

С. Ю. Тесля, О. І. Юркова, Ю. І. Богомол, І. Ю. Троснікова, П. І. Лобода

*Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”***ВПЛИВ ВМІСТУ ВОЛЬФАРМУ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ
МІКРОСТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ПОРОШКІВ СПЛАВУ $W_xFeCoNi$ ПІД
ЧАС МЕХАНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ**

У роботі досліджено синтез важких високоентропійних сплавів $W_xFeCoNi$ ($x = 1; 1,5; 2$), отриманих методом механічного легування у бензиновому середовищі. Показано, що еквіатомний сплав $WFeCoNi$ формує двофазний стан ОЦК/ГЦК без інтерметалідів, тоді як збільшення вмісту вольфраму до $x = 1,5$ знижує конфігураційну ентропію змішування та посилює сегрегацію фаз. Для складу $x = 2$ встановлено утворення карбіду WC внаслідок перевищення граничної розчинності вуглецю та активованої дифузії у процесі подрібнення. Отримані результати демонструють важливість контролю концентрацій W і умов механічного легування для керування мікроструктурою та фазовою стабільністю важких ВЕС, що є перспективним для застосувань у високотемпературних та високонавантажених вузлах

Ключові слова: механічне легування, високоентропійні сплави, синтез, мікроструктура, карбід вольфраму

S. Teslia, O. Yurkova, Yu. Bogomol, I. Trosnikova, P. Loboda

**INFLUENCE OF TUNGSTEN CONTENT ON THE REGULARITIES OF
MICROSTRUCTURE AND PHASE FORMATION IN $W_xFeCoNi$ ALLOY POWDERS DURING
MECHANICAL ALLOYING**

This work investigates the synthesis of heavy high-entropy alloys $W_xFeCoNi$ ($x = 1, 1.5, 2$) produced by mechanical alloying in a gasoline medium. It is shown that the equiatomic alloy $WFeCoNi$ forms a dual-phase BCC/FCC structure without intermetallic compounds, whereas increasing the tungsten content to $x = 1.5$ reduces the configurational mixing entropy and enhances phase segregation. For the composition $x = 2$, the formation of tungsten carbide (WC) is established, resulting from the exceeded carbon solubility limit and the diffusion activation occurring during milling. The obtained results highlight the importance of controlling the W concentration and mechanical alloying conditions to tailor the microstructure and phase stability of heavy HEAs, which is promising for applications in high-temperature and highly loaded components.

Keywords: mechanical alloying, high-entropy alloys, synthesis, microstructure, tungsten carbide

Постановка проблеми. Сучасні енергетичні, промислові та оборонні технології висувають жорсткі вимоги до матеріалів, які працюють за умов екстремальних температур, високих механічних навантажень, інтенсивного зношування та корозійно-активних середовищ. У таких умовах традиційні сплави на основі нікелю, кобальту або тугоплавких металів часто демонструють недостатню структурну стабільність, схильність до швидкого окиснення чи деградації за тривалого термічного навантаження [1,2]. Одним з нових рішень щодо збільшення ресурсу роботи важко навантажених елементів конструкції є використання високоентропійних сплавів (ВЕС) [3]. На відміну від традиційних металів та сплавів ВЕСи мають високу конфігураційну ентропію змішування атомів, за рахунок чого стабілізуються прості тверді розчини, а не інтерметалідні фази. Значна відмінність атомних радіусів складових ВЕС призводить також до зниження коефіцієнтів дифузії, пригнічення розміру зерна та фазових перетворень. Дана особливість дозволяє ВЕС демонструвати відмінні значення високотемпературної повзучості та міцності в діапазоні температур 1000 – 1500 °C [4]. Основний фокус сучасних досліджень спрямований на отримання ВЕС методами безперервного литва або електродугового переплаву. За даних умов вдається отримати практично безпористі виливки, які можуть піддаватись всім відомим методам механічної обробки. Одним з недоліків вказаних методів, є високі рівноважні умови кристалізації за яких не вдається досягнути утворення моно твердих розчинів та субмікронаго розміру зерна. Під час литва можуть кристалізуватись інтерметаліди різних груп, фази Лавеса та Хойслера, що робить дані матеріали крихкими та не придатними до використання, як конструкційні матеріали. Також для вирівнювання хімічного складу ливарних сплавів обов'язковою умовою є багаторазове переплавлення та перемішування ванни розплаву [5]. Альтернативним методом отримання ВЕС є механічне легування сумішей порошків

