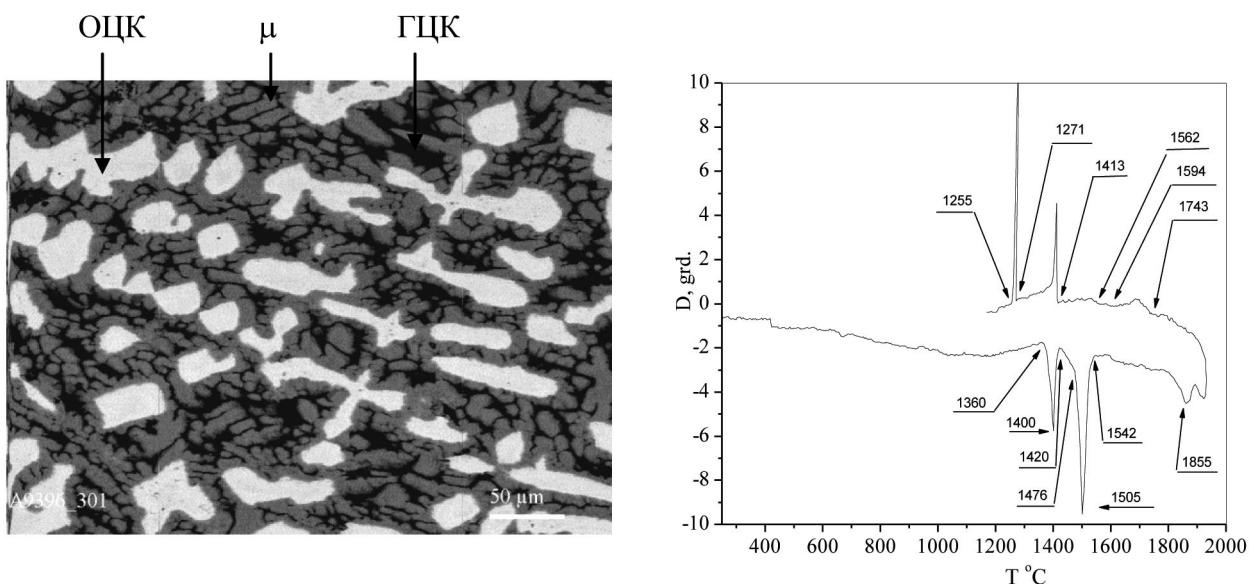
Металл	Т пл. °C	Атомный радиус $r$ , нм	Тип кр-ой решетки	Параметр решетки, $a$ , нм	Кол-во в т. 5	Кол-во в т. 4	Кол-во в т. 2
W	3395	0,1370	ОЦК	0,31652	57,63	17,71	3,06
Mo	2620	0,1361	ОЦК	0,31446	31,58	22,11	8,35
Cr	1875	0,1248	ОЦК	0,28850	6,41	15,78	20,23
Fe- $\gamma$	1500	0,1286	ГЦК	0,36370*	2,30	15,93	22,69
Co- $\beta$	1493	0,1254	ГЦК	0,35480*	1,20	15,79	19,14
Ni	1453	0,1245	ГЦК	0,35238	0,87	12,68	26,52
СВОЙСТВО				СПЛАВ 16,66ат.%	ОЦК т. 5	МЮ т. 4	ГЦК т. 2
Кол-во, масс. %				100	45	40	15
$C_{sd}$ , эл/ат				7,50	6,12	7,30	8,08
Т сол, °C				1330	>2000	1410-1490	1330
Параметр решетки, нм				-	0,31400	Гексагон. $a=0,47599$ $c=2,56840$	0,36169
$\Delta S$ смеш., Дж/моль·К	[3]			14,90	8,64	-	13,65
$\Delta H$ , кДж/моль	[3]			-3,56	-0,19	-	-4,15
$\delta$ , %	[3]			4,05	2,57	-	2,91

Последней кристаллизуется ГЦК-фаза при температуре 1270-1360 °C (Табл. 1, Рис. 2, 3). Она располагается в промежутках между дендритами и кристаллами  $\mu$ -фазы и представляет собой твердый раствор замещения с ГЦК кристаллической решеткой (Рис. 1-3). ГЦК-фаза в сплаве находится не только в виде самостоятельной фазы, но также и в составе эвтектики, вторым компонентом которой является мю-фаза (Рис. 3). Содержание каждого ГЦК-металла, а также хрома, находится в пределах 20-25 ат. %, в то время



**Рис. 1.** РЭМ структура в обратноотраженных электронах в режиме СОМРО шестикомпонентного трехфазного сплава №6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (Табл. 1) – (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б)

**Fig. 1.** (a) - SEM microstructure of 6-component three-phase alloy # 6 - Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (the composition and properties are given in Table 1). (b) - X-ray spectrum of the alloy together with the reference spectrum

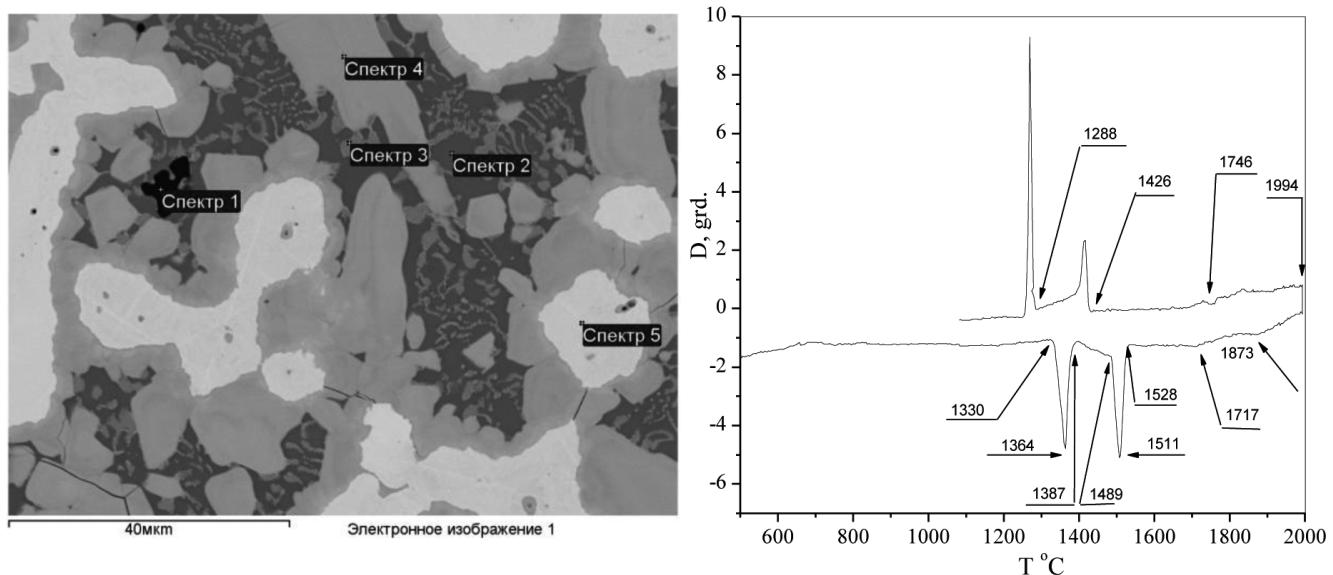


**Рис. 2.** РЭМ структура в обратноотраженных электронах в режиме СОМРО пятикомпонентного трехфазного сплава №5 Fe-Co-Ni-Mo-W (Табл. 1) – (а). Термограмма ДТА сплава с указанием температур фазовых превращений (б)

