

## **Формирование состава дендритов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой**

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

*Методами структурного анализа — рентгенофазового, растровой электронной микроскопии, локальной Оже-электронной спектроскопии, электронно-зондового рентгеновского микроанализа, а также механических испытаний — низко- (20 °С) и высокотемпературного (20—1000 °С) кратковременного (1 мин) и длительного (60 мин) индентирования, высокотемпературного испытания на одноосное сжатие и растяжение изучено распределение элементов в литых многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) с ОЦК кристаллической решеткой и определены их механические свойства. На изученных сплавах показано, что однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой образуются при вариации составов литых эквивалентных ВЭС, позволяющей изменять электронную концентрацию в пределах 4,6—7,2 эл/ат. Для исследованных ОЦК ВЭС характерна дендритная ликвация: оси дендритов обогащены ОЦК металлами с наивысшей температурой плавления в сплаве. В то же время междендритные области содержат в наибольшем количестве менее тугоплавкие металлы. Параметр кристаллической решетки ОЦК фазы в однофазных ВЭС наиболее близок к параметру решетки того ОЦК металла в сплаве, у которого наивысшая температура плавления. Относительное отличие находится в пределах 0—0,8%. Метод локальной Оже-электронной спектроскопии (диаметр пятна анализируемой поверхности составлял 8—10 нм) позволяет наиболее отчетливо анализировать дендритную ликвацию. Метод рентгеноспектрального микроанализа (исследуемый объем сплава составлял ~3х3 мкм) “усредняет” определяемые концентрации элементов сплава, приближая их значения к шихтовым эквивалентным. Изученные ВЭС имеют повышенные механические характеристики при высоких температурах.*

**Ключевые слова:** эквивалентные однофазные высокоэнтропийные сплавы, дендритная ликвация элементов, температура плавления элементов, механические свойства сплава.

### **Введение**

В работе исследованы металлические литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы преимущественно эквивалентного шихтового состава, которые являются однофазными и имеют ОЦК кристаллическую решетку. Изучено количественное распределение атомов металлов в дендритах и междендритной области в этих сплавах.

Особый интерес представляет формирование поэлементного состава в дендритной структуре литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), характеризующихся наличием большого количества разно-

родных элементов. Высокоэнтропийные сплавы — это сплавы, в которых количество элементов находится обычно в пределах 5—10, содержание одного элемента не должно превышать 35% (ат.), энтропия смешения элементов в этом случае находится в пределах  $S = 13—19$  Дж/моль·К [1—20]. С увеличением числа элементов энтропия смешения возрастает. Основная отличительная черта ВЭС с точки зрения их использования состоит в повышенной термической устойчивости фазового состава и структурного состояния, а следовательно, и механических свойств.

Несмотря на значительный вклад дендритов в свойства литых ВЭС, имеются только отдельные работы, посвященные изучению их состава [4, 6—9, 20]. Так, в работах [7, 8] исследовали два ВЭС эквиатомного состава W—Nb—Mo—Ta и W—Nb—Mo—Ta—V, являющихся однофазными и имеющих ОЦК кристаллическую решетку. Определена концентрация элементов в дендритах и междендритной области. Выполненный рентгеноспектральный микроанализ показал, что в дендритах содержатся все элементы шихтового состава, однако количество каждого из них может быть как выше, так и ниже его средней концентрации в сплаве (табл. 1). Установлено, что в обоих сплавах дендриты значительно обогащены наиболее тугоплавким металлом вольфрамом ( $T_{пл} = 3395$  °С). В то же время отмечается существенное обеднение дендритов ванадием, у которого наименьшая температура плавления ( $T_{пл} = 1950$  °С).

В междендритной области этого сплава наоборот: она обеднена наиболее тугоплавкими металлами — вольфрамом, танталом и обогащена менее тугоплавкими металлами — молибденом, ниобием, ванадием (табл. 1).

В этой работе в ВЭС эквиатомного состава W—Nb—Mo—Ta и W—Nb—Mo—Ta—V, являющихся однофазными и имеющих ОЦК кристаллическую решетку, установлена непосредственная прямая связь между превышением концентрации тугоплавких металлов в дендритах по сравнению со средней концентрацией в сплаве  $\Delta C = C_{дендр}^M - C_{сплав}^M$  и разностью между температурой плавления металла и расчетной температурой плавления сплава  $\Delta T = T_{пл}^M - T_{пл}^{сплава}$ , а именно  $\Delta C = 0,0059\Delta T$  (рис. 1, табл. 1).

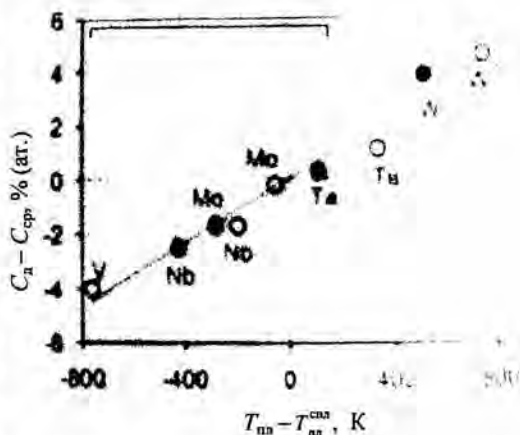
В работе [20] методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа показано, что в шестикомпонентном однофазном ВЭС с ОЦК

**Т а б л и ц а 1.** Средние значения концентрации элементов (% (ат.)) в дендритах и междендритных областях двух эквиатомных сплавов с ОЦК кристаллической решеткой. (Рентгеноспектральный анализ,  $U = 15$  кВ)

Металл	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Атомный радиус $r$ , нм	Дендриты		Междендритные области	
			№ 1*	№ 2	№ 1	№ 2
W	3395	0,1368	30,3	26,7	23,3	14,7
Ta	2996	0,1427	25,1	19,1	24,6	16,0
Mo	2620	0,1360	22,3	19,0	25,3	19,5
Nb	2468	0,1426	22,3	19,2	26,8	23,5
V	1950	0,1314	—	16,0	—	26,3

\* № 1 — W—Ta—Mo—Nb и № 2 — W—Ta—Mo—Nb—V [7].

Рис. 1. Соотношение между температурой плавления металла и его концентрацией в дендритах литого однофазного высокоэнтропийного сплава эквиатомного состава [7]:  $T_{\text{мин}}$  — температура плавления металла;  $T_{\text{пл}}^{\text{мин}}$  — расчетное значение температуры плавления сплава;  $C_{\text{д}}$  — среднее значение концентрации элемента в дендритах;  $C_{\text{сп}}$  — среднее значение концентрации элемента в сплаве (шихтовой состав).  $\Delta C = 0,0059\Delta T$ . ●, ○ — эквиатомные сплавы W—Ta—Mo—Nb и W—Ta—Mo—Nb—V соответственно.



