

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Марич Мирослав Васильович**

УДК 621.762.5+УДК 621.762.8

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**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)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



М. В. Марич

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Баглюк Геннадій Анатолійович**, д.т.н., с.н.с.

Київ – 2020

## 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 ґраткою та двох багатоконпонентних фаз з ґратками ГЦК. Введення у вихідний склад шихти вуглецю призвело після спікання також до утворення нової фази – карбїду титану.

Показано та науково обґрунтовано 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.

#### **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 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. При цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

4. Вперше показано та науково обгрунтовано 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.

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

## 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.

**Scientific novelty of the obtained results:**

1. For the first time using resource-saving approaches in the choice of structural constituents of the material, polycomponent formulations are proposed and technological schemes of production using the methods of powder metallurgy of non-cobalt equiatomic alloys based on the Ti-Cr-Fe-Ni system, which do not differ only in the basic mechanical characteristics, are proposed, but in some cases the corresponding characteristics of alloys obtained using significantly higher values (in particular, Co, V, Nb, Mo, Ta, W, Hf, Zr etc.) outweigh the their components.

2. On the example of TiCrFeNiCu system, regularities of the influence of mechanoactivation on the peculiarities of the structural-phase state of powder mixtures were established. It is shown that irrespective of the duration of grinding in the studied time interval, the X-ray spectrum of the samples consists of the reflexes of the individual components that are part of the obtained alloy, which indicates that there is no chemical interaction between the components during the grinding process, but there is a significant accumulation of defects and distortion of the crystal lattice of all components with increasing grinding time, which contributes to the intensification of the alloy in the subsequent stages of thermal synthesis and thermomechanical treatment of the alloy.

3. On the basis of systematic studies of the evolution of the microstructure and phase composition of high-entropy alloys of different component groups, regularities of their phase formation are established, which are as follows: as the structural composition of the alloys of TiCrFeNiCuC and TiCrFeNiC systems is represented mainly by two solid-phase substitution with FCC and BCC structures with dispersed

inclusions of carbides TiC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. In this case, chromium carbide as inclusions is formed in the BCC phase, and titanium carbide in the FCC phase.

4. Effectiveness of the use of hot forging technology for producing powder metallurgy methods of polycomponent equiatomic alloys (in particular, based on Ti-Cr-Fe-Ni system), which allowed to provide virtually non-porous material state and to achieve substantially (by 25÷45%) higher level of basic mechanical characteristics of the latter compared to sintered alloys of similar component formulations.

5. For the first time, influence of hot forging and annealing temperature of hot-forged high-entropy alloys on peculiarities of microstructure of the obtained alloys has been established. It is shown that hot forging not only leads to significant dispersion of structural elements of alloys of the same component compositions, but also unlike relatively isotropic structures of sintered alloys, hot forged alloys after forging and annealing at 1200 and 1250 ° C are characterized by the presence of a substantially layered structure 1 ÷ 10 μm perpendicular to the stamping direction. After annealing of the latter at 1300 °C, the spheroidization of the FCC phase grains occurs, with rounded inclusions of 1 ÷ 2 μm in diameter.

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

**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. Baglyuk, 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. Baglyuk // 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. Baglyuk, 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. Структуроутворення 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*).

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>16</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>17</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД НАУКОВИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>24</b>
1.1 Полікомпонентні (високоентропійні) сплави як новий клас перспективних матеріалів.....	24
1.2 Кристалічна структура високоентропійних сплавів.....	25
1.3 Основні технології отримання ВЕСів .....	30
1.3.1 Отримання ВЕСів з рідкого стану.....	31
1.3.2 Отримання ВЕСів із твердого стану (механічне легування) .....	37
1.3.2.1 Феноменологічний опис процесу .....	38
1.3.2.2 Механізм холодного зварювання .....	41
1.3.2.3 Особливості процесу легування .....	42
1.3.2.4 Консолідація механічно легованих порошків.....	49
1.4 Високоентропійні сплави, отримані методом механічного легування .....	53
1.5 Властивості високоентропійних сплавів та перспектива їх застосування .....	58
1.6 Критерії утворення ВЕСів .....	60
1.7 Постановка завдань дослідження .....	61
<b>РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ....</b>	<b>63</b>
2.1 Вихідні матеріали.....	63
2.2 Методи отримання сплавів .....	64
2.3. Методи досліджень отриманих сплавів .....	70
2.3.1 Металографічний та мікроструктурний аналіз.....	70
2.3.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз .....	72
2.3.3 Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз .....	73
2.3.4 Диференційний термічний аналіз.....	75
2.4 Визначення механічних властивостей сплавів .....	75
2.4.1 Визначення твердості.....	75
2.4.2 Визначення міцності на стиск .....	76

	14
2.4.3	77
2.4.4	77
2.4.5	79
<b>РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ НА ЩІЛЬНІСТЬ ТА</b>	
<b>ПОРУВАТІСТЬ ПОРОШКОВИХ ЕКВІАТОМНИХ СПЛАВІВ НА</b>	
<b>ОСНОВІ СИСТЕМИ Ti-Cr-Fe-Ni</b> ..... 81	
3.1	81
3.2	82
3.3	91
3.3.1	91
3.3.2	92
3.4	93
3.4.1	93
3.4.2	94
3.4.3	96
3.5	98
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ</b>	
<b>ЕКВІАТОМНИХ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ TiCrFeNiCu,</b>	
<b>TiCrFeNiCuC ТА TiCrFeNiC</b> ..... 100	
4.1	100
4.1.1	100
4.1.2	106
4.2	115
4.3	121

4.3.1 Спечені сплави, отримані з механоактивованих сумішей порошків..	121
4.3.2 Гарячештаповані сплави, отримані з механоактивованих сумішей порошків .....	125
4.4 Висновки за розділом 4.....	136
<b>РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ТА ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ ....</b>	<b>138</b>
5.1 Залежність твердості сплавів від їх компонентного складу та технологічних схем виготовлення .....	138
5.2 Властивості сплавів TiCrFeNiCu, TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC, визначені методом автоматичного інденування.....	141
5.3. Міцність на стиск .....	144
5.4 Тріщиностійкість та тріботехнічні властивості.....	149
5.5 Дослідно-промислова апробація результатів роботи .....	152
5.6 Висновки за розділом 5.....	156
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>158</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>161</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>176</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

ПКС – полікомпонентний сплав

ВЕС – високоентропійний сплав

МА – механоактивація

ВЕС – середня електронна концентрація

ДТА – диференційний термічний аналіз

ГШ – гаряче штампування

РСА – рентгеноструктурний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

ОКР – область когерентного розсіяння

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна

ГЦК – гранецентрована кубічна

ГЦУ – гексагональна щільно упакована

НРС – твердість за Роквелом

НV – твердість за Віккерсом

НМ – твердість за Мейером



## ВСТУП

**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 [1, 2].

Одним з результатів даного напряму 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 [3 – 10].

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 роботи 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 гарячештапованих 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 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. При цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

4. Вперше показано та науково обгрунтовано 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 °С 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 **185** аркушах, включає 76 рисунків, 20 таблиць, 5 додатків, список використаних джерел із 151 найменування.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД НАУКОВИХ ДЖЕРЕЛ

#### 1.1 Полікомпонентні (високоентропійні) сплави як новий клас перспективних матеріалів

На початку XXI ст. почалися активні розробки нового класу матеріалів – полікомпонентних сплавів. У 2004 р. відомий тайванський вчений-матеріалознавець J.W. Yeh у своїй роботі [7] назвав ці сплави **високоентропійними**.

Проаналізувавши ряд публікацій, встановлено, що високоентропійним сплавам присутні три суттєві особливості:

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.

Для системи сплаву вільна енергія Гіббса може бути виражена таким чином:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (1.1)$$

де  $\Delta H_{\text{mix}}$  – ентальпія змішування,  $\Delta S_{\text{mix}}$  – ентропія змішування,  $T$  – абсолютна температура. Як відомо, чим менша вільна енергія Гіббса у системі тим стабільнішим буде сплав. З рівняння (1.1) видно, що якщо  $\Delta H_{\text{mix}}$  підтримується постійною, більш висока ентропія змішування буде призводити до більш низької вільної енергії Гіббса, що зробить систему сплаву стабільнішою з термодинамічної точки зору [9–14]. Таким чином, для випадкового твердого розчину, що складається з  $N$  компонентів, конфігураційна ентропія змішування буде:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum c_i \ln(c_i), \quad (1.2)$$



де  $R$  – газова постійна (8,31 Дж/К·моль),  $c_i$  – молярний вміст  $i$ -го компонента. Для еквіатомного співвідношення елементів у сплавах, конфігураційна ентропія змішання досягає свого максимуму, і рівняння (2) можна записати у такий спосіб:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \cdot \ln(N), \quad (1.3)$$

де  $N$  – кількість елементів у сплаві.

Згідно з правилом Юм-Розері, різниця атомних розмірів ( $\delta$ ) і ентальпія змішування ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) є двома домінуючими факторами утворення твердих розчинів. Для ВЕСів, ці два параметри визначаються у такий спосіб [15, 16]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left( 1 - r_i / \left( \sum_{i=1}^N c_i r_i \right) \right)^2} \quad (1.4)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (1.5)$$

де  $r_i$  – атомний радіус  $i$ -го компонента,  $\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}}$  – ентальпія змішування бінарних систем А і В елементів.

## 1.2 Кристалічна структура високоентропійних сплавів

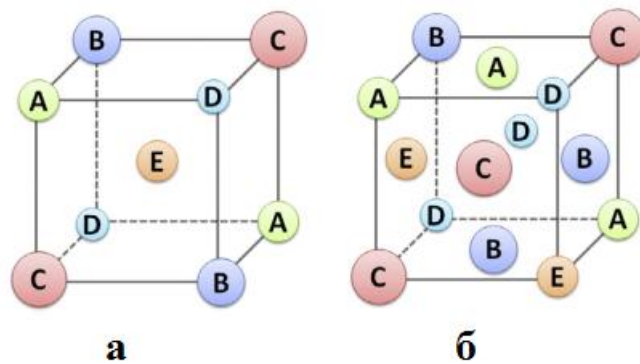
Англійський металознавець Вільям Юм-Розері узагальнив кілька правил утворення твердих розчинів заміщення в системах сплавів:

1. Розчинність можлива, якщо кристалічні ґратки розчиненого елемента і розчинника однакові.
2. Утворення твердого розчину можливе, якщо атомні радіуси розчиненого елемента і розчинника відрізняються не більше ніж на 15 %.
3. Максимальна розчинність досягається, якщо розчинений елемент і розчинник мають однакову валентність, причому метали з меншою валентністю прагнуть розчинитися в металах з більшою валентністю.
4. Розчинений елемент і розчинник повинні мати близьку електронегативність (різниця не повинна перевищувати 0,2–0,4), в іншому

випадку елементи замість твердих розчинів схильні до утворення інтерметалідних з'єднань [17].

Протягом кількох поколінь правила Юм-Розері були використані у традиційному дизайні сплавів. Твердий розчин, як правило, формується коли два елементи залучені з однієї сім'ї в періодичній таблиці (тобто той же стовпець). Коли правила Юм-Розері не виконані – формується хімічна сполука.

На сьогоднішній день переважна більшість всіх відомих ВЕСів мають ОЦК, ГЦК або ОЦК+ГЦК структури (рис. 1.1, 1.2). Це зумовлено тим, що більшість елементів, які утворюють дані сплави володіють ОЦК або ГЦК кристалічними ґратками. На рис. 1.1 представлені ідеалізовані моделі будови кристалічних ґраток п'ятикомпонентних ВЕСів.



а – ОЦК, б – ГЦК

Рисунок 1.1 – Схематичні ідеалізовані зображення кристалічних структур п'ятикомпонентних еквіатомних твердих розчинів [14]

Серед перехідних металів відомо принаймні 11 елементів, які мають структуру ГЦУ при кімнатній температурі: Sc, Ti, Zr, Hf, Co, Tc, Ru, Re, Os, Cd і Zn. Перші 5 елементів при відповідних високих температурах мають фазові перетворення ГЦУ – ОЦК, Tc є радіоактивним елементом, тоді як Re, Ru і Os – дуже дорогі метали. Cd і Zn мають дуже низьку температуру плавлення і високий тиск парів. Серед неперехідних металів, Mg володіє структурою ГЦУ в той час як Be зазнає перетворення ГЦУ – ОЦК при  $T = 1270\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12, 14].