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Механічне легування (МЛ) – це твердофазний процес отримання сплавів та сполук в порошковому стані за рахунок високоенергетичного механічного подрібнення. МЛ супроводжується процесами подрібнення, багаторазовим зварюванням та руйнування частинок порошків, перемішуванням елементів на атомному рівні [6]. Важливою перевагою методу МЛ порівняно з ливарними методами є розширення областей

розчинності та змішування компонентів, які за рівноважних умов утворюють інтерметаліди, або не змішуються взагалі. Розширення областей розчинності зазвичай асоціюється з механізмами прискореної дифузії в ультрадисперсних частинках, які досягаються під час багатогодинного подрібнення [7]. Вперше методом МЛ сплав було синтезовано слав AlCrCuFeTiZn Vaga-lakshmi та ін. [8]. Наважку вихідних елементів піддавали механічному легуванню протягом 20 годин в середовищі толуолу. Було показано, що початок формування ОЦК твердого розчину відбувається вже на початкових стадіях МЛ протягом 5 годин. Подальше подрібнення гомогенізує структуру сплаву та знижує розмір кристалітів до 10 нм. N. Jahani та ін. [9] синтезували VCoFeNiMnCuX (X: Co, Cr, Mo, Ti, W) методом МЛ з подальшим іскро-плазмовим спіканням (ІПС). Було встановлено, що в процесі механічного легування, залежно від природи вихідних компонентів, утворюються тверді розчини на основі ГЦК або суміші ОЦК/ГЦК фаз. В процесі ІПС відбувається фазові перетворення та перегрупування атомів які супроводжуються утворенням сегрегацій твердих розчинів ОЦК1 – ОЦК2, ГЦК1 – ГЦК2. Показано, що найвищу пластичність демонструють VCoFeNiMnCu (27,2 %) та VCoFeNiMnCu (34,7 %). Під час механічного легування значного впливу на формування ВЕС мають не лише природа вихідних компонентів, але й концентрація елементів в сплаві. Chun-Liang Chen та ін. [10] провели дослідження впливу вмісту Ta на фазовий склад та мікроструктуру CoCrNiFeTa_x . Результати показують, що додавання Ta до системи CoCrNiFeTa призводить до утворення фаз твердого розчину зі структурами ГЦК та ОЦК. Крім того, ОЦК фаза, збагачена Ta, збільшується зі збільшенням вмісту Ta, що може спричинити утворення центрів зародження тріщин. Варто також зазначити, що добавка тугоплавких металів, може призводити до утворення у ВЕС областей зміцнених частинками тугоплавких карбідів, окидів, нітридів чи боридів. В роботі [11] проводили дослідження впливу вмісту Ti на формування фазового складу та мікроструктури ВЕС TaMoNbCrTi_x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Після ІПС сумішей порошків показано, що відбувається формування матриці з ОЦК твердого розчину та фаз Лавеса. Окремо, варто підкреслити формування складних фази на основі титану Ti(O, N) . Збільшення вмісту титану об'ємний вміст фаз Лавеса зменшуються, та трансформуються із сітчастої структури в дисперсну, вміст фази Ti(O, N) зростає. ВЕС $\text{TaMoNbCrTi}_{0.75}$ демонструє чудовий баланс міцності та пластичності, маючи межу текучості, міцність на стиск та деформацію після руйнування 2696 МПа, 3098 МПа та 16,8% відповідно.

Постановка завдань. Основною метою даної роботи є дослідження еволюції фазового складу та мікроструктури нових середньоентропійних сплавів W_xFeCoNi ($x = 1; 1.5, 2$) залежно від вмісту вольфраму.

