

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

МАРИЧ МИРОСЛАВ ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 621.762.5+УДК 621.762.8

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ
ЕКВІАТОМНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Ti-Cr-Fe-Ni**

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший науковий співробітник, заступник директора інституту з наукової роботи **Баглюк Геннадій Анатолійович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Санін Анатолій Федорович**, завідувач кафедри технології виробництва літальних апаратів Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара МОН України, м. Дніпро.

кандидат технічних наук, доцент **Мініцький Анатолій В'ячеславович**, доцент кафедри високотемпературних матеріалів і порошкової металургії НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, м. Київ.

Захист відбудеться «27» квітня 2020 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ–142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий «20» березня 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д **26.207.03**
кандидат технічних наук



Хоменко О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Незважаючи на досить тривалий період розвитку матеріалознавства, як одного з найбільш важливих напрямів практичної, а потім і наукової діяльності людини, основою більшості створених і особливо застосовуваних неорганічних матеріалів є один, а рідше два або три метали. В останні десятиріччя завдяки швидко наростаючим потребам промисловості в різних конструкційних і функціональних металевих матеріалах безперервно створюються нові технології і на їх основі розробляються нові високолеговані сплави, в яких поступово збільшується як число легуючих елементів, так і їх частка в загальній масі матеріалів.

Одним з результатів даного напрямку розвитку матеріалознавства стало створення принципово нового класу металевих матеріалів – високоентропійних сплавів (ВЕС), що включають до 5–10 основних елементів, які знаходяться у шихтовому стані в еквіатомному (або близькому до еквіатомного) співвідношенні.

Такі матеріали поряд з характеристиками, типовими для металевих сплавів, відзначаються унікальними властивостями та мають, як правило, високу твердість і стійкість по відношенню до знеміцнення при високих температурах, високий рівень характеристик міцності при підвищених температурах, привабливу зносостійкість, корозійну стійкість тощо.

Вважається, що високі механічні властивості ВЕСів забезпечуються головним чином внаслідок гомогенності розподілу різнорідних атомів у твердих розчинах, а також завдяки сильному спотворенню кристалічної ґратки через суттєві відмінності атомних радіусів елементів заміщення.

Переважає більшість створених на сьогоднішній день ВЕСів містять в значних кількостях такі високовартісні та дефіцитні елементи, як Co, W, V, Nb, Mo, Ta тощо, що значно звужує економічну доцільність їх широкого практичного застосування. Це обумовлює доцільність розробки нових компонентних складів таких сплавів на основі менш витратних ресурсозберігаючих підходів з використанням відносно дешевих та доступних складових за умови забезпечення високих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей останніх.

Основні технологічні підходи, які застосовуються в сучасних умовах для виготовлення ВЕСів, базуються головним чином на використанні ливарних методів, зокрема – вакуумної дугової плавки. Однак, для сплавів, отриманих традиційними металургійними методами, залишаються також характерними традиційні недоліки, властиві для більшості структур литих сплавів. До них відносяться, зокрема, наявність в структурі металу усадкових пор, раковин та дендритної ліквіації, що формуються в процесі кристалізації розплавів.

Досить перспективним технологічним підходом для отримання ВЕСів є використання методів порошкової металургії і, зокрема, таких, що базуються на застосуванні технології гарячої пластичної деформації порошкових матеріалів.

Це обумовило **актуальність** даної роботи, яка присвячена вивченню впливу технологічних схем виготовлення полікомпонентних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni на їх фазо- та структуроутворення і основні фізико-механічні та функціональні властивості і розробці на основі отриманих результатів технології виготовлення таких матеріалів методами порошкової металургії із використанням ресурсозберігаючих підходів.

Зв'язок з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам роботи Інституту проблем матеріалознавства НАН України і виконана в рамках наступних планових держбюджетних та цільових тем:

1) III-3-19. Закономірності формування підвищених механічних властивостей, зокрема міцності, жароміцності, жаростійкості у складнолегованих (у тому числі високоентропійних) сплавах із зниженою питомою вагою (№ державної реєстрації 0119U100656).

2) III-25-17 (Ц). Фізико-технологічні основи процесів структуроутворення при синтезі високодисперсних порошкових систем і отриманні з їх використанням залізовуглецевих ливарних сплавів та спечених композитів з підвищеним рівнем механічних та функціональних властивостей. (№ державної реєстрації 0117U000251).

3) III-6-16. Закономірності (особливості) твердорозчинного, композиційного та дисперсного зміцнення у полікомпонентних сплавах з різним типом кристалічної ґратки. (№ державної реєстрації 0116U003509).

4) III-3-15. Розробка фізико-хімічних основ процесів консолідації та структуроутворення високозносостійких металоматричних композитів на основі сплавів заліза, алюмінію та титану з високомодульними наповнювачами. (№ державної реєстрації 0115U000101).

5) III-6-12. Розробка фізико-технологічних основ створення високозносостійких дисперснозміцнених та термомагнітних порошкових матеріалів на основі марганцевих, хромистих і кременистих сталей та інших металів групи заліза. (№ державної реєстрації 0112U002305).

Метою даної роботи є створення нових полікомпонентних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni і технології їх виготовлення з використанням методів порошкової металургії за результатами встановлення загальних закономірностей фазо- та структуроутворення, а також оцінки їх фізико-механічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні **завдання** дослідження:

1. Провести аналіз літературних даних щодо впливу умов формування, компонентного складу та методів отримання на структуру, фазовий склад та фізико-механічні властивості ВЕСів.

2. Дослідити вплив механоактивації та її тривалості на процес подальшого сплавоутворення еквіатомних полікомпонентних сплавів (ПКС) при спіканні та гарячому штампуванні (ГШ).

3. Дослідити вплив різних режимів термічної обробки на технологічні та структурні параметри гарячештампованих сплавів.

4. Дослідити вплив введення вуглецю до системи Ti-Cr-Fe-Ni на структуру, фазовий склад та властивості ПКС TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC.

5. Вивчити вплив компонентного складу вихідної шихти на структуру, фазовий склад, основні фізико-механічні та функціональні властивості сплавів.

Об'єкт дослідження – закономірності формування структури та властивостей полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni.

Предмет дослідження – фазовий склад, структура, параметри тонкої структури, фізико-механічні та функціональні властивості полікомпонентних еквіатомних сплавів в процесі їх виготовлення.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз з використанням програм Peak Find та New Profile 3.4.490 для обробки даних, мікрорентгеноспектральний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, диференційний термічний аналіз, метод автоматичного індентування, випробування на стиснення, випробування на тріщиностійкість, оцінка триботехнічних характеристик отриманих сплавів.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше з використанням ресурсозберігаючих підходів при виборі структурних складових матеріалу запропоновано полікомпонентні склади та науково обґрунтовано технологічні схеми отримання із застосуванням методів порошкової металургії безкобальтових еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni, які за рівнем основних механічних характеристик не тільки не поступаються, але в ряді випадків і переважають відповідні характеристики сплавів, отриманих з використанням суттєво більш високовартісних (зокрема – Co, V, Nb, Mo, Ta, W, Hf, Zr тощо) вихідних компонентів.

2. На прикладі системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu встановлено закономірності впливу механоактивації на особливості структурно-фазового стану порошкових сумішей. Показано, що незалежно від тривалості розмелювання в досліджуваному часовому інтервалі рентгенівський спектр зразків складається з рефлексів окремих компонентів, що входять до складу отриманого сплаву, що свідчить про відсутність хімічної взаємодії між компонентами в процесі розмелювання, однак при цьому відбувається суттєве накопичення дефектів кристалічної будови і істотне спотворення кристалічних ґраток всіх компонентів зі збільшенням тривалості розмелювання, що сприяє інтенсифікації сплавоутворення на подальших стадіях термічного синтезу та термомеханічної обробки сплаву.

3. На основі системних досліджень еволюції мікроструктури та фазового складу високоентропійних сплавів різних компонентних груп встановлено закономірності їх фазоутворення, які полягають в наступному: фазовий склад сплаву TiCrFeNiCu включає переважно дві багатоконпонентні

фази з ГЦК структурою, в невеликій кількості фіксуються піки ОЦК структури та інтерметаліди, тоді як структурний склад сплавів TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC представлений головним чином двома твердорозчинними фазами заміщення з ГЦК і ОЦК структурами з дисперсними включеннями карбідів TiC і Cr₃C₂. При цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

4. Вперше показано та науково обґрунтовано ефективність застосування технології гарячого штампування для отримання методами порошкової металургії полікомпонентних еквіатомних сплавів (зокрема – на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni), використання якої дозволило забезпечити практично безпористий стан матеріалу та досягнути суттєво (на 25÷45 %) більш високого рівня основних механічних характеристик останнього у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних компонентних складів.

5. Вперше, в результаті дослідження впливу гарячого штампування та температури відпалу гарячештапованих високоентропійних сплавів на особливості їх мікроструктури, показано, що гаряче штампування не тільки призводить до суттєвого диспергування структурних елементів сплавів однакових компонентних складів, але і на відміну від відносно ізотропних структур спечених сплавів, гарячештаповані сплави після штампування та відпалу при 1200 та 1250 °C характеризуються наявністю суттєво шаруватої структури із шарами товщиною 1÷10 мкм, що розташовані у напрямку, перпендикулярному напрямку штампування. Після відпалу останніх при 1300 °C відбувається сфероїдизація зерен ГЦК фази з отриманням округлих включень діаметром 1÷2 мкм.

Практичне значення отриманих результатів. За результатами науково-дослідної роботи показано технологічну доцільність використання розробленої технології для отримання полікомпонентних сплавів типу високоентропійних. Дана технологія менш витратна у порівнянні із поширеними на сьогоднішній день технологіями механічного легування (розмелювання шихти проводиться протягом не менше 10 год.) та ливарними технологіями (багатократний переплав шихти). У розробленій технології проводилася механоактивація шихти (розмелювання шихти протягом 1 год.) та за рахунок оптимізації елементного складу сплаву отримано методом гарячого штампування полікомпонентний сплав TiCrFeNiC, механічні властивості якого перевищують властивості багатьох сучасних сплавів даного класу, отриманих з використанням суттєво більш високовартісних вихідних компонентів.