Fig. 2. a) - SEM microstructure of 5-component three-phase alloy #5 - Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (the composition and properties are given in Table 1). (b) - DTA with marks of phase transformations

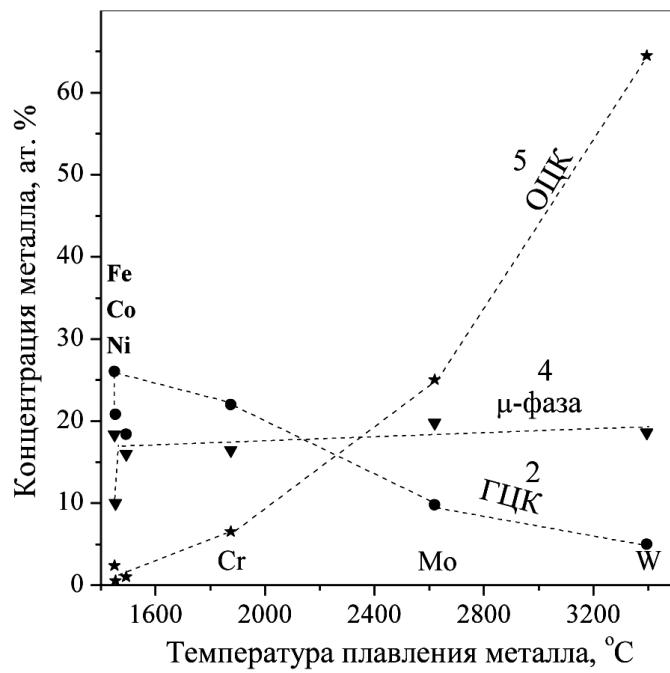
как содержание вольфрама в 7-8 раз, а молибдена в 3 раза ниже. Величина электронной концентрации составляет  $C_{sd} = 8,08$  эл/ат (Табл. 3).

4. Количество соотношение ОЦК-,  $\mu$ - и ГЦК-фаз в сплаве может быть охарактеризовано электронной концентрацией химического шихтового состава сплава, которая, в свою очередь, определяется количественным соотношением электронных концентраций ОЦК- и ГЦК-элементов в сплаве (Табл. 1, Рис. 5).



**Рис. 3. РЭМ структура в обратноотраженных электронах в режиме СОМРО шестикомпонентного трехфазного сплава №6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (Табл. 1); отмечены точки, в которых был выполнен рентгеноспектральный микроанализ химического состава фаз: 2 – ГЦК; 4 –  $\mu$ ; 5 – ОЦК (а). Результаты анализа представлены в Таблице 3. Термограмма ДТА сплава с указанием температур (°С) фазовых превращений (б)**

**Fig. 3. (a) - SEM microstructure of 6-component three-phase alloy #6 - Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (the composition and properties are given in Table 1). The points are shown, at which the microanalysis of phases was performed. The results are presented in Table 2. Point 2: FCC, Point 4: BCC. Results are given in Table 3. (b) - DTA with marks of phase transformations**



**Рис. 4. Связь между температурой плавления элементов и их концентрацией в последовательно кристаллизующихся фазах (ОЦК –  $\mu$  – ГЦК) в шестикомпонентном трехфазном сплаве №6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W в точках 5, 4, 2 (см. Табл. 1, 3, Рис. 3)**

**Fig. 4. Melting temperatures of elements versus their concentration in the phases crystallising in a sequence (BCC- $\mu$ -FCC: points 5, 4, 2) in 6-component three-phase alloy # 6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W. See also Tables 1 and 3 and Fig. 3**

Непосредственное влияние  $\mu$ -образующих пар на количество  $\mu$ -фазы (а косвенно и на ОЦК- и ГЦК-фазы) наиболее сильно проявляется в случае, когда в сплаве присутствуют одновременно вольфрам и молибден: они обеспечивают формирование двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов с участием жидкой фазы расплава при повышенных температуре и энталпии образования (Табл. 1, 2), на основе которых формируется поликомпонентная  $\mu$ -фаза.

С увеличением электронной концентрации сплава от величины  $C_{sd} = 7,40$  эл/ат до  $C_{sd} = 8,00$  эл/ат количество  $\mu$ -фазы снижается. В пределах  $C_{sd} = 7,60-8,00$  эл/ат количество ГЦК- и ОЦК-фаз незначительно возрастает (Рис. 5).

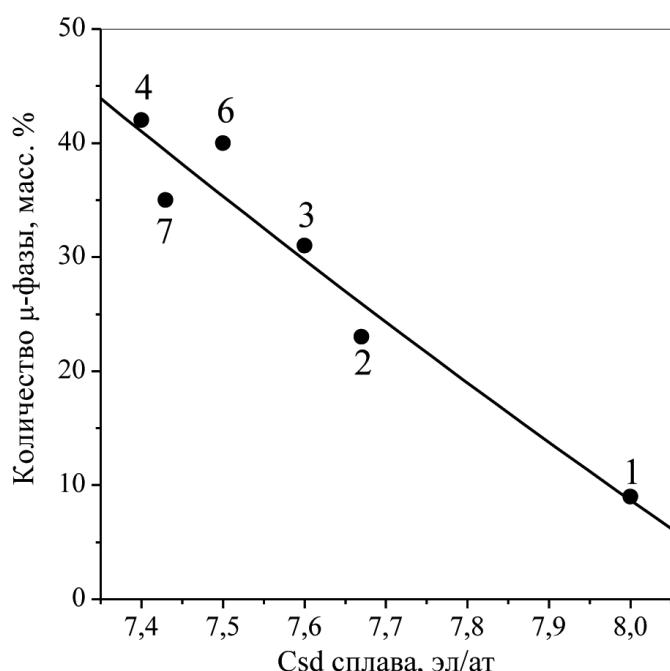


Рис. 5. Связь количества  $\mu$ -фазы в трехфазных сплавах с их электронной концентрацией  $C_{sd}$ . Цифры у точек – номера сплавов (Табл. 1)

Fig. 5. Dependence of the quantity of  $\mu$ -phase in three-phase on electron concentration  $C_{sd}$ . Digits at the points are alloys numbers (Table 1)

5. Прочностные и пластические свойства изученных сплавов представлены характеристиками инструментального автоматического микроиндентирования при  $20^{\circ}\text{C}$  (твердость  $H_{\text{IT}}$  и приведенный модуль упругости  $E_r$  [19, 20]), высокотемпературной кратковременной твердости и длительной твердости  $HV$  (аналог жаропрочности и ползучести), а также прочности и пластичности при одноосном сжатии (условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , максимальное напряжение  $S_{\max}$ , относительная деформация  $\varepsilon$ ) (Табл. 1, 4, Рис. 6, 7).

Наиболее высокие значения прочностных характеристик при удовлетворительной пластичности имеет шестикомпонентный сплав №6 W-Mo-Cr-Fe-Co-Ni, который включает все четыре  $\mu$ -образующих элемента и содержит оптимальное сочетание упрочняющих фаз ОЦК+ $\mu$ -фаза и пластифицирующей ГЦК-фазы (Табл. 1, 4, Рис. 6, 7).

