

УДК 620.178.152:669.265.295

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭКВИАТОМНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СПЛАВОВ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СО-ОТНОШЕНИЕ СОДЕРЖАЩИХСЯ В НИХ ПОЛИКОМПОНЕНТНОЙ ФАЗЫ ЛАВЕСА C14 И ОЦК-ТВЕРДОГО РАСТВОРА ЗАМЕЩЕНИЯ

(получена редакцией 30.09.2015, принята в печать – 06.10.2015)

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

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

На шести литых пяти- и шестикомпонентных эквиатомного состава двухфазных сплавах, содержащих твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-фаза) и поликомпонентную фазу Лавеса C14 типа  $MgZn_2$  (C14-фаза), изучена связь экспериментально определенного количественного соотношения этих двух фаз с расчетными значениями пяти характеристик сплавов.

Сплавы включают элементы Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Cr, Al; из их числа четыре элемента Ti-Zr-V-Nb составили базовую основу изученных сплавов, в которые поочередно вводились остальные элементы. Используются следующие характеристики сплавов: свойства индивидуальных элементов в химическом шихтовом составе; электронная концентрация  $C_{sd}$ ; атомный радиус (отношение среднего «большого» R1 и «малого» R2 радиусов элементов сплава R1/R2); усредненная энтальпия смешения элементов в сплаве  $\Delta H_{mix}$ ; суммарная энтальпия смешения элементов во всех двухкомпонентных C14-интерметаллидах в сплаве  $\Sigma \Delta H_{mix}$ ; относительное количество двухкомпонентных C14-интерметаллидов, содержащихся в сплаве.

Показано, что каждая из этих характеристик может быть использована индивидуально для определения количества C14-фазы в изученных сплавах, однако в разной степени приближения к экспериментальному значению. Наиболее однозначная связь наблюдается для такой характеристики сплава, как относительное количество двухкомпонентных C14-интерметаллидов в сплаве.

Регулировать соотношение количества C14-фазы в пределах 10-85 масс. % в двухфазных сплавах данного типа можно как путем введения в базовый состав дополнительных элементов, способствующих формированию двухкомпонентных C14-интерметаллидов, так и элементов, способствующих формированию ОЦК-твердого раствора замещения.

На основании установленных закономерностей поведения изученных характеристик сплавов данного типа в зависимости от их химического шихтового состава, а также полученных в работе конкретных результатов о связях между экспериментально полученными и расчетными параметрами сплавов, представляется возможным прогнозировать количественное соотношение C14- и ОЦК-фаз в сплавах аналогичного состава, а также конструировать новые составы.

**Ключевые слова:** характеристики литых многокомпонентных эквиатомных двухфазных сплавов; количественное соотношение фазы Лавеса C14 и ОЦК-твердого раствора замещения в сплавах.

## INFLUENCE OF CHARACTERISTICS CAST MULTICOMPONENT EQUIATOMIC TWO-PHASE ALLOYS ON THE QUANTITATIVE RELATION OF POLYCOMPONENT LAVES C14-PHASE AND BCC-SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTION

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

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

On six cast five- and six-component equiatomic two-phase alloys containing a substitutional solid solution with BCC crystalline lattice (BCC-phase) and a polycomponent Laves C14-phase type  $MgZn_2$  (C14-phase) connection of experimental certain quantitative relation of these two phases with calculation values for five characteristics of alloys is determined.

Alloys include metals Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Cr, Al; four metals Ti-Zr-V-Nb have made a base bottom of the studied alloys into which other metals were input by-turn. Following characteristics of alloys are used: properties of individual metals in chemical charge mixture composition; electron concentration  $C_{sd}$ ; atomic radius (relation of average values of atomic radiuses of metals with major radiuses  $R_1$  to that with small radiuses  $R_2$ , i.e.  $R_1/R_2$ ); an average enthalpy of mixture of metals in alloy  $\Delta H_{mix}$ ; the total enthalpy of mixture of metals in all two-component C14-intermetallics in alloy  $\Sigma \Delta H_{mix}$ ; the relative quantity two-component C14-intermetallics containing in an alloy.

It is shown that each of these characteristics can be used individually for definition of quantity C14-phase in the studied alloys, however in a different degree of approach to the experimental values. The most unequivocal communication is observed for such characteristic of an alloy as the relative quantity two-component C14-intermetallics in an alloy.

To regulate a relation of quantity C14-phase within 10-85 mass. % in two-phase alloys of the given type it is possible as by introduction in a base composition of the additional metals promoting formation two-component C14-intermetallics, and the metals promoting formation of the BCC-substitutional solid solution.

On the basis of the determined regularities of behaviour of the studied characteristics of alloys of the given type depending on their chemical charge mixture composition, and also the concrete effects gained in operation about connects between experementally gained and settlement parametres of alloys, it is obviously possible to predict the quantitative relation C14- and BCC-phases in alloys of a similar composition and also to construct new compositions.

**Keywords:** characteristics cast multicomponent equiatomic two-phase alloys; the quantitative relation of a Laves C14-phase and the BCC-substitutional solid solution in alloys.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1-15] обращалось внимание на то, что наличие в расплаве шихтового состава сплава химических элементов, способных образовать двухкомпонентные интерметаллиды, может инициировать формирование на их основе кристаллоподобных кластеров многокомпонентной интерметаллидной фазы. В расплаве, а после кристаллизации и в твердом состоянии, происходит термодинамически согласованное протекание двух процессов: формирование поликомпонентной интерметаллидной фазы и твердого раствора замещения.

В результате в многокомпонентных двухфазных сплавах все элементы химического состава сплава входят как в интерметаллидную фазу, так и в твердый раствор замещения, формируя их количественное соотношение.

При этом главным фактором формирования количества каждой фазы является термодинамическая обусловленность взаимодействия разнородных элементов сплава, что определяется конкретными значениями их физических свойств. Важнейшими из этих свойств являются: электронная структура и такая ее характеристика как электронная концентрация, размерный фактор – радиус атома элемента, тип и размеры кристаллической решетки (элементарной ячейки), теплота плавления элемента и ее показатель – температура плавления, диффузионная подвижность элементов, энтальпия смещения элементов.

Формирование многокомпонентной интерметаллидной фазы при кристаллизации расплава определяется, в первую очередь, такими характеристиками ее двухкомпонентных интерметаллидов, как тип реакции образования (с участием жидкой фазы или в твердом состоянии), температура образования и энтальпия образования [16, 17].

Формирование твердого раствора замещения определяется, главным образом, такими характеристиками металлов, как количественное соотношение их электронной концентрации и теплота плавления (ее показателем является температура плавления-кристаллизации) [8-12, 18-22].

В результате при кристаллизации расплава обе фазы образуются в определенном количественном соотношении в зависимости от способности элементов сплава формировать каждую из них.

В связи с тем, что твердый раствор замещения, как правило, пластичный, а интерметаллидная фаза прочная и хрупкая, для практического использования таких сплавов необходимо знать количественное соотношение этих фаз. При этом важно установить, с помощью каких факторов можно регулировать их соотношение в сплаве, чтобы получать требуемые сочетания прочностных и пластических характеристик сплавов в заданных температурно-силовых условиях эксплуатации.

В настоящей работе на примере двухфазных сплавов эквиатомного состава, содержащих твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-фаза) и поликомпонентную фазу Лавеса C14 типа  $MgZn_2$  (C14-фаза), изучена связь экспериментально определенного количественного соотношения ОЦК- и поликомпонентной C14-фаз в сплавах с расчетными значениями таких его пяти характеристик: электронная концентрация химического шихтового состава сплава, величина усредненного атомного радиуса элементов, усредненная энтальпия смешения элементов в сплаве, суммарная энтальпия смешения элементов в двухкомпонентных C14-интерметаллидах, а также относительное количество двухкомпонентных C14-интерметаллидов в сплаве.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Металлы и сплавы.* Свойства металлов, использованных в работе при выплавке изученных сплавов, представлены в **Табл. 1** [16-19, 23]. Составы сплавов, количество фаз в них, расчетные значения их электронной концентрации и другие характеристики приведены в **Табл. 2**. Сплавы данного типа содержат потенциально возможные C14-образующие пары элементов из числа использованных в работе металлов. Характеристики двухкомпонентных C14-интерметаллидов представлены в **Табл. 3** [16, 17, 23].

Для изготовления многокомпонентных сплавов данного типа в работе использовали базовый состав Ti-Zr-V-Nb. Он имеет возможность образовать всего один двухкомпонентный C14-интерметаллид – ZrV<sub>2</sub>. Тем не менее, введение в этот состав элементов Ta, Mo, Fe, Cr, Al в различных сочетаниях позволило варьировать количественное соотношение ОЦК-фазы и поликомпонентной C14-фазы в сплавах в достаточно широких пределах (Табл. 2).

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 °С/сек.