Переважна більшість рідкоземельних елементів володіють ГЦУ або подвійною ГЦУ структурою при кімнатній температурі, більшість з них можна перетворити в ОЦК при дуже високих температурах. Таким чином, цілком імовірно, що ВЕСи на основі рідкоземельних елементів можуть бути сформовані зі структурою ГЦУ за умови, що: (1) всі елементи матимуть близькі атомні розміри; (2) усі вони сформуєть ізоморфний бінарний твердий розчин [14].

Рис. 1.2 резюмує взаємозв'язок між структурою і концентрацією валентних електронів (КВЕ). Так, для твердих розчинів з ОЦК граткою КВЕ < 6,8, в той час як для твердих розчинів з ГЦК граткою КВЕ > 8. Якщо КВЕ знаходиться в межах від 6,8 до 8 ел./ат., то будуть утворюватися ОЦК+ГЦК структури.

$$\text{КВЕ} = \sum c_i (\text{КВЕ}_i), \quad (1.6)$$

де  $c_i$  – атомна концентрація і-го компонента,  $(\text{КВЕ}_i)$  – КВЕ і-го елемента

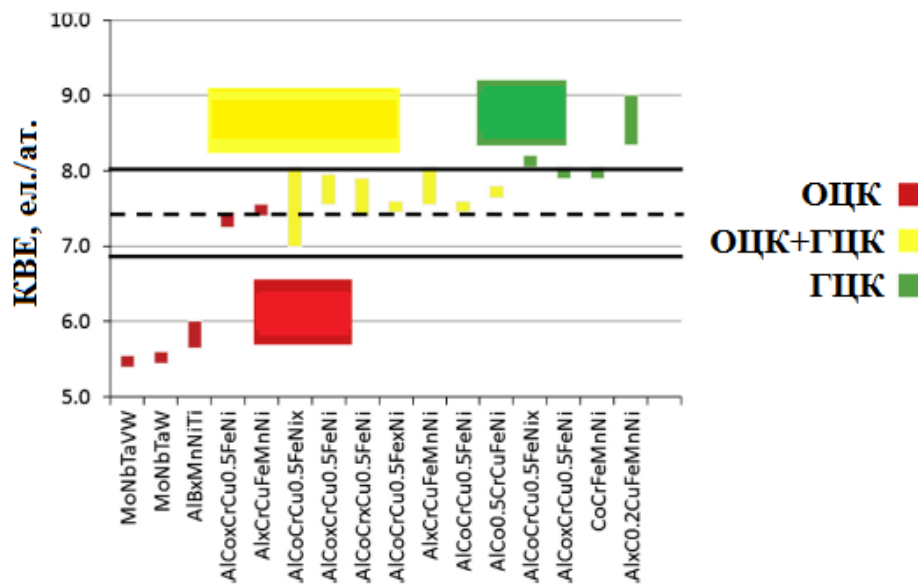


Рисунок 1.2 – Залежність між концентрацією валентних електронів (КВЕ) та фазовою стабільністю високоентропійних сплавів [14].

В роботі [18] проаналізовано великий набір еквіатомних ВЕСів з метою виявлення основних факторів, що впливають на появу тих чи інших твердих

розчинів і хімічних сполук. Встановлено, що основним чинником, який впливає на фазоутворення у ВЕСах, є усереднена електронна концентрація (ел./ат.). Показано, що необхідною умовою для утворення високоентропійної  $\sigma$ -фази є наявність елементів, які утворюють  $\sigma$ -фазу в двокомпонентних сплавах в різному поєднанні, а електронна концентрація сплаву повинна знаходитися в межах 6,7 – 7,3 ел./ат. Фаза Лавеса у високоентропійних еквіатомних сплавах утворюється за усередненої електронної концентрації 6 – 7 ел./ат. при наявності атомів з розбіжністю в розмірах більше 12 % і ентальпією змішування менше -30 кДж/моль.

Сплав складу FeNiCrCoCu, завдяки високій електронній концентрації (8,8 ел./ат.), малій розбіжності атомних радіусів (1,9 %) формує твердий розчин на базі ГЦК ґратки. Заміна міді на марганець, який відноситься до перехідної групи, зменшує електронну концентрацію до 8,0 ел./ат. і збільшує різницю в радіусах сусідніх атомів до 7,4 %, однак це не заважає утворенню твердого розчину на основі ГЦК ґратки. Не дивлячись на те, що в даному сплаві найбільш тугоплавкий метал (хром) володіє ОЦК решіткою і при затвердінні його атоми малорухомі, первинне кластероутворення відбувається на базі ГЦК ґратки з параметром 0,3582 нм [18].

Заміна марганцю на алюміній в еквіатомному сплаві FeNiCrCoMn знижує усереднену електронну щільність до 7,2 ел./ат., що супроводжується утворенням твердого розчину на основі ОЦК ґратки. Твердий розчин на основі ОЦК ґратки утворюється, не дивлячись на суттєву відмінність атомних радіусів між сусідніми атомами – до 12,6 % і присутності у сплаві пари (AlNi) з теплою змішування -22 кДж/моль. Подальше зниження усередненої електронної щільності в області від 7,0 до 6,4 ел./ат. супроводжується появою високоентропійних хімічних сполук. Так, при усередненій електронній щільності 7,0 ел./ат. в сплаві FeCrMnCoV фіксується високоентропійна  $\sigma$ -фаза типу CrFe з параметрами ґратки  $a = 0,8845$  нм і  $c = 0,4570$  нм. Співвідношення  $c/a$  складає 0,517, що характерно для стандартної  $\sigma$ -фази типу CrFe. Як видно із набору елементів даного сплаву, всі вони утворюють  $\sigma$ -фазу в

двокомпонентних сплавах в різному поєднанні, що скоріше за все є одним з основних факторів, поряд з електронною концентрацією, утворення  $\sigma$ -фази у ВЕСах. При усередненій концентрації електронів нижче 7,0 ел./ат. і вище 6,0 ел./ат. утворюється фаза Лавеса типу  $C14$ .

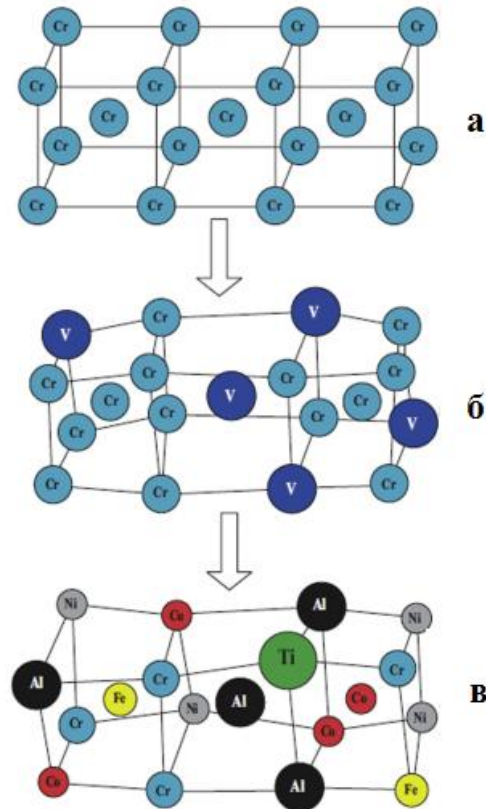
До особливостей високоентропійних сплавів можна віднести й те, що при використанні для їх створення елементів IV – V груп Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва відзначається залежність твердості і модуля пружності від параметра ґратки. Зі збільшенням параметра ґратки спостерігається зниження характеристик твердості та пружності. В таблиці 1.1 представлені експериментальні дані по твердості, модулю пружності та параметру ґратки високоентропійних еквіатомних сплавів. Видно, що при збільшенні параметра ґратки з 0,3207 нм для сплава CrVNbTaW до 0,3407 нм для TiZrHfNbTa твердість знижується з 6,2 до 3,8 ГПа, при цьому модуль пружності знижується зі 160 до 66 ГПа. Подібна залежність не властива чистим металам цієї групи сплавів [18, 19].

Таблиця 1.1 – Порівняльні експериментальні дані твердості  $H$ , параметру ґратки  $a$  і модуля пружності  $E$  ВЕСів на основі ОЦК ґратки [18]

Групи елементів	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$a$ , нм
TiZrHfNbTa	3,8	66	0,3407
VTiZrHfNbTa	4,0	70	0,3348
VTiZrHfNb	4,1	74	0,3358
VTiZrHfNbMo	4,7	88	0,3319
VNbTaTiZr	4,3	117	0,3304
CrVNbWTaTiHfZr	5,6	110	0,3301
CrVNbTaW	6,2	160	0,3207

Наявність у кристалічній ґратці атомів, які мають різні розміри суттєво впливає на формування твердих розчинів і, як наслідок, визначає структуру та властивості одержуваних сплавів. На рис. 1.3 зображено схеми ОЦК структур,

що утворюються в процесі розчинення компонентів (сплавоутворення) з різними атомними радіусами. Так, при впровадженні в ідеальну гратку Cr (а) атомів V гратка дещо спотворюється (б, твердий розчин Cr – V). Більш суттєве спотворення гратки виникає при впровадженні в неї багатьох різнорідних атомів, що хаотично розподіляються у її вузлах (в).



а – досконала гратка (взятий Cr як приклад); б – спотворення гратки, викликане одним додатковим компонентом з відмінним атомним радіусом (взятий твердий розчин Cr-V в якості прикладу); в – суттєві спотворення гратки, викликані багатьма видами атомів з різними розмірами, випадковим чином розподілених у кристалічній гратці

Рисунок 1.3 – Схематичне зображення кристалічної структури ОЦК [14].

### 1.3 Основні технології отримання ВЕСів

На сьогоднішній день найпоширеніші технології отримання ВЕСів такі:

- 1) Отримання з рідкого стану (методи лиття, загартування розплаву)

- 2) Отримання з твердого стану (механічне легування)
- 3) Отримання з газового стану (осадження плівок, покриттів з парогазової фази)
- 4) Електрохімічне осадження (електроліз в розчинах солей)

### 1.3.1 Отримання ВЕСів з рідкого стану

Популярним є метод дугової плавки. Типова електродугова піч показана на рис. 1.4. Температура в такій печі може бути дуже високою ( $> 3000^{\circ}\text{C}$ ), і її можна регулювати шляхом зміни параметрів електричного струму. Тому більшість елементів (в тому числі тугоплавких) можна змішувати у рідкій фазі.