Наименьшие значения прочностных характеристик и наибольшие значения пластических характеристик имеет семикомпонентный сплав №7 W-Mo-Cr-Mn-Fe-Co-Ni, который в дополнение к предыдущему сплаву №6 содержит элемент марганец (Табл. 1, 4, Рис. 6, 7).

Приведенный модуль упругости при индентировании  $E_r$  при комнатной температуре находится в пределах 130-190 ГПа (Табл. 4).

Таблица 4

Механические свойства трехфазных сплавов при температурах 20, 600 и 750°C:  
твердость  $H_{\text{ИТ}}$  и модуль упругости  $E_r$  при микропрессировании (индентор Берковича,  
нагрузка 0,98 Н); условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , максимальное напряжение  $S_{\max}$   
и относительная деформация  $\epsilon$  при одноосном сжатии. Указаны также температура  
солидус сплавов  $T_{\text{солидус}}$  и гомологическая температура испытания  $T_{\text{гомол.}} = T_{\text{испытания}} / T_{\text{солидус}}$

T, °C	Свойство	№5	№6	№7
		W-Mo-Fe-Co-Ni Tсолидус 1360°C	W-Mo-Cr-Fe-Co-Ni Tсолидус 1330°C	W-Mo-Cr-Mn-Fe-Co-Ni Tсолидус 1270°C
20	$H_{\text{ИТ}}$ , ГПа	6,5	7,6	6,3
	$E_r$ , ГПа	130	190	150
	Тгомол.	0,18	0,18	0,19
	$\sigma_{0,2}$ ГПа	1,73	1,74	1,21
	$S_{\max}$ ГПа	1,96	1,74	1,27
	$\epsilon$ , %	0,1	1,52	8,77
600	Тгомол.	0,53	0,54	0,57
	$\sigma_{0,2}$ ГПа	1,28	1,67	0,54
	$S_{\max}$ ГПа	1,29	1,72	0,60
	$\epsilon$ , %	0,02	0,5	3,68
750	Тгомол.	0,63	0,64	0,66
	$\sigma_{0,2}$ ГПа	1,08	1,10	0,69
	$S_{\max}$ ГПа	1,27	1,18	0,77
	$\epsilon$ , %	5,95	1,75	29,8

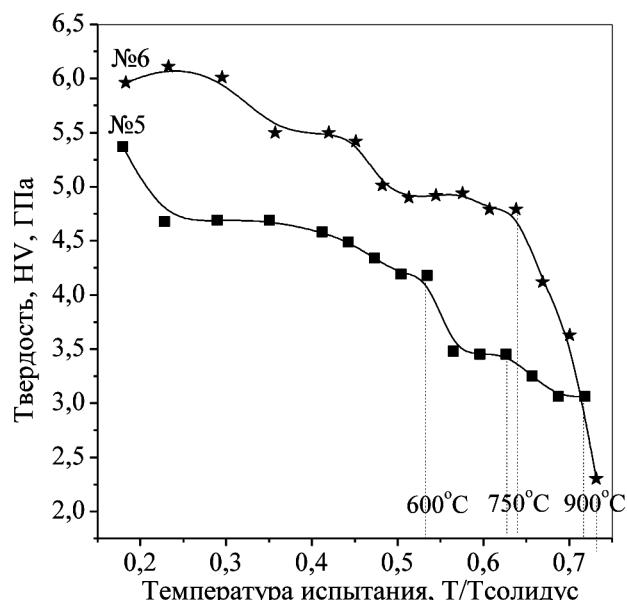
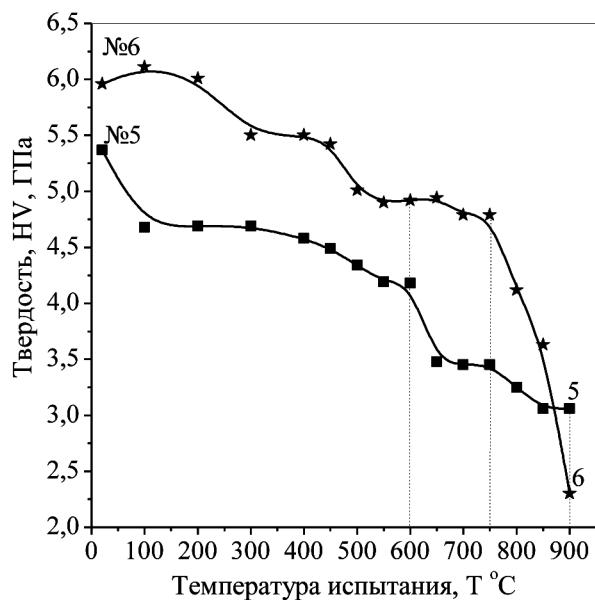
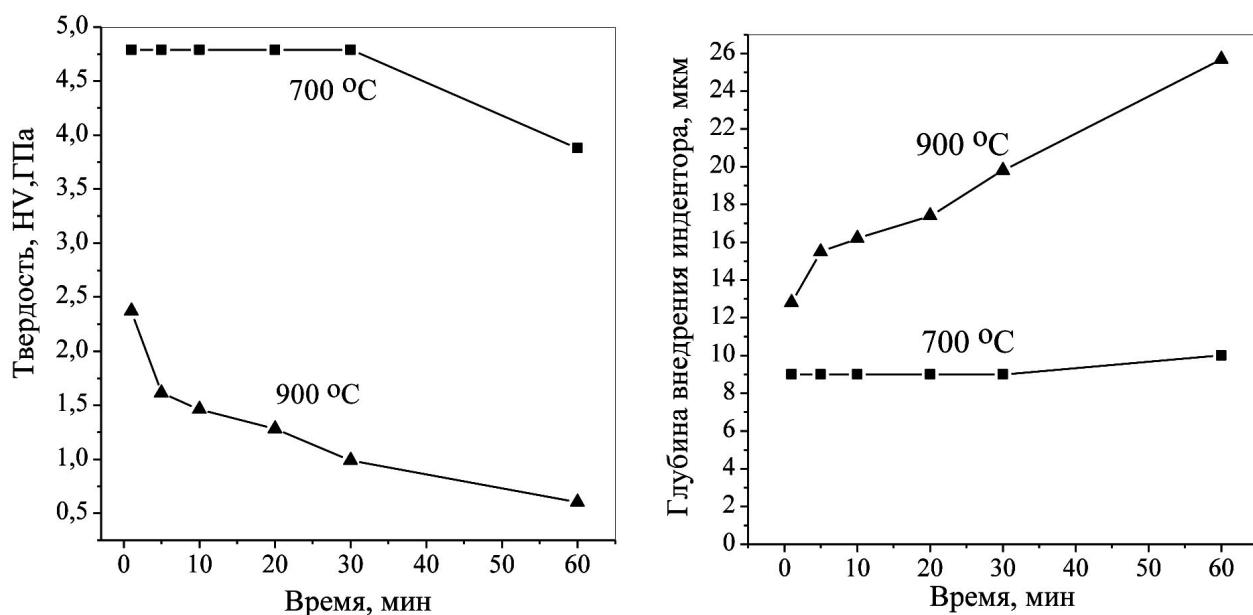