За результатами дослідно-промислової апробації розроблених матеріалів на ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» полікомпонентний сплав системи Ti-Cr-Fe-Ni-C прийнятий до впровадження для виготовлення сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов'язких середовищ при температурах до 200 °C та знаходиться у стадії підготовки виробництва. (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 25.11.2019 р.).

Особистий внесок здобувача. Автором, спільно з керівником було визначено мету та основні завдання роботи. Дисертантом проведено аналіз літературних джерел щодо полікомпонентних (високоентропійних) сплавів – їх загальної характеристики, мікроструктури, фазового складу та фізико-механічних властивостей, самостійно проведено підбір та оптимізацію елементного складу сплавів та спільно з керівником розроблено технологію їх отримання. Всі експериментальні зразки було виготовлено здобувачем особисто та з його безпосередньої участі. Були проведені дослідження структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей отриманих сплавів. Спільно з керівником проаналізовано та узагальнено основні результати роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на наступних науково-технічних конференціях: Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5». (Київ, Україна, 3-5 грудня 2015); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». (Київ, Україна, 1-2 грудня 2016); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 7». (Київ, Україна, 30 листопада - 2 грудня 2017); VI Міжнародна самсонівська конференція “Матеріалознавство тугоплавких сполук” (Київ, Україна, 22-24 травня 2018); 10-th International Conference “Advanced materials and technologies: from idea to market”. (Ninghai, China, 24-26 October 2018); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8». (Київ, Україна, 6-7 грудня 2018); Euro PM-2018 Congress and Exhibition. (Bilbao, Spain, 14-18 October 2018); Międzynarodowa naukowa i praktyczna konferencja «Wiadomości o postępie naukowym i rzeczywistych badaniach naukowych współczesności». (Krakow, Polska, 17 czerwca 2019); 6-th International Conference «HighMatTech-2019». (Kyiv, Ukraine, 28-30 October 2019); XI Міжнародна науково-технічна конференція «Ресурсозбереження та енергоефективність процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії». (Харків, Україна, 20-22 листопада 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано **18** наукових праць, зокрема **7** статей у наукових фахових виданнях, з них – **2** статті у виданнях іноземної держави, **5** статей у виданнях України (**2** статті включені до наукометричної бази даних Scopus); **11** публікацій в матеріалах науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, **5** розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на **5,29** авторських аркушах, включає **76** рисунків, **20** таблиць, **5** додатків, список використаних джерел із **151** найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, подано коротку характеристику нового класу матеріалів, що з'явилися на початку XXI ст. – еквіатомних полікомпонентних (високоентропійних) сплавів. Вказано на зв'язок роботи з науковими програмами, темами тощо, сформульовано мету, основні задачі роботи та її наукову новизну.

У **першому** розділі проведено огляд сучасних наукових джерел відносно полікомпонентних сплавів, їх кристалічної структури, властивостей та застосування. У 2004 р. відомий тайванський вчений-матеріалознавець J.W. Yeh назвав ці сплави високоентропійними. Проаналізувавши ряд публікацій, встановлено, що високоентропійним сплавам присутні три суттєві особливості, що відрізняють їх від звичайних багатокомпонентних сплавів: 1) кількість елементів $N \geq 5$; 2) концентрація кожного елемента $c = 5 - 35$ ат. %; 3) ентропія змішування $S \geq 1,61R$, де R – універсальна газова стала, Дж/моль·К. Значна частина розділу присвячена методам та технологіям отримання даних сплавів. Проаналізовано основні методи виготовлення ВЕСів – метод плавки та метод механічного легування.

У **другому** розділі наведено дані про вихідні матеріали, технології виготовлення полікомпонентних сплавів, методи їх дослідження та випробування. В якості вихідних матеріалів для виготовлення порошкових полікомпонентних сплавів використовувалися порошки Ti (марка ПТХ-6-1), Cr (ПХ-2С), Ni (ПНЭ-1), Fe (ПЖР-3), Cu (ПМС-1) та С (графіт ГК-1) чистотою 99,5 – 99,9 %. Дані матеріали були обрані, зважаючи на їх доступність та відносно невисоку вартість.

Полікомпонентні сплави різного хімічного складу виготовляли методами порошкової металургії з використанням наступних технологічних схем (рис. 1). Механоактивацію суміші порошків проводили у планетарному

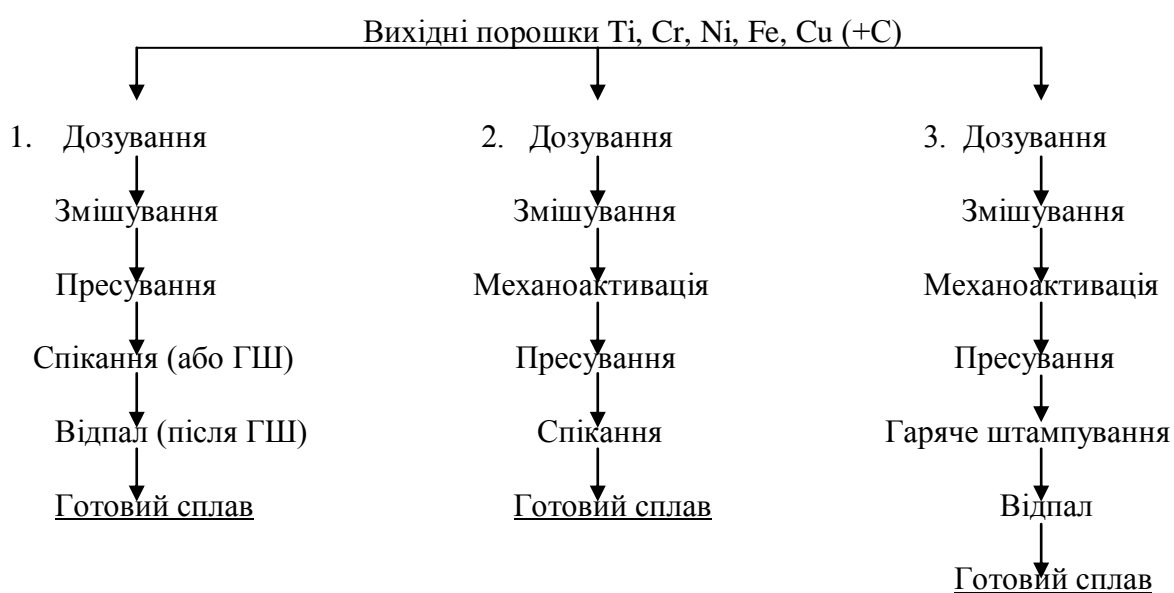


Рисунок 1 – Технологічні схеми отримання полікомпонентних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni

млині при співвідношенні мас шихти та розмельних тіл як 1:8. Швидкість обертання барабанів млина становила близько 800 об./хв., тривалість розмелювання – до 2-х год. в середовищі спирту. Пресування зразків проводилося при тисках 200–700 МПа на гідравлічних пресах в сталевих циліндричних прес-формах. Діаметр пресовок – 10, 20 і 40 мм. Заготовки діаметром 40 мм були спресовані на подальше гаряче штампування (ГШ), інші заготовки, діаметром 10 та 20 мм, на спікання. Консолідацію порошкових заготовок методом гарячого штампування проводили на дугостаторному пресі ФБ1732 при температурі 1050 – 1150 °С. Нагрів заготовок під ГШ проводився в електропечі у середовищі аргону.

Спікання та відпал порошкових заготовок проводили в печі резистивного нагріву Termolab СНОЛ 15/1300 та у вакуумній печі ЕШВ-1.2,5/25-И1-ІР00 при температурах 1000 – 1300 °С та тривалості ізотермічної витримки 1 – 2 год.

Металографічний аналіз проводився на оптичному мікроскопі XJL 17, а також на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733. Рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у відфільтрованому кобальтовому випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів $20 \div 130^\circ$. Крок сканування складав 0,05 град, кутова швидкість обертання гоніометра – $\frac{1}{4}$ град./хв. Зразок під час дифрагування обертвся навколо своєї осі.

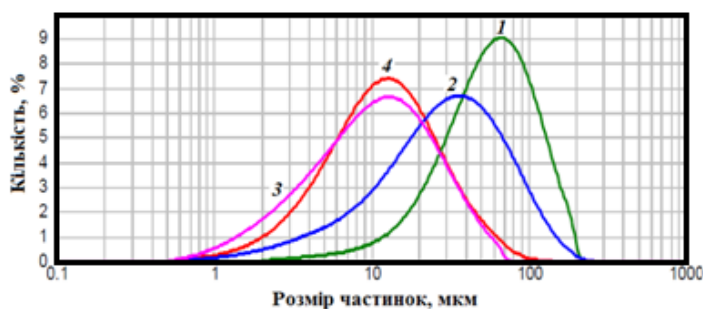
Обробку дифрактограм здійснювали за допомогою програми Peak Find. Розшифрування піків здійснювали за міжнародними таблицями. Параметри тонкої структури були розраховані з використанням апроксимуючих функцій за допомогою математичної обробки профілів у програмі New Profile 3.4.490.

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз був проведений на рентгенівському мікрозонді MS-46 фірми САМЕСА (Франція). Кількісний аналіз складу досліджуваних фаз проводився по точках при режимі зонду: прискорююча напруга $U = 20$ кВ, струм зонду $I = 12$ нА, діаметр зонду $d = 3,0$ мкм. Розрахунок концентрацій проводився за допомогою модернізованої згідно з особливостями даної роботи програми ZOND, яка враховує поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер.

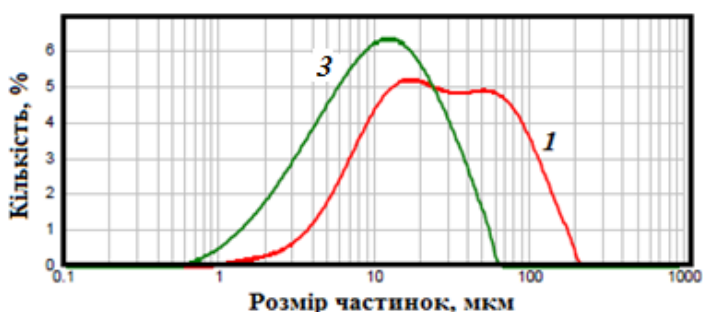
Метою диференційного термічного аналізу (ДТА) у даній роботі було визначення температур солідусу та ліквідусу новоутворених сплавів. ДТА проводили на установці ВДТА-8М у середовищі гелію високої чистоти.