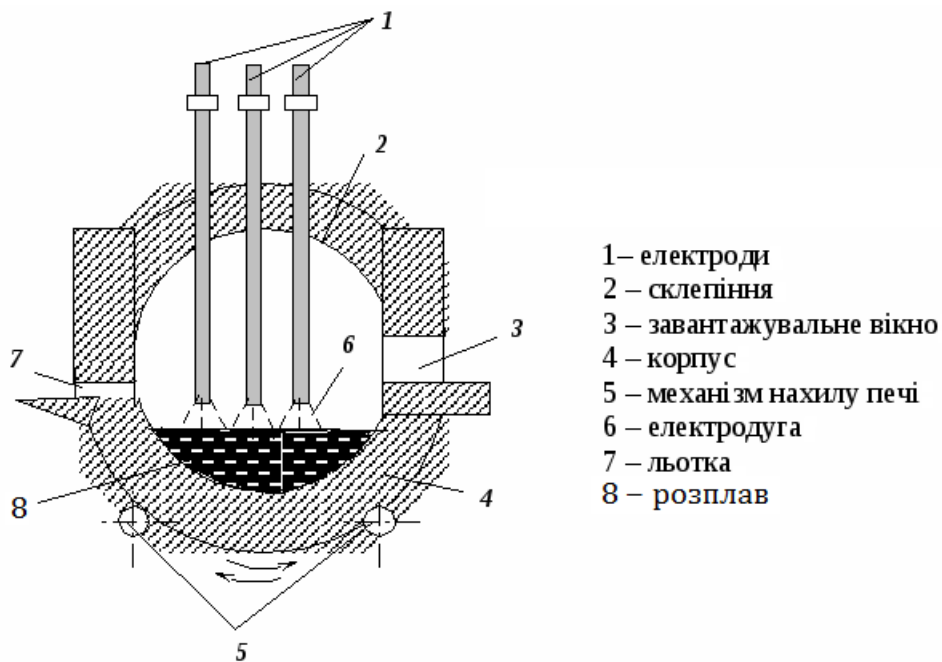
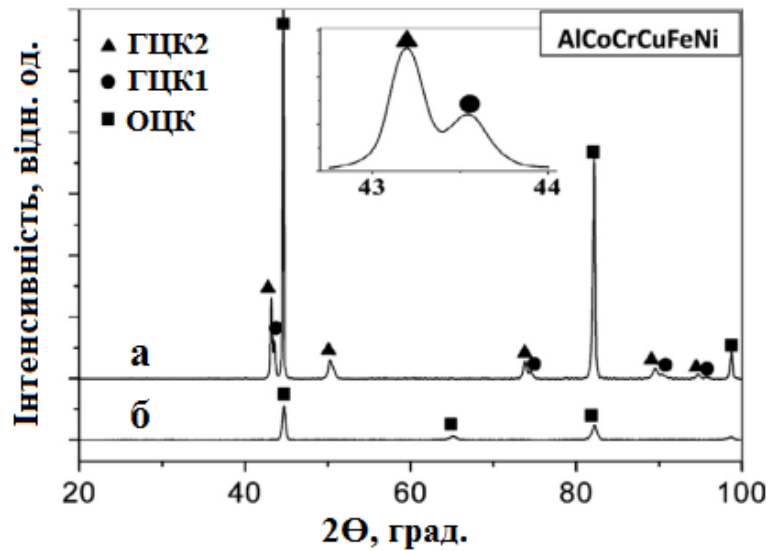


Рисунок 1.4 – Схема електродугової плавки [14]

Однак для елементів з низькою температурою плавлення, які легко випарувати, наприклад, Mg, Zn та Sn, процес дугової плавки може бути не найкращим вибором, оскільки неможливо точно контролювати температурний режим при роботі печі. У цьому випадку найбільш доречним буде резистивний або індукційний нагрів [19, 22].

При одержанні ВЕСів методами плавки дуже важливою є швидкість охолодження розплаву, яка суттєво впливає на фазовий склад та мікроструктуру сплавів. Так, в роботі [20] Сінг та ін. ретельно вивчали процес фазоутворення у сплаві AlCoCrCuFeNi і виявили, що висока швидкість охолодження сприяла формуванню однофазної структури, як показано на рис. 1.5.



а – охолодження з пiччю, б – загартування розплаву

Рисунок 1.5 – Дифрактограми сплавів, охолоджених при різних швидкостях [20]

На рис. 1.6 показано ТЕМ-зображення литого сплаву AlCoCrCuFeNi. У данному зразку було виявлено 5 фаз: дендрити, що містять збагачені Cu пластинчасті ділянки типу B2, міждендритна область, що складається з фази, багаті на Cu і має структуру L1<sub>2</sub> (ГЦК1), насичені Cu ділянки ромбоїдричної форми типу L12 (ГЦК2), пластини, багаті на Al-Ni (B2) та міжпластинні області, збагачені Cr-Fe (ОЦК). Структура сферичних ділянок, багатих на Cu, не була визначена через їх невеликий розмір, але їх хімічний склад схожий на склад пластинчастих ділянок. Таким чином, можна припустити, що ці дві фази мають однаковий тип структури. Незважаючи на це, фази ГЦК1 та ГЦК2 відрізняються по композиції і були визначені як дві окремі фази.



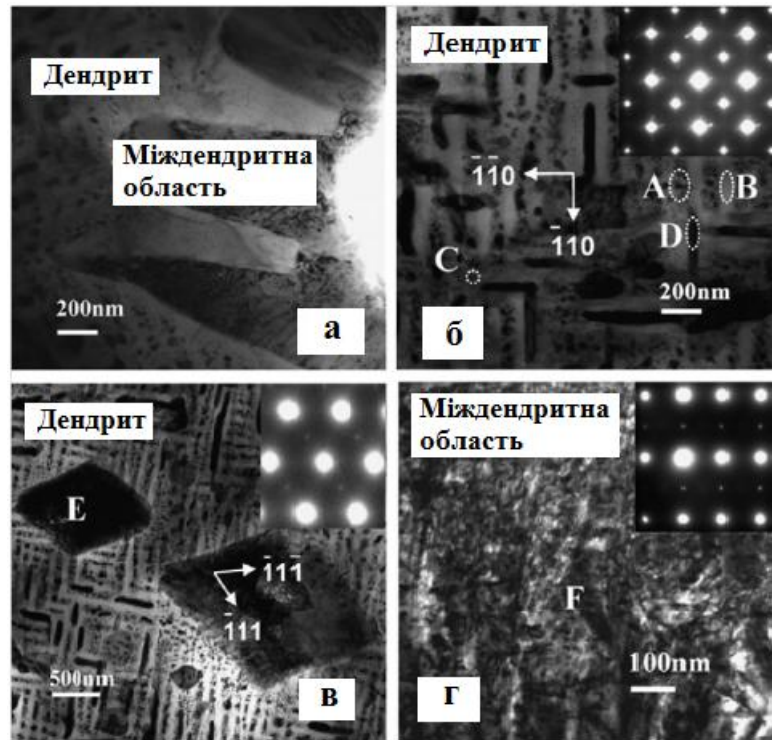


Рисунок 1.6 – ТЕМ-зображення високоентропійного еквіатомного сплаву AlCoCrCuFeNi (низька швидкість охолодження) [20]

Кінетика формування мікроструктури сплаву суттєво залежить від швидкості охолодження. Високі швидкості охолодження ( $10^6 - 10^7$  К/с) сприяють формуванню єдиної полікристалічної фази з розміром зерен в декілька нанометрів, тоді як низькі швидкості охолодження призводять до утворення типових дендритних та міждендритних мікроструктур через елементну сегрегацію. Ця робота [20] продемонструвала, що для ВЕСів тверді розчини можуть формуватися при високій швидкості охолодження. Тому один з найпоширеніших методів лиття для отримання ВЕСів – швидке загартування розплаву.

Досягнення ефекту швидкого загартування можливо в певних умовах при наявності хорошого контакту між матеріалом і підкладкою, що має високу теплопровідність і знаходиться при низькій температурі. Крім загартування в твердофазному стані дослідники спробували гартувати також і рідкі сплави, і ці перші досліді поклали початок новому методу загартування, що має в даний час промислові масштаби і дозволяє отримувати різну по геометрії продукцію з

високою продуктивністю, меншими енергетичними затратами і великими швидкостями охолодження (на стадії як рідкої, так і твердої фаз) [25]. Швидке загартування розплаву (ШЗР) на відміну від звичайного загартування значно розширює інтервал складів, при яких вдається реалізувати однофазний стан. Висока швидкість охолодження відіграє вирішальну роль, по-перше, в досягненні переохолоджень, необхідних для реалізації великих відхилень від рівноваги, по-друге, в здійсненні швидкого затвердіння, необхідного для подрібнення дендритної структури і, по-третє, в запобіганні процесів розпаду при проходженні під час охолодження через твердофазну стадію. Основною умовою досягнення високої швидкості охолодження при БЗР є швидке формування тонкого шару або маленької краплі розплаву і забезпечення при цьому хорошого контакту з теплоприймачем.

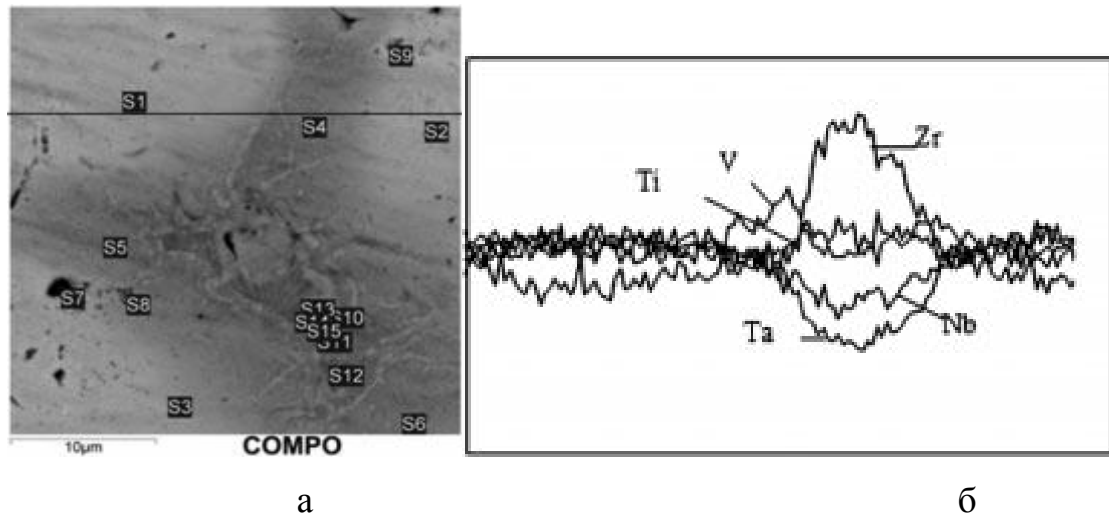
При охолодженні, рідина, перш ніж почати кристалізуватися, повинна переохолоджуватися нижче рівноважної температури кристалізації, оскільки існує енергетичний бар'єр для утворення зародку кристалічної фази. Однак швидкість росту кристалів в металевих розплавах висока, і якщо швидкість відводу тепла в навколишнє середовище не дуже велика, то відбувається повне заповнення матриці кристалічною фазою. Якщо ж розплав охолодити швидко, забезпечивши ефективний тепловідвід, то вплив джерел гетерогенного зародження кристалів значно ускладниться, і в разі подальшого збільшення швидкості охолодження переохолодження ще більше зросте, а схильність до кристалізації знизиться. Таким чином, температурний інтервал, в якому може протікати процес кристалізації, стає істотним, що призводить формується в процесі охолодження структури. Спочатку подрібнюється мікрокристалічна зеренна структура. А потім в залежності від складу сплаву підвищується розчинність в твердому розчині і формуються метастабільні кристалічні фази. Нарешті, якщо швидкість охолодження дуже висока, кристалізація повністю пригнічується, матеріал твердне в аморфному стані [23-25].

Але суттєвим недоліком литих ВЕСів є неоднорідність хімічного складу злитків та ліквіація елементів в об'ємі зразків, що пов'язана з особливостями процесів кристалізації останніх.

Типовою структурою литих ВЕСів є дендритна структура, що складається з дендритів (насичених більш тугоплавкими елементами) та міждендритних областей (насичених, як правило, більш легкоплавкими елементами). Це пояснюється тим, що першими в розплаві кристалізуються завжди більш тугоплавкі елементи, утворюючи дендрити. Чим більша різниця у температурах плавлення елементів, тим чіткіше буде простежуватися така структура. Автори робіт [22, 23] вивчали два однофазних ВЕСи еквіатомного складу W-Nb-Mo-Ta та W-Nb-Mo-Ta-V, що мають ОЦК кристалічну ґратку. Визначена концентрація елементів в дендритах та в міждендритній області. Виконаний рентгеноспектральний мікроаналіз показав, що в дендритах містяться всі елементи шихтового складу, однак кількість кожного з них може бути як вище, так і нижче його середньої концентрації в сплаві. Між даними сплавами встановлено безпосередній прямий зв'язок між перевищенням концентрації тугоплавких металів в дендритах в порівнянні із середньою концентрацією в сплаві  $\Delta C = C_{\text{дендр.}}^M - C_{\text{сплав}}^M$  і різницею між температурою плавлення металу і розрахунковою температурою плавлення сплаву  $\Delta T = T_{\text{пл}}^M - T_{\text{пл}}^{\text{сплав}}$ , а саме  $\Delta C = 0,0059\Delta T$ .