решеткой эквиатомного состава Al—Ti—V—Nb—Cr—Mo элементы сплава распределены неравномерно. Оси дендритов обогащены наиболее тугоплавким элементом молибденом, в то время как междендритная

**Т а б л и ц а 2.** Характеристики металлов, используемых при выплавке изученных ВЭС. Расположены в порядке возрастания группы в периодической системе элементов [21—24]

Металл	Группа	Электронная структура	Атомный радиус $r$ , нм	Тип решетки	Параметр решетки $a$ , нм	$T_{\text{фаз. пр.}}$ $T_{\text{плав.}}$ , °C	Модуль Юнга $E$ , ГПа
Cu	I	$3d^{10}4s^1$	0,1275	ГЦК	0,36147	1083	125
Al	III	$3s^23p^1$	0,1431	ГЦК	0,40414	660	70
$\alpha$ -Ti	IV	$3d^24s^2$	0,1475	ГПУ	0,29504	882	110
$\beta$ -Ti				ОЦК	0,33065	1668	
$\alpha$ -Zr	IV	$4d^25s^2$	0,1616	ГПУ	0,32317	863	100
$\beta$ -Zr				ОЦК	0,36090	1855	
$\alpha$ -Hf	IV	$5d^26s^2$	0,1597	ГПУ	0,31883	1743	135
$\beta$ -Hf				ОЦК	0,36100	2222	
V	V	$3d^34s^2$	0,1314	ОЦК	0,30240	1950	140
Nb	V	$4d^45s^1$	0,1426	ОЦК	0,32940	2468	115
Ta	V	$5d^36s^2$	0,1427	ОЦК	0,33025	2996	185
Cr	VI	$3d^44s^1$	0,1246	ОЦК	0,28850	1875	250
Mo	VI	$4d^55s^1$	0,1360	ОЦК	0,31446	2620	310
W	VI	$5d^46s^2$	0,1368	ОЦК	0,31652	3395	400
$\alpha$ -Fe	VIII	$3d^64s^2$	0,1239	ОЦК	0,28664	910	210
$\gamma$ -Fe			0,1286	ГЦК	0,36370	1400	
$\delta$ -Fe			0,1267	ОЦК	0,29250	1536	
$\alpha$ -Co	VIII	$3d^74s^2$	0,1250	ГПУ	0,25071	380	200
$\beta$ -Co			0,1248	ГЦК	0,35480	1493	
Ni	VIII	$3d^84s^2$	0,1245	ГЦК	0,35238	1453	200

**Т а б л и ц а 3.** Состав и свойства изученных однофазных эквиатомных ВЭС с ОЦК кристаллической решеткой

Состав шихты сплава	Энтропия, Дж/моль·К	Удельная эл.-ная плотн., эл./ат.	Параметр решетки ОЦК фазы эксп., нм	Расчет параметра по Вегарду	Относительное отличие, %	Металл и его $T_{пл}$ , °С	Параметр ОЦК решетки металла, нм	Относительное отличие, %	$H_{IT}$ , ГПа	$E^*$ , ГПа	$H_{IT}/E^*$
V—Ta— Cr—Mo— W	13,4	5,60	0,31821	0,310426	2,45	W, 3395	0,31652	0,53	13,0	225	0,058
Ti—V— Nb—Cr— Mo—Al	14,9	4,83	0,31320	0,313902	-0,24	Mo, 620	0,31446	-0,40	8,1	161	0,050
Ti—Zr— V—Nb— Ta	13,4	4,60	0,33025	0,329696	0,17	Ta, 2996	0,33025	0,00	6,3	115	0,055
Ti—Zr— V—Nb— Al—Cu	14,9	5,33	0,32680	0,32110	1,75	Nb, 468	0,32940	-0,80	6,8	120	0,057
Ti—Zr— Hf—V— Nb—Mo	14,9	4,67	0,33199	0,33143	0,17	Nb, 468	0,32940	0,78	6,5	105	0,062
Fe—Co— Ni—Cr— Al	13,4	7,20	0,28660	0,29164	-1,76	Cr, 1875	0,28850	-0,66	6,3	187	0,034
W—Ta— Mo—Nb— V [7]	13,4	5,40	0,31832	0,31861	-0,09	W, 3395	0,31652	0,56	—	—	—

Примечание. Показаны относительные отличия параметра решетки ОЦК фазы сплава от параметра решетки сплава, рассчитанного по Вегарду [25]  $a_{отн} = (a_{ф} - a_{расч})/a_{ф}$ , и от параметра решетки наиболее тугоплавкого металла в сплаве  $a_{отн} = (a_{ф} - a_{м})/a_{ф}$ . Для сплавов приведены значения твердости  $H_{IT}$ , контактного модуля упругости  $E^*$  и их отношения  $H_{IT}/E^*$ , величина которого характеризует способность материала к упругой деформации (данные получены методом инструментального автоматического индентирования при комнатной температуре).

область характеризуется повышенным содержанием металлов с меньшими температурами плавления.

В настоящей работе с целью изучения позлементного состава в структурных составляющих ВЭС расширен круг литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного шихтового состава, кристаллизующихся с образованием одной фазы и представляющих собой твердый раствор замещения с ОЦК кристаллической решеткой. Изучены 5- и 6-компонентные сплавы, в которых присутствуют не только тугоплавкие металлы V и VI групп периодической системы элементов, но также металлы I, III, IV и VIII групп в различных сочетаниях (табл. 2, 3). При этом использован метод не только электронно-зондового рентгеновского микроанализа, разрешающая способность которого составляет  $\sim 3 \times 3$  мкм, но также и метод локальной Оже-электронной спектроскопии, который имеет более высокую пространственную разрешающую способность — 5—10 нм.

#### Материалы и методы испытаний и исследований

Характеристики металлов, использованных для приготовления ВЭС, представлены в табл. 2. Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы эквиатомного шихтового состава получены охлаждением расплавов со скоростью 100—200 °С/с (табл. 3).



Плавление шихты массой 100 г проводили в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавляли 6—7 раз для гомогенизации состава.

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении); растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализатором INCA (Superprobe-733; диаметр электронного пучка 0,7 нм); исследование на Оже-микросonde JAMP-9500F (разрешающая способность в режиме локальной Оже-электронной спектроскопии — 8—10 нм, в режиме электронно-зондового рентгеновского микроанализа — 2—3 мкм); низкотемпературное ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) инструментальное автоматическое микроиндентирование на приборе Микрон-гамма пирамидой Берковича по методу [20]; высокотемпературное ( $T = 20\text{—}1000^\circ\text{C}$ ) кратковременное (1 мин) индентирование пирамидой Виккерса; высокотемпературные испытания на одноосное сжатие и растяжение.

### **Особенности формирования составов изготовленных однофазных ВЭС с ОЦК кристаллической решеткой**

Хорошо известно [21, 22, 27, 28], что среди чистых металлов и бинарных сплавов на их основе устойчивость различных кристаллических модификаций определяется концентрацией валентных ( $s + d$ ) электронов на атом ( $C_{sd}$ ). В частности, ОЦК решетка устойчива в диапазоне  $C_{sd} = 4,25\text{—}7,2$  [10, 20, 21, 22, 27, 28]. Можно полагать, что и для поликомпонентных высокоэнтропийных сплавов такая закономерность должна выполняться. Предположение основано на том, что если высокоэнтропийный сплав содержит преимущественно, например, элементы с ОЦК решеткой, то и кристаллизоваться он будет в ОЦК модификации.

Исходя из этого, для формирования составов ВЭС, кристаллизующихся с образованием одной фазы с ОЦК кристаллической решеткой, использовали сочетание элементов, почти полностью состоящих из ОЦК металлов (их суммарное содержание составляло 80—100% (ат.)). Это находилось в соответствии с усредненным значением их электронной концентрации  $C_{sd}$  по шихте, которое отвечало металлам с ОЦК кристаллической структурой в периодической системе элементов. При расчете электронной концентрации сплава исходили из принципа, что каждой группе металлов в периодической системе элементов соответствуют определенная электронная концентрация их атомов и определенный тип кристаллической решетки металлов [21, 22, 27, 28]. Подбирали такое сочетание элементов, чтобы усредненное по их количеству (с учетом атомной концентрации) значение электронной концентрации атомов металлов сплава соответствовало значению, которое отвечает ОЦК кристаллической решетке (табл. 2, 3).