Таблица 1

**Свойства металлов, использованных при выплавке изученных многокомпонентных двухфазных сплавов эквиатомного состава, содержащих фазу Лавеса C14 и ОЦК-твердый раствор замещения. Расположены в порядке очередности введения в сплавы [16–19, 23]**

Table 1

**Properties of the metals used at melt of studied multicomponent equiatomic two-phase alloys, which contain Laves C14-phase and the BCC-phase substitutional solid solution. Are located as sequence of introduction in alloys [16–19, 23]**

Металл	№ в ПСЭ	Период	Группа	Валентные электроны	Атомный радиус, R, нм	Тип решетки	Параметр решетки a, нм	T плавления, °С	Теплота плавления, кДж/моль	Модуль Юнга, E, ГПа
Ti-β	22	4	IV	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1431	ОЦК	0,33065	1668	18,9	100
Zr-β	40	5	IV	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,1562	ОЦК	0,36090	1855	19,3	75
V	23	4	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1309	ОЦК	0,30240	1950	17,6	135
Nb	41	5	V	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	0,1425	ОЦК	0,32940	2468	26,8	110
Ta	73	6	V	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,1429	ОЦК	0,33025	2996	31,4	185
Mo	42	5	VI	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	0,1361	ОЦК	0,31446	2620	27,6	310
Fe-δ	26	4	VIII	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	0,1267	ОЦК	0,29250	1536	14,4	210
Cr	24	4	VI	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	0,1248	ОЦК	0,28850	1875	19,0	250
Al	13	3	III	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	0,1428	ГЦК	0,40414	660	11,3	70

Таблица 2

Характеристики многокомпонентных эквиатомных двухфазных сплавов, содержащих фазу Лавеса C14 и ОЦК-твердый раствор замещения (ОЦК-фаза)

Table 2

Data of multicomponent equiatomic two-phase alloys, which contain Laves C14-phase and the BCC-phase substitutional solid solution (BCC-phase)

№	Состав сплава эквиатомный	Csd сплава эл/ат	Средн.ΔН сплава кДж/моль	C14-интерметаллидные пары в сплаве	ΣΔН C14-пар кДж/моль	Кол-во C14-пар %	Кол-во C14-фазы масс. %	Кол-во ОЦК масс.%
1	Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo	4,83	-1,27	ZrV	-4	7	13	87
2	Ti-Zr-V-Nb-Mo	4,80	-1,70	ZrV	-4	10	35	65
3	Ti-Zr-V-Nb-Fe	5,20	-6,60	ZrV-TiFe-NbFe	-37	30	72	28
4	Ti-Zr-V-Nb-Cr	4,80	-5,80	ZrV-TiCr-ZrCr-NbCr	-59	40	75	25
5	Ti-Zr-V-Nb-Al	4,20	-10,90	ZrV-ZrAl	-48	20	26	74
6	Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al	4,50	-11,73	ZrV-ZrAl-TiCr-ZrCr-NbCr/TiCrAl ZrCrAl NbCrAl	-103	53	84	16

Таблица 3

Характеристики двухкомпонентных интерметаллидов C14, способных образоваться в изученных двухфазных сплавах [16, 17, 23]

Table 3

Data of two-component intermetallics C14 capable to be formed in the studied two-phase alloys [16, 17, 23]

№	C14 - соединен	Атомная доля	Csd, эл/ат	R1, нм	R2, нм	R1/R2	Тип реакции образования	T <sub>обр.</sub> , °C	ΔH <sub>обр.</sub> , kJ/mol
1	TiCr2	0,351 Ti	5,34	0,1431	0,1248	1,147	ТВ-ОЦК-Конгруэнт	1404	-4,93
2	TiFe2	0,333 Ti	6,68	0,1431	0,1267	1,129	Ж – Конгруэнтн.	1434	-26,37
3	ZrAl2	0,342 Zr	3,33	0,1562	0,1428	1,094	Ж – Конгруэнтн	1645	-45,80
4	ZrV2	0,333 Zr	4,67	0,1562	0,1309	1,193	Ж+ОЦК-Перитектик	1300	
5	ZrCr2	0,333 Zr	5,34	0,1562	0,1248	1,252	Ж – Конгруэнтн	1673	-20,39
6	NbCr2	0,329 Nb	5,67	0,1425	0,1248	1,142	Ж – Конгруэнтн	1727	-21,91
7	NbFe2	0,333 Nb	7,01	0,1425	0,1267	1,125	Ж – Конгруэнтн	1614	-26,46
№8 – TiCrAl Csd=4,33; №9 – ZrCrAl Csd=4,33; №10 – NbCrAl Csd=4,67									

Идентификацию фаз в сплавах проводили методом рентгенофазового анализа. Съемку осуществляли на дифрактометре ДРОН-УМ1 в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$  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. Определяли тип каждой фазы в сплаве, параметры их кристаллических решеток, количественное соотношение фаз.

Двухкомпонентные C14-интерметаллиды типа  $\text{MgZn}_2$  (Табл. 3) [16, 17, 23] имеют ГПУ кристаллическую решетку с координационным числом 12. Межатомные расстояния в них меньше, чем в решетках образующих их металлов. Отношения «больших» R1 и «малых» R2 атомных радиусов металлов находятся в пределах  $R1/R2 = 1,04-1,68$ . Образуются из жидкого или твердого состояния. Характеризуются узкими областями гомогенности. Температура плавления не превышает температуру плавления более тугоплавкого компонента. Обладают металлической проводимостью, высокой твердостью (7-15 ГПа), хрупки сами по себе и охрупчивают сплавы. В то же время упрочняют сплавы, используются в качестве защитных жаростойких покрытий. На основе двухкомпонентных C14-интерметаллидов образуются сплавы, представляющие твердые растворы с широкой областью гомогенности.

Двухкомпонентные интерметаллиды С14 обладают специфическими особенностями образования при кристаллизации расплава. А именно.

Во-первых, почти все двухкомпонентные интерметаллиды С14, которые имеют потенциальную возможность сформироваться в изученных сплавах и способствовать формированию многокомпонентной интерметаллидной С14-фазы (Табл. 2, 3), образуются непосредственно из расплава, т. е. из жидкой фазы – по конгруэнтному типу реакции. Кроме того, один интерметаллид ZrV<sub>2</sub> образуется по перитектической реакции, т. е. с участием жидкой и твердой фаз (причем, твердой является ОЦК-фаза). И только один интерметаллид TiCr<sub>2</sub> образуется путем распада твердого раствора по реакции конгруэнтного типа (опять же ОЦК-твердого раствора).

Во-вторых, температура образования двухкомпонентных интерметаллидов С14, как видно (Табл. 3), довольно высокая – в пределах 1300-1700 °С.

В-третьих, реакция образования при кристаллизации этих соединений сопровождается выделением большого количества тепла  $\Delta H_{\text{обр}}$  находится на уровне особо тугоплавких металлов (Nb, Mo, Ta) (Табл. 1, 3).

Эти три «благоприятных» фактора образования двухкомпонентных интерметаллидов С14 в совокупности активно способствуют формированию на их основе многокомпонентной интерметаллидной С14-фазы в сплаве, а значит, и ее количества.

*Электронная концентрация Csd сплавов.* Величина электронной концентрации Csd сплава рассчитывалась как среднеарифметическое значение валентных (sd)-электронов всех индивидуальных элементов его химического шихтового состава [8, 11, 19]. Как видно (Табл. 2), изменяется в пределах Csd = 4,20-5,20 эл/ат, т. е. находится в пределах существования ОЦК кристаллической структуры. Электронная концентрация использованных в работе двухкомпонентных интерметаллидов С14 находится в пределах Csd = 4,67-7,01 эл/ат. Исключение составляет интерметаллид ZrAl<sub>2</sub>, у которого Cspd = 3,33 эл/ат – благодаря алюминию, который находится в 3 периоде III группе и имеет валентные (sp)-электроны.

*Средний атомный радиус элементов сплава.* Для каждого сплава рассчитывались среднеарифметические значения атомных радиусов элементов с большими радиусами R1 и с малыми радиусами R2, а также их отношения R1/R2 (Табл. 4). Оказалось, что полученные значения отношений R1/R2 для многокомпонентных сплавов отвечают соотношению радиусов элементов, образующих двухкомпонентные интерметаллиды С14 (Табл. 3) – это является подтверждением корректности выбранных химических составов изученных сплавов с целью получения в них фазы Лавеса С14.

*Энтальпия смешения элементов в сплаве.* Для каждого сплава вычисляли величину энтальпии смешения элементов  $\Delta H_{\text{смеш}}$  как среднеарифметическое значение энтальпий смешения всех пар элементов в сплаве (Табл. 2, 5); значения энтальпии смешения пар элементов взяты из работы [11]. Для изученных

Таблица 4

**Расчетные величины средних значений атомных радиусов элементов с большими радиусами R1 и с малыми радиусами R2 (табл. 1), а также их отношений R1/R2 в изученных двухфазных сплавах**

Table 4

**Calculate quantities of average values for atomic radiuses of metals with major radiuses R1 and with small radiuses R2 (tab. 1) and also their rations R1/R2 in the studied two-phase alloys**

№	Состав сплава эквиатомный	Элементы с радиусом R1	R1 средний нм	Элементы с радиусом R2	R2 средний нм	R1/R2	Кол-во С14-фазы масс. %
1	Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo	Ti-Zr-Nb-Ta	0,1462	V-Mo	0,1335	1,095	13
2	Ti-Zr-V-Nb-Mo	Ti-Zr-Nb	0,1473	V-Mo	0,1335	1,103	35
3	Ti-Zr-V-Nb-Fe	Ti-Zr-Nb	0,1473	V-Fe	0,1288	1,144	72
4	Ti-Zr-V-Nb-Cr	Ti-Zr-Nb	0,1473	V-Cr	0,1279	1,152	75
5	Ti-Zr-V-Nb-Al	Ti-Zr-Nb-Al	0,1461	V	0,1309	1,116	26
6	Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al	Ti-Zr-Nb-Al	0,1461	V-Cr	0,1279	1,142	84