В роботі [24] С. О. Фірстов та ін. досліджували литі високоентропійні сплави переважно еквіатомного шихтового складу, які є однофазними і мають ОЦК кристалічну ґратку на предмет розподілу елементів у структурних складових сплавах. Вивчався кількісний розподіл атомів металів в дендритах і міждендритній області сплавів Ti-Zr-V-Nb-Ta і Al-Ti-Cr-V-Nb-Mo. У дендритах сплаву Ti-Zr-V-Nb-Ta концентрація кожного елемента, що визначалася Оже-методом, мала більшу відмінність як від шихтового складу, так і між собою, ніж визначена в тій же області сплаву рентгенівським методом (рис. 1.7, табл. 1.2). Іншими словами, в наноб'ємі сплаву має місце нерівномірний кількісний

розподіл атомів металів сплаву, в той час як в мікроб'ємі сплаву різниця була значно меншою, і хімічний склад дендритів був близький до еквіатомного.



а – мікроструктура із зазначенням точок, в яких виконаний рентгеноспектральний мікроаналіз вмісту елементів, б – рентгенівський лінійний профіль і розподіл елементів вздовж нього

Рисунок 1.7 – Ділянка поверхні ВЕСу TiZrVNbTa та її рентгенівський лінійний профіль [24]

Результати, представлені на рис. 1.7 і в табл. 1.2, показують, що в дендритах міститься найбільша кількість танталу - самого тугоплавкого ( $T_{пл} = 2996 \text{ } ^\circ \text{C}$ ) з усіх присутніх у сплаві. Відповідно до даних Оже-спектроскопії кількість танталу в дендритах значно вище шихтового (33-35 ат. % проти 20 ат. % в шихті). Менш тугоплавкі ОЦК-метали Nb і V, а також Zr і Ti містяться в дендритах в менших кількостях, причому, відповідно до їх температур плавлення.

Аналіз співвідношення вмісту кожного елемента в дендритах і міждендритній області вздовж лінії сканування показав наступне (рис. 1.7). По-перше, чітко проявляється факт присутності всіх елементів шихтового складу в цих двох елементах структури ВЕСу. По-друге, має місце відмінність вмісту кожного з них в дендритах і в міждендритній області. По-третє, конкретизація

відмінності змісту елементів в них показує, що міждендритна область в порівнянні з дендритами збіднена найбільш тугоплавкими металами сплаву Та (2996 ° С) і Nb (2468) і водночас збагачена менш тугоплавкими металами V (1950), Zr (1855), Ti (1668). Ці результати знаходяться у відповідності з конкретними значеннями концентрації елементів у відповідних місцях (точках) структури ВЕСу (рис. 1.7) [24].

Таблиця 1.2 – Розподіл елементів в структурних складових сплаву TiZrVNbTa по точках [24]

№	Місце	Ti-β	V	Zr- β	Nb	Ta	Ел.конц., ел/ат.	Ентропія, Дж/моль·К
S1	Дендрити	19,4	20,0	17,1	21,0	22,6	4,64	13,4
S2	Дендрити	19,6	19,6	17,5	20,7	22,6	4,63	13,4
S3	Дендрити	19,9	22,2	17,1	20,1	20,7	4,63	13,4
S4	Міждендр.	19,8	21,0	35,0	14,1	10,0	4,45	12,7
S5	Міждендр.	19,0	21,0	38,8	12,4	8,8	4,42	12,3
S6	Міждендр.	20,0	17,4	41,3	13,1	8,2	4,39	12,2

### 1.3.2 Отримання ВЕСів із твердого стану (механічне легування)

Механічне легування (МЛ) – унікальна твердотільна технологія обробки порошкових матеріалів, що включає чергування процесів інтенсивного подрібнення та холодного зварювання порошкових частинок у високоенергетичних кульових млинах (планетарний, атриторний). Метод МЛ, розроблений для виробництва високоміцних суперсплавів на основі нікелю та заліза для застосування в аерокосмічній промисловості в 70-ті рр. ХХ ст., здатний синтезувати різноманітні рівноважні і нерівноважні сплави із суміші елементарних або попередньо сплавлених порошків металів. Технологія механічного легування відбувається у три етапи. На першому етапі вихідні

матеріали сплаву інтенсивно змішуються та подрібнюються у високоенергетичному млині до ультрадисперсних порошків. Подальша консолідація порошків (другий етап) відбувається методами гарячого штампування (ГШ), гарячого ізостатичного пресування (ГІП) або іскроплазмового спікання (ІПС). На останньому третьому етапі відбувається процес термообробки сплавів для усунення існуючих внутрішніх напружень у сплаві, які можуть виникати під час процесів консолідації.

Дана технологія успішно випускає порошкові жароміцні сплави на основі нікелю і заліза, придатні для виготовлення лопаток турбін високого тиску та інших аерокосмічних компонентів [14, 21].

### **1.3.2.1 Феноменологічний опис процесу**

Для розуміння процесу механічного легування необхідно враховувати його приграничне положення між металургійними і хімічними процесами. Фізичні процеси подрібнення і змішування, а також хімічні перетворення, що відбуваються в зонах локального прикладання великих деформацій і напруг, в значній мірі визначають суть процесу механічного легування.

В процесі подрібнення можна виділити дві основні стадії. Перша – руйнування частинок зовнішньою силою, яка реалізується через зіткнення розмельних куль і частинок. Друга – мимовільна агрегація і агрегація за рахунок зовнішнього впливу. Переважання тої чи іншої стадії визначається енергією, що підводиться, для кожного рівня якої існує певна рівновага між процесами руйнування і агрегації. Поряд з диспергуванням і агрегацією при подрібненні, як і при будь-якій механічній обробці, відбувається зміна кристалічної структури і енергетичного стану поверхні частинок. При кожному зіткненні утворюється нова поверхня частинок, в результаті чого відбувається їх активна взаємодія. Через короткий час взаємодія в поверхневому шарі припиняється, але в об'єм частинок матриці легуючі добавки практично не проникають через дуже низькі значення коефіцієнта дифузії для твердого стану.

Однак при наступному зіткненні знову утворюється нова поверхня і взаємодія поновлюється. Тому фактором, що визначає швидкість взаємодії матриці і добавок, є не коефіцієнт взаємної дифузії, як при звичайній хімічній реакції між твердими об'єктами, а частота зіткнень, в результаті яких утворюється нова поверхня. Процес взаємодії нових поверхонь частинок прийнято називати холодним зварюванням. Таким чином, при механічному легуванні постійно проходять конкуруючі процеси руйнування і холодного зварювання. Між ними через деякий час обробки досягається рівновага, тобто оброблювальний порошок досягає певної консистенції. Час досягнення рівноваги і розподіл часток за розмірами в стані рівноваги в значній мірі залежать від присутності в зоні взаємодії поверхнево-активних речовин (ПАР). Поверхнево-активна речовина може пригнічувати взаємодію між новими поверхнями частинок аж до повного її припинення і розмір рівноважних частинок зрушиться в бік подрібнення. При певному підборі поверхнево-активних речовин можна отримати нанорозмірні частинки [26, 27].

Питома робота, яка припадає на одиницю площі і витрачається на роз'єднання двох атомних площин, визначається інтегралом [28]:

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_T \sin(2\pi x/\lambda) dx = \lambda \sigma_T / \pi \quad (1.7)$$

де  $\sigma_T$  – теоретична міцність,  $\lambda$  – міжатомна відстань.

Відомо, що теоретична міцність твердих тіл, розрахована з припущення ідеальності кристалічної ґратки, у багато разів перевищує реальну міцність. Наприклад, розрахована міцність для деяких матеріалів (моно- кристалічні метали "вуса") досягає величини близько 1,5 ГПа. У реальних твердих тілах руйнування завжди пов'язано дефектами кристалічної структури, зниженням міцності на границях зерен і т.п. На відміну від ідеального випадку при реальному руйнуванні тіл важливу роль відіграють їх геометричні розміри.

Якщо на однорідний зразок діє розтягуюче напруження і величина цього напруження недостатня для його руйнування, то згідно з припущенням Гріфітса [27] в об'ємі матеріалу виникає зародкова тріщина еліптичної форми

протяжністю  $2l$ . Гріфітс стверджує, що тріщина поширюється, якщо зниження пружної енергії, що відбувається від збільшення  $l$ , буде більше приросту поверхневої енергії внаслідок розширення площі поверхні тріщини. Наявність тріщини веде до втрат пружної енергії тіла, так як напруга не передається через тріщину прилеглому до неї матеріалу. Енергію деформації зі можна виразити таким чином:

$$\omega = \frac{\pi l^2 \sigma^2}{E}, \quad (1.8)$$

де  $E$  – модуль Юнга;  $\sigma$  – напруга;  $l$  – протяжність тріщини.

Поверхнева енергія виражається величиною  $4ls$ , де  $s$  – питома поверхнева енергія. Умову рівності втрати пружної енергії і приросту поверхневої енергії можна записати у вигляді:

$$\frac{d}{dl} \left( 4ls - \frac{\pi l^2 \sigma^2}{E} \right) = 0, \quad (1.9)$$

Подальше перетворення дає можливість отримати вираз для визначення критичної напруги:

$$\sigma_{кр} = \left( \frac{2Es}{\pi l} \right)^{0,5}, \quad (1.10)$$

Якщо напруга більше  $\sigma_{кр}$ , то тріщина буде поширюватися. При цьому збільшується  $l$  і, відповідно, знижується критичне напруження. Це призводить до того, що для поширення тріщини потрібно все меншу напругу, тобто, в кінцевому рахунку, до крихкого руйнування.

Для металів, здатних до пластичної деформації, Орован [28] пропонує враховувати ще одну складову – енергію, еквівалентну роботі, затраченої на пластичну деформацію до моменту руйнування. В цьому випадку вираз для критичного напруження набуде вигляду:

$$\sigma_{кр} = \left( \frac{Es}{4l} \right)^{0,5}. \quad (1.11)$$

Приведена залежність для  $\sigma_{кр}$  відноситься до ізотропного тіла, коли  $\sigma$  однакове в усіх напрямках руйнування. У випадку анізотропного тіла енергія



утворення зародкових тріщин буде різною для різних кристалографічних напрямків. До певних меж всі тіла є пластичними, тобто витрата енергії на їх пластичне деформування менша витрат енергії на утворення нових поверхонь.

Теорія зародження тріщин в кристалах в результаті зсуву ґрунтується на дислокаційних уявленнях. У загальному випадку, стосовно розвитку тріщин, можна припустити вплив структурних дефектів атомного розміру, характер руху яких також пояснюється уявленнями про рух дислокацій. Тріщина, напевно, виникає в результаті взаємодії дислокацій в двох пересічних площинах ковзання. Наприклад, при перетині нерухомої площини з площинами ковзання дислокація з кожної площини ковзання зустрічається з нерухомою площиною. Ці дислокації взаємодіють одна з одною, утворюючи нову дислокацію. Нова дислокація має вигляд "клина" з товщиною, рівною періоду ґратки [28]. Вона дає початок зародку тріщини, яка повинна зростати з приходом в даний перетин нових дислокацій з пересічних площин ковзання та їх накопиченням до критичної позначки. На існування значного числа дислокаційних дефектів вказують численні результати досліджень кристалічної структури, механохімічних процесів, термолюмінісценції та інших явищ. Деякі положення дислокаційної теорії застосовні і до крихких аморфних тіл [26].

### 1.3.2.2 Механізм холодного зварювання

Взаємодія двох частинок відбувається через обмежену площу контакту порядку  $10^{-16}$  м<sup>2</sup> при розмірі частинок близько  $10^{-6}$  м. Необхідною і достатньою умовою для виникнення міцної адгезії між двома поверхнями є зближення поверхонь до кількох десятків нанометрів (відстань дії міжатомних сил). Для цього потрібно видалити різного роду сторонні включення (забруднення, оксидні плівки і т.п.) з місця контакту. В цьому сенсі ідеальний об'єкт для холодного зварювання – новоутворена поверхня металу. Поверхня, утворена при зрізі матеріалу частинки, яка взаємодіє з розмельним тілом, вільна від будь-якого роду забруднень, має найменшу шорсткість і, отже, найлегше піддається

холодному зварюванню. Крім того, для ефективного зварювання бажані найнижчі величини внутрішніх напружень.