При этом исходили из того, что формирование конкретного количественного соотношения элементов в однофазных ОЦК ВЭС может являться результатом комплексного взаимодействия таких факторов, как электронная концентрация, тип решетки, атомный радиус, температура плавления, диффузионная подвижность металлов, входящих в сплав, а

также энтальпия смещения пар элементов, взаимная растворимость. Кроме того, важным является такой технологический фактор, как скорость охлаждения, во-первых, расплава и, во-вторых, сформировавшегося закристаллизованного сплава. Учет перечисленных факторов наиболее эффективен в случае, если известны их количественные характеристики, которые позволят установить особенности формирования состава ОЦК фазы в конкретных ВЭС.

Использовали также тот факт, что ГПУ металлы Ti, Zr, Hf, находясь в IV группе периодической системы элементов и имея электронную концентрацию  $C_{sd} = 4$ , при нагреве претерпевают фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ОЦК. При расплавлении и последующей кристаллизации они приобретают ОЦК решетку (табл. 2). Следовательно, в этом случае они имеют электронную структуру, присущую ОЦК металлам, и соответствующие значения электронной концентрации, которые в какой-то мере сохраняются в ВЭС в твердом растворе замещения благодаря присутствию в нем  $\beta$ -стабилизирующих элементов, а также высокой скорости охлаждения.

А такой элемент, как алюминий, обладающий ГЦК решеткой и не претерпевающий фазовых превращений при нагреве, при содержании в многокомпонентном ВЭС в эквиатомном соотношении, как показано в работах [4, 6], содействует формированию ОЦК фазы при затвердевании сплава. Возможная причина такой особенности алюминия может состоять в его повышенной способности к смешению с такими металлами, как Cr, Fe, Ni, Ti, с образованием кубической решетки типа CsCl.

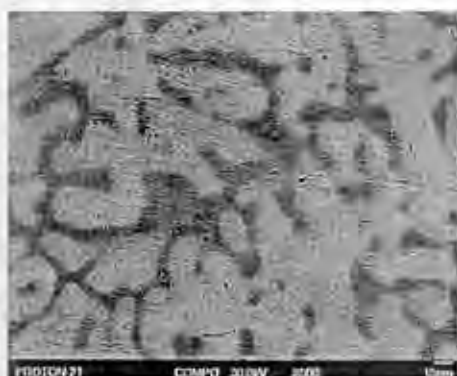
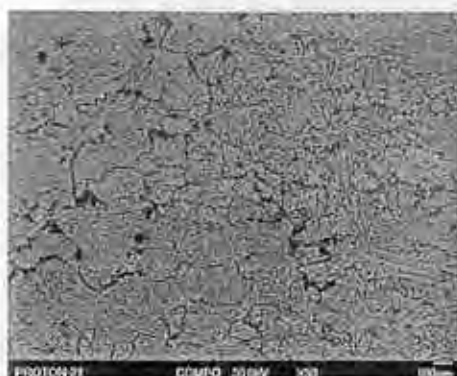
Характерной особенностью составов изученных сплавов является то, что они содержат тугоплавкие ОЦК металлы V и VI групп — V, Nb, Ta, Cr, Mo, W — в различных сочетаниях.

### Результаты исследования и их обсуждение

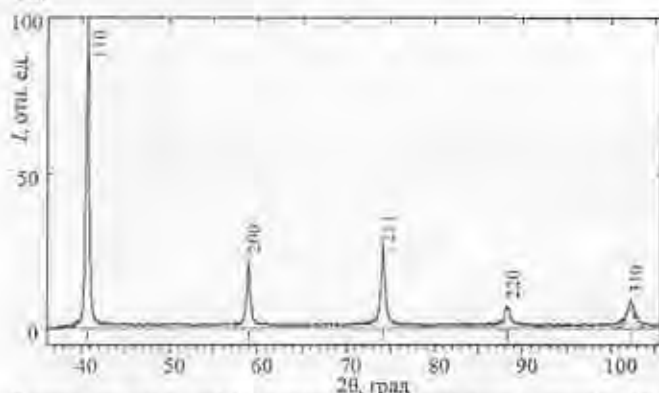
В настоящей работе изучены особенности распределения металлов в структурных элементах литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов преимущественно эквиатомного шихтового состава с преобладающим содержанием металлов, которые плавятся и кристаллизуются в ОЦК решетке (табл. 2). По данным рентгеноструктурного анализа, полученные сплавы представляли собой однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой, которые содержали все элементы шихтового состава (табл. 3). При этом облучаемая площадь составляла 5—10 мм<sup>2</sup>, то есть усреднение по составу сплава осуществлялось на значительном количестве его структурных элементов.

Сплавы имеют структуру более-менее равноосных зерен размерами от нескольких десятков до сотен микрон, внутри которых находятся дендриты различных размеров и плотности распределения (рис. 2). Все изображения структуры получены в обратно рассеянных электронах в режиме СОРМО (контраст по атомному номеру).

Для исследованных ОЦК ВЭС характерна дендритная ликвация: оси дендритов обогащены ОЦК металлами с наивысшей температурой плавления. В то же время междендритные области содержат в наибольшем количестве менее тугоплавкие металлы (рис. 3, 4). Механические свойства изученных сплавов, испытанных на кратковременную и длительную твер-



Микрофотографии в обратно рассеянных электронах в режиме COMPO литого высокоэнтропийного однофазного ОЦК сплава эквиатомного состава Ti—Zr—V—Nb—Ta.



Рентгеновская дифрактограмма литого высокоэнтропийного однофазного ОЦК сплава эквиатомного состава Al—Ti—V—Cr—Nb—Mo с наложенной эталонной дифрактограммой СЭМ.

Рис. 2. Литые высокоэнтропийные однофазные ОЦК сплавы эквиатомного состава: Ti—Zr—V—Nb—Ta и Al—Ti—V—Cr—Nb—Mo (табл. 3, 4).

дость в интервале температур 20—900 °С после различных видов обработки, представлены на рис. 5.

#### *Распределение элементов сплава в дендритах и междендритной области*

Как показали результаты исследования, в изученных однофазных ОЦК ВЭС дендриты и междендритные области содержали все элементы шихтового состава, однако в разных количественных соотношениях, как между собой, так и по отношению к шихтовому составу (рис. 3 (1, 2), 4 (1, 2)).

#### *Пятикомпонентный ВЭС Ti—Zr—V—Nb—Ta*

В дендритах этого сплава концентрация каждого элемента, определяемая Оже-методом, имела большее отличие как от шихтового состава, так и между собой, чем определяемая в той же области сплава рентгеновским методом (рис. 3 (1—4)). Иными словами, в объеме наноразмеров сплава имело место относительно неравномерное количественное распределение атомов металлов сплава, в то время как в объеме нескольких единиц микрон различие было значительно меньше и состав дендритов был более близок к эквиатомному.