Таблица 5

Расчет средней энтальпии смешения пар элементов в сплавах ( $\Delta H_{смеш}$ , кДж/моль).  
Расчет суммарной энтальпии смешения пар элементов в двухкомпонентных  
интерметаллидах C14 ( $\Sigma \Delta H_{смеш}$ , кДж/моль)

Table 5

Calculation of average enthalpy of mixture of pairs of metals in alloys ( $\Delta H_{mix}$ , kJ/mol).  
Calculation of the total enthalpy of mixture for pairs of metals in two-component intermetallics  
C14 ( $\Sigma \Delta H_{mix}$ , kJ/mol)

Спл1	Пара	$\Delta H$	Спл2	Пара	$\Delta H$	Спл3	Пара	$\Delta H$	Спл4	Пара	$\Delta H$	Спл5	Пара	$\Delta H$	Спл6	Пара	$\Delta H$
Ti	Ti Zr	0	Ti	Ti Zr	0	Ti	Ti Zr	0	Ti	Ti Zr	0	Ti	Ti Zr	0	Ti	Ti Zr	0
Zr	Ti V	-2	Zr	Ti V	-2	Zr	Ti V	-2	Zr	Ti V	-2	Zr	Ti V	-2	Zr	Ti V	-2
V	Ti Nb	2	V	Ti Nb	2	V	Ti Nb	2	V	Ti Nb	2	V	Ti Nb	2	V	Ti Nb	2
Nb	Ti Ta	1	Nb	Ti Mo	-4	Nb	Ti Fe	-17	Nb	Ti Cr	-7	Nb	Ti Al	-30	Nb	Ti Al	-30
Ta	Ti Mo	-4	Mo	Zr V	-4	Fe	Zr V	-4	Cr	Zr V	-4	Al	Zr V	-4	Al	Zr V	-4
Mo	Zr V	-4		Zr Nb	4		Zr Nb	4		Zr Nb	4		Zr Nb	4	Cr	Zr Nb	4
	Zr Nb	4		Zr Mo	-6		Zr Fe	-25		Zr Cr	-41		Zr Al	-44		Zr Al	-44
	Zr Ta	3		V Nb	-1		V Nb	-1		V Nb	-1		V Nb	-1		V Nb	-1
	Zr Mo	-6		V Mo	0		V Fe	-7		V Cr	-2		V Al	-16		V Al	-16
	V Nb	-1		Nb Mo	-6		Nb Fe	-16		Nb Cr	-7		Nb Al	-18		Nb Al	-18
	V Ta	-1		$\Sigma$	-17		$\Sigma$	-66		$\Sigma$	-58		$\Sigma$	-109		Cr Ti	-7
	V Mo	0		Средн.	<b>-1,70</b>		Средн.	<b>-6,60</b>		Средн.	<b>-5,8</b>		Средн.	<b>-10,9</b>		Cr Zr	-41
	Nb Ta	0														Cr V	-2
	Nb Mo	-6														Cr Nb	-7
	Ta Mo	-5														Cr Al	-10
	$\Sigma$	-19														$\Sigma$	-176
	Средн.	<b>-1,27</b>														Средн.	<b>-11,73</b>
Пары интерметаллидов C14 в сплавах																	
Спл1	Zr V	-4	Спл2	Zr V	-4	Спл3	Zr V	-4	Спл4	Zr V	-4	Спл5	Zr V	-4	Спл6	Zr V	-4
							Ti Fe	-17		Ti Cr	-7		Zr Al	-44		Zr Al	-44
							Nb Fe	-16		Zr Cr	-41					Cr Ti	-7
										Nb Cr	-7					Cr Zr	-41
																Cr Nb	-7
	$\Sigma$	-4		$\Sigma$	-4		$\Sigma$	-37		$\Sigma$	-59		$\Sigma$	-48		$\Sigma$	-103

сплавов эта величина изменяется в пределах  $\Delta H_{смеш} = -1,27 \div -11,73$  кДж/моль.

Кроме того, рассчитывали величину интегральной энтальпии смешения двухкомпонентных C14-интерметаллидов в сплаве как сумму энтальпий смешения элементов во всех C14-парах (Табл. 5). Исходили из предположения о том, что суммарный тепловой эффект смешения всех C14-интерметаллидов в расплаве является одним из главных факторов, определяющих формирование многокомпонентной интерметаллидной C14-фазы, а значит, и ее количества. В этом случае величина энтальпии смешения изменяется в пределах  $\Sigma \Delta H_{смеш} = -4 \div -103$  кДж/моль.

*Количество двухкомпонентных C14-интерметаллидов в сплаве.* Рассчитывали как относительное количество пар C14-интерметаллидов по отношению ко всему количеству пар элементов в сплаве; выражено в %.

*Анализ связи количественного соотношения двух фаз в сплаве с его характеристиками* выполняли методом последовательного сопоставления двух сплавов, отличающихся элементами из числа Ta, Mo, Fe, Cr, Al, которые дополнительно вводили в базовый состав Ti-Zr-V-Nb (Табл. 2). При этом учитывали способность (активность, тип реакции,  $T_{обр}$  и  $\Delta H_{обр}$ ) дополнительного элемента к образованию двухкомпонентных C14-интерметаллидов со всеми элементами сплава, на основе которых и формируется многокомпонентная интерметаллидная C14-фаза. Также учитывали активность ( $T_{плав}$ ) этого элемента к образованию ОЦК-твердого раствора замещения – ОЦК-фазы.

При наличии нового элемента в сплаве возникает новое соотношение (связи) между его элементами, которое определяет, формированию какой из фаз (C14 или ОЦК) оно способствует, т. е. в сторону какой

фазы изменяется их количественное соотношение в сплаве.

**Цель работы.** С учетом индивидуальных свойств металлов, а также двухкомпонентных С14-интерметаллидов в литых многокомпонентных эквиатомных двухфазных сплавах, содержащих С14- и ОЦК-фазы, установить закономерности и особенности формирования количественного соотношения фаз в них.

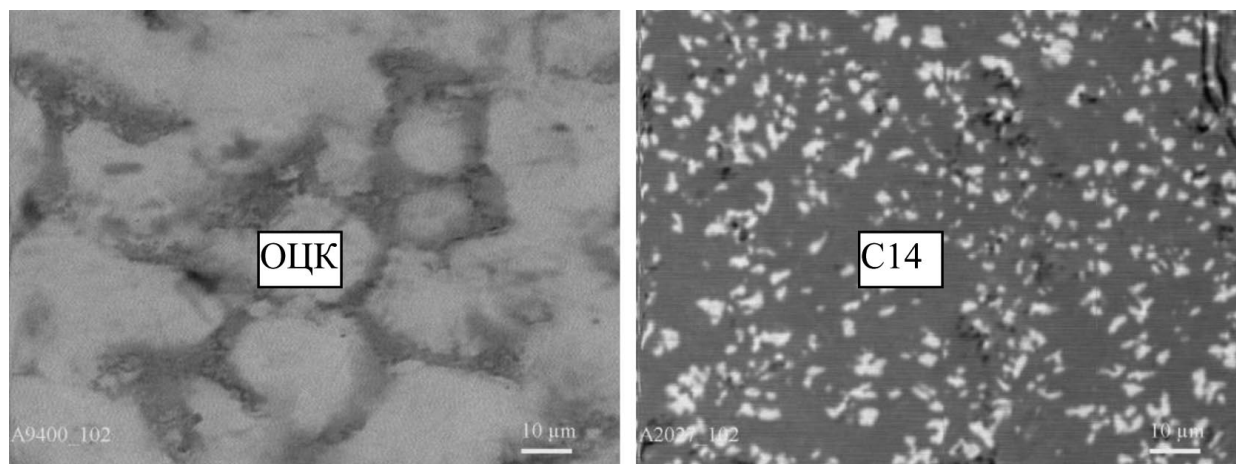
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В многокомпонентных литых двухфазных сплавах эквиатомного состава, содержащих твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-фаза) и поликомпонентную фазу Лавеса С14 типа  $MgZn_2$  (С14-фаза), установлена непосредственная связь экспериментально определенного количественного соотношения ОЦК- и С14-фаз в сплавах с расчетными значениями следующих характеристик: электронная концентрация химического шихтового состава сплава, величина усредненного атомного радиуса элементов, усредненная энтальпия смешения элементов в сплаве, суммарная энтальпия смешения элементов в двухкомпонентных С14-интерметаллидах, а также относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов в сплаве (Табл. 1-5, Рис. 1-5).

При изучении влияния химического шихтового состава сплавов на формирование многокомпонентных интерметаллидной фазы С14 и ОЦК-твердого раствора замещения показано влияние каждого элемента из числа Та, Мо, Fe, Cr, Al, дополнительно введенного в базовый состав Ti-Zr-V-Nb, на способность нового состава сплава к формированию этих фаз и их количественного соотношения (Табл. 2, 3). На основании полученных результатов установлены закономерности и особенности формирования С14- и ОЦК-фаз и их количественного соотношения при введении нового элемента для каждой из приведенных выше характеристик сплавов данного типа.