Викладення основного матеріалу. У даному дослідженні порошки ВЕС W_xFeCoNi ($x = 1; 1.5, 2$) були отримані методом механічного легування W, Fe, Co, Ni в планетарному млині за швидкості обертання – 100 об/хв протягом 10 годин. Для уникнення адгезійного схоплювання, холодного зварювання та часткового налипання порошків на розмельні тіла та стінки барабану в середовище розмелювання було введено бензин. За рахунок складної траєкторії руху куль, інтенсивної пластичної деформації та акумуляції тепла в зоні подрібнення відбуваються процеси сплавоутворення та формування наноструктур, які в рівноважному стані не можуть існувати. Отриманні порошки після подрібнення сушили у вакуумній шафі за температури 100 °C протягом 5 год з метою видалення залишкової вологи. Дослідження фазового складу порошків після отримання проводили з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku (Японія) з $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванням в діапазоні кутів 2θ : 20-90°. Мікроструктуру порошків ВЕС досліджували методами скануючої електронної мікроскопії на Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific), який оснащено енерго-дисперсійним аналізатором TrueSight X для визначення елементного складу.

В таблиці 1 наведено термодинамічні параметри дослідних сплавів. Сплав W_1FeCoNi відповідно до термодинамічної оцінки буде формувати однорідний ОЦК твердий розчин, з можливими домішками ГЦК фази. КВЕ складає 8,25, що за простим критерієм оцінки вказує на утворення чистої ГЦК фази. Проте у присутності великої частки атомів вольфраму, базовий твердий розчин може еволюціонувати та стабілізуватись в ОЦК модифікації. Сплав $\text{W}_{1.5}\text{FeCoNi}$ найімовірніше формуватиме твердий розчин ОЦК структури, можлива поява короткодоменної хімічної упорядкованості або дрібних інтерметалевих осередків [12]. Збільшення вмісту W причиняє переміщення області КВЕ в бік утворення змішаних структур. Сплав W_2FeCoNi порівняно з іншими має КВЕ на рівні 7,8 (менше 8), що дозволяє припустити утворення стабільного ОЦК твердого

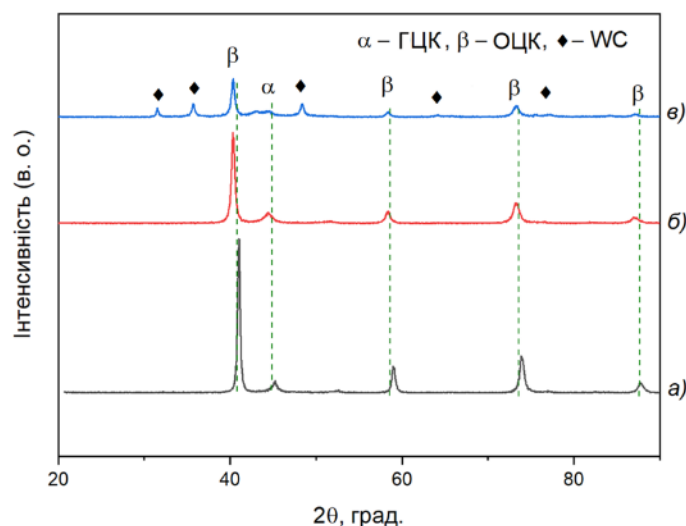
розчину та високої імовірності формування керамічних та інтерметалевих фаз, залежно від умов синтезу [13].

Табл. 1

Термодинамічні параметри сплавів $W_xFeCoNi$ ($x = 1; 1,5, 2$)

Сплав	Ентропія змішування, ΔS_{mix} (Дж / моль * К)	Різниця атомних радіусів, δ %	Концентрація валентних електронів КВЕ
$W_1FeCoNi$	11,526	4,75	8,25
$W_{1,5}FeCoNi$	11,382	5,12	8,0
$W_2FeCoNi$	11,076	5,27	7,8

На рисунку 1 наведено дифрактограми сплаву $W_xFeCoNi$ ($x = 1; 1,5, 2$) отриманого після механічного легування. За еквіатомного відношення компонентів $W_1FeCoNi$ (рис. 1, а) спостерігається утворення двох твердих розчинів ОЦК та ГЦК. Відповідно до особливостей кристалічної будови вихідних елементів можна припустити що ОЦК твердий розчин формується переважно за рахунок атомів W, Fe, в той же час ГЦК фаза утворюється на основі Co, Ni. Утворення вторинних фаз не ідентифіковано. Збільшення вмісту атомів вольфраму $W_{1,5}FeCoNi$ (рис. 1, б) не призводить до зміни профілю дифракційних максимумів. Проте відмічається зміщення рефлексів в бік менших кутів, що вказує на збільшення параметрів ґратки ВЕС. Збільшення вмісту вольфраму теоретично має призводити до утворення більшої кількості вакантних пар для розчинення атомів заліза, нікелю та кобальту, що має знижувати параметр ґратки.