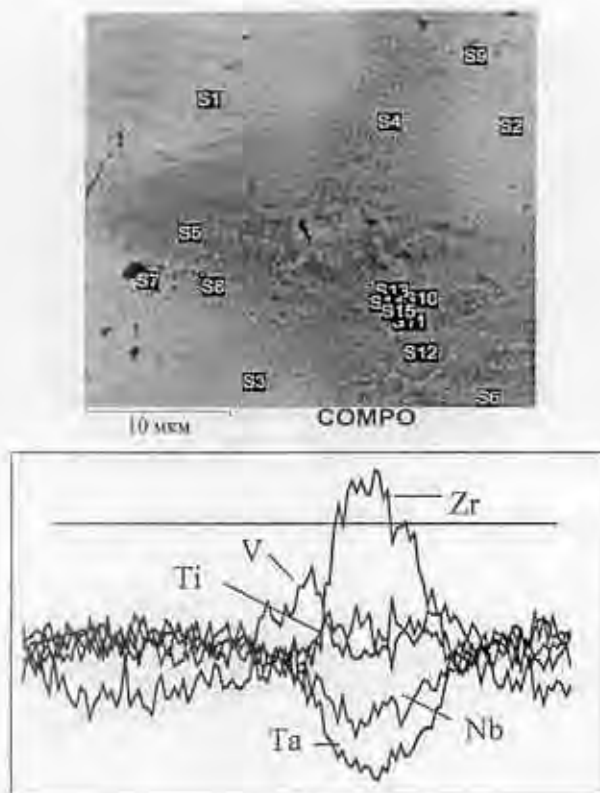


Рис. 3 (1). Участок поверхности ВЭС Ti—Zr—V—Nb—Ta с указанием рентгеновского линейного профиля (проходит через два дендрита и междендритную область) и распределение элементов (% (ат.)) вдоль него (таблица). Показаны точки, в которых выполнен рентгеноспектральный микроанализ содержания элементов. Приведены также расчетные значения параметра решетки сплава в точках (по Вегарду [25]) и их относительные отличия от расчетного значения параметра решетки сплава по шихте. Для каждого металла указаны температура плавления ( $^{\circ}\text{C}$ ) и атомный радиус (нм). Ускоряющее напряжение — 30 кВ,

Результаты, представленные на рис. 3 (1—4), показывают, что в дендритах содержится наибольшее количество металла тантала — самого тугоплавкого ( $T_{\text{пл}} = 2996^{\circ}\text{C}$ ) из всех присутствующих в сплаве. В соответствии с данными Оже-спектроскопии, количество тантала в дендритах (33—35% (ат.)), во-первых, значительно выше шихтового (20% (ат.)) и, во-вторых, преобладает по сравнению со всеми другими элементами в 1,4—4 раза. Менее тугоплавкие ОЦК металлы Nb и V, а также  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Ti



Элемент  
 $T_{пл}, ^\circ C$   
 $r, \text{нм}$   
 $C_d - C_{мж}, \% (\text{ат.})$

**Ta**  
 2996  
 0,1427  
 35—21

**Nb**  
 2468  
 0,1426  
 26—25

**V**  
 1950  
 0,1314  
 15—18

**Ti**  
 1668  
 0,1475  
 15—20

**Zr**  
 1855  
 0,1616  
 8—16

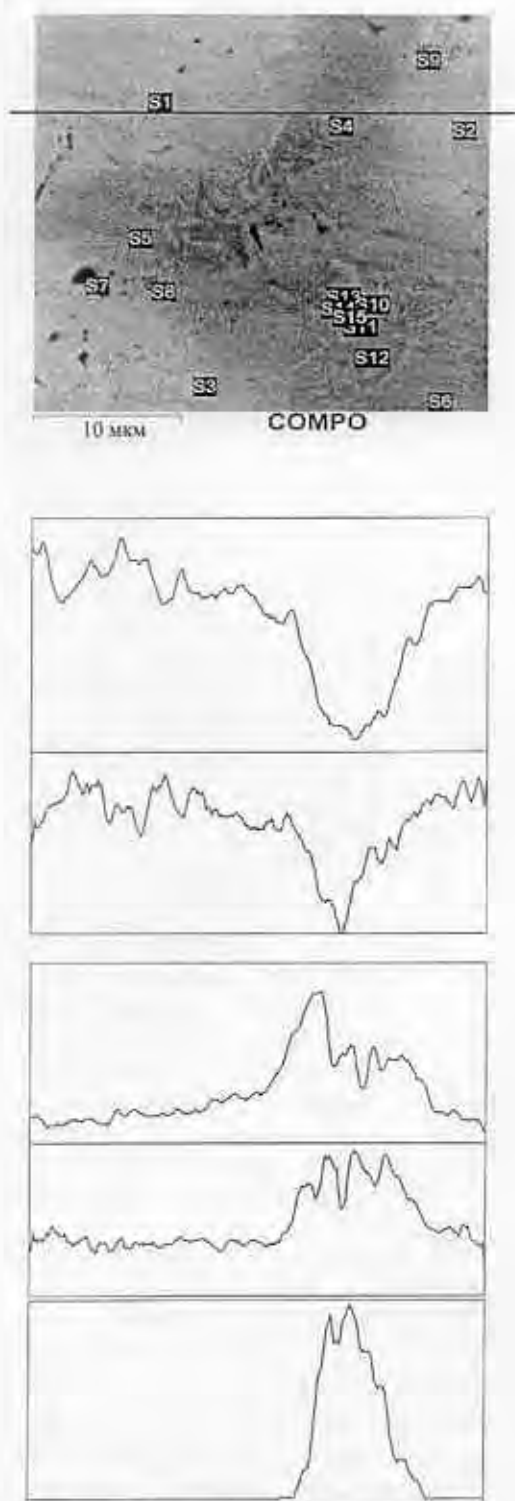


Рис. 3 (2). Распределение элементов (% (ат.)) вдоль линейного профиля, определенное методом локальной Оже-электронной спектроскопии. Для каждого металла указаны: температура плавления, атомный радиус, средние значения атомного содержания элемента в дендритах и междендритной области.

Точка	Место	$\beta$ -Ti, 1668, 0,1475	V, 1950, 0,1314	$\beta$ -Zr, 1855, 0,1616	Nb, 2468, 0,1426	Ta, 2996, 0,1427	Электр. конц., эл/ат.	Энтро- пия, Дж /моль·К	$\alpha$	
									расч., нм	относ., %
S1	Дендриты	15,3	15,6	8,1	25,7	35,3	4,77	12,4	0,32755	0,65
S2	Дендриты	15,1	14,1	7,9	29,0	33,9	4,77	12,4	0,32788	0,55
S3	Дендриты	16,4	14,8	8,1	28,0	32,7	4,76	12,5	0,32772	0,60
S4	Междендр.	19,9	18,3	15,7	24,9	21,1	4,64	12,6	0,32847	0,37
S5	Междендр.	21,1	16,4	17,7	25,4	19,5	4,62	13,1	0,33018	-0,15
S6	Междендр.	20,8	15,9	15,1	27,0	21,2	4,64	12,9	0,32926	0,13

Рис. 3 (3). Распределение элементов (% (ат.)) в точках, определенное методом локальной Оже-электронной спектроскопии.

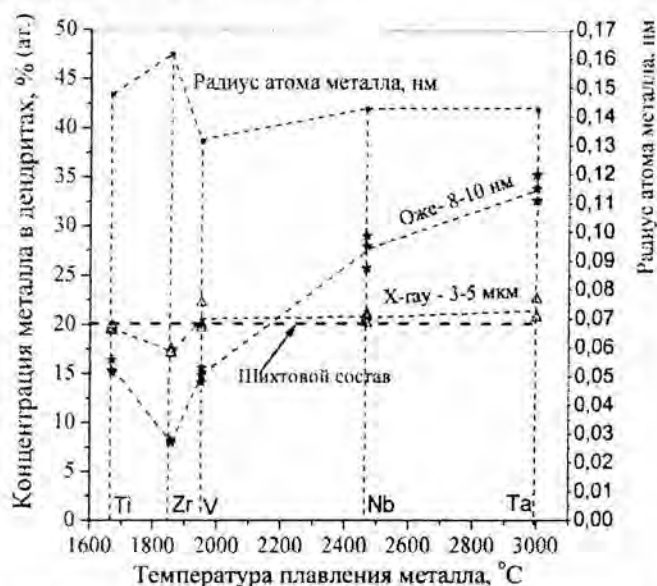


Рис. 3 (4). Соотношение между содержанием металла в дендритах и его температурой плавления. Приведены также атомные радиусы металлов. Концентрации элементов определены двумя методами: электронно-зондового рентгеновского микроанализа и локальной Оже-электронной спектроскопии. Показан уровень эквивалентной концентрации элементов в шихте.