Так, показано, что электронная концентрация Csd химического шихтового состава сплавов, как величина, отражающая электронную структуру сплава, может характеризовать количественное соотношение фаз С14 и ОЦК, однако однозначная связь между ними отсутствует (Рис. 1, 2). Тем не менее, полученные в работе результаты позволили установить связь между этими величинами для их конкретных значений (Рис. 2).

С учетом условного разделения размеров атомных радиусов элементов фазы Лавеса типа АВ<sub>2</sub> на «большие» R1 и «малые» R2 показано, что такой размерный фактор, как отношение средних значений больших и малых радиусов элементов в сплаве R1/R2, может быть использован для определения количества С14-фазы в них (Рис. 3).



**Рис. 1.** РЭМ структура в обратноотраженных электронах в режиме COMPO двухфазных сплавов, содержащих ОЦК-твердый раствор замещения и фазу Лавеса С14 (табл. 2): а) №1 TiZrVNbTaMo, содержит 87 масс. % ОЦК-фазы и 13 масс. % фазы Лавеса С14; б) №4 TiZrVNbCr, содержит 25 масс. % ОЦК-фазы и 75 масс. % фазы Лавеса С14  
**Fig. 1.** REM structure in inverse reflected electrons in mode COMPO of the two-phase alloys containing the BCC-phase substitutional solid solution and the Laves C14-phase (tab. 2): №1 TiZrVNbTaMo, contains 87 mass. % of the BCC-phase and 13 mass. % of the Laves C14-phase; №4 TiZrVNbCr, contains 25 mass. % of the BCC-phase and 75 mass. % of the Laves C14-phase

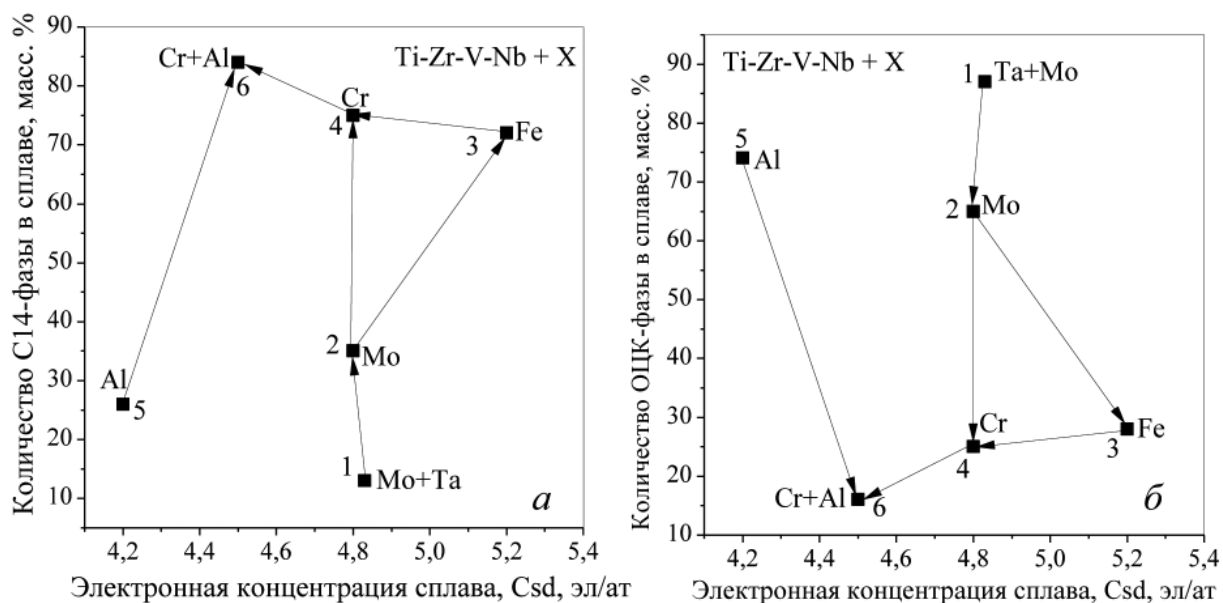


Рис. 2. Экспериментально-расчетные зависимости количества фазы Лавеса C14 (а) и ОЦК-твердого раствора замещения (б) в двухфазных сплавах от величины электронной концентрации Csd сплава. Здесь и в следующих рисунках: цифры у точек – номера сплавов; указаны металлы, которые поочередно вводились в базовый состав сплавов Ti-Zr-V-Nb (табл. 2); стрелками указаны последовательные переходы между сплавами при введении нового металла

Fig. 2. Experimental-calculation dependences of quantity of the Laves C14-phase (a) and the BCC-phase substitutional solid solution (b) in two-phase alloys from quantity of electron concentration Csd of an alloy. Here and in following figures: numerals at points – numbers of alloys; metals which were by-turn entered into a base composition of alloys Ti-Zr-V-Nb (tab. 2) are specified; arrows specify consecutive transitions between alloys at introduction of new metal

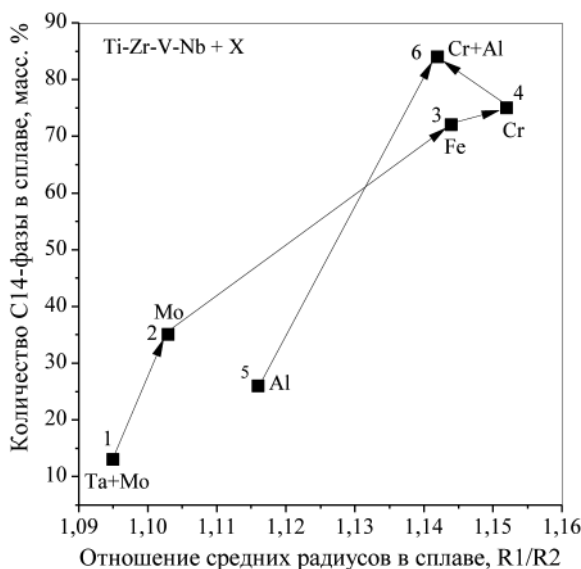


Рис. 3. Связь количества многокомпонентной интерметаллидной фазы Лавеса C14 в двухфазных сплавах с отношением средних значений атомных радиусов элементов с большими радиусами R1 к таковым с малыми радиусами R2, т. е. R1/R2

Fig. 3. Connection of quantity multicomponent intermetallic Laves C14-phase in two-phase alloys with the relation of average values of atomic radiuses of metals with major radiuses R1 to that with small radiuses R2, i.e. R1/R2



Изучение непосредственного влияния термодинамического фактора на количество С14-фазы в сплаве позволило установить, что такие его характеристики как усредненная энтальпия смешения элементов в сплаве  $\Delta H_{\text{смеш}}$ , а также суммарная энтальпия смешения элементов в двухкомпонентных С14-интерметаллидах  $\Sigma \Delta H_{\text{смеш}}$  могут быть использованы для определения количества С14-фазы в изученных сплавах данного типа (Рис. 4).

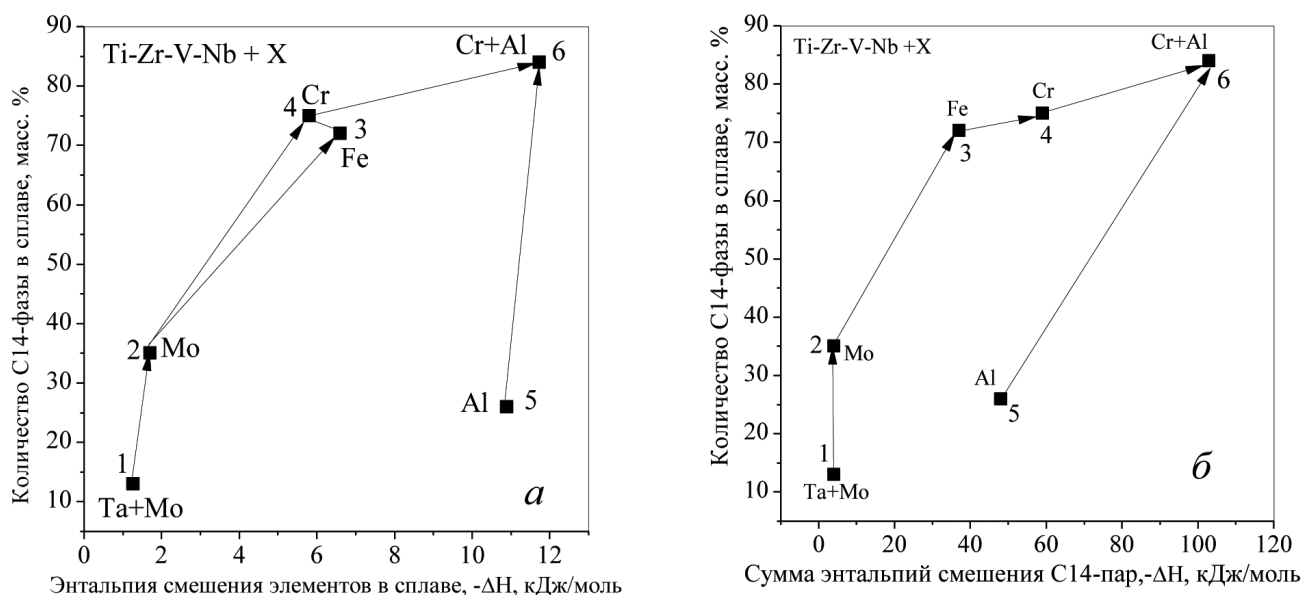


Рис. 4. Связь количества многокомпонентной интерметаллидной фазы Лавеса С14 в двухфазных сплавах со средней энтальпией смешения элементов в сплаве  $\Delta H$  (а) и с суммой энтальпий смешения С14-пар в сплаве  $\Sigma \Delta H$  (б)