С.Б. Айнбіндер з співробітниками [29] показав процес холодного зварювання металів на моделі. Суть її в тому, що при деформації двох металевих тіл відбувається рівномірне деформування поверхневих шарів. Поверхня тіл покрита оксидною плівкою, яка має малу пластичність, тому при деформації повинно відбуватися руйнування плівки з оголенням нижчого шару чистого металу. Для створення міцного з'єднання важливо, щоб площа зближених поверхонь досягла значення, при якому питомий тиск буде не менше, ніж опір нерівностей пластичним деформаціям. При дотриманні цієї умови досягається зближення металевих частинок на відстань, що забезпечує включення механізму міжатомної взаємодії. Подібне з'єднання може зруйнується, якщо не забезпечити достатню площу зчеплення, або виникнуть великі внутрішні напруження. Чим більше пластичні частинки металу, тим стійкіше буде з'єднання їх шляхом холодного зварювання. Досить просто з'єднати такі високо пластичні метали, як алюміній або мідь, і значно важче метали з високою межею пружності (наприклад, тугоплавкі метали, легovanі сталі і т.п.). Якщо поверхню металу покрита високопластичною плівкою, то остання може зазнавати деформацію разом з металом, не руйнуючись. В цьому випадку міцного з'єднання між частинками не відбувається.

Визначальними факторами при холодному зварюванні металів є площа максимального зближення частинок і відстань їх зближення, яка вимірюється десятками нанометрів. Якщо виконується умова мінімуму внутрішніх напружень після проведеного з'єднання, то міцність зварного з'єднання досягає свого максимального значення.

### **1.3.2.3 Особливості процесу легування**

Основною ідеєю процесу механічного легування є отримання порошку з контрольованою мікроструктурою. Дана ідея втілюється в життя в результаті

багаторазового зварювання і руйнування, що відбуваються в об'ємі суміші розмельних куль і порошку. Процес механічного легування вперше був здійснений в так званих, сухих високоенергетичних кульових млинах [30]. Механічне легування проходить з умовою балансу процесів зварювання і руйнування. В цьому випадку середній розмір частинок порошку при даних параметрах режиму роботи млина залишається практично постійним. При звичайному механічному подрібненні в низько енергетичних млинах відбувається зменшення середнього розміру частинок порошку. Конкуруючий процес зварювання в низько- енергетичних млинах також проходить, але часто він інгібується рідинами або поверхнево-активними речовинами, застосовуваними при подрібненні. Вплив холодного зварювання залишається непомітним до тих пір, поки розмір частинок порошку не досягне розміру одного мікрметра. При подальшій обробці воно починає швидко зростати, що визначає межу можливості тонкого подрібнення порошоків в низькоенергетичних млинах мокрого розмелу з використанням ПАР [26].

Час обробки впливає на середній розмір частинок порошку до тих пір, поки не встановиться рівновага між руйнуванням і холодним зварюванням. В деяких випадках легування порошоків відбувається успішно за короткий проміжок часу, і рівноваги не досягається. У цьому випадку основний вплив на середній розмір легуваного порошку має розмір вихідних порошоків. Перевага процесу механічного легування полягає в тому, що розподіл частинок за розмірами можна регулювати в широких межах, змінюючи розміри вихідних порошоків, температуру процесу, кількість і вид ПАР, а також енергетичне навантаження млина. Тривалість процесу механічного легування може змінюватися від кількох годин до сотень годин в залежності від легуючої системи, вимог, що пред'являються до кінцевого продукту, агента, контролюючого процес, підведеної до матеріалу енергії, типу обладнання. Початковий розмір порошкових частинок не робить істотного впливу на тривалість легування.

Механічне легування починається з простого змішування порошків вихідних компонентів, розмір яких може коливатися від 1 до 500 мкм. Порошкова суміш може складатися з двох або більше компонентів (рис. 1.8).

Вихідні металеві порошки можуть бути будь-якої форми, включаючи порошки, отримані при конденсації (наприклад, карбонільний нікель), електроосадженні, газо- і водорозпилені, елементарні або попередньо виплавлені порошки, а також отримані шляхом подрібнення і т.п. Легуючі добавки можуть являти собою оксидні, інтерметалідні порошки, різного роду лігатури або чисті метали, в залежності від поставленої мети.

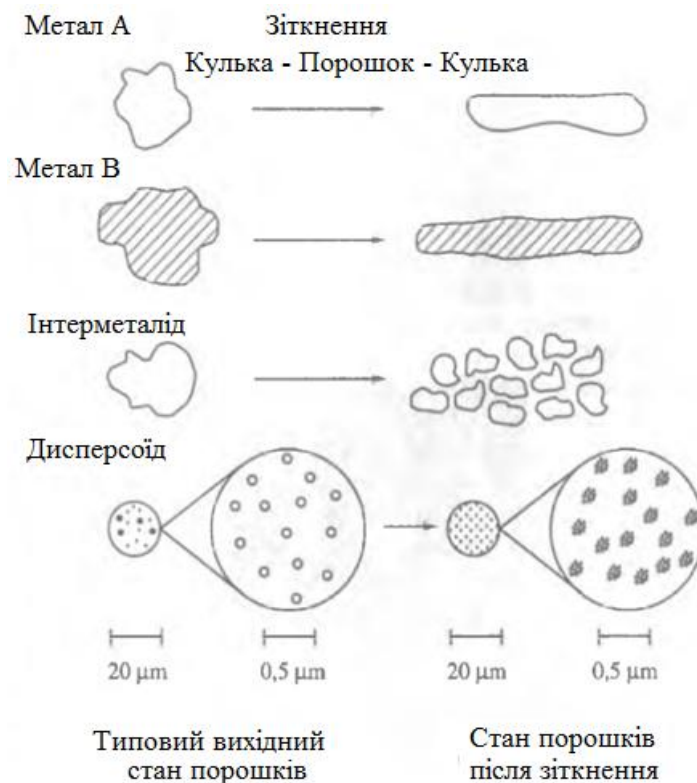


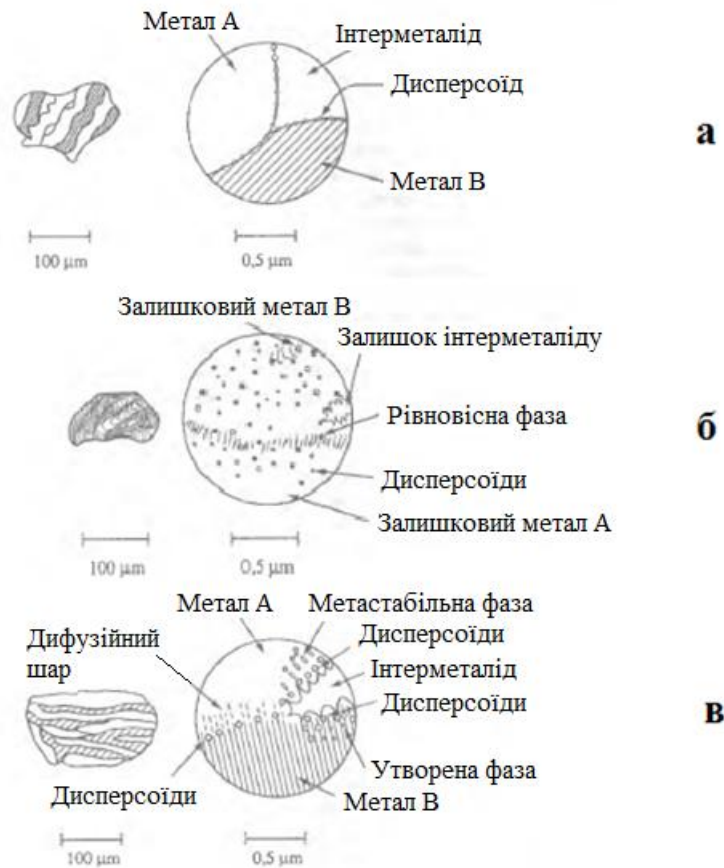
Рисунок 1.8 – Вихідні порошки до і після деформації [31]

Початкове зіткнення (кулька-частинка-кулька) призводить до розплющення і наклепу частинок ковкого металевого порошку. Зі збільшенням пластичної деформації зростає відношення поверхні частинки до її об'єму, при цьому відбувається розрив оксидних плівок, якими покрита поверхня частинки [29]. Інтерметалідні порошки внаслідок своєї крихкості зазнають розколювання

і зменшуються в розмірі. Через повторення процесів зварювання і руйнування з'являються частинки з багат шаровою структурою. Вихідні компоненти розподіляються рівномірно всередині шарів, створюючи гомогенну суміш. Крихкі компоненти обволікаються ковкими складовими суміші і вбудовуються в композицію. Процеси холодного зварювання і руйнування проходять паралельно і конкурують між собою, в результаті чого внутрішня структура композитної частинки ефективно виміщується і виникає тонка гомогенна структура.

Під час проміжної стадії механічного легування (рис. 1.9 (б)) триває гомогенізація композитних частинок, так як процес холодного зварювання і руйнування не припиняється. Композитні частинки набувають зовнішнього вигляду лусочок. Починаючи з цього моменту, процес механічного легування супроводжується слабким розігрівом суміші, зростанням числа дефектів ґратки і скороченням дифузійної зони, що сприяє розчиненню в матриці легуючих добавок і утворення зон твердих розчинів, які пронизують матрицю. Тепло, що виділяється при трансформації кінетичної енергії куль, розподіляється в порошок. Значна ступінь наклепу, що виникає в ході легування, сприяє дифузії. Утворюються численні зони, розташовані вздовж дислокацій, з низькою енергією активації дифузії, в яких дифузійна зона вимірюється одиницями мікрометрів [26, 27].

На завершальній стадії процесу механічного легування гомогенні шари матеріалу тоншають і мають вигляд закручених потоків (рис. 1.9 (в)). Склад кожної окремої частинки прагне до складу вихідної порошкової суміші. Товщина гомогенних шарів в частинках становить частки мікрометра і часто визначається розміром введеного дисперсоїда. Однак, незважаючи на високий ступінь однорідності складу, в частинках ще залишаються мікрообласті, в яких можна ідентифікувати окремі металеві компоненти або інтерметалідні включення.



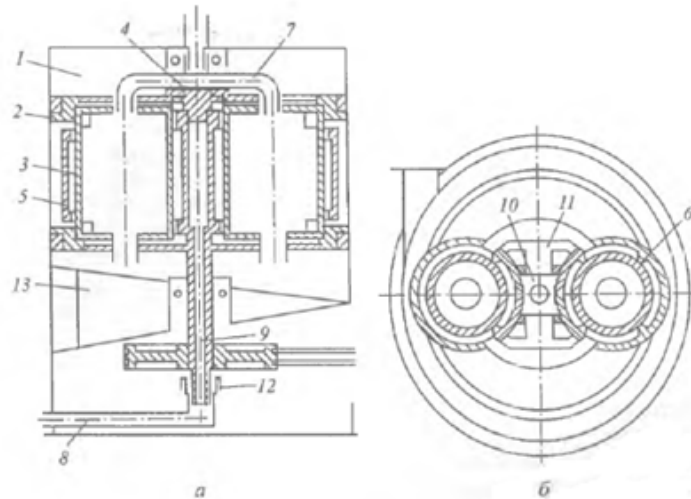
а – початкова; б – проміжна; в – кінцева

Рисунок 1.9 – Стадії процесу механічного легування [31]

На цій стадії можливе виникнення рівноважних фаз. Мікротвердість індивідуальної частинки досягає рівня насичення. Значна пластична деформація при механічному легуванні збільшує твердість порошків. Досягнення насичення на кривій залежності мікротвердості від часу є одним з показників близькості завершення процесу легування. До моменту завершення процесу механічного легування частинки порошку мають сильно деформовану метастабільну структуру. Матеріал на цій стадії обробки, як правило, стає оптично однорідним. Відстань між дисперсними включеннями приблизно відповідає відстані між місцями зварювання шарів. Подальше продовження обробки вже не може вплинути на ступінь гомогенізації матеріалу [32, 33].

В якості обладнання для МЛ використовують планетарні та атриторні млини. Відмінною особливістю планетарних млинів є обертання барабанів як навколо центральної осі млина (по колу), так і навколо власної осі [34]. В

планетарних млинах виникають великі прискорення, що значно інтенсифікує процес МЛ. На рис. 1.10 представлена схема планетарного млина АГО-2 з системою охолодження. Під час роботи млина АГО-2 охолоджуючий агент (вода, газ) подається в простір, утворений кишнями 6. Обертання передається від електродвигуна на імпульс 4.