содержатся в дендритах в меньших количествах, причем в соответствии с их температурами плавления (табл. 2, 3).

Анализ соотношения содержания каждого элемента в дендритах и междендритной области вдоль линии сканирования обоими методами показал следующее (рис. 3 (1—4)). Во-первых, четко проявляется факт присутствия всех металлов в шихте в этих двух элементах структуры ВЭС. Во-вторых, имеет место различие содержания каждого из них в дендритах и в междендритной области. В-третьих, конкретизация различия содержания элементов в них показывает, что междендритная область по сравнению с дендритами обеднена наиболее тугоплавкими металлами сплава Ta (2996 °C) и Nb (2468 °C) и в то же время обогащена менее тугоплавкими металлами V (1950 °C), Zr (1855 °C), Ti (1668 °C). Эти результаты находятся в соответствии с конкретными значениями

концентрации элементов в соответствующих местах (точках) структуры ВЭС (рис. 3 (1—4)). Представленные результаты на этом ОЦК ВЭС согласуются с полученными в работах [7, 8, 20] на других ОЦК ВЭС.

Интересно отметить, что, несмотря на изменение количественного соотношения элементов в дендритах по сравнению с шихтовым составом, среднее значение электронной концентрации в них в Оже-точках изменилось незначительно (повысилось с 4,60 до 4,77), то есть осталось в пределах соответствия ОЦК структуре (рис. 3 (3)). Это может быть обусловлено тем, что в дополнение к ОЦК металлам Ta, Nb, V, находящимся в V группе периодической системы, сохраняется ОЦК структура металлов IV группы  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Ti в сплаве при охлаждении до комнатной температуры. Этому могло способствовать значительное суммарное содержание  $\beta$ -стабилизирующих тугоплавких ОЦК металлов Ta, Nb, V и достаточно высокая скорость охлаждения.

Энтропия смешения элементов в дендритах с изменившимся составом по сравнению с шихтовым, как и следовало ожидать, несколько снизилась — с 13,4 до 12,4 Дж/моль·К (рис. 3 (3)).

Как уже указывалось рентгеновский микроанализ, при котором облучаемая площадь сплава приблизительно в 1000 раз больше и, значит, дает большее усреднение по элементам структуры и составу, чем Оже-спектроскопия, показал, что поэлементный состав ОЦК фазы изменился незначительно по сравнению с шихтовым составом. В результате электронная концентрация и энтропия смешения сплава остались практически неизменными (рис. 3 (3)).

Формированию полученного состава дендритов ОЦК ВЭС, вероятно, содействовало также конкретное соотношение атомных радиусов металлов сплава (рис. 3 (4)). Так, радиусы атомов Ta и Nb практически равны между собой (относительное различие составляет  $\Delta r_{\text{отн}} = 0,07\%$ ), что облегчает их совместное нахождение в ОЦК кристаллической решетке. Относительное различие размеров атомов Ta и Ti составляет  $\Delta r_{\text{отн}} = 3,3\%$ . Радиус атома ванадия значительно меньше такового тантала ( $\Delta r_{\text{отн}} = 8,2\%$ ), но его меньший размер, как можно предположить, “компенсируется” большим размером атомного радиуса циркония по сравнению с танталом ( $\Delta r_{\text{отн}} = 12,4\%$ ), приводя величину радиуса к усредненному значению между  $r_V$  и  $r_{Zr}$ , равному  $r_{\text{ср}} = 0,1465$  нм, которое близко к размеру радиуса тантала ( $\Delta r_{\text{отн}} = 2,6\%$ ).

Очень большой радиус атомов циркония по сравнению с таковыми всех других металлов, по-видимому, затрудняет их присутствие в ОЦК решетке ВЭС. Возможно этим объясняется значительно меньшее их количество по сравнению с количеством атомов титана, несмотря на то, что цирконий имеет более высокую температуру плавления, чем титан (табл. 2, рис. 3 (4)).

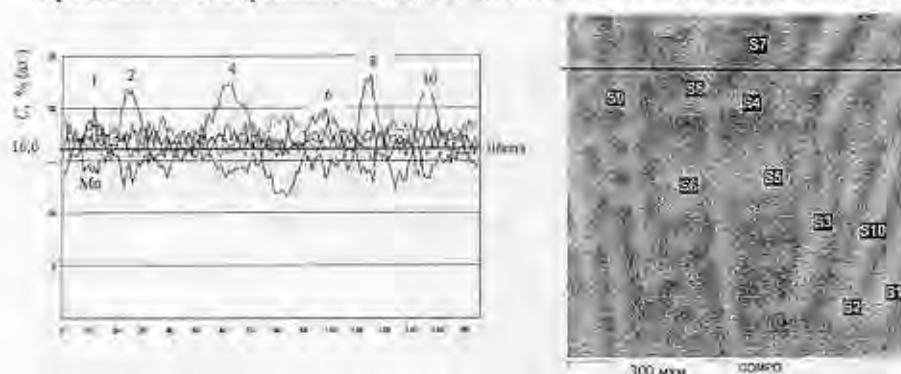
#### *Шестикомпонентный ВЭС Mo—Ti—V—Cr—Nb—Al*

Аналогичное распределение элементов в дендритах (в них преобладает металл, имеющий наибольшую температуру плавления) наблюдается и в 6-компонентном однофазном ОЦК ВЭС эквиатомного состава Mo—Ti—V—Cr—Nb—Al, который детально изучен в работе [20]. В этом сплаве таким металлом является молибден. В настоящей работе эти

исследования дополнены анализом электронно-зондового рентгеновского линейного профиля (спектра) концентрации элементов в дендритах и междендритных областях сплава (рис. 4).

На рис. 4 (1) приведены также значения концентраций элементов в отдельных дендритах и междендритных областях, расположенных на значительных расстояниях друг от друга. Видно практически полное соответствие значений концентрации металлов в элементах структуры сплава, расположенных на линии сканирования и в произвольно расположенных местах.

Анализ элементного состава сплава вдоль линейного профиля (спектра) показывает, что наибольшую концентрацию в ветвях дендритов имеет молибден (рис. 4 (1, 2)). Его усредненное по линии профиля максимальное значение, которое соответствует оси ветви дендрита (вершине “купола” концентрации молибдена в дендрите), находится на уровне около 22% (ат.) — это на 5% выше эквиатомного состава шихты и превышает содержание каждого элемента из числа остальных в сплаве



Точка	Место	Al, 660, 0,1431	$\beta$ -Ti, 1668, 0,1475	Cr, 1875, 0,1246	V, 1950, 0,1314	Nb, 2468, 0,1426	Mo, 2620, 0,1360	Элек- тронная конц., эл/ат.	Энтро- пия, Дж/ моль·К
S1	Дендриты	13,7	15,7	13,4	17,3	17,5	22,5	4,93	14,8
S2	Дендриты	13,7	15,5	13,8	17,6	17,7	21,8	4,93	14,8
S3	Дендриты	15,0	16,7	15,6	17,5	17,3	18,0	4,87	14,9
S4	Дендриты	14,2	16,4	15,2	17,7	17,4	19,1	4,90	14,9
S5	Дендриты	13,9	15,9	14,3	17,5	17,2	21,2	4,92	14,8
S6	Дендриты	14,0	16,2	14,6	17,4	17,4	20,5	4,91	14,8
	Среднее	14,1	16,1	14,5	17,5	17,4	20,5	4,91	14,8
S7	Междендрит.	16,9	19,2	20,3	16,5	15,9	11,2	4,94	14,6
S8	Междендрит.	17,1	18,8	19,4	16,2	16,8	11,8	4,79	14,6
S9	Междендрит.	15,9	18,3	18,8	17,2	16,9	13,1	4,83	14,7
S10	Междендрит.	15,8	18,2	18,4	16,9	17,0	13,7	4,82	14,8
	Среднее	16,4	18,6	19,2	16,7	16,7	12,5	4,85	14,7

Рис. 4 (1). Участок поверхности ВЭС Al—Ti—Cr—V—Nb—Mo с указанием рентгеновского линейного профиля распределения элементов вдоль него (% (ат.)), а также точек, в которых выполнен рентгеноспектральный микроанализ содержания элементов (табл. — % (ат.)) в структурных составляющих сплава [20]. Светлые места — дендриты, темные — междендритные области. В таблице для каждого металла указаны температура плавления (°С) и атомный радиус (нм). Ускоряющее напряжение — 30 кВ.