Fig. 4. Connection of quantity multicomponent intermetallic Laves C14-phase in two-phase alloys with an average enthalpy of mixture of metals in alloy  $\Delta H_{\text{mix}}$  (a) and with the total of enthalpies of mixture C14-pairs of alloy  $\Sigma \Delta H$  (b)

Изучение опосредованного влияния термодинамического фактора – через относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов в сплаве – показало, что эта величина в наибольшей мере характеризует ее однозначную связь с количественным соотношением С14- и ОЦК-фаз в сплаве (Табл. 2, Рис. 1, 5). При этом относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов рассчитывается как количество интерметаллидных пар, приходящихся на одну пару по отношению ко всем парам элементов в сплаве, выраженное в процентах.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

##### Влияние химического шихтового состава двухфазных сплавов на формирование ОЦК-твёрдого раствора замещения и поликомпонентной интерметаллидной фазы С14

Способность элементов формировать ОЦК-твёрдый раствор замещения (ОЦК-фазу), как показано в работах [8-12, 20, 22], определяется рядом факторов, и одним из важнейших является теплота плавления (а значит, и температура плавления) наиболее тугоплавких ОЦК-металлов в сплавах (Табл. 1, 2). Это предположение иллюстрируется на примере сплавов №1 Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo и №2 Ti-Zr-V-Nb-Mo (Табл. 2). В их составах находятся особо тугоплавкие металлы Ta и Mo – активные ОЦК-образующие элементы ( $T_{\text{пл}} = 2996$  и  $2620$  °С,  $Q_{\text{пл}} = 31,4$  и  $27,6$  кДж/моль, соответственно (Табл. 1).

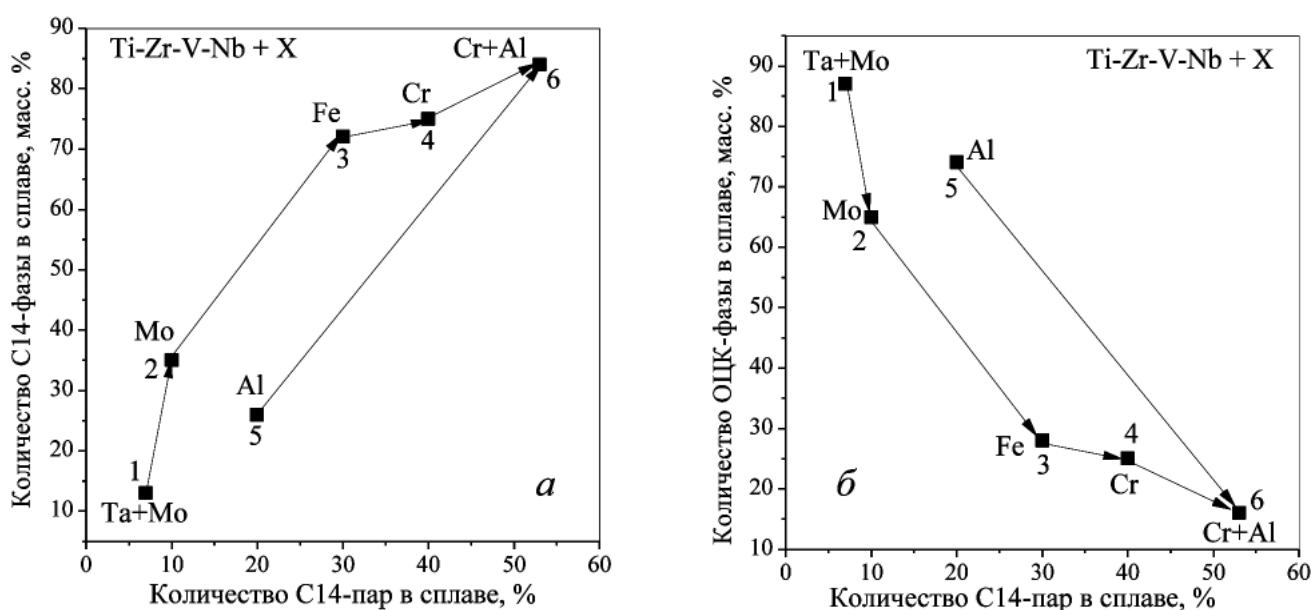


Рис. 5. Связь количества многокомпонентной интерметаллидной фазы Лавеса C14 (а) и ОЦК-твердого раствора замещения (б) в двухфазных сплавах с количеством двухкомпонентных интерметаллидов C14

Fig. 5. Connection of quantity multicomponent intermetallic Laves C14-phase (a) and the BCC-phase substitutional solid solution (b) in two-phase alloys with quantity two-component intermetallic C14

Кроме того, в этих двух сплавах формируется многокомпонентная интерметаллидная C14-фаза на базе всего лишь одного двухкомпонентного интерметаллида  $ZrV_2$ , к тому же при значительно более низкой температуре –  $T_{обр} = 1300$  °С (по перитектической реакции, т. е. с участием не только жидкой фазы, но и твердой ОЦК-фазы, вероятно, уже сформировавшейся на основе тантала и молибдена) (Табл. 3). В результате конкретное соотношение активности элементов в сплавах этих составов по отношению к образованию поликомпонентных ОЦК- и C14-фаз привело к конкретному преобладанию ОЦК-фазы в них по сравнению с C14-фазой – 87 и 13 масс. %, соответственно (Табл. 2).

При переходе от шестикомпонентного сплава №1 (тантал + молибден) к пятикомпонентному сплаву №2 (тантал отсутствует, молибден присутствует) двухкомпонентный интерметаллид  $ZrV_2$  сохранился в единственном числе, однако его относительное содержание в пятикомпонентном сплаве №2 возросло с 7 до 10 %. А вот отсутствие в сплаве наиболее тугоплавкого ОЦК-образующего тантала привело к значительному снижению количества ОЦК-фазы – с 87 до 65 масс. % (Табл. 2). Соответственно увеличилось количество многокомпонентной C14-фазы – с 13 до 35 масс. %.

При замене в сплаве №2 молибдена железом (переход к сплаву №3 Ti-Zr-V-Nb-Fe) относительное количество (число) двухкомпонентных интерметаллидов C14, способствующих формированию многокомпонентной интерметаллидной фазы C14, возросло с 10 до 30 %. При этом дополнительно образовавшиеся два двухкомпонентных интерметаллида  $TiFe_2$  и  $NbFe_2$  имеют высокие значения температуры и теплоты образования (Табл. 3). А из наиболее активных ОЦК-образующих элементов остался ниобий ( $T_{пл} = 2468$  °С,  $Q_{пл} = 26,8$  кДж/моль), который, кстати, присутствует во всех изученных сплавах (Табл. 1, 2).

Полученное соотношение факторов, способствующих формированию многокомпонентных C14- и ОЦК-фаз, обеспечило резкое возрастание количества интерметаллидной C14-фазы (с 35 до 72 масс. %) и соответствующее снижение количества ОЦК-фазы – до 28 масс. % (Табл. 2).

Если же в сплаве №2 молибден заменить хромом, т. е. элементом с той же величиной электронной концентрации  $C_{sd}$  (переход к сплаву №4 Ti-Zr-V-Nb-Cr), возникает следующее соотношение ОЦК- и C14-образующих элементов. ОЦК-образующий элемент ниобий сохранился. Формированию же C14-фазы способствуют не только увеличившееся относительное количество двухкомпонентных интерметаллидов в сплаве за счет трех C14-интерметаллидов, содержащих хром, с 30 до 40 %, но и возросшая температура их обра-

зования (Табл. 2, 3). В то же время видно (Табл. 2), что переход от сплава №3 к сплаву №4 приводит к сравнительно небольшому эффекту возрастания количества С14-фазы (с 72 до 75 масс. %). Соответственно незначительно снижается количество ОЦК-фазы.

Присутствие алюминия в качестве пятого элемента в дополнение к базовой четверке элементов (сплав №5 Ti-Zr-V-Nb-Al) внесло существенные изменения в количественное соотношение ОЦК- и С14-фаз в сплаве. Наиболее вероятная причина заключается в особенностях свойств элемента алюминия по сравнению с остальными использованными элементами (Табл. 1). А именно.

Он обладает ГЦК кристаллической решеткой, у него валентными являются (sp)-электроны, электронная концентрация составляет  $C_{sp} = 3$  эл/ат, к тому же он имеет низкие значения температуры и теплоты плавления (660 °С и 11,3 кДж/моль – Табл. 1) [18]. Тем не менее, как показано в работах [8, 11, 21, 22], находясь в составе многокомпонентных сплавов в количестве не менее одного моля, он способствует формированию в них ОЦК-фазы типа CsCl. С другой стороны, он образует высокоактивный двухкомпонентный интерметаллид ZrAl<sub>2</sub> (Тобр = 1645 °С, ΔНобр = -45,8 кДж/моль) (Табл. 3).

Однако в сплаве №5 интерметаллид ZrAl<sub>2</sub> входит в число всего лишь двух интерметаллидов (ZrV<sub>2</sub> и ZrAl<sub>2</sub>), обеспечивая их относительное количество (число) 20 % и образование в сплаве 26 масс. % С14-фазы. Соответственно, количество ОЦК-фазы составляет 74 масс. %.