а) $WFeCoNi$; б) $W_{1,5}FeCoNi$; в) $W_2FeCoNi$

Рис. 1. Дифрактограми порошків $W_xFeCoNi$ отриманих після механічного легування протягом 10 год.

Однак, виходячи з протилежного ефекту, можна припустити, що відбувається розчинення атомів вуглецю з бензину. Атоми вуглецю з малим радіусом (0,077 нм) легко займають міжвузля кристалічної ґратки W і збільшують її параметр [14]. Подальше збільшення вмісту вольфраму (рис. 1, в) призводить до перевищення граничної розчинності атомів вуглецю в матриці ВЕС, що спричиняє утворення частинок карбиду вольфраму (WC). Зниження інтенсивності дифракційних максимумів зумовлено зниженням кількості вольфраму в матриці ВЕС та формуванням нових карбідних фаз.

На рисунку 2 наведено зміну мікроструктури порошків після механічного легування. Для сплаву $WFeCoNi$ (рис. 2, а) відмічається гомогенна мікроструктура по перерізу порошку. В електронному світлі не вдається ідентифікувати фази ОЦК та ГЦК, що може вказувати на їх високу дисперсність та рівномірне перемішування. Для сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ (рис. 2, б) відмічається формування гетерофазної структури з чітко окресленими границями фаз. Матриця складається з ОЦК твердого розчину на основі вольфраму. Спостерігається формування сегрегації, шляхом утворення крупних областей на основі ГЦК твердого розчину (сірі включення). Також в дрібнодисперсному стані в матриці присутні залишки вольфраму, які за часу легування 10 год не

розчинились в основній фазі. Збільшення сегрегації фаз може бути зумовлено різною конфігураційною ентропією змішування, яка для $W_{1,5}FeCoNi$ складає 11,38 Дж/(мол * К), а для $WFeCoNi$ складає 11,52 Дж/(мол * К). Чим нижчу ентропію має система, тим слабша однофазна стабілізація системи, та вища сегрегація. Для сплаву $W_2FeCoNi$ (рис. 2, в) спостерігається зміна мікроструктури порошку, шляхом утворення крупних зерен карбіду вольфраму в матриці ОЦК/ГЦК твердих розчинів. Формування карбіду зумовлено дією концентрованого вуглецевого середовища у вигляді бензину. Під час механічного легування відбувається активація поверхні та деструкція молекул бензину, що призводить до активації дифузії. Порівняно зі сплавами $WFeCoNi$, $W_{1,5}FeCoNi$ висока концентрація вольфраму призводить до досягнення граничної розчинності атомів вуглецю у ВЕС, та початком дифузії між атомами вуглецю та вольфрамом в реакційному просторі під час легування. Також атоми вуглецю під час дифузії в ґратку ОЦК твердого розчину можуть руйнувати металеві зв'язки утворенні W-Fe та формувати направлені ковалентні W-C.

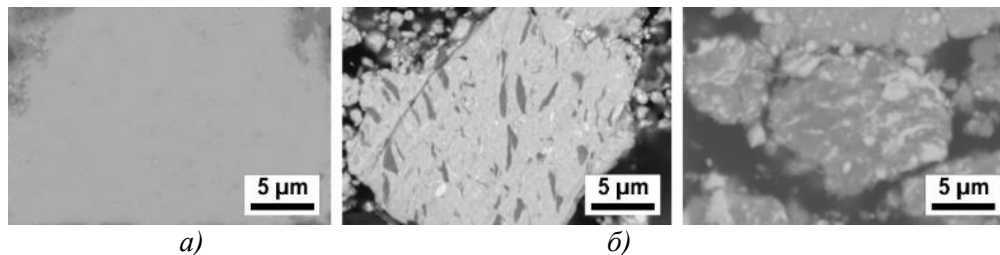


Рис. 2. Мікроструктура порошків $W_xFeCoNi$ отриманих після механічного легування протягом 10 год (а) $WFeCoNi$; б) $W_{1,5}FeCoNi$; в) $W_2FeCoNi$)