Визначення механічних властивостей отриманих полікомпонентних сплавів проводили на установках та приладах: ТК-14-250 (визначення твердості), “CERAMTEST” (визначення міцності на стиск та тріщиностійкості), МТ-68 (визначення тріботехнічних характеристик), «Мікрон-гамма» (визначення міцнісних характеристик методом автоматичного індентування), ПМТ-3 (визначення мікротвердості фаз сплавів).

ультрадрібних фракцій ($1 \div 5$ мкм) внаслідок можливої агломерації ультрадисперсних частинок при тривалому механічному впливі. Це також підтверджено аналізом дисперсності порошків, тому оптимальною тривалістю розмелювання є тривалість 60 хв.



а



б

а – TiCrFeNiCu; б – TiCrFeNiC

Рисунок 3 – Фракційний склад сумішей: 1 – вихідна суміш; 2 – суміш після механообробки 30 хв.; 3 – 60 хв.; 4 – 120 хв.

Так, після розмелювання на 60 і 120 хв. розширення ліній настільки велике, а інтенсивність настільки знижена, що рефлекси Cu_{311} , Ni_{311} , і Cu_{222} ГЦК ґратки практично знаходяться на рівні фону. Це свідчить про накопичення дефектів кристалічної будови та істотне спотворення кристалічної ґратки всіх компонентів, що проявляється в ефектах розширення ліній зі збільшенням тривалості розмелювання.

Обчислені кількісні значення елементів тонкої структури компонентів – істинне фізичне розширення β , величини областей когерентного розсіювання (ОКР), мікродеформації ε , щільності дислокацій ρ – свідчать про істотне спотворення ґраток металів в процесі деформації, що призводить до подрібнення областей когерентного розсіювання. Структурні складові суміші володіють високою дисперсністю ОКР, практично наноструктурного стану. Найбільшу пластичну деформацію зазнає мідь.

Аналіз результатів вивчення рентгенівських спектрів вихідної суміші складу TiCrFeNiCu після її розмелювання у планетарному млині протягом $30 \div 120$ хвилин показав (рис. 4), що незалежно від тривалості розмелювання в досліджуваному часовому інтервалі рентгенівський спектр зразків складається з рефлексів окремих компонентів, що входять до складу отриманого сплаву. З цього випливає висновок про відсутність будь-якої помітної хімічної взаємодії між компонентами в процесі розмелювання.

У той же час, як видно з рис. 4, зі збільшенням тривалості розмелювання інтенсивність дифракційних ліній ґраток ОЦК, ГЦК і ГЦУ знижується одночасно з їх розширенням.

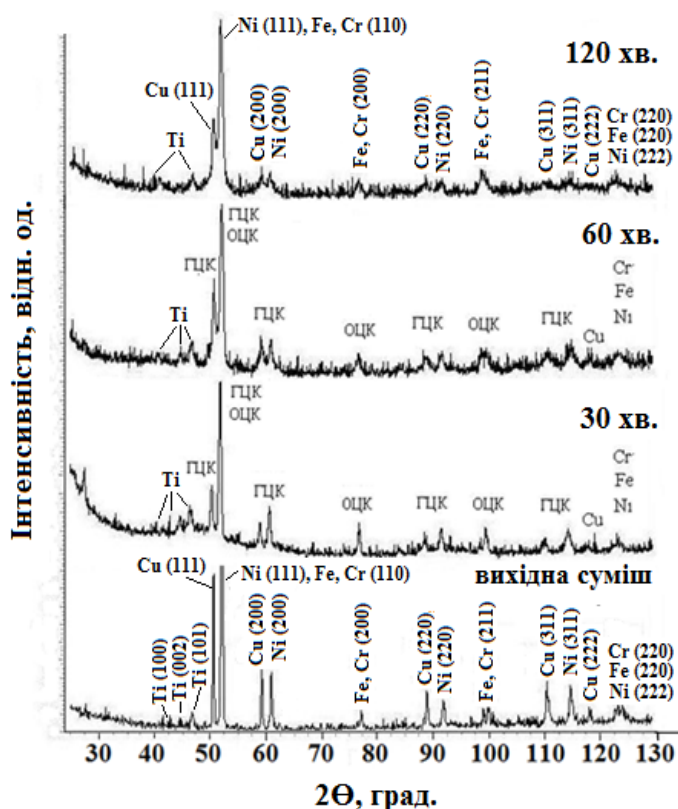


Рисунок 4 – Дифрактограми суміші TiCrFeNiCu до і після розмелювання при різних його тривалості

Використання механоактивації дозволяє значно збільшити реакційну поверхню порошків, дефектність їх кристалічної структури, що прискорює процес сплавоутворення при подальшій термообробці та позитивно впливає на властивості сплавів. При тривалості розмелювання 60 хв. у планетарному млині відбувається значне деформаційне зміцнення та диспергування частинок суміші, що суттєво впливає на подальші технологічні процеси. Зразки, що були спресовані при тиску 700 МПа після 60 хв. механообробки мали значну поруватість – 30÷35 %. Спінання таких зразків відбувається зі значною усадкою, що забезпечує зменшення поруватості вихідних пресовок, до 6÷12 %.

Однак після гарячого штампування та відпалу вихідних пресовок аналогічного складу їх поруватість була на рівні 1,5÷2,8 %. Тому одним з найкращих варіантів консолідації пористих пресовок (як з попередньою механоактивацією так і без неї) для всіх складів сплавів є гаряче штампування з наступним відпалом, що дозволило отримати майже безпористі сплави.

У четвертому розділі наведено результати порівняння впливу методу виготовлення на структуроутворення та фазовий склад отриманих еквіатомних сплавів TiCrFeNiCu, TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC. Розраховано параметри тонкої структури спечених і гарячештампованих сплавів.

Аналіз дифрактограми (рис. 5, а) і мікроструктури (рис. 6, а) показав, що в процесі спікання утворюються дві фази твердого розчину зі структурою ОЦК і ГЦК (світла і сіра відповідно). Наявність інтерметалідів Cr_2Ti , Fe_2Ti і Ni_3Ti свідчить про неповну реалізацію можливості ентропії змішування для утворення високоентропійних твердорозчинних монофаз. Оцінюючи характер профілів рентгенівських ліній ґраток ОЦК і ГЦК сплаву слід зазначити дещо розмиті профілі, що описують фазу з ГЦК ґраткою, і більш чіткі профілі ґратки ОЦК, що особливо помітно на великих кутах відбиття

(рис. 5, а). Фізичне розширення, розраховане для ліній 1-го і 2-го порядків для ГЦК структури вище, ніж для ОЦК структури. Мікроспотворення ґратки ГЦК становлять $22,45 \cdot 10^{-2}$ нм, щільність дислокацій $55,0 \cdot 10^{11}$ см⁻². Це свідчить про те, що механоактивація призводить до формування дислокаційної структури, яка істотно впливає на властивості матеріалу.

Рентгенівський спектр штамованого зразка (рис. 5, б) представлений рефлексами, що належать до структури ГЦК. У невеликій кількості фіксуються рефлекси ОЦК ґратки, інтерметаліди і σ -фаза.

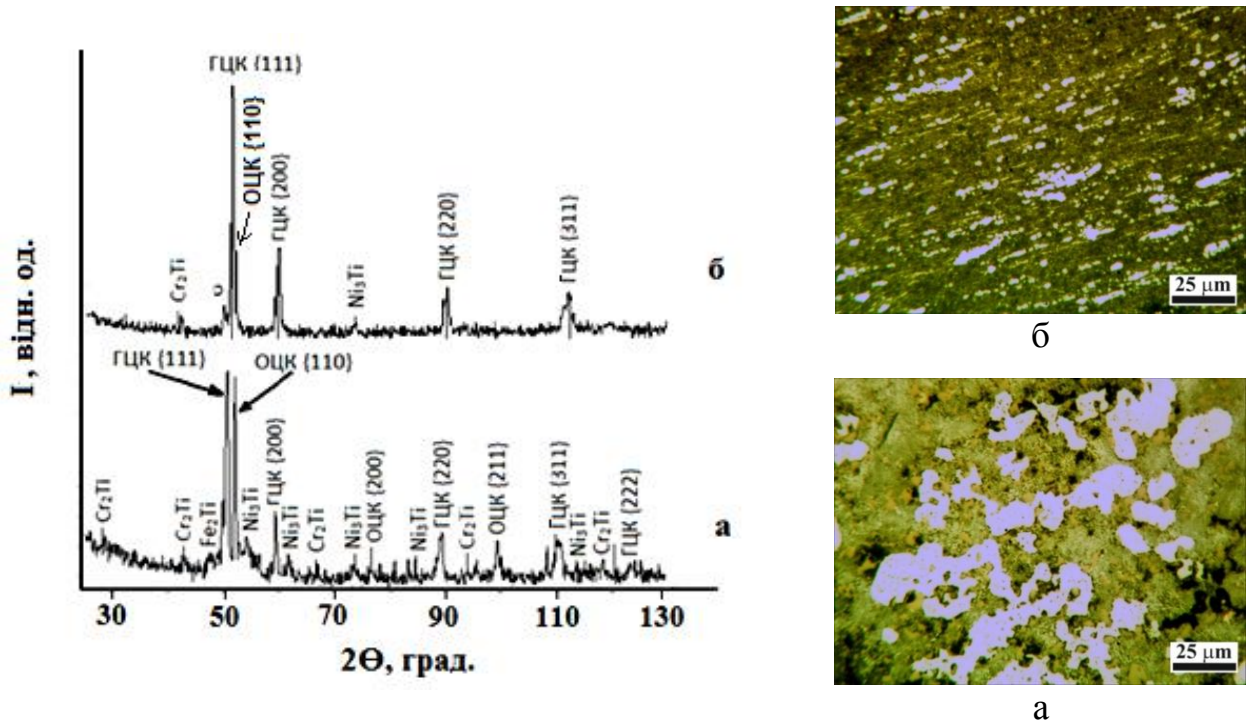


Рисунок 5 – Дифрактограми сплаву TiCrFeNiCu: а – після спікання при 1200 °С; б – після гарячого штампування та відпалу при 1200 °С