Рис. 6. Температурная зависимость твердости (индентор Виккерса, нагрузка 9,8 Н) трехфазных сплавов №6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W и №5 Fe-Co-Ni-Mo-W (Табл. 1) – (а). То же – для гомологической температуры  $T_{\text{гомол.}} = T_{\text{испытания}} / T_{\text{солидус}}$  (б)  
Fig. 6. (a) - Temperature dependences of Vickers hardness at load 9.8 N three-phase alloys #6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W and #5 Fe-Co-Ni-Mo-W (see Table. 1). (b) - The same - for homological temperature  $T_h = T / T_{\text{solidus}}$



**Рис. 7. Длительная твердость (а) и ползучесть (б) при индентировании (индентор Виккерса, нагрузка 9,8 Н) шестикомпонентного трехфазного сплава №6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W (Табл. 1) при температурах 700 и 900 °С**  
**Fig. 7. Vickers hardness depending on loading time (at load 9.8 N) of 6-component three-phase alloy #6 Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W W (see Table 1) at temperatures 700 and 900 °C**

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

**Связь между характеристиками сплава: химический шихтовой состав сплава – его электронная концентрация – фазовый состав – количественное соотношение фаз в сплаве**

Совокупность присутствующих в изученных сплавах элементов Fe, Co, Ni, способных иметь ГЦК решетку и обладающих высокими значениями электронной концентрации, обеспечивает ее усредненную величину, равную  $C_{sd} = 27/3 = 9,00$  эл/ат. Эта величина  $C_{sd}$ , как известно [3, 6], в полной мере соответствует ГЦК кристаллической структуре.

Добавление к этим металлам вольфрама, имеющего ОЦК решетку и  $C_{sd} = 6$  эл/ат, снижает электронную концентрацию –  $C_{sd} = 33/4 = 8,25$  эл/ат. Такая величина  $C_{sd}$  совокупности четырех металлов всё еще соответствует ГЦК кристаллической структуре. В то же время присутствие вольфрама в этом сочетании элементов создает вероятность (потенциальную возможность) образования интерметаллидной  $\mu$ -кристаллической структуры типа WFe и WCo.

Действительно, изготовленный пятикомпонентный сплав №1 WMnFeCoNi, дополнительно содержащий элемент марганец, и имеющий еще более низкое значение электронной концентрации ( $C_{sd} = 8,00$  эл/ат), показал наличие  $\mu$ -фазы в количестве 9 масс. %. Кроме того, в этом сплаве образовалась ОЦК-фаза в количестве 25 масс. %. Соответственно количество ГЦК-фазы составило 66 масс. % (Табл. 1).

Переход к шестикомпонентному сплаву №2 WCrMnFeCoNi, содержащему хром и имеющему  $C_{sd} = 7,67$  эл/ат, привел к возрастанию количества  $\mu$ -фазы до 23 масс. %, снижению количества ОЦК-фазы до 16 масс. % и незначительному снижению ГЦК-фазы – до 61 масс. % (Табл. 1).

Замена хрома молибденом в таких сплавах или дополнительное присутствие молибдена (переход к сплавам №5 WMoFeCoNi,  $C_{sd} = 7,80$  эл/ат; шестикомпонентному сплаву №6 WMoCrFeCoNi,  $C_{sd} = 7,50$  эл/ат; а также к семикомпонентному сплаву №7 WMoCrMnFeCoNi,  $C_{sd} = 7,43$  эл/ат) привело к повышению количества  $\mu$ -фазы до 35-46 масс. %, значительному увеличению количества ОЦК-фазы – до 44-48 масс. % и резкому снижению количества ГЦК-фазы – до 10-17 масс. % (Табл. 1).

Такое изменение количественного соотношения фаз в сплавах с молибденом, вероятнее всего, связано с тем, что молибден является не только активным мю-образующим элементом (он образует дополнительные мю-пары типа MoFe, MoCo (Табл. 2), но и в дополнение к вольфраму активно способствует формированию ОЦК-твердого раствора замещения (Рис. 3, Табл. 3). Соответственно эти факторы привели к снижению количества ГЦК-фазы.

В Табл. 1 и на Рис. 5 представлена связь четырех рассмотренных характеристик: химический шихтовой состав сплава – его электронная концентрация – фазовый состав сплава после выплавки – количественное соотношение фаз в сплаве. Как отмечено в разделе РЕЗУЛЬТАТЫ, с увеличением электронной концентрации сплава от  $C_{sd} = 7,40$  эл/ат до  $C_{sd} = 8,00$  эл/ат количество мю-фазы снижается. В пределах  $C_{sd} = 7,60-8,00$  эл/ат количество ГЦК- и ОЦК-фаз незначительно возрастает.

Таким образом, показано, что количественное соотношение фаз в сплаве в значительной мере определяется совокупным влиянием соотношения электронных концентраций ОЦК- и ГЦК-элементов в сплаве, а также соотношением присутствующих в сплаве мю-образующих элементов W, Mo, Fe, Co. При этом наиболее благоприятные условия для формирования мю-фазы реализуются в пятикомпонентном сплаве, содержащем эти элементы (сплав № 5 WMoFeCoNi).

### **Особенности формирования фаз при кристаллизации расплава**

Наличие многокомпонентных интерметаллидных мю-фаз в сочетании с ОЦК- и ГЦК-твердыми растворами замещения в изученных литьх быстроохлажденных сплавах непосредственно после кристаллизации позволяет предположить, что их формирование происходило в расплаве – в виде многокомпонентных кристаллоподобных кластеров, представляющих собой термодинамически обусловленное сочетание элементов [21-27]. Присутствие в расплаве элементов, способных образовать однотипные двухкомпонентные мю-интерметаллиды типа CoW, FeW, CoMo, FeMo, может инициировать образование кристаллоподобных кластеров соответствующей многокомпонентной интерметаллидной мю-фазы. При этом важным фактором их образования является термодинамическая обусловленность взаимодействия разнородных элементов сплава (Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni), которая определяется конкретными значениями их характеристик. В частности, важную роль играют количественные соотношения таких характеристик, как электронная концентрация, радиус атома, параметр решетки, температура плавления (кристаллизации), диффузионная подвижность, теплота смешения элементов (Табл. 1, 3), а также свойства двухкомпонентных мю-интерметаллидов (Табл. 2). Особую роль в формировании многокомпонентной интерметаллидной мю-фазы играют такие характеристики двухкомпонентных мю-интерметаллидов, как тип реакции, температура и энталпия образования (Табл. 2).

Главное отличие мю-кристаллоподобных кластеров в расплаве от кристаллической решетки мю-фазы в твердом сплаве состоит в том, что амплитуда колебаний атомов в них, число перескоков атомов со своих «постоянных» мест и длина свободного пробега (диффузионная подвижность) значительно выше [25]. Это обеспечивает повышенную эффективность реализации физических и термодинамических характеристик взаимодействующих мю-образующих элементов для формирования более-менее устойчивых, т. е. обладающих наиболее низкой свободной энергией, многокомпонентных мю-кристаллоподобных кластеров.

При наличии в расплаве разнородных атомов (Табл. 3) могут образоваться кластеры, имеющие различные типы кристаллоподобных структур, каждая из которых определяется, опять же, в соответствии с термодинамической обусловленностью соответствующих взаимодействующих элементов и их количеством. При этом в каждом кластере в первую очередь группируются атомы с наиболее близкими между собой по значениям свойств (Табл. 3). Это может привести к тому, что в отдельных кластерах количество «близких» атомов будет преобладать над теми, которые имеют заметно отличающиеся свойства, и, следовательно, они будут определять поведение кластеров при температуре начала кристаллизации расплава (Табл. 3).