1 - корпус; 2 - направляючі; 3 - барабан; 4 - імпульс;  
5 - обойма; 6 - карман; 7 - трубопровід завантажуючого пристрою; 8 - трубопровід подачі охолоджуючого агента; 9-10-11 - канали, комутуючі подачу охолоджуючого агента; 12 - ущільнення; 13 - кільцевий бункер.

Рисунок 1.10 – Принципова схема планетарного млина [26]

При обертанні імпульсера 4 обойми 5 захоплюють в круговий рух барабани 3. Охолоджуючий агент подається під певним тиском, за рахунок чого обойма і барабан не вступають в безпосередній контакт, а взаємодіють через охолоджуюче середовище. Охолоджуючий агент виконує допоміжну роль гидростатичної опори. Барабани під дією відцентрових сил притискаються до направляючих 2 і за рахунок фрикційного зчеплення з поверхнею направляючих починають обертатися навколо своєї осі. Охолоджуючий агент подається по трубопроводах 8 і комутуючій мережі (канали 9 – 11) у кишень 6. Завершується охолоджуючий агент через зазор між барабаном і обоймою. Завантажується матеріал по трубопроводах 7. Розвантаження з барабанів готового матеріалу відбувається через нижній патрубок барабана в кільцевий бункер 13. Конструкція млина дозволяє виробляти швидко переналагодження

для проведення процесу механічного легування в періодичному режимі, для цього відкриті барабани замінюють на герметичні [26, 30, 31]. Так як напрямки власних обертань опорного диска і розмельних стаканів протилежні один одному (рис. 1.11), відцентрові сили діють то в одному, то в іншому напрямках. Тому відбувається процес перекочування куль по внутрішній стінці стаканів (стирання), а потім відрив кулі і оброблюваного матеріалу від стінки і їх вільний політ через розмельний стакан до протилежної стінки (удар).

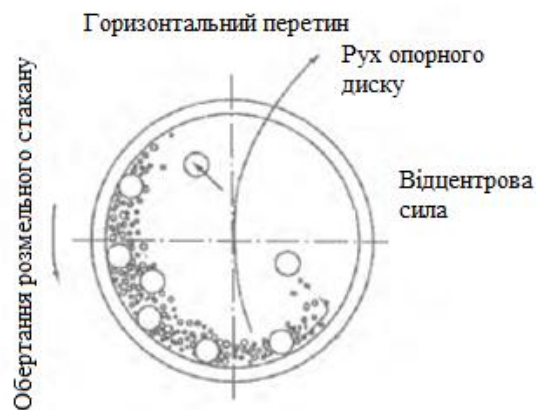
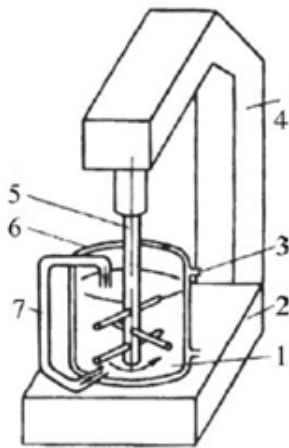


Рисунок 1.11 – Схема руху тіл в горизонтальному перетині планетарного млина [26]

Особливість руху куль у камері атриторного млина полягає в тому, що вони переміщуються практично в постійному контакті один з одним за допомогою мішалки (рис. 1.12), тому на частинки порошку, що знаходяться між кулями, діють стиральні зусилля, які призводять до руйнування крихких і деформації пластичних частинок. Розрізняють атритори неперервної, періодичної та циркуляційної дії. Одною з основних переваг атриторів є невисока (близько 500 об./хв.) швидкість обертання вертикального валу мішалки, що забезпечує низьке споживання енергії і незначне зношування стінок робочої камери і поверхні розмельних тіл. Атритори відрізняються безпекою в роботі, високою економічністю, легкістю автоматизації та обслуговування і простотою конструкції. Виготовляють атритори з граничною ємністю робочих камер до 1,2 м<sup>3</sup> і потужністю до 90 кВт.





1 - основа; 2 - стійка; 3 - розмельний циліндр;  
4 - вал змішувача зі стержнями; 5 - подача охолоджуючої води; 6 - насосна система з розмельною рідиною; 7 - камера з розмельними тілами, шихтою і рідиною

Рисунок 1.12 – Схема атритора [36]

Механічне легування проводять, зазвичай, у захисних середовищах з метою запобігання надмірного розігріву та окиснення елементів. У якості захисних середовищ використовуються інертні гази (Ar, He) або рідини (етиловий спирт, бензин тощо).

#### 1.3.2.4 Консолідація механічно легуваних порошків

Отримані механічним легуванням порошки ВЕСів консоліднуються такими методами, як гаряче штампування (ГШ), гаряче ізостатичне пресування (ГІП), іскроплазмове спікання (ІПС), гаряча екструзія (ГЕ) та ін.

Найбільш перспективним для виробництва порошкових деталей різного призначення або заготовок при мінімальній подальшій обробці різанням є гаряче об'ємне штампування. Обов'язковою умовою забезпечення високих експлуатаційних властивостей виробів є отримання мінімальної пористості матеріалу, що визначило актуальність розробки технологічних процесів гарячого штампування. Можливість прискореного охолодження матеріалу безпосередньо після пластичної деформації забезпечує в ряді випадків прояв ефекту термомеханічної обробки і додаткове підвищення фізико-механічних властивостей [33].

Технологічний процес в загальному вигляді включає в себе наступні операції: приготування шихти (зважування, змішування); пресування пористої заготовки; нагрів під штампування в захисному середовищі; гаряче штампування; охолодження; термообробку (відпал, гартування, відпуск). В залежності від хімічного складу і властивостей порошків, форми і розмірів заготовок, необхідного хімічного складу, мікроструктури і властивостей штапованого матеріалу може змінюватися кількість зазначених операцій за рахунок виключення деяких з них з технологічного процесу. На рис. 1.13 представлені можливі варіанти ГШ.



Рисунок 1.13 – Варіанти гарячого штампування [33]

Загальними операціями всіх варіантів технологічної схеми є приготування і дозування шихти, а також формування пористої заготовки, що володіє технологічною міцністю. Основною операцією технології, що забезпечує задані структуру і властивості одержуваного матеріалу, є ущільнення в нагрітому стані попередньо сформованих пористих заготовок. В процесі штампування відбувається злиття поверхневих зерен на контактних поверхнях частинок при досить інтенсивній пластичній деформації. При цьому кристалографічна орієнтація одного з контактуючих зерен змінюється незначно, так як напрямки ковзання не збігаються з напрямками напруг зсуву, а в іншому зерні, більш сприятливо орієнтованому, процеси ковзання протікають

інтенсивно. При співпадінні кристалографічної орієнтації обох зерен контактуючих частинок відбувається коалесценція блоків мозаїки пластичних зерен з більш жорсткими субзернами, що рівносильно міграції великокутової границі вглиб сусіднього зерна. Такий механізм внутрішньокристалітного зрощування можливий при рівні термомеханічної дії, що обумовлює гарячу пластичну деформацію, коли її швидкість менше швидкості відновних процесів. В іншому випадку виникає міжкристалітне зрощування, коли фізична межа розділу близька до великокутової.

Гаряче штампування порошкових заготовок проводять на спеціальних штампах, які складаються з таких самих основних елементів, що й прес-форми для пресування та калібрування деталей – матриць, пуансонів, стержнів, завантажувальних пристроїв тощо. Але відмінність механізмів формоутворення заготовки в прес-формі і штампі і стану матеріалу пресовки і штампованої заготовки накладають на конструкцію штампів і умови його експлуатації ряд особливостей. На рис. 1.14 а зображена схема штампів для штампування втулок. Штамп містить верхній пуансон 1, матрицю 2, нижній пуансон-виштовхувач 3, плиту 4 для уловлювання та фіксування заготовки 5, що направляється в штамп із печі по лотку 6, рухливий стержень (голку) 7. На відміну від прес-форм, діаметр нижнього пуансона зменшений у порівнянні з діаметром матриці, яка, в результаті цього виконується із заплечиками. При такій конструкції практично виключається затікання металу в отвір між нижнім пуансоном і матрицею, покращуються умови виштовхування заготовки, полегшуються умови роботи штампів.

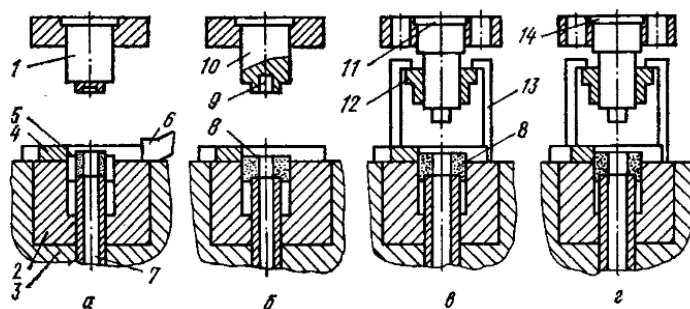


Рисунок 1.14 – Конструктивні схеми штампів, що використовуються для ГШ [36]

Голка може бути закріплена на нижній плиті нерухомо (рис. 1.14 б). У цьому випадку пуансон 10 повинен мати порожнину 9, в яку входить голка в процесі формоутворення заготовки. На рис. 1.14 в зображена схема штампу з трьома пуансонами. Пуансон 11 служить для формування отвору і фасок на заготовці 8, пуансон 12 для ущільнення а також для знімання заготовки з пуансона 11 при упорі на обмежувачі 13. При переміщенні нижнього пуансона-виштовхувача вниз голка проходить через отвір заготовки. Ущільнення заготовки реалізується пуансоном при рухомій голці, формуюча частина якої в процесі ущільнення витягується із заготовки і завершення формоутворення отвору виконується на формуючій частині пуансону 11. Робоча частина цього пуансону виконується по висоті на 0,5 – 1 мм більше висоти штампованої заготовки. На рис. 1.14 г голка відсутня. У цьому випадку висота робочої частини пуансона 14, що формує отвір, виконується менше висоти вихідної заготовки, але на 1 – 3 мм більше висоти штампованої заготовки. При такій конструкції не проходить затікання металу в отвір виштовхувача і в отвір між пуансоном і виштовхувачем в процесі формоутворення. В момент завантаження штампу заготовкою виштовхувач повинен знаходитися у верхньому положенні. У цьому випадку заготовка уловлюється плитою 4 і фіксується на виштовхувачі. Виштовхувач розміщується на 3 – 5 мм нижче площини ковзання заготовки. Таке розміщення запобігає відскоку заготовок і виходу їх з матриці в момент уловлювання і фіксування. В плиті 4 прорізують вікно для скидання штампованих заготовок, а нижче його – в матриці 2 – паз, який розміщують нижче торця виштовхувача (у верхньому положенні) на 1,5 – 2 мм, так як прес не завжди зупиняє повзун в верхньому положенні, а виштовхувач зв'язаний з повзуном [36].

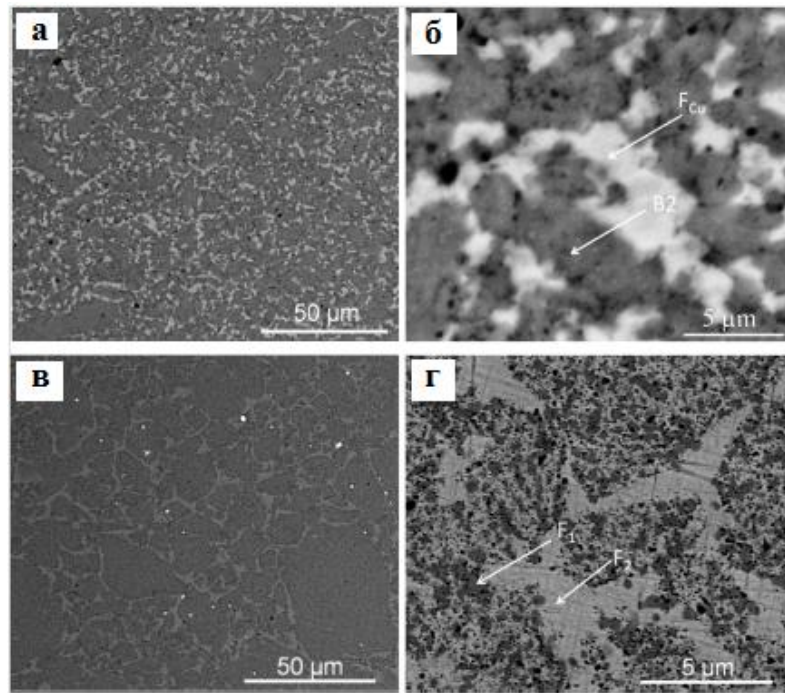
Технологія гарячого штампування пористих заготовок (ГШПЗ) дозволяє отримувати вироби із порошкових матеріалів, які не поступаються, а в ряді випадків перевершують аналогічні матеріали, що отримані звичайними металургійними методами. Одною з центральних проблем технології ГШПЗ є вибір оптимальної форми, розмірів і початкової пористості заготовки під

штампування, що в значній мірі визначає як техніко-економічну ефективність процесу, так і якість виробів. Форма заготовок повинна бути такою, щоб у процесі штампування реалізовувались максимальні зсувні деформації, однак не які не перевищують критичних ступенів деформацій, при яких утворюються тріщини на бокових поверхнях заготовок. У зв'язку з цим дуже актуальними стають питання розробки, теоретичних і експериментальних досліджень відповідних схем деформування і оцінки технологічної пластичності різних матеріалів в широкому діапазоні температурно-швидкісних умов деформування. Більш високим рівнем механічних властивостей володіють гарячештамповані порошкові матеріали, отримані із попередньо легованих порошків. При цьому властивості заготовок, підданих попередньому спіканню, вищі, ніж без спікання [35].