Рисунок 6 – Мікроструктури сплаву TiCrFeNiCu: а – після спікання при 1200 °С; б – після гарячого штампування та відпалу при 1200 °С

Після відпалу гарячештампованого зразка при 1200 °С дещо підвищилася величина ОКР, залишаючись в наноструктурному розмірі, проте істотно збільшилася щільність дислокацій. Оцінка дислокаційної структури не обмежується тільки щільністю. Велике значення має не тільки щільність дислокацій, а й їх розподіл по об'єму субзерен і в малокутових границях. Вивчення фізичного розширення рентгенівської лінії використовується для аналізу тонкої структури, визначення щільності і характеру розподілу дислокацій. Кутова залежність фізичного розширення дозволяє визначити основне джерело розширення. Якщо відношення фізичної ширини двох ліній $\beta_{220} / \beta_{110}$ збігається із співвідношенням секансів кутів ($\sec \nu_{220} / \sec \nu_{110} = \cos \nu_{110} / \cos \nu_{220}$), то розширення викликане дисперсністю кристалітів і означає утворення блочної структури з розподілом дислокацій в малокутових границях (стінках блоків). Співпадіння відношення $\beta_{220} / \beta_{110}$ з відношенням

тангенсів кута ($\text{tg } \nu_{220} / \text{tg } \nu_{110}$) вказує, що причиною розширення є дислокації або їх скупчення. Для ГЦК структур відношення $\text{sec } \nu_{220} / \text{sec } \nu_{110} = 1,94$, відношення $\text{tg } \nu_{220} / \text{tg } \nu_{110} = 3,80$. У представленому експерименті співвідношення $\beta_{220} / \beta_{110} = 30,75 / 7,93 = 3,84$, що відповідає співвідношенню тангенсів і свідчить про утворення комірчастої структури, обумовлюючи високі властивості міцності. Відношення фізичної ширини двох ліній, близьке до відношення тангенсів може свідчити про рівномірний розподіл дислокацій і є найбільш бажаним. Параметр ґратки ГЦК сплаву TiCrFeNiCu дещо знизився порівняно з даними для міді, але дещо збільшився в порівнянні з нікелем.

Відомо, що нікель і мідь, залізо і хром – системи з необмеженою розчинністю на основі структурного типу ГЦК і ОЦК відповідно. Кількісні характеристики елементів тонкої структури свідчать про суттєві дисторсії кристалічних ґраток як ГЦК, так і ОЦК структур полікомпонентного сплаву TiCrFeNiCu. Області когерентного розсіювання мають нанокристалічні розміри, висока щільність дислокацій обумовлює високі властивості міцності сплаву.

У сплаві TiCrFeNiC, при його низькій усередненій електронній концентрації, рівній 6,4 ел./ат., згідно з літературними даними, можливе існування твердих розчинів заміщення на основі ГЦК і ОЦК структур. Однак на рентгенівському спектрі сплаву лінії ОЦК структурної складової не виявляються внаслідок її високої дефектності. З огляду на те, що максимальні значення за інтенсивністю рефлексів (111) ГЦК структури і (110) ОЦК структури по кутовому положенню на рентгенівському спектрі мають близькі значення, застосовуючи математичний підхід до розкладання максимуму (111) ГЦК фази (рис. 7) було чітко виявлено наявність двох фаз.

Формування високоентропійної фази з ОЦК структурою можливе при взаємному розчиненні хрому і заліза і базується, по всій ймовірності, на основі структури хрому ($a_{\text{Cr}} = 0,2872$ нм) з істотним спотворенням кристаліч-

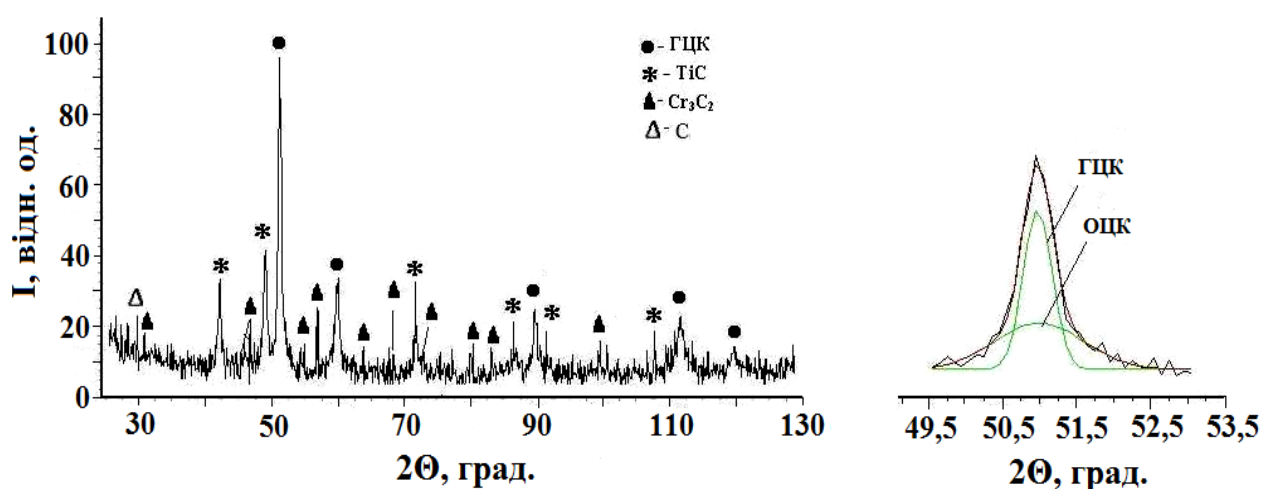
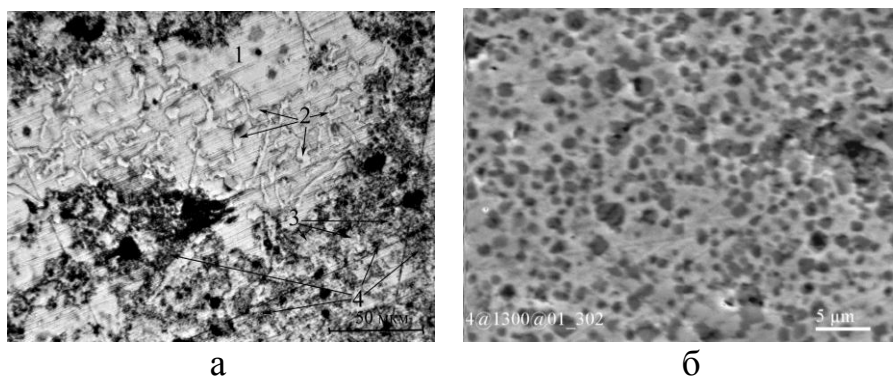


Рисунок 7 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. та наступним спіканням при 1300 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

ної ґратки, що обумовлено різними атомними радіусами елементів, що входять до її складу. Зсув максимуму рефлексу ОЦК (110) в напрямку меншого кута i , відповідно всіх рефлексів рентгенівського спектру сплаву, свідчить про збільшення параметра ґратки в результаті утворення твердого розчину заміщення. Параметр ґратки, розрахований по рефлексу ОЦК (110) дорівнює 0,2915 нм.

Інтенсивними лініями представлений карбід титану TiC , що має ГЦК ґратку з параметром 0,4322 нм, що відповідає вмісту вуглецю в карбіді $x = 0,73$. Слід зазначити активне формування карбиду хрому, який має орторомбічну ґратку. Орторомбічна ґратка рентгенографічно представлена численними лініями слабкої інтенсивності, що характерно для подібного типу кристалічної ґратки. Тому на рентгенівському спектрі рефлекси карбиду Cr_3C_2 мають незначну інтенсивність. У вигляді слідів відзначено наявність залишкового вуглецю.

Таким чином, у твердорозчинному екіатомному сплаві $TiCrFeNiC$ після розмелювання протягом 60 хв. і наступного спікання при 1300 °С протягом 2-х годин формуються дві високоентропійні фази з ОЦК і ГЦК структурами (фази 1 і 3 відповідно), а також дисперсні включення високоентропійних карбідів TiC і Cr_3C_2 (фази 2 і 4 відповідно, рис. 8). Мікротвердість фаз дорівнює 10,32 ГПа (ОЦК) і 6,25 ГПа (ГЦК).



а – оптична мікроскопія, б – скануюча електронна мікроскопія

Рисунок 8 – Мікроструктура спеченого сплаву $TiCrFeNiC$

Фазовий склад гарячештампованих сплавів $TiCrFeNiC$ представлений в основному ГЦК структурою. У сплавах без відпалу та після відпалу на 1200 °С фаза зі структурою ОЦК рентгенографічно не виявляється внаслідок її високої дефектності. Визначали її, використовуючи математичний підхід до розкладання рефлексу (111) ГЦК структури (рис. 9). При збільшенні температури відпалу до 1250 та 1300 °С на дифрактограмах починають чітко простежуватися піки фази з ОЦК ґраткою, що свідчить про деяке зниження її дефектності в процесі відпалу. Також в усіх сплавах $TiCrFeNiC$ виявлені зміцнюючі фази дисперсних карбідів: TiC і Cr_3C_2 , при цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК. У сплавах із вуглецем інтерметалідів не виявлено.

Гаряче штампування призводить до суттєвого диспергування та підвищення мікротвердості структурних елементів сплавів у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних компонентних складів, що відображалось також більшим ступенем дефектності кристалічних структур. Відпал гарячештампованих зразків і підвищення його температури призводить до зниження мікротвердості фаз і деякого зниження ступеня спотворення кристалічних ґраток. З подальшим підвищенням температури відпалу після ГШ до 1300 °С створюються сприятливі умови для збільшення кількості структурної складової з ОЦК ґраткою. Це проявляється в більш чіткому контурі істотно розмитої лінії ОЦК (211), а також збільшення параметра кристалічної ґратки до 0,2908 нм. Дефектність високоентропійної ОЦК структури характеризується наступними параметрами: $\beta_{110} = 21,2$ мрад, ОКР = 8,9 нм, $\beta_{211} = 19,28$ мрад, $\rho = 7,85 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $\varepsilon = 17,8 \cdot 10^{-2}$.