В условиях существования кристаллоподобных кластеров различного типа, представляющих многокомпонентные мю-, ОЦК- и ГЦК-фазы, важной характеристикой является их поведение при кристаллизации расплава. В частности, последовательность (очередность) образования фаз, которые они представляют: какая фаза образуется первой, какую структурную форму приобретает; в каком виде кристаллизуются последующие фазы и как они располагаются по отношению друг к другу; каково количественное соотношение фаз.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные для изученных сплавов позволяют дать ответы на эти вопросы.

### **OЦК-фаза**

Как показали результаты РЭМ и ДТА (Рис. 1-3), ОЦК-фаза кристаллизуется в первую очередь и структурно представлена в виде дендритов. Она значительно обогащена вольфрамом, а также присутствующим молибденом, но в меньшей степени (Табл. 3). ОЦК-фаза представляет собой ОЦК-твердый раствор замещения на основе вольфрама (как элемента, имеющего наибольшую и очень высокую температуру плавления  $T_{пл} = 3395^{\circ}\text{C}$ ) и в меньшей степени молибдена ( $T_{пл} = 2620^{\circ}\text{C}$ ), суммарное содержание которых находится на уровне 90 ат. %; остальные 10 ат. % распределены между хромом и ГЦК-образующими элементами (Табл. 3, Рис. 4).

Величина электронной концентрации составляет  $C_{sd} = 6,12 \text{ эл/ат}$ , что отвечает ОЦК кристаллической структуре. Энтропия смешения –  $S_{смеш.} = 8,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  – это значительно ниже  $S_{смеш.}$  химического шихтового состава сплава (это объясняется тем, что в фазе содержатся два преобладающих элемента). Параметр кристаллической решетки ОЦК-фазы близок к параметру решетки вольфрама и молибдена и находится в пределах  $a = 0,31400\text{--}0,31657 \text{ нм}$  (Табл. 1, 3).

Как видно из Табл. 1, величина параметра решетки ОЦК-фазы во всех изученных сплавах (напомним, что все сплавы содержат вольфрам) практически одинакова: относительное отличие максимального значения (сплав №45(36)  $a = 0,31657 \text{ нм}$ ) от минимального (сплав №6  $a = 0,31400 \text{ нм}$ ) составляет 0,8 %. Это означает, что химический состав ОЦК-фазы в сплавах должен быть практически одинаков. Следовательно, величина электронной концентрации ОЦК-фазы в этих сплавах находится на уровне, рассчитанном для ОЦК-фазы в сплаве №13(37), а именно,  $C_{sd} = 6,12 \text{ эл/ат}$ , т. е. соответствует ОЦК-элементам VI группы Периодической системы элементов (Табл. 1, 3).

Таким образом, можно принять, что в изученных сплавах вольфрам играет доминирующую роль в формировании ОЦК-фазы, которая образуется в первую очередь и структурно представлена в виде дендритов.

### **M-фаза**

Кроме того, что вольфрам и молибден являются активными ОЦК-образующими элементами, они, как известно [9-12], являются еще и активными  $\mu$ -образующими элементами (Табл. 2). Они образуют 4 пары двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов с железом и кобальтом. При этом  $\mu$ -интерметаллиды, содержащие вольфрам  $\text{Co}_7\text{W}_6$  и  $\text{Fe}_7\text{W}_6$ , образуются по перитектической реакции, т. е. с участием жидкой фазы, при высоких температурах 1690 и  $1637^{\circ}\text{C}$  соответственно, и имеют высокую энталпию образования  $\Delta H_{образования} = -17,65 \text{ кДж/моль}$ . М-интерметаллид, содержащий молибден  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$ , образуется тоже по перитектической реакции, но при более низких значениях температуры и энталпии образования –  $1510^{\circ}\text{C}$  и  $-12,43 \text{ кДж/моль}$ . В то время как  $\mu$ -интерметаллид  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  образуется в твердой фазе при еще более низких температуре  $1370^{\circ}\text{C}$  и энталпии образования  $\Delta H_{образования} = -5,72 \text{ кДж/моль}$ . Таким образом, оба  $\mu$ -интерметаллида, содержащие вольфрам, являются высокоактивными, а  $\mu$ -интерметаллид  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  – наименее активный. Степень активности образующихся двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов, вероятно, должна оказывать существенное влияние на состав и количество формирующейся поликомпонентной  $\mu$ -фазы в сплаве.

Кристаллизация  $\mu$ -фазы осуществляется преимущественно на первичных дендритах ОЦК-фазы, т. е. непосредственно прилегает к ним, и также структурно представлена в виде дендритов (Рис. 1-3). Фактически имеет место идеальная ситуация для зарождения и роста  $\mu$ -фазы: первичные ОЦК-дендриты содержат все четыре  $\mu$ -образующих элемента и поэтому хорошо выполняют роль подложки, а рост дендритов  $\mu$ -фазы осуществляется благодаря наличию необходимых элементов в расплаве в достаточном количестве. Кроме того,  $\mu$ -фаза образует самостоятельные дендриты и ограниченные кристаллы.

М-фаза представляет собой поликомпонентную интерметаллидную фазу – упорядоченный (вероятнее всего, частично) твердый раствор всех элементов химического шихтового состава. Относительное распределение элементов таково, что содержание вольфрама и молибдена несколько выше всех остальных элементов, количество которых практически одинаково между собой (Табл. 3). Электронная концентрация  $\mu$ -фазы составляет  $C_{sd} =$

7,30 эл/ат – величина, характерная для границы раздела между ОЦК- и ГЦК-кристаллическими структурами. Энтропия смешения  $S_{\text{смеш.}} = 14,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , соответствует распределению элементов, близкому к эквиатомному.

Для изученных сплавов величины параметров  $a$  и  $c$  гексагональной решетки  $\mu$ -фазы, во-первых, отличаются незначительно при переходе от сплава к сплаву: максимальное различие для параметра  $a$  составляет 0,4 %, для параметра  $c$  – 0,7 %. Во-вторых, они очень близки к параметрам двухкомпонентных интерметаллидных  $\mu$ -фаз (Табл. 1, 2). Это может служить подтверждением предположения о том, что в расплаве двухкомпонентные мю-интерметаллиды находились в виде кристаллоподобных кластеров, которые обеспечили рост дендритов поликомпонентной  $\mu$ -фазы путем их присоединения к фронту ее кристаллизации на дендритах ОЦК-фазы. В пользу предположения о существовании «готовых» кристаллоподобных  $\mu$ -кластеров может служить также факт наличия  $\mu$ -фазы в виде самостоятельных дендритов и кристаллов (Рис. 1-3).

### **ГЦК-фаза**

ГЦК-фаза располагается в промежутках между дендритами и кристаллами  $\mu$ -фазы. В сплаве находится, главным образом, в составе эвтектики, второй составляющей которой является  $\mu$ -фаза в виде кристаллов малых размеров (Рис. 1-3). Оставшиеся «неиспользованные количества» всех химических элементов шихтового состава образуют твердый раствор замещения с ГЦК кристаллической решеткой с преимущественным содержанием ГЦК-образующих элементов. А также хрома, который вошел в ОЦК-фазу в малых количествах: вероятнее всего, по причине значительно более низкой температуры плавления (1875 °C) по сравнению с вольфрамом и молибденом (Табл. 3, Рис. 4). Не являясь  $\mu$ -образующим элементом, хром был оттеснен фронтом кристаллизации  $\mu$ -фазы в области расплава, содержащих ГЦК-элементы, которые имеют еще более низкие температуры плавления (1450–1500 °C) (Рис. 4). Содержание этих элементов в ГЦК-фазе находится в пределах 20–25 ат. %, тогда как вольфрама – порядка 3, а молибдена – 8 ат. % (Табл. 3).