Определяющая роль относительного количества двухкомпонентных интерметаллидов С14 в формировании количества многокомпонентной С14-фазы в сплавах, в которых дополнительно не содержатся тугоплавкие металлы Та, Мо, продемонстрирована при переходе от сплава №5, содержащего алюминий, к сплаву №6 Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al, дополнительно содержащего хром (Табл. 2). В этом случае имеют возможность образоваться не только пять активных двухкомпонентных С14-интерметаллидов, но и три трехкомпонентных С14-интерметаллида (Табл. 3). В результате их относительное число возрастает с 20 до 53 %, а содержание С14-фазы в сплаве достигает 84 масс. % (максимальное количество для изученных сплавов). Соответственно содержание ОЦК-фазы составляет 16 масс. %.

Таким образом, сопоставление рассмотренных выше сплавов №1-6 между собой показывает, какую важную роль может играть различие в их составе в один элемент: это создает новое сочетание элементов в сплаве, которое приводит к одновременному изменению величин всех пяти отмеченных выше характеристик сплава, и, следовательно, новому проявлению эффекта формирования количественного соотношения С14- и ОЦК-фаз.

Теперь рассмотрим, как присутствие (наличие) того или иного дополнительного элемента влияет на величину каждой из этих пяти характеристик сплава и как они связаны с количественным соотношением С14- и ОЦК-фаз в сплаве. Учет совокупного влияния этих характеристик позволит получить более полное представление о закономерностях и особенностях формирования С14- и ОЦК-фаз и их количественного соотношениях в изученных сплавах данного типа.

### **Связь электронной концентрации $C_{sd}$ химического шихтового состава сплавов с количеством С14- и ОЦК-фаз**

Как показано на примере двухфазных сплавов, содержащих σ-фазу [24], электронная концентрация  $C_{sd}$  химического шихтового состава сплавов в достаточной мере может характеризовать количество каждой из фаз в них. Это может быть связано с тем, что электронная концентрация сплава в значительной мере отражает его электронную структуру, которая, в свою очередь, определяет его фазообразующие свойства. Величина же электронной концентрации конкретного сплава является результатом совокупного взаимодействия электронной структуры его элементов и определяется их расположением в Периодической системе элементов [16, 18, 19].

В связи с этим было интересно установить, в какой мере вышеизложенные положения распространяются на изученные двухфазные сплавы, содержащие многокомпонентную фазу Лавеса С14 и ОЦК-твердый раствор замещения, с учетом того, что обе фазы включают все элементы химического состава сплава, но в различных соотношениях.

Связь количества каждой из фаз с электронной концентрацией  $C_{sd}$  химического шихтового состава сплава представлена в Табл. 2 и на Рис. 2. Как видно, величина  $C_{sd}$  химического шихтового состава изученных сплавов характеризует количество каждой из фаз (С14 и ОЦК) в них, но неоднозначно.

При анализе поведения величины  $C_{sd}$  изученных сплавов исходным является фактор одновременного присутствия каждого из дополнительных элементов в двух фазах. Переход от одного сплава к другому сопровождается образованием нового сочетания элементов и изменением их активности в формировании как двухкомпонентных С14-интерметаллидов с последующим формированием многокомпонентной С14-фазы, так и непосредственно ОЦК-фазы.

Так, у сплавов №1, 2 и 4 величина  $C_{sd}$  практически одинакова  $C_{sd} \approx 4,8$  эл/ат (Табл. 2, Рис. 2): хром и молибден, находясь в одной VI группе, имеют одинаковую величину  $C_{sd}$ , а доля тантала, находящегося в V группе, входящего в шестикомпонентный сплав, незначительно изменяет  $C_{sd}$  сплава. В то же время количество С14-фазы в этих сплавах изменяется в пределах 13-75 масс. %.

Как видно, в сплаве №1, который содержит высокоактивные ОЦК-образующие элементы Та и Мо, и всего один малоактивный двухкомпонентный интерметаллид  $ZrV_2$  (Табл. 1-3, Рис. 1), образуется преобладающее количество ОЦК-фазы и незначительное количество С14-фазы (соответственно 87 и 13 масс. %). В то время как сплав №4, имеющий такую же величину электронной концентрации  $C_{sd}$ , но включает четыре С14-интерметаллида, из которых три высокоактивные, содержит 75 масс. % поликомпонентной интерметаллидной фазы С14.

Наличие алюминия в пяти- и шестикомпонентном сплавах, как и следовало ожидать, снижает величину электронной концентрации – до уровня  $C_{sd} = 4,20$  и  $4,50$  эл/ат, соответственно. Как видно, различие величины  $C_{sd}$  между ними сравнительно небольшое. А вот различие в количестве С14-фазы огромное – 26 и 84 масс. %. Это можно объяснить тем, что ОЦК-образующий элемент ниобий у них один и тот же, а количество и качество С14-интерметаллидов значительно отличается в сторону увеличения в сплаве №6.

Таким образом, для изученных сплавов данного типа электронная концентрация  $C_{sd}$  может характеризовать количественное соотношение фаз С14 и ОЦК, однако однозначная связь между ними отсутствует. Тем не менее, полученные в работе результаты позволяют устанавливать связь между этими характеристиками сплавов для их конкретных значений.

### **Связь величины усредненного атомного радиуса сплава с количеством поликомпонентной С14-фазы**

При изучении связи величины усредненного атомного радиуса элементов сплава с количеством С14-фазы в нем исходили из следующих соображений.

Известно [16], что для двухкомпонентных интерметаллидных фаз Лавеса типа  $MgZn_2$  (в общем случае  $AB_2$ ) идеальным является отношение атомного радиуса элемента А к таковому элемента В, равное 1,2. Это видно на примере соединения-прототипа  $MgZn_2$ , в котором два элемента с ГПУ кристаллическими решетками, имея атомные радиусы, соответственно,  $R_1 = 0,1595$  нм и  $R_2 = 0,1330$  нм, образуют интерметаллид с ГПУ решеткой и отношением атомных радиусов  $R_1/R_2 = 1,199$ . Этот интерметаллид образуется по конгруэнтному типу реакции непосредственно из жидкой фазы при температуре  $590$  °С (что всего на  $60$  °С ниже температуры плавления магния), имеет область гомогенности порядка 1 ат. %, температурный интервал существования составляет  $590-0$  °С.

Таким образом, можно принять, что фазы Лавеса  $AB_2$  с перечисленными свойствами являются наиболее термодинамически устойчивыми и, значит, способны сохранять максимально возможное количество при кристаллизации и охлаждении. С другой стороны, чем больше удалены эти характеристики интерметаллида от «идеальных» (например, фазу Лавеса образуют элементы не только с ГПУ решетками, а величина отношения  $R_1/R_2$ , как отмечалось выше, может изменяться в пределах от 1,04 до 1,68), тем менее он активен при своем образовании и тем меньшее его количество может сохраниться при охлаждении расплава.

Аналогичная ситуация может иметь место и в случае многокомпонентного сплава, в котором имеют возможность образоваться несколько двухкомпонентных интерметаллидов С14 типа  $AB_2$  и совокупность которых является основой многокомпонентной интерметаллидной фазы С14.

С учетом вышеизложенного предположения о связи между свойствами двухкомпонентного С14-интерметаллида и возможного его количества при охлаждении, а также распространении этого принципа на многокомпонентные сплавы, содержащие С14-фазу, выполнен анализ связи размерного фактора (среднего атом-

ного радиуса элементов сплава) изученных сплавов с количеством С14-фазы в них.

Результаты представлены в Табл. 4 и на Рис. 3.

Разделение элементов с «большими» R1 и «малыми» R2 атомными радиусами в каждом сплаве сделано по данным Табл. 1. Для каждого сплава рассчитывали средний радиус R1 и R2 как среднеарифметическое значение радиусов элементов. Затем вычисляли их отношение R1/R2 и сопоставляли с количеством С14-фазы в соответствующих сплавах.

На Рис. 3 видно, что для сплавов №1-4 увеличение отношения R1/R2 сопровождается непрерывным повышением количества С14-фазы в сплаве. Аналогичная связь наблюдается и для двух сплавов №5 и №6, содержащих алюминий. При этом четко виден вклад каждого дополнительного элемента не только на количество С14-фазы в сплаве, но и на величину отношения его средних радиусов R1/R2.

Теперь о связи установленных зависимостей между собой для сплавов, содержащих и не содержащих алюминий (№5, 6 и №1-4, соответственно).

В предыдущем разделе было показано, что низкое содержание С14-фазы в сплаве №5 Ti-Zr-V-Nb-Al (замена хрома в сплаве №4 Ti-Zr-V-Nb-Cr на алюминий в сплаве №5) может быть обусловлено малым количеством двухкомпонентных С14-интерметаллидов (Табл. 2). Малая же величина отношения радиусов R1/R2 связана с тем, что, как видно из Табл. 1 и 4, алюминий, являясь четвертым элементом с «большим» радиусом и имея собственный радиус  $R = 0,1428$  нм, который меньше среднего для трех оставшихся элементов  $0,1473$  нм, естественно, снижает величину среднего большого радиуса R1. С другой стороны, в этом сплаве №5 остается только один элемент ванадий с радиусом R2, величина которого  $R2 = 0,1309$  нм выше среднего R2 по сравнению со сплавом №4. В результате эти два фактора резко снизили координаты расположения алюминия на зависимости количества С14-фазы от отношения R1/R2 (Рис. 3).