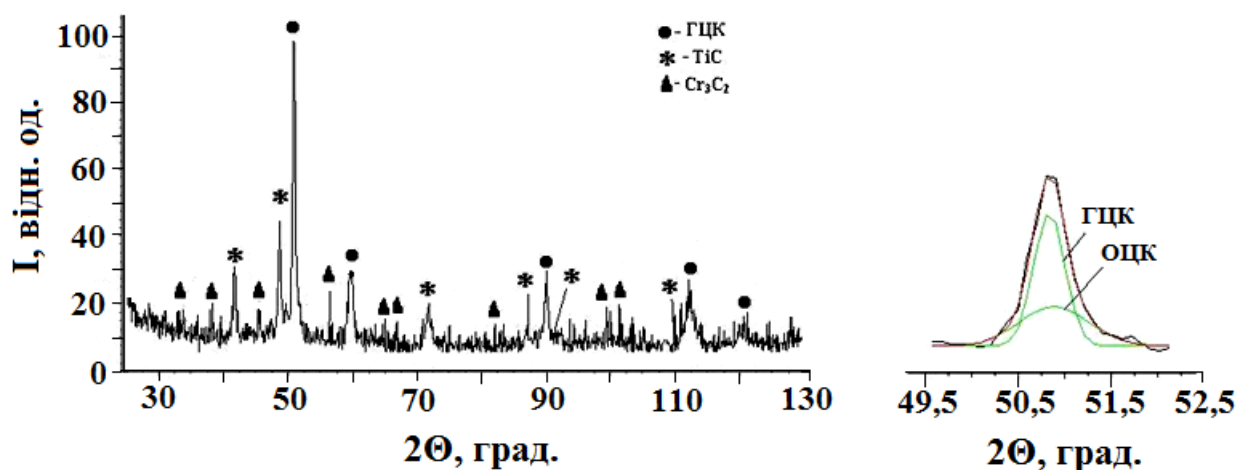
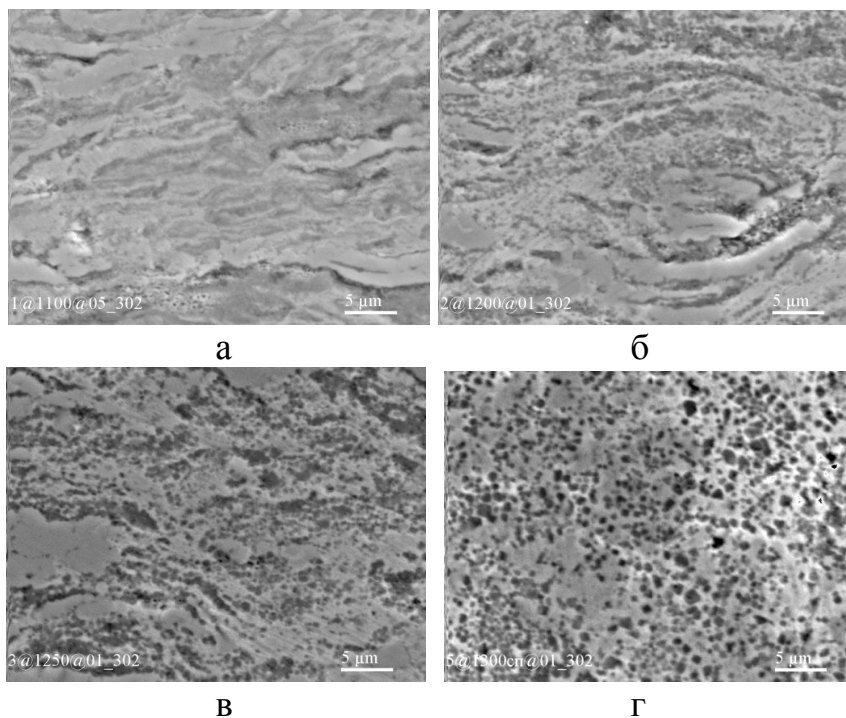


Рисунок 9 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. з наступним ГШ та відпалом при 1200 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

Істотне спотворення ґратки твердого розчину на основі ОЦК структури і невелика його кількість у порівнянні з ГЦК структурою не дало можливість виділити з фону її максимум. Відпал гарячештампованих зразків дозволив створити умови, при яких збільшується частка твердорозчинної фази ОЦК, зафіксувавши її при 1250 °С та виділивши з фону рефлексу (211). Зі збільшенням температури відпалу до 1300 °С рефлекс (211) ОЦК структури проявився більш чітко, що свідчить про збільшення частки ОЦК фази в сплаві. Слід зазначити, що зі збільшенням температури відпалу спотворення ґратки ОЦК спочатку зростало, досягаючи максимуму при відпалі на 1250 °С. При відпалі на 1300 °С дефектність ґратки дещо знизилася і відзначений ріст мікротвердості слід віднести до збільшення частки фази з ОЦК структурою.

Сплави системи Ti-Cr-Fe-Ni-C після гарячого штампування, а також після наступного відпалу при 1200 та 1250 °С характеризуються наявністю шаруватої структури (рис. 10, а, б, в). Шари ОЦК та ГЦК фаз, товщиною

1÷10 мкм, розміщені рівномірно у напрямку перпендикулярному напрямку ГШ. Відпал гарячештапованих зразків, отриманих із шихти системи Ti-Cr-Fe-Ni-C, при 1300 °С призводить до суттєвої зміни характеру структури сплаву (рис. 10, г). Відбувається сфероїдизація темної фази (ГЦК), яка представлена округлими включеннями діаметром 1÷2 мкм, що пов'язано, очевидно, з початком плавлення даного сплаву, що підтверджено диференціальним термічним аналізом.



а – ГШ при 1100 °С (без відпалу); б – ГШ та відпал при 1200 °С;
в – ГШ та відпал при 1250 °С; г – ГШ та відпал при 1300 °С

Рисунок 10 – Мікроструктура гарячештапованих еквіатомних сплавів TiCrFeNiC

П'ятий розділ присвячений вивченню механічних властивостей виготовлених еквіатомних полікомпонентних сплавів. Також у цьому розділі описано дослідно-промислову апробацію результатів роботи.

Максимальна твердість гарячештапованого сплаву TiCrFeNiC складає 62 HRC, тоді як твердість гарячештапованого безвуглецевого сплаву TiCrFeNiCu – 45 HRC, що пояснюється наявністю в першому сплаві твердих карбідних фаз. При цьому у гарячештапованих сплавів твердість закономірно вища, ніж у спечених (рис. 11), що пов'язано із впливом поруватості.

Відпал гарячештапованих сплавів та підвищення його температури з 1050 до 1300 °С призводить до монотонного зменшення відповідних значень твердості до 50 HRC (для сплаву TiCrFeNiC) та 31 HRC (TiCrFeNiCu).

Монотонне зниження твердості при збільшенні температури відпалу (рис. 12) пояснюється ростом зерен та зниженням дефектності кристалічних структур сплавів, що повністю узгоджується із загальноприйнятою теорією.

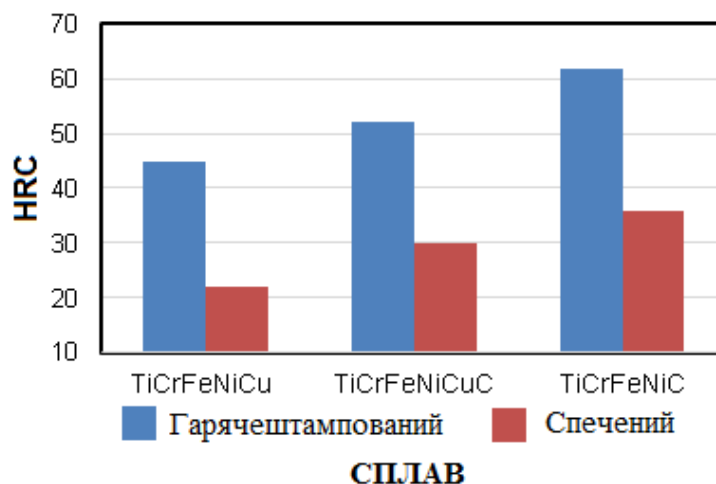
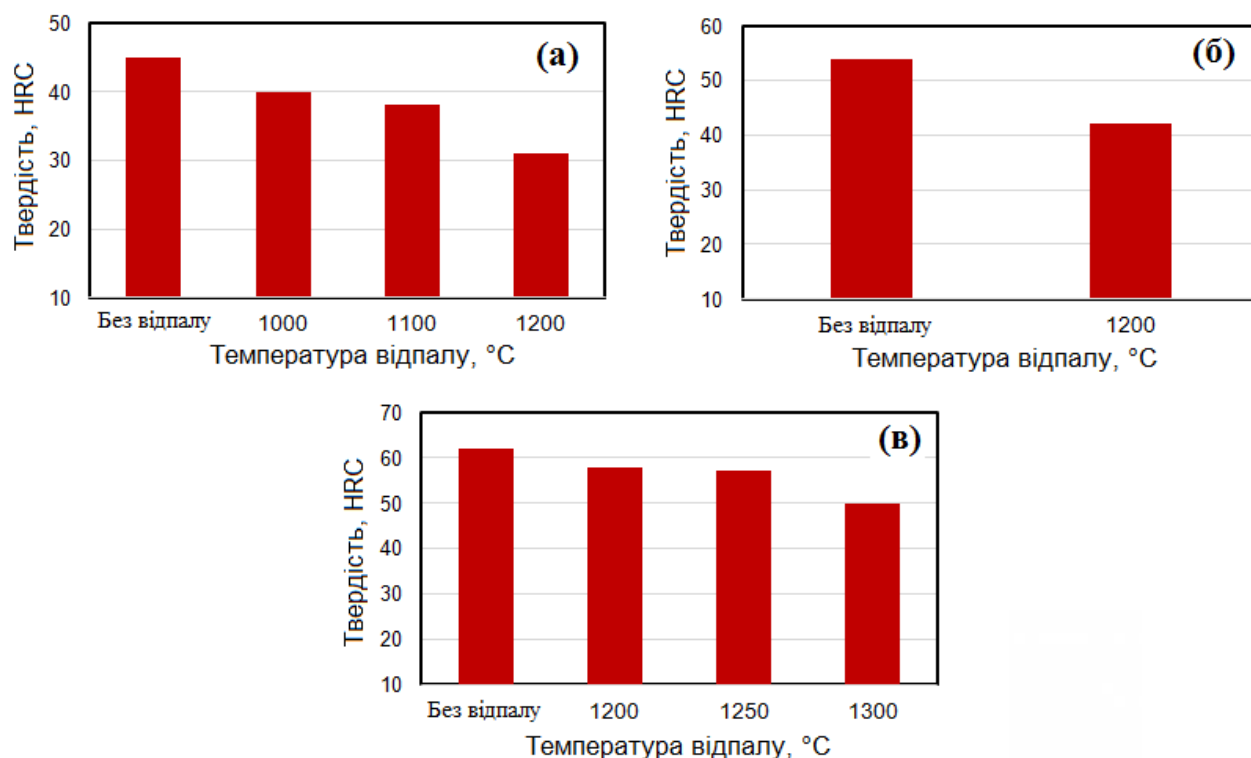