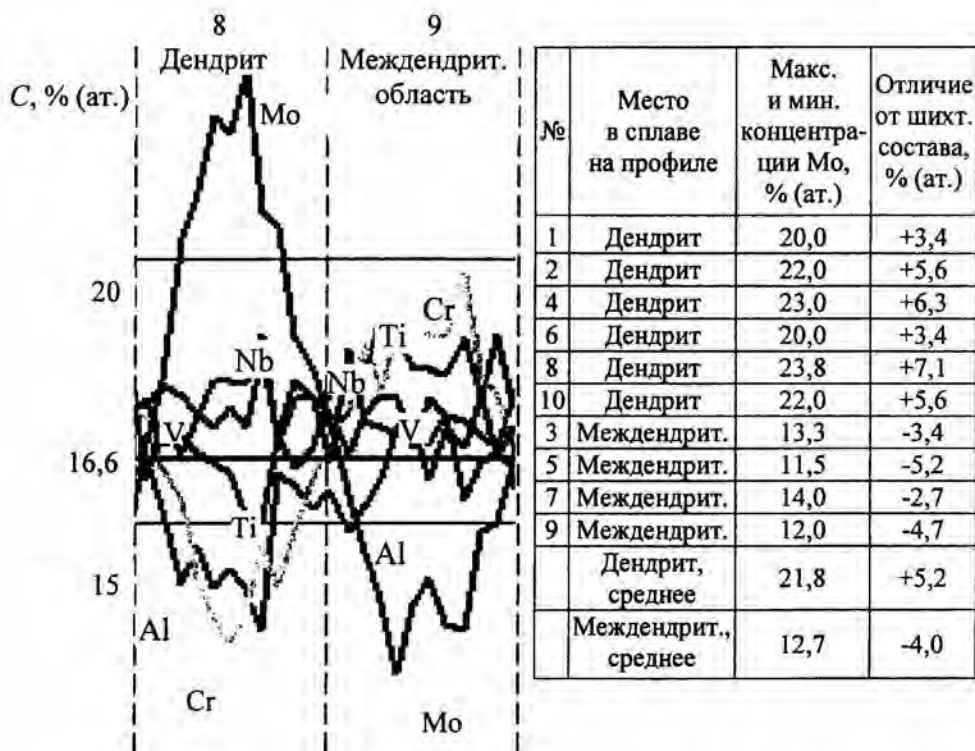


Рис. 4 (2). Типичный фрагмент рентгеновского линейного профиля, характеризующий соотношение концентрации элементов в дендритах и междендритных областях сплава. В таблице представлена концентрация молибдена: максимальная в дендритах и минимальная в междендритной области, а также ее отличие от шихтового состава.

(рис. 4 (2)). Конечно, более объективной характеристикой концентрации элемента по всему поперечному сечению дендрита является величина площади “купола” под линией его концентрации. Однако в связи с тем, что профиль линии концентрации криволинейный и при вычислении площади возможна значительная погрешность, ограничились измерениями концентрации Мо в центральной оси ветви дендрита, то есть ее максимальным значением, а в междендритной области — минимальным значением его концентрации.

Содержание ниобия и ванадия в дендритах значительно меньше, чем молибдена, их превышение над шихтовым составом находится на уровне 1—2% (ат.). Содержание титана в дендритах — на уровне шихтового. В то же время содержание таких разных элементов, как алюминий и хром, находится на одинаково низком уровне — 13—14%, что на 2,5—3,5% ниже шихтового и на 7—9% ниже содержания молибдена (рис. 4 (1, 2)).

Сопоставление концентрации элементов в дендритах с их температурами плавления показывает, что для молибдена, как наиболее тугоплавкого элемента в сплаве ( $T_{пл} = 2620^\circ\text{C}$ ), имеется четко выраженное соответствие между этими величинами: его концентрация выше не только по сравнению с шихтовым составом, но и по сравнению со всеми другими

элементами (рис. 4 (1, 2)). Соотношение концентраций всех других элементов между собой и по сравнению с молибденом, по-видимому, определяется не только их температурой плавления, но и совместным влиянием ряда других факторов, обуславливающих взаимодействие этих элементов с молибденом, в частности их атомных радиусов (рис. 4 (1)).

Полученное распределение элементов показало, что усредненные значения электронной концентрации элементов в дендритах и энтропии смешения элементов в твердом растворе замещения этого сплава при комнатной температуре практически одинаковые с шихтовым составом (рис. 4 (2)). Иными словами, по результатам рентгеновского анализа, однофазный ОЦК ВЭС, представляющий собой после кристаллизации твердый раствор замещения всех содержащихся элементов, практически сохранил свою высокую энтропию смешения и соответствие ОЦК кристаллической структуре.

### *Параметр кристаллической решетки в однофазных ОЦК ВЭС*

Подтверждением возможной связи между преобладающим количеством наиболее тугоплавкого металла в дендритах в однофазных ОЦК ВЭС и его температурой плавления (наивысшей среди всех металлов сплава) является установленное в работе соответствие между параметром кристаллической решетки ОЦК фазы сплава и параметром решетки этого металла (табл. 3). Параметр кристаллической решетки ОЦК фазы  $a_{\phi}$  в однофазном ОЦК ВЭС при сравнении с параметрами решеток ОЦК металлов  $a_m$ , содержащихся в сплаве, оказывается наиболее близок (вплоть до равенства) параметру кристаллической решетки наиболее тугоплавкого ОЦК металла (табл. 4). Параметр решетки ОЦК фазы может быть как больше, так и меньше параметра решетки этого ОЦК металла.

В качестве характеристики соотношения параметров их решеток выбрана относительная разница (отличие)  $a_{\text{отн}}$  между параметром решетки ОЦК фазы  $a_{\phi}$  и параметром решетки  $a_m$  ОЦК металла:

$$a_{\text{отн}} = (a_{\phi} - a_m) / a_{\phi}$$

В табл. 4 приведены параметры решетки ОЦК фазы в изученных сплавах и параметры решеток металлов, которые кристаллизуются в ОЦК решетке, а именно величина  $a_{\text{отн}}$  для каждого ОЦК металла в сплаве. Видно, что в каждом сплаве самое низкое (по модулю) значение величины  $a_{\text{отн}}$  (то есть наиболее близкое значение параметра решетки металла к параметру ОЦК фазы) имеет наиболее тугоплавкий металл. Это согласуется с полученными экспериментальными данными о преобладающем количестве атомов наиболее тугоплавкого металла в дендритах, что, возможно, является одной из причин формирования величины параметра ОЦК решетки сплава.