Аналогичный ход рассуждений использован и для сплава №6 Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al, в котором одновременно содержатся дополнительные элементы хром и алюминий, каждый из которых в отдельности содержится в сплавах №4 и №5. Это позволило зафиксировать переход от сплавов №4 и №5 к сплаву №6 (на Рис. 3 показан стрелками).

Из полученных экспериментально-расчетных данных видно, что такая характеристика многокомпонентных двухфазных эквивалентных сплавов, содержащих интерметаллидную фазу С14, как отношение средних значений больших и малых радиусов элементов R1/R2, может быть использована для определения количества С14-фазы в них.

#### **Энтальпия смешения элементов в сплаве. Энтальпия смешения элементов в двухкомпонентных С14-интерметаллидах в сплаве**

При рассмотрении величины энтальпии смешения элементов в сплаве в качестве одной из характеристик, способной определять количество интерметаллидной фазы С14, исходили из следующих рассуждений.

При расплавлении шихты и последующей кристаллизации сплава все элементы его химического состава, взаимодействуя между собой, образуют термодинамически обусловленные кристаллические структуры, которые являются относительно устойчивыми, т. е. обладают пониженной свободной энергией. При этом тип структуры определяется конкретным сочетанием элементов, имеющих вполне определенные значения своих характеристик. Одной из важных характеристик, определяющих возможность формирования того или иного фазового состояния, является величина энтальпии смешения элементов сплава.

В изученных двухфазных сплавах каждая фаза (многокомпонентная интерметаллидная С14-фаза и ОЦК-твердый раствор замещения) содержит все элементы химического шихтового состава. Выше отмечалось, что для каждого сплава величину энтальпии смешения элементов  $\Delta H_{\text{смеш}}$  вычисляли как среднеарифметическое значение энтальпий смешения всех пар элементов в сплаве (суммарное значение энтальпии смешения всех пар элементов в сплаве, приходящееся на одну пару элементов; в пятикомпонентном сплаве 10 пар элементов, в шестикомпонентном – 15) (Табл. 2, 5). В это число пар элементов входят и те пары, которые способны формировать двухкомпонентные С14-интерметаллиды, а на их основе и поликомпонентную С14-фазу. Отсюда следует предположение, что чем больше таких С14-образующих пар в сплаве, тем большее количество С14-фазы они могут образовать.

В настоящей работе выполнена проверка этого предположения по результатам сопоставления полученных в работе экспериментальных (количество С14-фазы) и расчетных (усредненная величина энтальпии смешения элементов в сплаве) данных (Табл. 2, Рис. 4 а).

Видно, что между этими величинами имеется непосредственная связь. При этом четко проявляется влияние дополнительного элемента на их соотношение. Обращает на себя внимание сравнение поведения алюминия в сплаве №5 Ti-Zr-V-Nb-Al, где он содержится в качестве единственного дополнительного элемента к базовому составу, и в сплаве №6 Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al, где он находится в сочетании с хромом. Влияние наличия алюминия в этих сплавах на количество С14-фазы обсуждалось выше. Высокие же значения энтальпии смешения элементов в обоих сплавах связаны с повышенными значениями энтальпии смешения пар элементов, в которых присутствует алюминий [11], т. е. с его повышенной способностью активно взаимодействовать с (sd)-металлами.

Таким образом, величина усредненной энтальпии смешения элементов сплава  $\Delta H_{\text{смеш}}$  может быть использована для определения количества С14-фазы в изученных многокомпонентных двухфазных эквивалентных сплавах, содержащих С14-фазу и ОЦК-твердый раствор замещения (ОЦК-фазу) (Рис. 4 а).

Основываясь на предыдущих рассуждениях и полученных результатах, рассмотрели связь количества С14-фазы в сплаве с энтальпией смешения элементов только лишь в С14-парах двухкомпонентных интерметаллидов, присутствующих в каждом конкретном сплаве. При этом рассчитывали не усредненное значение энтальпии смешения этих пар в сплаве, а их сумму (Табл. 5). Исходили из того, что эта суммарная величина их совокупного теплового воздействия является одним из главных факторов, обуславливающих формирование многокомпонентной С14-фазы и, следовательно, ее количество.

Результат представлен на Рис. 4 б. Видно, что имеется практически однозначная связь между количеством С14-фазы и  $\Sigma \Delta H_{\text{смеш}}$  пар элементов, содержащихся в двухкомпонентных С14-интерметаллидах. Сплавы №1 Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo и №2 Ti-Zr-V-Nb-Mo, как следует из Табл. 2, содержат по одному двухкомпонентному интерметаллиду ZrV2, т. е. одинаковую величину  $\Sigma \Delta H_{\text{смеш}}$ .

Различие же в количестве С14-фазы в этих сплавах объясняется, как отмечалось ранее, соответственно, наличием и отсутствием высокоактивного ОЦК-образующего элемента тантала. Поведение сплавов, содержащих алюминий, объясняется в этом случае, т. е. для  $\Sigma \Delta H_{\text{смеш}}$  С14-пар в сплаве, аналогично тому, как это сделано в предыдущем случае для среднего значения энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{смеш}}$  всех пар элементов в сплаве.

Таким образом, и суммарная величина энтальпий смешения элементов в двухкомпонентных С14-интерметаллидах в сплаве  $\Sigma \Delta H_{\text{смеш}}$  может быть использована для определения количества С14-фазы в изученных многокомпонентных двухфазных эквивалентных сплавах, содержащих С14-фазу и ОЦК-твердый раствор замещения (ОЦК-фазу).

#### **Влияние количества (числа) двухкомпонентных С14-интерметаллидов в сплаве на количественное соотношение С14- и ОЦК-фаз**

Полученные результаты о связи количества С14-фазы в сплаве с энтальпией смешения элементов в сплаве (в которых присутствуют С14-образующие пары) и с суммарной энтальпией смешения элементов пар непосредственно в двухкомпонентных С14-интерметаллидах позволили предположить, что существует такая связь и с количеством (числом) двухкомпонентных С14-интерметаллидов. Данные, представленные в Табл. 2 и на Рис. 5, подтверждают это. При этом рассматривается относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов – количество интерметаллидных пар, деленное на все пары всех элементов в сплаве и выраженное в процентах.

Видно, что эта характеристика изученных многокомпонентных двухфазных эквивалентных сплавов, содержащих С14-фазу и ОЦК-твердый раствор замещения (ОЦК-фазу), однозначно определяет количество С14-фазы в них (Рис. 5 а). Четко проявляется влияние каждого дополнительного элемента в сплаве на соотношение между количеством С14-пар интерметаллидов и количеством С14-фазы в сплаве. Аналогичная ситуация имеет место и для ОЦК-фазы (Рис. 5 б).

Однозначность связи этих величин, вероятно, связана со следующими особенностями формирования двух фаз в сплаве.

Как уже обращалось внимание, все возможные двухкомпонентные С14-интерметаллиды в изученных сплавах (кроме TiCr<sub>2</sub>) образуются в «благоприятных» условиях – непосредственно из жидкой фазы, при высоких температурах и высоких значениях энтальпии образования (т. е. процесс сопровождается выделением большого количества теплоты) (Табл. 3).

Такие условия их образования успешно конкурируют с условиями кристаллизации металлов, входящих в сплавы. Из их числа тантал, молибден и ниобий имеют повышенные значения температуры и теплоты плавления (кристаллизации) (Табл. 1). Это позволяет назвать их активными ОЦК-образующими элементами. В тех сплавах, в которых эти элементы присутствуют в качестве самых тугоплавких (сплавы №1 Ti-Zr-V-Nb-Ta-Mo, №2 Ti-Zr-V-Nb-Mo и №5 Ti-Zr-V-Nb-Al), преобладает количество ОЦК-фазы – 87, 65 и 74 масс. % соответственно (Табл. 2). Одновременно в этих сплавах образуется малое относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов – 7, 10 и 20 %.

С другой стороны, в сплавах №3 Ti-Zr-V-Nb-Fe, №4 Ti-Zr-V-Nb-Cr и №6 Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al, в которых содержится 30, 40 и 50 % двухкомпонентных С14-интерметаллидов, преобладает С14-фаза – 72, 75 и 84 масс. %.

Полученные результаты позволяют предположить, что двухкомпонентные С14-интерметаллиды служат основой для формирования поликомпонентной С14-фазы. И, следовательно, их относительное количество в сплаве может характеризовать количество С14-фазы.

## 5. ВЫВОДЫ

1. На шести литых пяти- и шестикомпонентных эквимолярного состава двухфазных сплавах, содержащих твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-фаза) и поликомпонентную фазу Лавеса С14 типа MgZn<sub>2</sub> (С14-фаза), установлена связь экспериментально определенного количественного соотношения этих двух фаз с расчетными значениями пяти характеристик сплавов. Количество С14-фазы в изученных сплавах изменяется в пределах 13-84 масс. % (соответственно, ОЦК-фазы – в пределах 16-87 масс. %).