#### **1.4 Високоентропійні сплави, отримані методом механічного легування**

В роботі [39] методом механічного легування були розроблені еквіатомні ВЕСи  $\text{AlCoCrCuFe}$  і  $\text{NiCoCrCuFe}$ . Консолідація механосинтезованих сумішей порошків проводилася методом іскроплазмового спікання (ІПС) при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин при тиску від 50 МПа. Мікроструктури таких сплавів представляють собою двохфазні області (рис. 1.15). В сплаві  $\text{AlCoCrCuFe}$  біла фаза збагачена  $\text{Cu}$  (до 50 %), в той час як у темній фазі вміст  $\text{Cu}$  лише 10 %. Незалежно від  $\text{Cu}$ , розподіл інших елементів у фазах близький до еквіатомного.

Механічне легування призвело до утворення нанокристалічних фаз. Цікаво також відзначити, що навіть при спіканні ріст кристалітів не дуже значний (<30 нм) у всіх сплавах, крім  $\text{AlCoCrCuFe}$ . Важливо відзначити, що ГЦК фаза є основною фазою у всіх системах крім  $\text{AlCoCrCuFe}$ . Ріст кристалів і зростання зерна регулюється кінетикою дифузії в даній системі. Взагалі, ОЦК гратка є відкритою структурою, дифузія в якій протікає легше порівняно з структурою ГЦК.



а, б – AlCoCrCuFe; в,г – NiCoCrCuFe

Рисунок 1.15 – СЕМ-зображення МЛ сплавів [39]

Таким чином, ріст кристалітів в сплавах, що містять Ni (ГЦК фаза) є повільним на відміну від ОЦК структури AlCoCrCuFe. Сплав AlCoCrCuFe демонструє найвищу твердість, хоча розмір кристалітів у ньому вищий, ніж у NiCoCrCuFe. Це може бути зумовлено комбінацією факторів, що сприяють високій твердості, а саме наявністю ОЦК фази разом з вищою щільністю та нанокристалічністю. Вища щільність цього сплаву після ПС в порівнянні з іншими сплавами може бути пов'язана з його ОЦК структурою, що могло посилити дифузію і призвело до кращого спікання [39]. Сплави, що містять фазу ГЦК показали нижчу твердість. Однак цікаво відзначити, що твердість NiCoCrCuFe значно вища, ніж у аналогічного сплаву, отриманого методом плавки [40]. Крім того, було помічено, що додавання Cr до системи сплаву підвищує твердість, можливо, через утворення твердої  $\sigma$ -фази [41, 42].

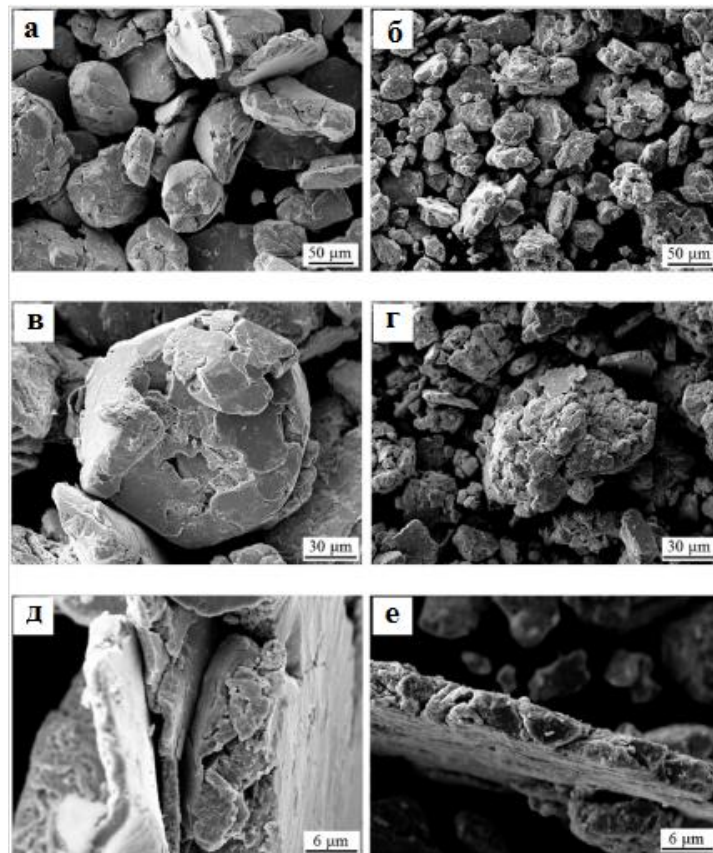
Автори роботи [43] провели досконалі рентгенівські дослідження на механічно легованому сплаві  $Al_{0.45}CoCrCuFeNi$ , у якому виявили утворення трьох фаз (двох ГЦК та однієї ОЦК). Однак зі збільшенням вмісту Al, у сплавах  $Al_{2.5}CoCrCuFeNi$  та  $Al_5CoCrCuFeNi$  спостерігалася одна ОЦК фаза. Структури

фаз зберігають свою нанокристалічність навіть після нагріву до 1480 °С. Результати ілюструють, що гранична складова (до 35 ат. %) для складових високоентропійних сплавів, запропонована Єхом та його колегами, не є необхідною умовою. Дані результати також дозволяють припустити, що діапазон параметра  $D$  для формування твердих розчинів, запропонованих Чжаном і співробітниками може бути розширений до більш високих значень.

В роботі [44] методами механічного легування з подальшим спіканням під тиском 5 ГПа при температурі 800 °С було виготовлено два нанокристалічних еквіатомних ВЕСи  $\text{AlCuNiFeTi}$  та  $\text{AlCuNiFeCr}$ . Мікроструктура сплавів складається з пересичених твердих розчинів заміщення з ОЦК граткою. Висока ентропія змішування зменшує вільну енергію Гіббса у даних сплавах, що сприяє зниженню тенденції до впорядкування й сегрегації, полегшує формування твердого розчину, збільшує його стабільність в порівнянні з інтерметалідами та іншими впорядкованими фазами. Після спікання сплави стають трьохфазними і складаються з матриці зі структурою ОЦК, в якій присутні дисперсні включення двох ГЦК твердих розчинів з різними параметрами кристалічних ґраток. При цьому сплав  $\text{AlCuNiFeTi}$  залишається в наноструктурному стані, що свідчить про його більш високу термічну стабільність в порівнянні зі сплавом  $\text{AlCuNiFeCr}$ . Сплави володіють високими міцнісними характеристиками, не властивими ні одному вихідному елементу, завдяки ефектам твердорозчинного та наноструктурного зміцнення. Твердість сплавів  $\text{AlCuNiFeTi}$  та  $\text{AlCuNiFeCr}$  після спікання під тиском складає 11,8 і 10,5 ГПа відповідно.

Комбінацією методів МЛ та ПС також був отриманий ВЕС  $\text{Ni}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{CrFeTi}_{0,5}$ , що є однофазним ГЦК твердим розчином [45]. Даний сплав показав досить високі механічні властивості. Міцність на згин склала 2593 МПа, міцність на розтяг – 1384 МПа, відносна деформація 4,01%, а модуль пружності 216 ГПа. Наголошується, що висока міцність сплаву зумовлена ефектом сильного спотворення кристалічних ґраток під час процесу МЛ.

В роботі [47] методами механічного легування, яке тривало всього 20 та 60 хв. (20МЛ та 60МЛ), та іскроплазмового спікання (при температурах 900 °С та 1100 °С) був отриманий ВЕС  $\text{CoCrFeMnNi}$ . СЕМ зображення МЛ порошоків представлені на рис. 1.16. В процесі легування відбувається циклічний процес зчеплення, холодного зварювання та диспергування частинок порошку. Така високоенергетична механічна обробка сильно деформує частинки порошку [58]. У МЛ порошоків утворюється характерна шарувата структура, що складається з багатьох зварюваних дрібних частинок. Як і очікувалося, у порошок 60МА (60 хв. розмелу) розмір частинок значно менший ніж у порошок 20МА (20 хв. розмелу), що, очевидно пояснюється тривалістю механічної обробки порошоків. У обох видах порошоків подібна морфологія поверхні – через повторюваність явищ зварювання та подрібнення утворюється пластинчаста структура (рис. 1.16 д, е).

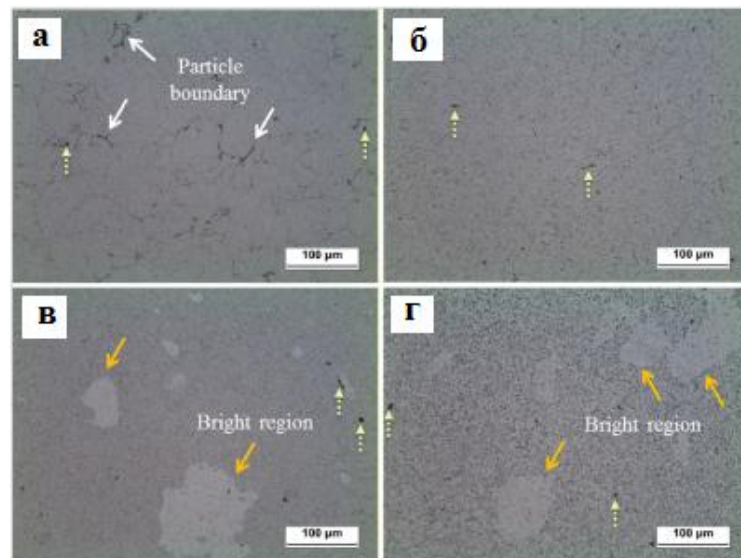


а, в, д – 20 хв. розмелу; б, г, е – 60 хв. розмелу

Рисунок 1.16 – СЕМ зображення МЛ порошоків  $\text{CoCrFeMnNi}$  [47]



Використовуючи сучасні експериментальні методи, досліджено вплив тривалості розмелу, температури спікання на мікроструктурну еволюцію отриманих сплавів (рис 1.17, 1.18). ОМ зображення зразків показані на рис. 1.17. Відносно великі пори, вказані пунктирними стрілками, були знайдені у всіх зразках. Найбільша об'ємна частка пор виявлена у зразку 20МЛ900. Під час процесу ПС на спікання зразків впливає кілька факторів, таких як середній розмір частинок, густина дислокацій, температура і прикладений тиск [46]. Густина дислокацій у порошку 60МА була значно вищою, ніж у порошку 20МА, і ефективне спікання почало відбуватися при нижчій температурі внаслідок більшої внутрішньої енергії.



а – 20 хв. розмелу, 900 °С; б – 20 хв. розмелу, 1100 °С; в – 60 хв. розмелу, 900 °С; г – 60 хв. розмелу, 1100 °С

Рисунок 1.17 – ОМ зображення сплавів CoCrFeMnNi [47]

Відомими є роботи з отримання покриттів на основі високоентропійних сплавів. Так, в [48, 49, 50] МЛ сплави були випробувані в якості покриттів на сталій підкладці і показали відмінну твердість, корозійну стійкість та зносостійкість. Матеріал покриття CuZrAlTiNi одержали за допомогою методів механічного легування та вакуумного гарячого пресування [48]. Товщина нанесеного покриття склала 0,9 мм.