Рисунок 11 – Твердість виготовлених еквіатомних сплавів, отриманих спіканням та гарячим штампуванням



а – TiCrFeNiCu; б – TiCrFeNiCuC; в – TiCrFeNiC

Рисунок 12 – Залежність твердості HRC від температури відпалу сплавів

За результатами автоматичного індентування встановлено, що найкращими механічними характеристиками з поміж усіх інших досліджених володіє сплав TiCrFeNiC (табл. 1). Його висока твердість та міцність у порівнянні з іншими синтезованими сплавами пов'язані передусім з двома факторами – ефектом значного спотворення кристалічної ґратки та синтезом карбідів хрому та титану *in situ*. При збільшенні температури відпалу його твердість (НМ, НV), модуль пружності E та умовна межа плинності σ_s

монотонно знижуються, що також пов'язано із зниженням дефектності кристалічних структур сплавів. Натомість зростає характеристика пластичності δ_A .

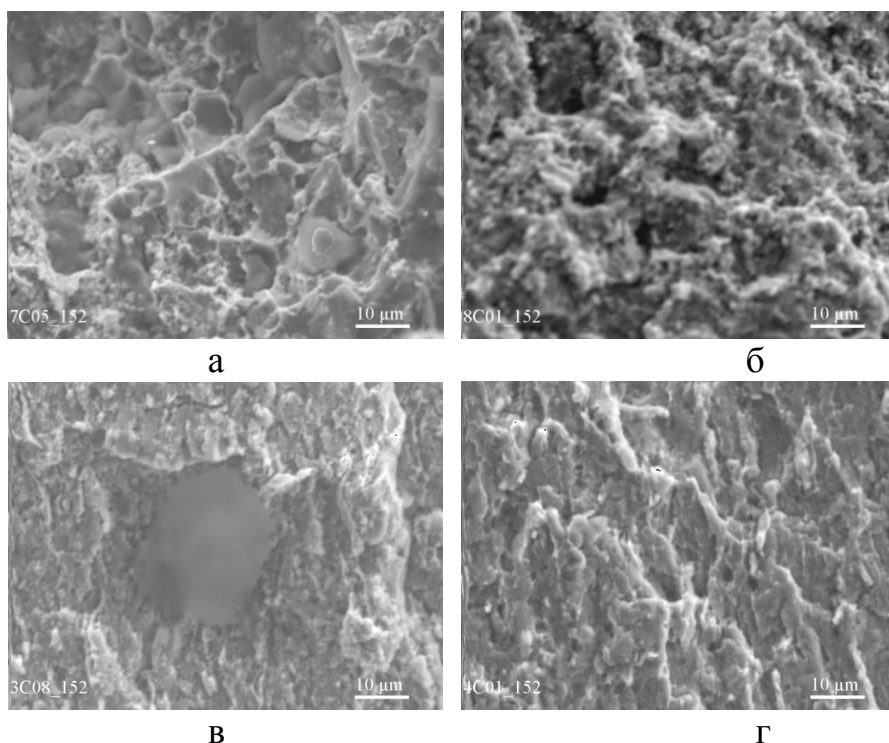
Таблиця 1 – Механічні характеристики гарячештампованих сплавів, визначені за методом автоматичного індентування

Сплав	Режим термообробки	НМ, ГПа	НV, ГПа	σ_s , ГПа	E, ГПа	δ_A
TiCrFeNiCu	ГШ 1050 Відпал 1200	5,78	5,35	2,42	177	0,88
TiCrFeNiCuC	ГШ 1100 Відпал 1200	5,90	5,46	2,89	188	0,82
TiCrFeNiC	ГШ 1100 Без відпалу	13,67	12,65	6,80	317	0,81
	ГШ 1100 Відпал 1200	9,90	9,17	4,45	271	0,85
	ГШ 1100 Відпал 1250	9,84	9,11	4,43	254	0,85
	ГШ 1100 Відпал 1300	7,89	7,31	3,44	220	0,87

При випробуванні на стиснення у зразках сплавів спостерігається мікропластичність, що підтверджено фрактографічними дослідженнями зламів (рис. 13). Так, у сплавах TiCrFeNiC спостерігається мікропластична деформація до 0,7 %, і лише після відпалу на 1300 °C у зразку спостерігається деформація 1,7 %. Це пояснюється тим, що при досягненні температури солідусу (1290 °C) у сплаві відбувається фазовий перехід і пластичність, фактично, зростає у 2 – 3 рази в порівнянні з попередніми зразками того ж складу, однак знаходиться на досить низькому рівні.

За методом стиснення найвищу міцність має також гарячештампований сплав TiCrFeNiC без відпалу – понад 2 ГПа (табл. 2). Висока міцність пояснюється твердорозчинним зміцненням, а також утворенням карбідів *in situ* в процесі синтезу. Чим більше викривлення ґратки через різницю атомних радіусів елементів тим краще блокується мобільність дислокацій і, таким чином зростає енергія деформації – сплав має високу міцність.

Руйнування зразків сплаву TiCrFeNiC в основному квазікрихке, так як на їх зламах видно початки пластичної деформації (рис. 13, в, г). При цьому зразки ламаються транскристалітно, хоча на зображеннях спостерігається невелика кількість розкритих границь зерен, що свідчить про деякий відсоток інтеркристалітного зламу (рис. 13, в). У сплаві TiCrFeNiCu спостерігається змішаний тип руйнування – і пластичне і крихке (рис. 13, а), зростає відсоток інтеркристалітного зламу. Це можна пояснити локалізацією міді на границях зерен, внаслідок чого вони послаблюються і при руйнуванні розкриваються. Крупнозернистий злам, характерний для сплаву TiCrFeNiCuC пояснюється відсутністю операції механоактивації в процесі його виготовлення.



а – TiCrFeNiCu, відпал 1200 °С; б – TiCrFeNiCuC, відпал 1200 °С;
в – TiCrFeNiC, відпал 1200 °С; г – TiCrFeNiC, відпал 1300 °С

Рисунок 13 – Фрактографія поверхні зламів гарячештампованих зразків сплавів

У табл. 2 зведено всі характеристики сплавів, отримані при випробуванні на стиснення – межу пропорційності $\sigma_{\text{пл.}}$, умовну межу плинності $\sigma_{0,2}$, межу міцності $\sigma_{\text{в}}$ та пластичну деформацію $\epsilon_{\text{пл.}}$.

Таблиця 2 – Механічні властивості гарячештампованих сплавів, отримані при одновісному стисненні

Сплав	$\sigma_{\text{пл.}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\epsilon_{\text{пл.}}$, %
TiCrFeNiCu відпал 1200 °С	1081	1357	1606	1,4
TiCrFeNiCuC відпал 1200 °С	477	910	1443	1,4
TiCrFeNiC без відпалу	1381	1978	2243	0,5
TiCrFeNiC відпал 1200 °С	1081	1567	1971	0,7
TiCrFeNiC відпал 1250 °С	1055	1507	1663	0,9
TiCrFeNiC відпал 1300 °С	890	1266	1551	1,7

Випробування на тріщиностійкість показали, що прямої залежності коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} (тріщиностійкості) від температури відпалу для сплаву TiCrFeNiC немає – K_{Ic} коливається в межах 10 – 14 МПа·м^{1/2}. У сплаві TiCrFeNiCu тріщиностійкість дещо вища, ніж у сплаві TiCrFeNiCuC.

Результати триботехнічних характеристик сплаву TiCrFeNiC, отриманого за різними режимами термічної обробки, наведені в табл. 3.

Таблиця 3 – Значення лінійного зносу, масового зносу та коефіцієнту тертя гарячештампованих сплавів TiCrFeNiC

Режим термообробки порошкового сплаву	Лінійна швидкість, м/с	Лінійний знос, мкм/км		Масовий знос, $I_m \cdot 10^{-4}$, г/км		Коефіцієнт тертя (для TiCrFeNiC)
		TiCrFeNiC	Сталь 30ХН3А	TiCrFeNiC	Сталь 30ХН3А	
ГШ, без відпалу	4	0,62	1,85	0,20	1,04	0,38
	8	0,77	3,67	0,25	1,68	0,32
	12	1,15	4,96	1,15	3,96	0,26
ГШ, відпал 1200 °С	4	0,99	1,51	0,65	0,99	0,39
	8	1,26	3,09	0,80	1,44	0,34
	12	2,01	3,36	1,30	3,90	0,29
ГШ, відпал 1250 °С	4	1,23	1,49	0,40	1,01	0,39
	8	1,54	1,99	0,50	1,57	0,35
	12	2,06	2,84	1,45	2,66	0,32
ГШ, відпал 1300 °С	4	0,74	1,08	0,42	1,02	0,44
	8	1,92	2,23	1,06	1,73	0,36
	12	2,83	3,46	1,90	2,48	0,32

Встановлено, що лінійний знос сплаву TiCrFeNiC (без відпалу) в залежності від швидкості тертя ~ в 3 – 4,8 рази менший, ніж у контрольного зразка – легованої сталі 30ХН3А, що має твердість 50 HRC.