Интересно отметить, что расчетные значения параметров решетки изученных сплавов, полученные по правилу смеси (закон Вегарда [25]), имеют относительные отличия от экспериментальных параметров ОЦК фазы значительно бóльшие, чем определенные по наиболее тугоплавкому ОЦК металлу в ОЦК ВЭС (табл. 3, 4).

**Т а б л и ц а 4.** Сравнение параметра решетки ОЦК фазы однофазного эквивалентного ВЭС с параметрами решеток входящих в него металлов, кристаллизующихся в ОЦК решетке. Сравнение выполнено по величине относительного отличия их параметров:  $a_{отн} = (a_{ф} - a_{м})/a_{ф}$ . Указаны металлы, их температуры плавления ( $^{\circ}\text{C}$ ) и параметр ОЦК решеток  $a$  (нм)

Состав шихты сплава	Параметр решетки ОЦК фазы эксп., нм	Относительный параметр $a_{отн}$ металлов, входящих в сплав, %											
		W,	Ta,	Mo,	Nb,	$\beta$ -Hf,	V,	Cr,	$\beta$ -Zr,	$\beta$ -Ti,	$\delta$ -Fe,		
V-Ta-Cr-Mo-W	0,31821	0,53	-3,78	1,18	—	—	4,97	9,34	—	—	—	—	—
Ti-V-Nb-Cr-Mo-Al	0,31320	—	—	-0,40	-5,17	—	3,45	7,89	—	-5,57	—	—	—
Ti-Zr-V-Nb-Ta	0,33025	—	0,00	—	0,26	—	6,43	—	—	-9,28	—	—	—
Ti-Zr-V-Nb-Al-Cu	0,32680	—	—	—	-0,80	—	7,47	—	—	-10,43	—	—	—
Ti-Zr-Hf-V-Nb-Mo	0,33199	—	—	5,28	0,78	-8,74	8,91	—	—	-8,71	—	—	—
Fe-Co-Ni-Cr-Al	0,28660	—	—	—	—	—	—	-0,66	—	—	—	—	-2,06
W-Ta-Mo-Nb-V [7]	0,31832	0,56	-3,74	1,21	-3,48	—	5,00	—	—	—	—	—	—

Примечание: значения параметра  $a$  ОЦК решеток металлов  $\beta$ -Hf,  $\beta$ -Zr и  $\beta$ -Ti (то есть полученные при высоких температурах) приведены к комнатной температуре с учетом их значений коэффициента линейного расширения.

## Влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре [19]

Шихтовой состав сплава	Режим отжига	$T/T_{\text{сол}}$	$H_{\text{IT}}^*$ , ГПа	$E^*$ , ГПа	$\varepsilon_{\text{es}}$ , %	$\sigma_{\text{es}}$ , ГПа
Al—Ti—V—Nb—Cr—Mo	1200 °C, 10 ч	0,82	8,1 6,0	161 134	1,5 1,4	2,5 1,9
Ti—Zr—V—Nb—Re	1580 °C, 3 ч	0,74	11,0 9,0	164 170	2,1 1,6	3,4 2,7

\*Верхние значения — до отжига, нижние — после.

$HV$ , ГПа



Температурные зависимости твердости ВЭС [19].

Составы сплавов:

1 — Al—Ti—V—Nb—Cr—Mo;

2 — Ti—Zr—V—Nb—Ta;

6 — 35Ti—15Zr—30Co—5Ni—  
8Cu—2Ga—2Si;

8 — Ta—Al—Ti—V—Cr—Zr—  
Nb—Mo—Sn—Re;

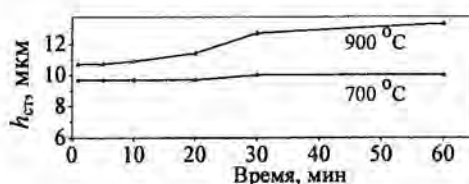
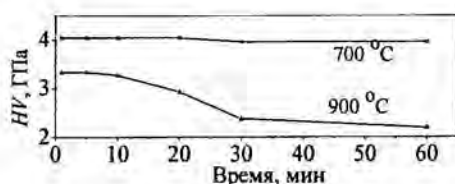
12 — Fe—Co—Ni—Cu—Nb—Cr;

14 — Fe—Co—Ni—V—Mo;

17 — Fe—Co—Ni—Cu—Cr—V;

18 — Fe—Co—Ni—Mo—W;

20 — Fe—Co—Ni—Cr—W.



Высокотемпературные длительная твердость  $HV$  и ползучесть  $h_{\text{cr}}$  сплава Al—Ti—V—Nb—Cr—Mo в зависимости от времени выдержки индентора под нагрузкой 10 Н при температурах 700 и 900 °C.

Рис. 5. Механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов эквимолярного состава.

### Механические свойства

Температурные зависимости прочности изученных литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных ОЦК ВЭС в интервале 20—900 °C и термической устойчивости их механических свойств приведены на рис. 5. Литые многокомпонентные высокоэнтропийные однофазные ОЦК сплавы обладают повышенной твердостью (3,5—7,2 ГПа при комнатной температуре), которая сохраняется до высоких температур (0,65—0,8 $T_{\text{пл}}$ ) на уровне 3,5—5,5 ГПа. Сплавы имеют повышенные



значения предела пропорциональности при высоких температурах в испытаниях на одноосное сжатие и растяжение [19].

### Выводы

На изученных сплавах показано, что при вариации составов литых эквивалентных ВЭС, позволяющей изменять электронную концентрацию в пределах 4,60—7,20 эл/ат., образуются однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой.

Для исследованных ОЦК ВЭС характерна дендритная ликвация: оси дендритов обогащены ОЦК металлами с наивысшей температурой плавления. В то же время междендритные области содержат в наибольшем количестве менее тугоплавкие металлы.

В эквивалентном однофазном ОЦК ВЭС Ti—Zr—V—Nb—Ta оси дендритов обогащены танталом и ниобием и существенно обеднены цирконием по сравнению как с тугоплавкими металлами, так и с шихтовым составом (Ta — 35% (ат.), Nb — 25, Zr — 8, шихта — 20% (ат.)). Обеднение дендритов цирконием, вероятнее всего, обусловлено значительным превышением его атомного радиуса над “средним” атомным радиусом ОЦК фазы в сплаве ( $\Delta r_{\text{отн}} = 13,2\%$ ).

Для исследованных однофазных ОЦК ВЭС параметр кристаллической решетки ОЦК фазы сплава наиболее близок (вплоть до совпадения) к параметру решетки того ОЦК металла в сплаве, у которого наивысшая температура плавления. Относительное отличие параметра решетки ОЦК металлов в составе сплава от такового ОЦК фазы сплава находится в пределах 0—0,8%.

Метод локальной Оже-электронной спектроскопии (диаметр пятна анализируемой поверхности составляет 8—10 нм) позволяет довольно точно отобразить дендритную ликвацию. Метод рентгеноспектрального микроанализа (исследуемая площадь сплава составляет ~3х3 мкм) “усредняет” определяемые концентрации элементов сплава, приближая их значения к эквивалентным шихтовым.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 7-5209 УНТЦ.

1. *Ranganathan S.* Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Current Science.* — 2003. — 85, No. 10. — P. 1404—1406.
2. *Yeh J. W.* High-entropy alloys — a new era of exploitation / [J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin and S. K. Chen] // *Mater. Science Forum.* — 2007. — 560. — P. 1—9.
3. *Zhang Y.* Solid solution formation criteria for high entropy alloys / Y. Zhang and Y. J. Zhou // *Ibid.* — 2007. — 561—565. — P. 1337—1339.
4. *Chung-Chin Tung.* On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / [Tung Chung-Chin, Yeh Jien-Wei, Shun Tao-tsung et al.] // *Mater. Lett.* — 2007. — 61. — P. 1—5.
5. *Varalakshmi S.* Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty // *J. of Alloys and Comp.* — 2008. — 460. — P. 253—257.
6. *Li B. S.* Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy / [B. S. Li, Y. P. Wang, M. X. Ren et al.] // *Mater. Science and Engineering.* — 2008. — A 498. — P. 482—486.