Электронная концентрация ГЦК-фазы составляет  $C_{\text{sd}} = 8,08 \text{ эл/ат}$ , величина, характерная для ГЦК кристаллической структуры. Энтропия смешения –  $S_{\text{смеш.}} = 13,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Параметр  $a$  кристаллической решетки ГЦК-фазы для всех сплавов изменяется незначительно (различие между максимальным и минимальным значениями составляет 0,2 %) (Табл. 1) и наиболее близок к параметру решетки  $\gamma$ -Fe, имеющего ГЦК кристаллическую решетку, у которой  $a = 0,36370 \text{ нм}$ .

Таким образом, и вольфрам, и молибден «расходуются», главным образом, на две фазовые составляющие: ОЦК-фазу, кристаллизующуюся в первую очередь, и  $\mu$ -фазу, кристаллизующуюся во вторую очередь, для образования которой дендриты ОЦК-фазы выполняют роль подложки. Основное количество вольфрама в сплаве расходуется на образование ОЦК-твердого раствора замещения.

В Табл. 3 представлено сопоставление свойств каждой фазы со свойствами сплава в целом.

Электронная концентрация  $C_{\text{sd}}$ . Для сплава – отражает преобладание суммарной электронной концентрации ГЦК-элементов по сравнению с таковой ОЦК-элементов (9 против 6). Для фаз – имеет величину, характерную для соответствующего структурного состояния: ОЦК – 6,12;  $\mu$ -фаза – 7,30 – граница раздела между ОЦК и ГЦК структурами; ГЦК – 8,08.

Температура начала плавления (солидус) фаз Тсолидус. Отражает химический состав каждой фазы: чем больше суммарная концентрация (содержание) наиболее тугоплавких металлов, тем выше Тсолидус.

Параметр решетки фазы  $a$ , также  $a$  и  $c$ . Наиболее близок к параметру решетки главного фазообразующего элемента в фазе (температура плавления и количество): ОЦК – вольфрам и молибден;  $\mu$ -фаза – параметры гексагональной решетки  $a$  и  $c$  отражают очень малое их различие в двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидах (Табл. 2); ГЦК – Fe- $\gamma$ .

Энтропия смешения  $\Delta S_{\text{смеш.}}$ . Отражает близость содержания элементов к эквиатомному составу (ГЦК) или значительное отличие от такового (ОЦК).

Энталпия смешения  $\Delta H_{\text{смеш.}}$ . Для ОЦК и ГЦК-фаз находится в пределах границ существования однофазного состояния (по [3]).

Относительное различие атомных радиусов элементов сплава  $\delta$ . То же, что и для энталпии смешения.

Более подробно о величине энтропии смешения элементов в ОЦК- и ГЦК-фазах, представляющих собой однофазные твердые растворы замещения, т. е. систему взаимодействующих взаимозаменяемых эле-

ментов. Так, величина энтропии смешения элементов в ОЦК-фазе, в которой содержится один элемент вольфрам в преобладающем количестве (в районе 60 ат. %), а сумма двух элементов вольфрама и молибдена равна почти 90 ат. % (Табл. 3), составляет  $S_{\text{смеш.}} = 8,64 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . Это значительно ниже значения  $S_{\text{смеш.}} = 14,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  для химического шихтового состава рассматриваемого эквиатомного шестикомпонентного сплава № 6.

В ГЦК-фазе содержание вольфрама и молибдена находится на низком уровне 3-8 ат. %. Однако оно компенсируется более высоким и сравнительно равномерным содержанием остальных четырех элементов (Табл. 3). В результате энтропия смешения элементов в этой фазе несколько ниже шихтового состава –  $S_{\text{смеш.}} = 13,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  (Табл. 3).

Несмотря на относительно невысокую температуру начала плавления ГЦК-фазы, которая расплывается первой при нагреве сплава,  $T = 1330 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Табл. 1), высокие значения энтропии смешения элементов в ней явились, как показано ниже, одним из факторов, обеспечивших сравнительно высокую термическую стабильность повышенных значений механических свойств этих сплавов (по отношению к гомологической температуре испытания  $T_{\text{гомол.}}$ )

Таким образом, полученные результаты работы позволяют говорить о том, что количественное соотношение фаз в сплаве в значительной мере определяется электронной концентрацией сплава, в величине которой определяющую роль играет соотношение величин электронной концентрации ГЦК и ОЦК-металлов. Влияние  $\mu$ -образующих элементов и двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов на количество поликомпонентной  $\mu$ -фазы наиболее сильно проявляется в случае, когда в сплаве присутствуют одновременно вольфрам и молибден: они являются активными ОЦК- и  $\mu$ -образующими элементами и обеспечивают повышенные значения энтальпии образования двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов (Табл. 1-3).

### Прочностные и пластические свойства сплавов

Прочностные и пластические свойства изученных сплавов определяются соотношением следующих основных характеристик: величина  $C_{\text{sd}}$  сплава; количество  $\mu$ -фазы в сплаве; суммарное количество ОЦК- и  $\mu$ -фазы; количество ГЦК-фазы; гомологическая температура испытания.

Величины этих характеристик отражены в химических и фазовых составах сплавов и их структурном состоянии (Табл. 1, 3, Рис. 1-3).

Прочностные и пластические свойства изученных сплавов представлены характеристиками инструментального автоматического микропрессования при  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (твердость  $H_{\text{IP}}$  и приведенный модуль упругости  $E_r$ ), высокотемпературной кратковременной твердости и длительной твердости  $HV$  (аналог жаро прочности и ползучести), а также прочности и пластичности при одноосном сжатии (условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , максимальное напряжение  $S_{\text{max}}$ , относительная деформация  $\varepsilon$ ) (Табл. 1, 4, Рис. 6, 7).

Наиболее высокие значения прочностных характеристик при удовлетворительной пластичности имеет шестикомпонентный сплав №6 W-Mo-Cr-Fe-Co-Ni, который включает все четыре  $\mu$ -образующих элемента и содержит оптимальное количественное соотношение упрочняющих фаз ОЦК+ $\mu$ -фаза и пластифицирующей ГЦК-фазы (Табл. 1, 4, Рис. 6, 7). При повышении температуры от комнатной до  $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$  сплав сохраняет высокий уровень твердости: она снижается с  $HV = 6 \text{ ГПа}$  всего лишь до  $HV = 5 \text{ ГПа}$ . При этом условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  при сжатии составляет  $1,1 \text{ ГПа}$ , а относительная деформация  $\varepsilon$  - около 2 %.

Наименьшие значения прочностных характеристик и наибольшие значения пластических характеристик имеет семикомпонентный сплав №7 W-Mo-Cr-Mn-Fe-Co-Ni, который в дополнение к предыдущему сплаву №6 содержит элемент марганец (Табл. 1). При комнатной температуре он имеет относительную деформацию  $\varepsilon$  около 9 %, а при  $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – почти 30 %.