Як і очікувалося, при збільшенні температури відпалу коефіцієнт тертя монотонно зростає, що пояснюється деяким зростанням пластичності відпалених сплавів. Найнижчий коефіцієнт тертя зафіксований у сплаві без відпалу і становить 0,26 – 0,38 в залежності від швидкості тертя.

Дослідно-промислова апробація розроблених матеріалів здійснювалася в умовах ТОВ “Інтер-Контакт-Пріор”. Були проведені порівняльні випробування сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов’язких середовищ. Випробуванням піддавалися сідла серійного виробництва, виготовлені із хромокремнистої сталі 40Х10С2М (твердість 54 HRC) та виготовлені методом порошкової металургії із порошкового полікомпонентного еквіатомного сплаву TiCrFeNiC.

Експериментальні зразки сідел були виготовлені в ІПМ НАН України методом гарячого штампування за розробленою технологічною схемою. В результаті порівняльних випробувань було встановлено, що після 300 год. експлуатації інтенсивність зносу сідел клапанів, виготовлених із полікомпонентного сплаву системи Ti-Cr-Fe-Ni-C, у 1,62 рази менша в порівнянні із сідами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40X10C2M.

Зважаючи на високу зносостійкість та міцність розробленого еквіатомного сплаву TiCrFeNiC рекомендовано його застосування як конструкційний матеріал для виготовлення сідел клапанів насосів для перекачування високов'язких середовищ при температурі до 250 °C та в'язкості середовища до 22,5 Ст.

За результатами порівняльних випробувань новий склад порошкового композиту – полікомпонентний сплав системи Ti-Cr-Fe-Ni-C та технологія його виготовлення прийняті до впровадження та знаходяться у стадії підготовки виробництва (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 25.11.19 р.).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача розробки нових полікомпонентних високоентропійних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni та технології їх виготовлення з використанням методів порошкової металургії та ресурсозберігаючих підходів при виборі структурних складових матеріалу на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також впливу технологічних режимів виготовлення на основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів.

1. Вивчено вплив механоактивації на структурно-фазовий стан та технологічні властивості порошкових шихт на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni. Показано недоцільність збільшення тривалості розмелювання понад 60 хв., що не призводить до помітного збільшення дисперсності порошку внаслідок агломерації ультрадисперсних частинок. Встановлено відсутність будь-якої помітної хімічної взаємодії між компонентами в процесі розмелювання незалежно від тривалості розмелювання в часовому інтервалі 30÷120 хвилин. Механоактивація порошкових сумішей суттєво погіршує характеристики їх ущільнюваності та не дозволяє забезпечити отримання з них пресовок з поруватістю менше 30÷35 %, тоді як поруватість зразків, отриманих з порошкових сумішей, що не піддавалися механоактивації, не перевищує 10÷13 %.

2. Встановлено, що механоактивація вихідної шихти суттєво активує усадку зразків при спіканні та забезпечує зменшення поруватості вихідних пресовок, отриманих з таких порошків, з 30÷35 % до 6÷12 % після спікання.

3. За результатами дослідження структуро-фазового стану спечених пресовок різного компонентного складу встановлено, що спікання пресовок із порошкової шихти на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu призводить до формування фази з ОЦК граткою, двох багатоконцентних фаз з гратками ГЦК та незначного вмісту інтерметалідів Cr_2Ti , Fe_2Ti і Ni_3Ti . Введення у вихідний склад шихти системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu вуглецю призвело після спікання також до утворення нової фази – карбіду титану.

4. Показано та науково обгрунтовано ефективність застосування технології гарячого штампування для отримання методами порошкової металургії полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni, що не тільки забезпечує отримання матеріалів з високою щільністю, що наближається до теоретичної, але і призводить до суттєвого диспергування структурних елементів сплавів у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних компонентних складів.

5. Встановлено, що на відміну від спечених сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu, рентгенівський спектр гарячештапованих зразків представлений переважно рефlekсами, що належать до структури ГЦК, і лише в невеликій кількості фіксуються рефлекси ОЦК гратки та інтерметаліди, а у сплавах з вуглецем, отриманих гарячим штампуванням з подальшим відпалом, було виявлено дві карбідні фази – TiC та Cr_3C_2 . При цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

6. За результатами дослідження структурного стану гарячештапованих сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-C показано, що після гарячого штампування, а також після наступного відпалу при 1200 та 1250 °C останні характеризуються наявністю суттєво шаруватої структури: шари ОЦК та ГЦК фаз, товщиною 1÷10 мкм, розміщені рівномірно у напрямку перпендикулярному напрямку ГШ, тоді як їх відпал при 1300 °C призводить до суттєвої зміни характеру структури сплаву. Відбувається сфероїдизація темної фази (ГЦК), яка представлена округлими включеннями діаметром 1÷2 мкм, що пов'язано, очевидно, з початком плавлення даного сплаву, що підтверджено диференційним термічним аналізом.

7. Порівняльний аналіз механічних характеристик сплавів, отриманих з використанням різних технологічних схем, показав, що гарячештаповані сплави всіх компонентних складів завдяки забезпеченню практично безпористого стану матеріалу та більш дисперсної структури володіють значно вищими механічними властивостями у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних складів та за рівнем основних параметрів міцності не тільки не поступаються, але в ряді випадків і переважають відповідні характеристики сплавів, отриманих з використанням суттєво більш високовартісних (зокрема – Co, V, Nb, Mo, Ta, W, Hf, Zr тощо) вихідних компонентів. Найвищу міцність при випробуванні на стиснення має гарячештапований сплав TiCrFeNiC, що становить 2243 МПа.

8. Результати досліджень тріботехнічних властивостей розроблених матеріалів показали, що лінійний знос сплаву TiCrFeNiC (без відпалу) в

залежності від швидкості тертя \sim в 3÷4,8 рази менший від аналогічного параметру контрольного сталевого зразка – загартованої до 50 HRC легованої сталі 30ХН3А. При збільшенні температури відпалу коефіцієнт тертя монотонно зростає, що пояснюється деяким зростанням пластичності відпалених сплавів.

9. Розроблені матеріали та технологічний процес їх виготовлення пройшли успішну дослідно-промислову апробацію на підприємстві ТОВ “Інтер-Контакт-Пріор” (с.м.т. Калинівка, Київська область) та прийняті до впровадження для виготовлення сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов’язких середовищ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Статті:

1. **Marych M.V.** The influence of synthesis conditions on the phase composition, structure, and properties of the high-entropy Ti–Cr–Fe–Ni–Cu alloy [Текст] / M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova and A.N. Gripachevskii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. – Vol. 57, No. 9-10. – P. 533-541. SCOPUS. DOI 10.1007/s11106-019-00012-z (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів при різних технологічних режимах, дослідження мікроструктури, вимірювання механічних характеристик сплавів, обробка результатів та участь у написанні статті*).

2. Baglyuk G. A. Features of structurization during sintering of compacts from a multicomponent Ti–Cr–Fe–Ni–Cu charge [Текст] / G. A. Baglyuk, **M. V. Marich**, A. A. Mamonova and A. N. Gripachevskii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 54, No. 9-10. – P. 543-547. SCOPUS. DOI 10.1007/s11106-016-9747-6 (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, дослідження мікроструктури та механічних характеристик, обговорення отриманих результатів*).

3. **Marych M.** Influence of the synthesis method on the crystalline structure, phase composition and properties of TiCrFeNiCuC equiatomic alloys [Текст] / M. Marych, A. Mamonova, G. Bagliuk // Materials science. Non-equilibrium phase transformations. – 2019. – Year V, Issue 1. – P. 23-25. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/ms/2019/1/23> (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, дослідження мікроструктури, вимірювання механічних характеристик сплавів, обробка результатів та участь у написанні статті*).

4. **Marych M.V.** Features of structure, phase composition and properties of hot-forged high-entropy alloys of Ti–Cr–Fe–Ni–C system [Текст] / M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, G.M. Molchanovska, Y.I. Yevych // Materials science. Non-equilibrium phase transformations. – 2019. – Year V, Issue 4. – P. 123-126. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/ms/2019/4/123> (*Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури, участь у*

визначенні фазового складу, визначення механічних характеристик сплавів, обробка результатів та участь у написанні статті).

5. **Марич М.В.** Вплив технологічної схеми виготовлення на структуру та властивості високоентропійних сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu [Текст] / М.В. Марич, А.А. Мамонова, Г.А. Баглюк // *Металознавство та обробка металів.* – 2018. – № 2. – С. 36-44. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів за різними технологічними схемами, дослідження мікроструктури, вимірювання твердості сплавів, участь у написанні статті).*

6. **Марич М.В.** Особливості структури та фазового складу гаряче штампованого високоентропійного сплаву системи Ti-Cr-Fe-Ni-C [Текст] / М.В. Марич, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Г.М. Молчановська // *Наукові нотатки.* – 2019. – Випуск № 66. – С. 228-233. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, участь у дослідженні фазового складу, дослідження мікроструктури, вимірювання механічних характеристик сплавів та участь у написанні статті).*

7. Баглюк Г.А. Структурутворення при синтезі високоентропійних сплавів систем Al-Cr-Fe-Ni-Cu, Al-Ti-Cr-Fe-Ni-Cu та Ti-Cr-Fe-Ni-Cu методами порошкової металургії [Текст] / Г.А. Баглюк, **М.В. Марич**, А.А. Мамонова // *Металознавство та обробка металів.* – 2015. – № 4. – С. 30-38. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, шліфів, побудова кривих ущільнення порошкових сумішей, дослідження мікроструктури та механічних характеристик, участь у написанні статті).*

Матеріали наукових конференцій:

8. Баглюк Г.А. Порошковий еквіатомний сплав системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu / Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, **М.В. Марич** // Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5». – Київ. – 3-5 грудня 2015. – С. 88-90. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи).*

9. Баглюк Г.А. Синтез високоентропійних еквіатомних сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu методами механічного легування з подальшим гарячим штампуванням // Г.А. Баглюк, **М. В. Марич**, А.А. Мамонова, Г.М. Молчановська // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». – Київ. – 1-2 грудня 2016. – С. 86-89. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи).*

10. Баглюк Г.А. Синтез карбідів in situ при спіканні пресовок системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu-C / Г.А. Баглюк, **М.В. Марич**, А.А. Мамонова, О.В. Власова // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». – Київ. – 1-2 грудня 2016. – С. 110. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів та їх дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи).*

11. **Марич М.В.** Эволюция кристаллической решетки эквиатомных высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Cr-Fe-Ni-Cu, полученных методами порошковой металлургии / М.В. Марич, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 7». – Київ. – 30 листопада - 2 грудня 2017. – С. 84-87. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи*).