7. *Senkov O. N.* Refractory high-entropy alloys / [O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle et al.] // *Intermetallics*. — 2010. — 18. — P. 1758—1765.
8. *Senkov O. N.* Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / [O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova et al.] // *J. of Alloys and Comp.* — 2011. — 509, No. 20. — P. 6043—6048.
9. *Chin-You Hsu.* On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr<sub>x</sub>FeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys / [Hsu Chin-You, Juan Chien-Chang, Wang Woei-Ren et al.] // *Mater. Science and Engineering*. — 2011. — A 528. — P. 3581—3588.
10. *Sheng Guo.* Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / [Guo Sheng, Ng Chun, Lu Jian, and C. T. Liu] // *J. of Appl. Phys.* — 2011. — 109, 103505 (published online 16 May 2011).
11. *Фирстов С. А.* Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения*. — 2008. — Вып. 17. — С. 126—139.
12. *Фирстов С. А.* Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // *Проблемы прочности*. — 2010. — № 5. — С. 178—189.
13. *Фирстов С. А.* Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквивалентного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский] // *Материалы 49-й Междунар. конф. "Актуальные проблемы прочности"*, Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, Киев, Украина, 2010. — 250 с.
14. *Фирстов С. А.* Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский] // *Материалы II Междунар. конф. "Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина"*, ИМФ НАН Украины, Киев, Украина, 2010. — С. 3.
15. *Фирстов С. А.* Распределение элементов в ОЦК фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // *Современные металлические материалы и технологии: Труды Междунар. науч.-техн. конф.* — С.-Пб.: Изд-во Политех. ун-та, 2011. — С. 407—408.
16. *Фирстов С. А.* Структура и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // *Материалы 51-й Междунар. конф. "Актуальные проблемы прочности"*, ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина, 2011. — С. 35.
17. *Фирстов С. А.* Формирование типа фаз и их атомного состава в литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // Там же. — С. 36.
18. *Фирстов С. А.* Влияние состава и структуры литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов на величину модуля Юнга / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.] // Там же. — С. 37.
19. *Фирстов С. А.* Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский] // *Композиты и наноматериалы*. — 2011. — № 2. — С. 5—20.
20. *Фирстов С. А.* Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / [С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, Н. А. Крапивка и др.] // *Деформация и разрушение материалов*. — 2012. — Август-сентябрь.
21. *Григорович В. К.* Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. — М.: Наука, 1966. — 287 с.

22. *Энциклопедия неорганических материалов* / Отв. ред. И. М. Федорченко. — К. : Главная редакция УСЭ. — 1977. — 2. — С. 158—162.
23. *Барабаш О. М.* Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.). Кристаллическая структура металлов и сплавов / О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль. — К. : Наук. думка, 1986. — 598 с.
24. *Тихонов Л. В.* Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.) Механические свойства металлов и сплавов / [Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко, В. А. Рафаловский]. — К. : Наук. думка, 1986. — 567 с.
25. *Vegard L.* The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // *Zeitschrift fur Physik.* — 1921. — 5. — P. 17—26.
26. *Фирстов С. А.* Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский. — К. : Изд-во Логос, 2010. — 82 с.
27. *Трефилов В. И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов / В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов. — К. : Наук. думка, 1975. — 315 с.
28. *Pettifor D. G.* Theory of the crystal structures of transition metals // *J. Phys. (Proc. Phys. Soc.).* — 1970. — 3. — P. 367.

### **Формування складу дендритів в литих багатокomпонентних високоентропійних однофазних сплавах з ОЦК кристалічною ґраткою**

С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, М. О. Крапівка, Е. П. Печковський,  
М. В. Карпець, С. С. Пономарьов, В. О. Ковиляев

*Методами структурного аналізу — рентгенофазового, растрової електронної мікроскопії, Оже-електронної спектроскопії, електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу; а також механічних випробувань — низько- (20 °С) та високотемпературного (20—1000 °С) короткочасного (1 хв) та подовженого (60 хв) індентування, високотемпературного випробування на одновісний стиск та розтяг вивчено розподіл елементів в литих багатокomпонентних однофазних високоентропійних сплавах (ВЕС) з ОЦК кристалічною ґраткою та визначено їх механічні властивості. На вивчених сплавах показано, що однофазні тверді розчини заміщення з ОЦК кристалічною ґраткою утворюються при варіюванні складів литих екіатомних ВЕС, яке дозволяє змінювати електронну концентрацію в межах 4,60—7,20 ел/ат. Для досліджених ОЦК ВЕС характерна дендритна ліквідація: осі дендритів збагачені ОЦК металами з найбільшою температурою плавлення в сплаві. В той же час міждендритні області вміщують у найбільшій кількості м'які тугоплавкі метали. Параметр кристалічної ґратки ОЦК фази в однофазних ВЕС найбільш близький до параметра ґратки того ОЦК металу в сплаві, у якого найбільша температура плавлення. Відносна різниця знаходиться в межах 0—0,8%. Метод локальної Оже-електронної спектроскопії (діаметр поверхні, що аналізується, складає 8—10 нм) дозволяє найбільш чітко аналізувати дендритну ліквідацію. Метод рентгеноспектрального мікроаналізу (досліджена площа сплаву дорівнює ~3x3 мкм) "усереднює" концентрації елементів сплаву, що визначаються, наближаючи їх значення до шихтових екіатомних. Вивчені ВЕС мають підвищені механічні характеристики при високих температурах.*

**Ключові слова:** екіатомні однофазні високоентропійні сплави, дендритна ліквідація елементів, температура плавлення елементів, механічні властивості сплаву.

## Composition formation in dendrites in cast multicomponent high-entropy monophase alloys with BCC crystal lattice

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

*By methods of the structural analysis — X-ray phase, a raster electronic microscopy, local Auger-electron spectroscopy, electron-ray X-ray microanalysis; and also mechanical tests — low-temperature (20 °C) and high-temperature (20—1000 °C) short-term (1 minute) and long (60 mines) indentations, high-temperature test for uniaxial compression and extension the distribution of elements in cast multicomponent monophase high-entropy alloys (HEAs) with BCC crystal lattice are studied and their mechanical properties are defined. On the studied alloys it is shown that monophase substitutional solid solution with BCC crystal lattice are formed at a variation for compositions of cast equiatomic HEAs, allowing to change electron concentration within 4,60—7,20 el/atom. For investigated BCC-HEYs the dendrite segregation is characteristic: axes of dendrites are enriched by BCC-metals with the highest melting temperature in an alloy. At the same time interdendritic areas contain in the greatest quantity less refractory metals. The parametre of a crystal lattice of the BCC-phase in monophase HEYs is closest to lattice parametre of BCC-metal in an alloy with highest melting temperature. Relative difference is in limits of 0—0,8%. The method of local Auger-electron spectroscopy (diameter of a stain of an analysed surface made 8—10 nanometers) allows to analyse a dendrite segregation most distinctly. The method X-ray microanalysis (the investigated volume of an alloy made ~3x3 micron) "averages" defined concentration of elements in an alloy, approaching their values to burdening equiatomic. Studied HEYs have the raised values of mechanical characteristics at high temperatures.*

**Keywords:** *equiatomic monophase high-entropy alloys, dendrite segregation of elements, melting temperature of BCC-metals, mechanical properties of alloy.*