Такое влияние марганца может быть связано с тем, что в сочетании с ГЦК-металлами расширяются температурная и концентрационная области существования его высокотемпературной ГЦК-модификации [11-13]. Присутствуя во всех трех фазах сплава, он пластифицирует их, приводя к снижению прочностных и повышению пластических характеристик сплава.

В результате этот сплав по сравнению со сплавом №6 без марганца приобретает совокупность отличительных факторов, которые обеспечили ему данный набор свойств. А именно. У сплава с марганцем не

сколько меньшее количество  $\mu$ -фазы (35 и 40 масс. %, соответственно), а также суммарное количество ОЦК- и  $\mu$ -фаз (83 и 85); несколько большее количество ГЦК-фазы (17 и 15) (Табл. 1); несколько больше гомологическая температура испытания (при 750 °C – 0,66 и 0,64 – это на 60 °C ближе к температуре солидус). В результате сплав №7 с марганцем по сравнению со сплавом №6 без марганца имеет такие свойства при 750 °C:  $\sigma_{0,2}$  (0,69 и 1,10 ГПа);  $S_{max}$  (0,77 и 1,18 ГПа);  $\varepsilon$  (29,8 и 1,75 %) (Табл. 4).

Приведенный модуль упругости сплавов при индентировании  $E_r$  при комнатной температуре находится в пределах 130-190 ГПа (Табл. 4).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены 7 литых многокомпонентных (5-7 элементов) эквиатомных трехфазных сплавов, которые содержат поликомпонентные интерметаллидные  $\mu$ -фазы, а также твердые растворы замещения с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Все сплавы содержат элемент вольфрам.

2. Установлены особенности формирования этих фаз при кристаллизации.

В первую очередь образуется ОЦК-твердый раствор замещения на основе вольфрама и молибдена, который структурно представлен в виде дендритов. Его кристаллизация происходит при температуре выше 2000 °C. Содержание вольфрама в ОЦК-фазе находится на уровне 60 ат. %, молибдена – 30 ат. %, а суммарное содержание всех остальных элементов шихтового состава не превышает 10 ат. %.

Вслед за ОЦК-твердым раствором замещения кристаллизуется  $\mu$ -фаза при температуре порядка 1400-1500 °C. Она также структурно представлена в виде дендритов, которые непосредственно прилегают практически ко всем первичным дендритам ОЦК-фазы. Кроме того,  $\mu$ -фаза образует самостоятельные дендриты и кристаллы. М-фаза представляет собой поликомпонентную интерметаллидную фазу и содержит все элементы химического шихтового состава: вольфрам и молибден в количестве 18-22 ат. %, остальные элементы – на уровне 15 ат. %.

Затем кристаллизуется ГЦК-фаза при температуре 1270-1360 °C. Она располагается в промежутках между дендритами и кристаллами  $\mu$ -фазы и представляет собой твердый раствор замещения с ГЦК кристаллической решеткой. ГЦК-фаза в сплаве находится преимущественно в составе эвтектики, вторым компонентом которой является  $\mu$ -фаза. Содержание каждого ГЦК-металла, а также хрома, находится в пределах 20-25 ат. %, в то время как содержание вольфрама в 7-8 раз, а молибдена в 3 раза ниже.

Экспериментально полученные закономерности образования трех многокомпонентных фаз при кристаллизации укладываются в представления о том, что их формирование происходило в виде кристаллоподобных кластеров в расплаве.

3. Показано, что количественное соотношение  $\mu$ -, ОЦК- и ГЦК-фаз в сплаве может быть охарактеризовано электронной концентрацией Csd химического шихтового состава сплава. С увеличением электронной концентрации сплава количество  $\mu$ -фазы снижается. В общем случае, чем больше суммарная концентрация (содержание) ГЦК-образующих элементов в сплаве по отношению к ОЦК-образующим элементам, тем больше их электронная концентрация Csd и большее количество ГЦК-фазы в сплаве, и соответственно, меньше количество  $\mu$ -фазы.

Влияние  $\mu$ -образующих элементов и двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов на количество поликомпонентной  $\mu$ -фазы наиболее сильно проявляется в случае, когда в сплаве присутствуют одновременно вольфрам и молибден: они являются активными ОЦК- и  $\mu$ -образующими элементами и обеспечивают повышенные значения энталпии образования двухкомпонентных  $\mu$ -интерметаллидов. Максимальное количество  $\mu$ - и ОЦК-фаз в сплаве находится на уровне 50 масс. %, ГЦК-фазы – на уровне 65 масс. %.

4. Показано, что наиболее высокие значения высокотемпературных прочностных характеристик при удовлетворительной пластичности имеет шестикомпонентный сплав W-Mo-Cr-Fe-Co-Ni, который включает все четыре  $\mu$ -образующих элемента и содержит оптимальное количественное соотношение упрочняющих ОЦК-фазы и  $\mu$ -фазы и пластифицирующей ГЦК-фазы – соответственно 45, 40 и 15 масс. %.

Наименьшие значения прочностных характеристик и наибольшие значения пластических характеристик имеет семикомпонентный сплав W-Mo-Cr-Mn-Fe-Co-Ni, который дополнительно содержит элемент марганец. Величина относительной деформации сплава при 750 °C составляет 30 %.

Приведенный модуль упругости при индентировании  $E_r$  при комнатной температуре находится в пределах 130-190 ГПа.

#### Библиографический список

1. Ranganathan S., Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, **85**, N 10, pp 1404-1406.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, **560**, pp 1-9.
3. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, **10**, pp 534-538.
4. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства литьих многокомпонентных сплавов при высоких температурах, *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, **17**, С. 126-139.
5. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Упрочнение и механические свойства литьих высокоэнтропийных сплавов, *Композиты и Наноструктуры*, 2011, №2, С. 5-20.
6. Sheng Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, **21**, pp 433-446.
7. Daniel B. Miracle, Jonathan D. Miller, Oleg N. Senkov, Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tiley, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, *Entropy*, 2014, **16**, pp 494-525; doi:10.3390/e16010494.
8. B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmayer, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **624**, pp 270–278.
9. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966, 287 с.
10. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А., Физические основы прочности тугоплавких металлов. К.: Наукова думка, 1975, 315 с.
11. Энциклопедия неорганических материалов. Ответственный редактор Федорченко И.М., Киев: Главная редакция УСЭ, 1977, т. 2, С. 158-162.
12. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов*, Киев: Наукова думка, 1986, 598 с.
13. Тихонов Л.В., Кононенко В.А., Прокопенко Г.И., Рафаловский В.А., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Механические свойства металлов и сплавов*. – Киев: Наукова думка, 1986, 567 с.
14. Вестбрук Дж.Х., Механические свойства металлических соединений, *Сб. статей «Механические свойства металлических соединений»*. Перевод с англ. под ред. И.И. Корнилова. Рос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, М.: 1962, С. 11-59.
15. Глотка А.А., Анализ электронно-оптических исследований экспериментальных сплавов системы Fe-W и ферровольфрама, *Политехнический журнал Запорожского национального технического университета*, 2013, №6, С. 2-6.
16. Tao-Tsung Shun, Liang-Yi Chang, Ming-Hua Shiu, Age-hardening of the CoCrFeNiMo<sub>0.85</sub> high-entropy alloy, [www.elsevier.com/locate/matchar](http://www.elsevier.com/locate/matchar); <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.012>, pp 92-96.
17. Tariq N.H., Naeem M., Hasan B.A., Akhter J.I., Siddique M., Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **556**, pp 79-85.
18. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P., Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia*, 2013, No. 2, pp 1-11.
19. ISO 14577-1:2002(E). Instrumental indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method. Date: 2002-09-22.
20. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов, Киев: Изд-во «Логос», 2010, 82 с.