2. Показано, что при наличии особо тугоплавких металлов тантала и (или) молибдена в качестве дополнительных к базовому составу Ti-Zr-V-Nb в сплавах данного типа наблюдается преобладающее количество ОЦК-фазы – на уровне 65-87 масс. % (соответственно, количество С14-фазы составляет 13-35 масс. %). Тогда как в отсутствие в сплавах тантала, молибдена при одновременном присутствии элементов, образующих двухкомпонентные С14-интерметаллиды (титан, цирконий, ванадий, хром, железо, алюминий), формируется преобладающее количество С14-фазы – в пределах 72-84 масс. %.

С учетом индивидуальных свойств металлов и двухкомпонентных С14-интерметаллидов установлены следующие особенности связи количества фаз в сплаве с его изученными характеристиками.

3. Электронная концентрация C<sub>sd</sub> изученных сплавов в пределах C<sub>sd</sub> = 4,2-5,2 эл/ат может характеризовать количественное соотношение фаз С14 и ОЦК, однако связь между этими параметрами неоднозначная. Эффект неоднозначности обусловлен тем, что элементы, находящиеся в одной группе Периодической системы элементов, имеют одинаковое значение величины C<sub>sd</sub>, но различную способность к формированию как ОЦК-, так и С14-фазы.

4. С увеличением отношения средних значений «больших» R<sub>1</sub> и «малых» R<sub>2</sub> радиусов элементов в сплаве R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> (от 1,095 до 1,152) количество С14-фазы возрастает (от 13 до 84 масс. %), однако с разной скоростью для сплавов, содержащих алюминий и не содержащих его. Это связано с тем, что в пятикомпонентном сплаве Ti-Zr-V-Nb-Al, где алюминий является единственным дополнительным элементом, образуется всего два двухкомпонентных С14-интерметаллида, тогда как в шестикомпонентном сплаве, содержащем еще и хром Ti-Zr-V-Nb-Cr-Al, их восемь.

5. Повышение усредненной энтальпии смешения элементов сплавов  $\Delta H_{\text{смеш.}}$  (от -1,27 до -11,73 кДж/моль) способствует непрерывному увеличению количества С14-фазы (от 13 до 84 масс. %) в них, за исключением пятикомпонентного сплава Ti-Zr-V-Nb-Al, в котором дополнительным элементом является алюминий (по изложенной выше причине).

6. Повышение суммарной энтальпии смешения элементов в двухкомпонентных С14-интерметаллидах, содержащихся в каждом сплаве,  $\Sigma\Delta H_{\text{смеш}}$  (от -4 до -103 кДж/моль) обеспечивает увеличение количества С14-фазы (от 13 до 84 масс. %) в них. Однако для двух сплавов, содержащих единственный интерметаллид ZrV2 (Ti-Zr-V-Nb-Mo и Ti-Zr-V-Nb-Mo-Ta), имеет место неоднозначность. Она обусловлена тем, что в одном из них содержится только молибден, а в другом – молибден и тантал: металлы, высокоактивные для образования ОЦК-фазы, но не образуют двухкомпонентных С14-интерметаллидов при данном наборе элементов.

7. Установлено, что величиной, которая однозначно определяет количество С14-фазы в сплаве, является относительное количество двухкомпонентных С14-интерметаллидов, содержащихся в сплаве (доля С14-пар элементов по отношению ко всему числу пар элементов в сплаве, выраженная в процентах). Увеличение относительного количества С14-интерметаллидов приводит к непрерывному возрастанию количества С14-фазы в сплаве (и соответствующему снижению количества ОЦК-фазы). При этом четко проявляется роль каждого элемента, дополненного к базовому составу, на образование каждой фазы и их количественное соотношение.

8. На основании установленных закономерностей поведения изученных характеристик сплавов данного типа в зависимости от их химического шихтового состава, а также полученных в работе конкретных результатов о связях между экспериментально полученными и расчетными параметрами сплавов, представляется возможным прогнозировать количественное соотношение С14- и ОЦК-фаз в сплавах аналогичного состава, а также конструировать новые составы.

#### Библиографический список

1. Романова А.В., Структура и свойства металлических расплавов, *Металлы, электроны, решетки*, 1975, С. 168-202.
2. Дутчак Я.И., Рентгенография жидких металлов, М.: Наука, 1977, 82 с.
3. Крокстон К., Физика жидкого состояния, 1978, М.: Наука, 400 с.
4. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов, 1980, М.: Наука, 188 с.
5. Лесник А.Г., Жидкость как система с динамическим локальным порядком, *Металлофизика*, 1984, **6**, №1, С. 64-69.
6. Белащенко Д. К., Структура жидких и аморфных металлов, М.: Наука, 1985, 192 с.
7. P'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
8. 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.
9. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах, *Современные проблемы физического материаловедения*, 2008, **17**, С. 126-139.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов, *Композиты и Наноструктуры*, 2011, №2, С. 5-20.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.



15. 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.
16. Энциклопедия неорганических материалов. Ответственный редактор Федорченко И.М., Киев: Главная редакция УСЭ, 1977, т. 2, С. 158-162.
17. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов*, Киев: Наукова думка, 1986, 598 с.
18. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966, 287 с.
19. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А., Физические основы прочности тугоплавких металлов. К.: Наукова думка, 1975, 315 с.
20. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, N 20, pp 6043-6048.
21. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П Карпец М.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А., Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтروпийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой, *Композиты и Наноструктуры*, 2012, №3, С. 48-64.
22. Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ткач В.Н., Ковыляев В.В., Горбань В.Ф., Карпец М.В., Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo, *Деформация и разрушение материалов*, 2013, №2, С. 9-16.
23. 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.
24. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Связь соотношения  $\sigma$ -фазы и ГЦК-фазы с электронной концентрацией литых двухфазных высокоэнтропийных сплавов, *Композиты и наноструктуры*, 2015, **7**, №2, С. 2-14.

#### REFERENCES

1. Romanova A.V., Structure and properties of metal melts. *Metaly, electrony, reshotki. Metals, electrons, lattices*, 1975, P. 168-202. (In Russian).
2. Dutchak Ja.I. *Rentgenografija zhidkikh metalov* [Radiographic analysis of liquid metals], М.: Nauka, 1977, 82 p. (In Russian).
3. Krokston K.. *Phizika zhidkogo sostoyaniya* [Physics of a liquid state] , 1978, М.: Nauka, 400 p. (In Russian).
4. Vatolin N.A., Pastuhov E.A. *Difraktsionnye issledovaniya stroeniya vysokotemperaturnykh rasplavov* [The diffraction examinations of a structure of high-temperature melts], 1980, М.: Nauka, 188p. (In Russian).
5. Lesnik A.G. Liquid as system with dynamic local order. *Phizika metalov* [Physics of metals], 1984, **6**, №1, P. 64-69. (In Russian).
6. Belashenko D. K. *Struktura zhydkih i amorphnykh metalov* [Structure of liquid and amorphous metals], М.: Nauka, 1985, 192 p. (In Russian).
7. 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.
8. 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.
9. 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 problemy fizicheskogo materialovedeniya - Modern problems of physical materials*, 2008, no 17, pp. 126-139. (In Russian).
10. 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).
11. 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.

12. 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.

13. Glotka A.A., The analysis of electron-optical examinations of the observational alloys of system Fe-W and ferrotungsten. *Politechnicheskij zhurnal Zaporozhskogo natsionalnogo universiteta - Polytechnical magazine of Zaporozhye national technical university*, 2013, №6, С. 2-6. (In Russian).

14. 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.

15. 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.

16. Ehnciklopediya neorganicheskikh materialov. Otvetstvenniy redaktor Fedorchenko I.M. [Encyclopaedia of inorganic materials. Managing editor of Fedorchenko I.M.], Kiev: Glavnaya redakciya USEh, 1977, vol. 2, pp. 158-162. (In Russian).

17. 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).

18. Grigorovich V.K. *Periodicheskiy zakon Mendeleeva i ehlektronnoe stroenie metallov* [Periodic law of Mendeleev and electronic structure of metals]. Moscow, Nauka, 1966, 287 p. (In Russian).

19. Trefilov V.I., Miljman Yu.V., Firstov S.A. *Fizicheskie osnovih prochnosti tugoplavkikh metallov* [Physical bases of strength of refractory metals]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 315 p. (In Russian).

20. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, N 20, pp 6043-6048.

7. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy En.P., Karpec M.V., Ponomarev S.S., Kovihlyayev V.A. Distribution of elements in the cast multicomponent high-entropy monophase alloys with BCC crystalline lattice, *Kompozitih i Nanostrukturih - Composites and Nanostructures*, 2012, no. 3, pp. 48-64 (In Russian).

8. Firstov S.A., Rogulj T.G., Krapivka N.A., Ponomarev S.S., Tkach V.N., Kovihlyayev V.V., Gorbanj V.F., Karpec M.V., Solid-solushion work-hardening of high-entropy alloy of AlTiVCrNbMo, *Deformaciya i razrushenie materialov - Deformation and destruction of materials*, 2013, no. 2, pp. 9-16. (In Russian).

23. 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).

24. Firstov S.A., Gorbanj V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy En.P., Karpec M.V., Connection of quantitative ratio of  $\sigma$ -phase and FCC-phase with electronic concentration of cast two-phase high-entropy alloys, *Composites and Nanostructures*, 2015, **7**, no. 2, pp. 2-14.

#### 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](mailto: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](mailto:gvf@ipms.kiev.ua), тел. (044) 424-00-51;

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