12. Баглюк Г.А. Априорное прогнозирование роли примесей, неконтролируемых по технологии, но влияющих на свойства высокоэнтропийных сплавов порошковых технологий / Г.А. Баглюк, **М. В. Марич**, Л.Н. Грицишина // VI Міжнародна самсонівська конференція “Матеріалознавство тугоплавких сполук”. – Київ. – 22-24 травня 2018. – С. 26. (*Особистий внесок здобувача: обговорення та аналіз результатів експериментів, участь у написанні роботи*).

13. **Marych M.** Formation of high entropy carbides in equiatomic alloys of the system of Ti-Cr-Fe-Ni-Cu-C / M. Marych, A. Mamonova, G. Bagliuk // 10-th International Conference “Advanced materials and technologies: from idea to market”. – Ninghai, China – 24-26 October 2018. – P. 40 (*Особистий внесок здобувача: обговорення та аналіз результатів експериментів, написання роботи*).

14. **Марич М.В.** Структура та властивості еквіатомних сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-C, синтезованих методами порошкової металургії / М.В. Марич, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, Г.М. Молчановська // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8». – Київ. – 6-7 грудня 2018 – С. 60-61. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи*).

15. **Marych M.** Features Of The Crystal Structure And Properties Of High Entropy Alloys Of The System Ti-Cr-Fe-Ni-Cu, Obtained By Powder Metallurgy Methods / M. Marych, G. Bagliuk, A. Mamonova // Euro PM-2018 Congress and Exhibition. – 14-18 October 2018. – Bilbao, Spain. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, проведення досліджень, написання роботи*).

16. **Марич М.В.** Механічні властивості порошкового високоентропійного сплаву системи Ti-Cr-Fe-Ni-C, визначені методом автоматичного індентування / М.В. Марич, Г.А. Баглюк, О.А. Голубенко // Międzynarodowa naukowa i praktyczna konferencja «Wiadomości o postępie naukowym i rzeczywistych badaniach naukowych współczesności». – Krakow, Polska. – 17 czerwca 2019. – S. 79-80. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, участь у проведенні випробувань та обробка експериментальних даних, написання роботи*).

17. **Marych M.V.** Mechanical properties and wear resistance of powder high-entropy TiCrFeNiC alloys, obtained by the hot forging method / M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, G.M. Molchanovska, Y.I. Yevych // 6-th

International Conference «HighMatTech-2019». – Kyiv. – 28-30 October 2019 – P. 46 (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи*).

18. Баглюк Г.А. Вплив гарячого штампування на технологічні параметри та властивості високоентропійних еквіатомних сплавів TiCrFeNiC / Г.А. Баглюк, **М.В. Марич**, О.М. Грипачевський // XI Міжнародна науково-технічна конференція «Ресурсозбереження та енергоефективність процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії». – Харків. – 20-22 листопада 2019 – С. 28-29. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів та їх дослідження, написання роботи*).

АНОТАЦІЯ

Марич М. В. Особливості структуроутворення та формування властивостей при виготовленні полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія і композиційні матеріали» (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2020.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі розробки нових полікомпонентних високоентропійних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni та технології їх виготовлення з використанням методів порошкової металургії та ресурсозберігаючих підходів при виборі структурних складових матеріалу на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також впливу технологічних режимів виготовлення на основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості сплавів.

Вивчено вплив механоактивації на структурно-фазовий стан та технологічні властивості порошкових шихт на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni. Встановлено, що механоактивація вихідної шихти суттєво активує усадку зразків при спіканні та забезпечує зменшення поруватості вихідних пресовок, отриманих з таких порошків. За результатами дослідження структуро-фазового стану спечених пресовок різного компонентного складу встановлено, що спікання пресовок із порошкової шихти на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu призводить до формування фази з ОЦК граткою та двох багатокомпонентних фаз з гратками ГЦК. Введення у вихідний склад шихти вуглецю призвело після спікання також до утворення нової фази – карбіду титану.

Показано та науково обгрунтовано ефективність застосування технології гарячого штампування для отримання методами порошкової металургії полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni.

Порівняльний аналіз механічних характеристик сплавів, отриманих з використанням різних технологічних схем, показав, що гарячештаповані сплави всіх компонентних складів відзначаються значно вищими механічними властивостями у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних складів та за рівнем основних параметрів міцності не тільки не поступаються, але в ряді випадків і переважають відповідні характеристики сплавів, отриманих з використанням суттєво більш високовартісних вихідних компонентів.

Розроблені матеріали та технологічний процес їх виготовлення пройшли успішну дослідно-промислову апробацію та прийняті до впровадження для виготовлення сідел клапанів насосів для перекачування високов'язких середовищ.

Ключові слова: полікомпонентний сплав, високоентропійний сплав, механоактивація, сплавоутворення, пресування, спікання, гаряче штампування, відпал, структура, поруватість, дисперсність, твердість, міцність, зносостійкість, кристалічна ґратка, фазовий склад.

АННОТАЦІЯ

Марич М. В. Особенности структурообразования и формирование свойств при изготовлении поликомпонентных эквиатомных сплавов на основе системы Ti-Cr-Fe-Ni. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» (13 Механическая инженерия). – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2020.

Работа посвящена решению актуальной научно-технической задачи разработки новых поликомпонентных высокоэнтропийных сплавов на основе системы Ti-Cr-Fe-Ni и технологии их изготовления с использованием методов порошковой металлургии и ресурсосберегающих подходов при выборе структурных составляющих материала на основе результатов исследования процессов фазо- и структурообразования, а также влияния технологических режимов изготовления на основные физико-механические и эксплуатационные свойства сплавов.

Изучено влияние механоактивации на структурно-фазовое состояние и технологические свойства порошковых шихт на основе системы Ti-Cr-Fe-Ni. Установлено, что механоактивация исходной шихты существенно активизирует усадку образцов при спекании и обеспечивает уменьшение пористости исходных прессовок, полученных из таких порошков. По результатам исследования структурно-фазового состояния испеченных прессовок различного компонентного состава установлено, что спекание прессовок из порошковой шихты на основе системы Ti-Cr-Fe-Ni-Cu приводит к формированию фазы с ОЦК решеткой и двух многокомпонентных фаз с

решеткой ГЦК. Введение в исходный состав шихты углерода привело после спекания также к образованию новой фазы – карбида титана.

Показано и научно обосновано эффективность применения технологии горячей штамповки для получения методами порошковой металлургии поликомпонентных эквиатомных сплавов на основе системы Ti-Cr-Fe-Ni.

Сравнительный анализ механических характеристик сплавов, полученных с использованием различных технологических схем, показал, что горячештампованные сплавы всех компонентных составов отмечаются значительно высшими механическими свойствами по сравнению с испеченными сплавами аналогичных составов и по уровню основных параметров прочности не только не уступают, но в ряде случаев и преобладают соответствующие характеристики сплавов, полученных с использованием существенно более дорогостоящих исходных компонентов.

Разработанные материалы и технологический процесс их изготовления прошли успешную опытно-промышленную апробацию и приняты к внедрению для изготовления седел клапанов насосов для перекачки высоковязких сред.

Ключевые слова: поликомпонентный сплав, высокоэнтропийный сплав, механоактивация, сплавообразование, прессование, спекание, горячая штамповка, отжиг, структура, пористость, дисперсность, твердость, прочность, износостойкость, кристаллическая решетка, фазовый состав.

SUMMARY

Marych M. V. The features of structure and properties formation at the manufacturing of polycomponent equiatomic alloys on the basic Ti-Cr-Fe-Ni system. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

Thesis for Ph.D. degree (technical sciences) in the specialty 05.16.06 "Powder Metallurgy and Composite Materials" (13 Mechanical Engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2020.

The influence of mechanoactivation on structure and phase state and technological properties of powder charge on the basis of Ti-Cr-Fe-Ni system was studied. It has been found that the mechanical activation of powder mixture significantly activates the shrinkage of the samples during sintering and provides reduction in the porosity of the initial preforms obtained from such powders. According to the results of the study of the structure-phase state of sintered specimens of different component composition, it is established that sintering of specimens from powder charge on the basis of Ti-Cr-Fe-Ni-Cu system leads to the formation of a phase with BCC lattice and two multicomponent phases with FCC lattices. The insertion into the original composition of the mixture of carbon also led to the formation after sintering of new titanium carbide phase.

The effectiveness of use of hot forging technology for manufacturing of polycomponent equiatomic alloys based on the Ti-Cr-Fe-Ni system by means of powder metallurgy is shown and scientifically substantiated.

The comparative analysis of mechanical properties of alloys obtained using different technological schemes showed that the hot-forged alloys of all component compositions are marked by significantly higher mechanical properties compared to sintered alloys of the same compositions and they are of not only inferior in some basic strengths, but in some cases the corresponding characteristics of the alloys obtained using substantially higher cost components.

The materials developed and the technological process of their manufacturing have been successfully piloted and adopted for the manufacture of pump valve seats for pumping high-viscosity environments.

Keywords: polycomponent alloy, high-entropy alloy, mechanical activation, alloying, pressing, sintering, hot forging, annealing, structure, porosity, dispersion, hardness, strength, wear resistance, crystal lattice, phase composition.