Висновки. В даній роботі встановлено, що механічне легування є ефективним методом синтезу важких високоентропійних сплавів системи $W_xFeCoNi$ ($x = 1; 1,5; 2$), дозволяючи формувати нерівноважні тверді розчини та наноструктуровані стани, недосяжні за умов традиційної металургії. Показано, що для еквіатомного складу $WFeCoNi$ утворюються два тверді розчини на основі ОЦК та ГЦК ґраток без формування інтерметалідів. Збільшення вмісту вольфраму до $x = 1,5$ спричиняє зростання сегрегації фаз, що корелює зі зниженням конфігураційної ентропії змішування (11,38 проти 11,52 Дж/(моль·К)) та утворенням гетерофазної структури з крупними областями ГЦК твердого розчину. Подальше збільшення концентрації W ($x = 2$) призводить до досягнення граничної розчинності атомів вуглецю, інтенсивного карбідоутворення та формування частинок WC у матриці ОЦК/ГЦК твердих розчинів. Встановлено, що присутність бензину як органічного середовища сприяє дисоціації молекул, дифузії вуглецю та стабілізації карбідних фаз. Отримані результати дозволяють оптимізувати умови механічного легування для керування фазовим складом і мікроструктурою важких ВЕС на основі W та забезпечують наукове підґрунтя для розробки жаростійких та зносостійких матеріалів нового покоління.

Відомості про фінансування дослідження. Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2023.03/0053)

Література

1. Stability of the microstructure and elevated-temperature mechanical properties of additively manufactured Inconel 718 superalloy subjected to long-term in-service thermal cycling / E. M. Fayed et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2022. Vol. 838. P. 142790. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142790>.
2. High-temperature mechanical properties and fatigue of nanocrystalline nickel-cobalt-phosphorous (NiCoP) alloy / N. Badwe et al. *Materialia*. 2021. Vol. 18. P. 101136. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101136>.
3. High entropy alloys: a review of preparation techniques, properties and industry applications / Y.-F. Yang et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. P. 177691. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177691>.
4. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties / J. Chen et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 760. P. 15–30. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067>.

5. Güler S., Alkan E. D., Alkan M. Vacuum arc melted and heat treated AlCoCrFeNiTiX based high-entropy alloys: Thermodynamic and microstructural investigations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 903. P. 163901. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163901>.
6. Vaidya M., Muralikrishna G. M., Murty B. S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*. 2019. Vol. 34, no. 5. P. 664–686. URL: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37> (date of access: 24.11.2025).
7. Murty BS, Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Reviews*. 1998;43(3):101-141. doi:10.1179/imr.1998.43.3.101
8. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 460, no. 1-2. P. 253–257. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104> (date of access: 24.11.2025).
9. Jahani N., Reihanian M., Gheisari K. Microstructure, deformation behavior, and dynamic recrystallization kinetics of FeNiMnCu-based high entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. P. 173408. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173408> (date of access: 24.11.2025).
10. Chen C.-L., Lin P.-H. Influences of Ta content and mechanical alloying on synthesis and characteristics of CoCrNiFeTa_x high entropy alloys. *Intermetallics*. 2024. Vol. 172. P. 108362. URL: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2024.108362> (date of access: 24.11.2025).
11. Effect of Ti content on microstructure and mechanical properties of TaMoNbCrTi_x refractory high-entropy alloy / S. Gao et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2024. P. 146394. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146394> (date of access: 24.11.2025).
12. Soto A. O., Salgado A. S., Niño E. B. Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach - A review. *Intermetallics*. 2020. Vol. 124. P. 106850. URL: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106850>
13. Heavy carbon alloyed FCC-structured high entropy alloy with excellent combination of strength and ductility / L. B. Chen et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 716. P. 150–156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.045> (date of access: 24.11.2025).
14. Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMnTi_{0.1}Co_{0.1} high-entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering / X. Liu et al. *Vacuum*. 2019. Vol. 165. P. 297–304. URL: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.043>

Рецензент: Втерковський Михайло Ярославович, к.т.н., старший викладач КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. Є. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