21. Романова А.В., Структура и свойства металлических расплавов, *Металлы, электроны, решетки*, 1975, С. 168-202.
22. Дутчак Я.И., Рентгенография жидких металлов, М.: Наука, 1977, 82 с.
23. Крокстон К., Физика жидкого состояния, 1978, М.: Наука, 400 с.
24. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов, 1980, М.: Наука, 188 с.
25. Лесник А.Г., Жидкость как система с динамическим локальным порядком, *Металлофизика*, 1984, 6, №1, С. 64-69.
26. Белащенко Д. К., Структура жидких и аморфных металлов, М.: Наука, 1985, 192 с.
27. Il'inskii A.I., Koval Yu., Hoyer W., Slyusarenko S., On thermodynamic properties and atomic structure of amorphous and liquid alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 15, No.10, pp 251-255.

#### **REFERENCES**

1. Ranganathan S., Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Current Science*, 2003, 85, N 10, pp 1404-1406.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. and Chen S.K., High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, 560, pp 1-9.
3. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10, pp 534-538.
4. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy En.P., Danilenko N.I., Karpec M.V., Mechanical properties of cast multicomponent alloys at high temperatures, *Sovremenniye problemi fizicheskogo materialovedeniya - Modern problems of physical materials*, 2008, no 17, pp. 126-139. (In Russian).
5. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy En.P. Work-hardening and mechanical properties of the cast high-entropy alloys. *Kompozitih i Nanostrukturih - Composites and Nanostructures*, 2011, no. 2, pp. 5-20. (In Russian).
6. Sheng Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21, pp 433-446.
7. Daniel B. Miracle, Jonathan D. Miller, Oleg N. Senkov, Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tiley, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, *Entropy*, 2014, 16, pp 494-525; doi:10.3390/e16010494.
8. B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmayer, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624, pp 270–278.
9. Grigorovich V.K. Periodicheskiy zakon Mendeleeva i elektronnoe stroenie metallov [Periodic law of Mendeleev and electronic structure of metals]. Moskow, Nauka, 1966, 287 p. (In Russian).
10. Trefilov V.I., Miljman Yu.V., Firstov S.A. Fizicheskie osnovi prochnosti tugoplavkikh metallov [Physical bases of strength of refractory metals]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 315 p. (In Russian).
11. Ehnciklopediya neorganicheskikh materialov. Otvetstvennyiy redaktor Fedorchenco I.M. [Encyclopaedia of inorganic materials. Managing editor of Fedorchenco I.M.], Kiev: Glavnaya redakciya USEh, 1977, vol. 2, pp. 158-162. (In Russian).
12. Barabash O.M., Kovalj Yu.N., Struktura i svoystva metallov i splavov. Spravochnik. Kristallicheskaya struktura metallov i splavov [Structure and properties of metals and alloys. Reference book. Crystalline structure of metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1986, 598 p. (In Russian).
13. Tikhonov L.V., Kononenko V.A., Prokopenko G.I., Rafalovskiy V.A., Struktura i svoystva metallov i splavov. Spravochnik. Mekhanicheskie svoystva metallov i splavov [Structure and properties of metals and alloys. Reference book. Mechanical properties of metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1986, 567 p. (In Russian).
14. Westbrook J.H., Mekhanicheskie svoystva metalicheskikh soedinenij [ Mechanical properties of metallic compounds], Sb. statej « Mekhanicheskie svoystva metalicheskikh soedinenij ». Perevod s angl. pod red. I.I. Kornilova. Ros. nauchno-tech. izd-vo literatury po chernoyj i zvetnoy metallurgii, M.: 1962, C. 11-59. (In Russian).

15. Glotka A.A., The analysis of electron-optical examinations of the observational alloys of system Fe-W and ferrotungsten. *Politehnicheskiy zhurnal Zaporozhskogo natsionalnogo universiteta - Polytechnical magazine of Zaporozhye national technical university*, 2013, №6, C. 2-6. (In Russian).
16. Tao-Tsung Shun, Liang-Yi Chang, Ming-Hua Shiu, Age-hardening of the CoCrFeNiMo<sub>0.85</sub> high-entropy alloy, [www.elsevier.com/locate/matchar](http://www.elsevier.com/locate/matchar); <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.012>, pp 92-96.
17. Tariq N.H., Naeem M., Hasan B.A., Akhter J.I., Siddique M., Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **556**, pp 79-85.
18. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P., Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia*, 2013, No. 2, pp 1-11.
19. ISO 14577-1:2002(E). Instrumental indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method. Date: 2002-09-22.
20. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Pechkovskiy En.P. *Novaya metodologiya obrabotki i analiza rezul'tatov avtomaticheskogo indentirovaniya materialov* [New methodology of treatment and analysis of results of automatic indentation of materials], Kiev: Izdatelstvo «Logos», 2010, 82 p. (In Russian).
21. Romanova A.V., Structure and properties of metal melts. *Metal, electrony, reshotki. Metals, electrons, lattices*, 1975, P. 168-202. (In Russian).
22. Dutchak Ja.I. *Rentgenographija zhidkikh metalov* [Radiographic analysis of liquid metals], M.: Nauka, 1977, 82 p. (In Russian).
23. Krokston K.. *Phizika zhidkogo sostoyanija* [Physics of a liquid state] , 1978, M.: Nauka, 400 p. (In Russian).
24. Vatolin N.A., Pastuhov E.A. *Difraktsionnye issledovaniya stroenija vysokotemperaturnych rasplavov* [The diffraction examinations of a structure of high-temperature melts], 1980, M.: Nauka, 188p. (In Russian).
25. Lesnik A.G. Liquid as system with dynamic local order. *Phizika metalov* [Physics of metals], 1984, **6**, №1, P. 64-69. (In Russian).
26. Belashenko D. K. *Struktura zhydkich i amorphnych metalov* [Structure of liquid and amorphous metals], M.: Nauka, 1985, 192 p. (In Russian).
27. Il'inskii A.I., Koval Yu., Hoyer W., Slyusarenko S., On thermodynamic properties and atomic structure of amorphous and liquid alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **15**, No.10, pp 251-255.

#### *Сведения об авторах*

**С.А.Фирстов:** академик Национальной академии наук Украины, д.ф-м.н., проф., зам. директора, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, fsa@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-33-60;

**В.Ф.Горбань:** д-р техн. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvf@ipms.kiev.ua , тел. (044) 424-00-51.

**Н.А.Крапивка:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, engpp@mail.ru; epp@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51.

**Э.П. Печковский (контактное лицо):** д-р. физ.-мат. наук., вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, engpp@mail.ru; epp@ipms.kiev.ua; тел. служеб. (044) 424-00-51, моб. 095-336-11-01.

**М.В.Карпец:** д-р. физ.-мат. наук., вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, epp@ipms.kiev.ua; тел. (044) 424-00-51.

**А.В.Самелюк:** научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvf@ipms.kiev.ua , тел. (044) 424-00-51.

**В.Н.Ткач:** д-р. физ.-мат. наук., зав. лаб. Института сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина, тел. (044) 432-99-32.