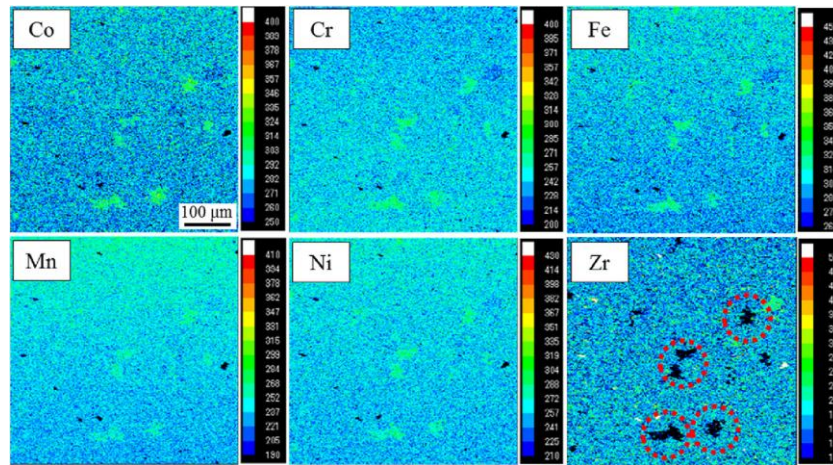


Рисунок 1.18 – Електронно-зондовий мікроаналіз сплаву CoCrFeMnNi [47]

Результати показали, що МЛ порошки – це аморфна фаза, а спечене покриття складається з ОЦК, ГЦК твердих розчинів і фази  $\text{AlNi}_2\text{Zr}$ . Міцність зчеплення між покриттям та основою досягає 355,5 МПа. Покриття  $\text{VCoCuZrAlTiNi}$  має високий корозійний потенціал і широку пасивацію, що свідчить про відмінну корозійну стійкість. Середня мікротвердість покриття 943 HV, що приблизно в 3,5 рази вище, ніж у основи.

### 1.5 Властивості високоентропійних сплавів та перспектива їх застосування

З огляду на високий ступінь дефектності кристалічних ґраток та сповільнену дифузію елементів у сплавах ВЕСи володіють високими значеннями твердості, міцності, зносостійкості, термічної та термодинамічної стабільності [51 – 53].

При кімнатних температурах межа плинності ВЕСів може варіюватися від 300 МПа для сплавів, структурованих в ГЦК ґратку, до 3000 МПа для ОЦК-структурованих сплавів, таких як система  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  [37, 38]. Значення діапазону твердості по Вікерсу від 100 до 900 HV [14]. Тип структури є одним з домінуючих факторів для контролювання механічних властивостей ВЕСів. На рис 1.19 демонструється твердість деяких відомих ВЕСів в порівнянні із

нержавіючими сталями. Сплав  $\text{MoTiVFeNiZrCoCr}$  має дуже високу твердість – понад 800 HV, тоді як  $\text{CoCrFeNiCu}$  дуже м'який з величиною твердості менше 200 HV.

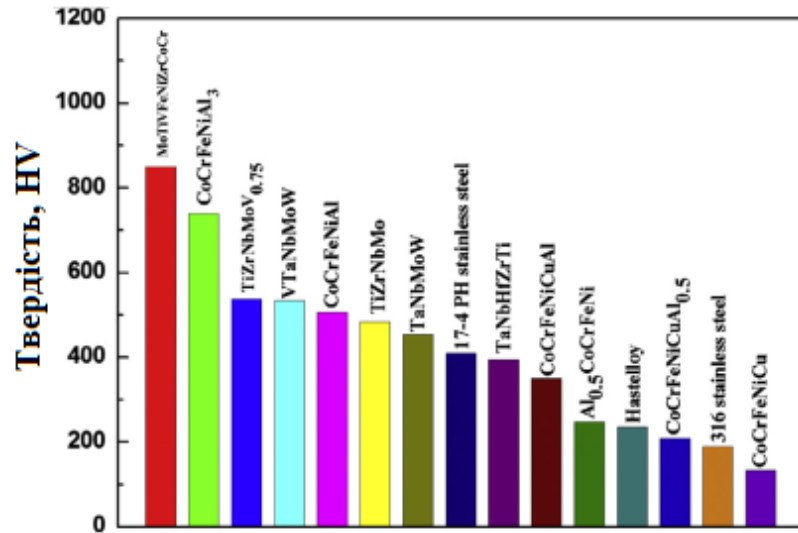


Рисунок 1.19 – Діапазон твердості ВЕСів у порівнянні із нержавіючими сталями та сплавом хастелой [14]

Як новий клас матеріалів, що містять багато основних елементів, ВЕСи показали унікальні і привабливі інженерні властивості. Вони демонструють найвищу питому міцність в порівнянні з іншими структурними сплавами, а модуль Юнга може змінюватися в дуже широкому інтервалі (рис. 1.20).

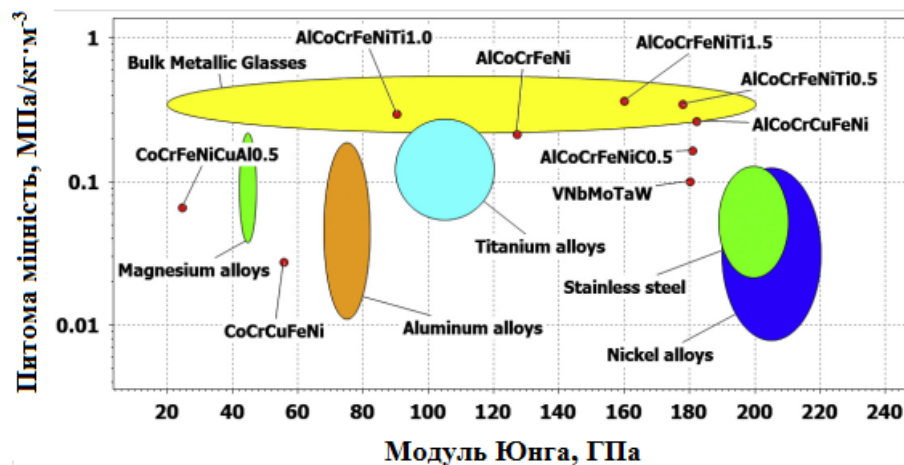


Рисунок 1.20 – Питома міцність та модуль Юнга ВЕСів у порівнянні з іншими структурними сплавами [54]

ВЕСи виділяються високою жароміцністю, стійкістю до високотемпературної повзучості та корозії (рис. 1.21).

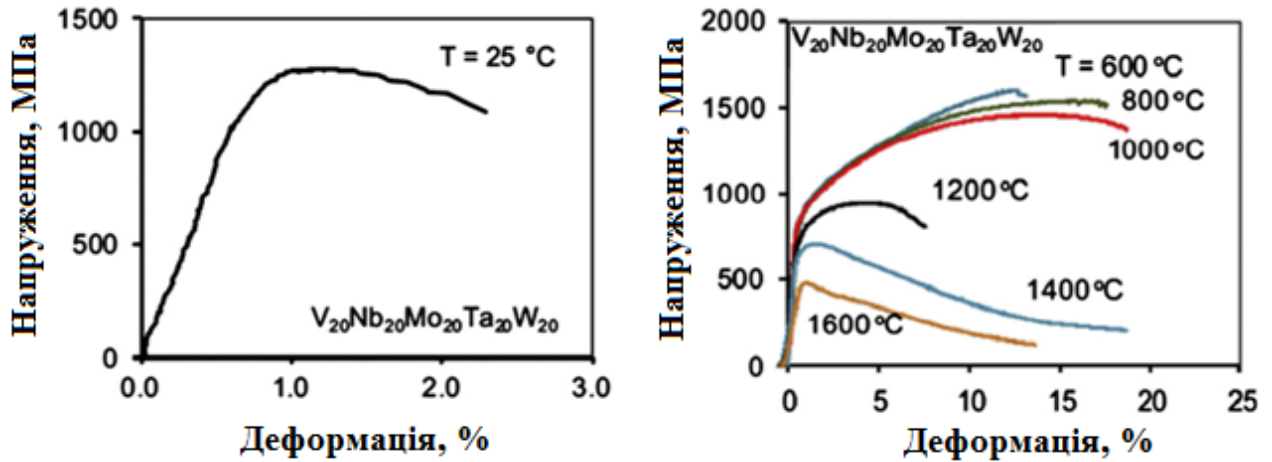


Рисунок 1.21 – Міцність на стиск сплаву VNbMoTaW при кімнатній та високих температурах [55]

ВЕСи володіють потенціалом у широкому діапазоні застосувань, таких як функціональні та конструкційні покриття та матеріали. Ось деякі перспективні напрямки їх застосувань [14]:

1. Зносостійкі та корозійностійкі покриття
2. Дифузійні бар'єри
3. Термостійкі та термозахисні покриття
4. Електротехнічні та біомедичні покриття
5. Матеріали для зварювання, паяння тощо.

### 1.6 Критерії утворення ВЕСів

Висока ентропія змішування елементів у сплаві  $\Delta S_{\text{mix}}$  – один із основних критеріїв утворення високоентропійних сплавів. Як було зазначено вище  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,61R$ , що становить  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 13,37$  Дж/моль·К.

Але ентропія змішування не єдиний критерій утворення ВЕСів. Використовують ще два додаткових параметра для прогнозування ВЕСів, а саме різницю атомних розмірів  $\delta$  і ентальпію змішування  $\Delta H_{\text{mix}}$  (див. п. 1.1).

Багатокомпонентні сплави мають тенденцію утворювати однофазні тверді розчини у випадку низької ентальпії змішування і низької різниці атомних розмірів. У загальному випадку утворення однофазного твердого розчину відповідає області  $-15 \text{ кДж/моль} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ кДж/моль}$  і  $0 \leq \delta \leq 5$ . Зі збільшенням  $\Delta H_{\text{mix}}$  і  $\delta$  у сплавах з'являються додаткові фази. При подальшому збільшенні  $\delta$  ( $> 8$ ) і зменшенні від'ємного значення  $\Delta H_{\text{mix}}$  ( $< -15 \text{ кДж/моль}$ ) утворюється аморфна структура [59].

### 1.7 Постановка завдань дослідження

Із аналізу літературного огляду випливає, що високоентропійні еквіатомні сплави в останнє десятиліття привертають увагу все більшої кількості дослідників, що працюють в області сучасного матеріалознавства. ВЕСи активно розробляються і досліджуються як новий клас високоміцних, термостійких та термостабільних матеріалів.

Для отримання ВЕСів найбільшого поширення набули різноманітні ливарні технології. Однак, притаманні таким ливарним сплавам недоліки, пов'язані з сегрегацією і високим ступенем неомогенності мікроструктури, сприяли розвитку методів порошкової металургії для отримання високоентропійних сплавів, що включають, зокрема, операції механічного легування з суміші елементарних порошків з наступним гарячим статичним (ізостатичним) пресуванням або іскроплазмовим спіканням (SPS) [56, 57].

В літературі практично відсутні дані про можливість отримання високоентропійних сплавів із суміші елементарних порошків із застосуванням тридиційних методів спікання, а також відома незначна кількість робіт з отримання ВЕСів методами механічного легування з наступним гарячим штампуванням. Крім того, роботи з отримання та дослідження ВЕСів складу  $\text{TiCrFeNiCu}$  та  $\text{TiCrFeNiC}$  не проводились.

Тому **метою** даної роботи є створення нових полікомпонентних сплавів на основі системи  $\text{Ti-Cr-Fe-Ni}$  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.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Вихідні матеріали

В якості вихідних матеріалів для виготовлення полікомпонентних високоентропійних сплавів використовувалися порошки Ti, Cr, Ni, Fe, Cu та C (графіт) чистотою 99,5 – 99,9 %. Дані матеріали були обрані, зважаючи на їх доступність та відносно невисоку вартість. Основні технічні та кристалографічні характеристики вихідних матеріалів наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні технічні та кристалографічні характеристики вихідних матеріалів [60]

№ п/п	Елемент	Атомний радіус, Å	Тип кристалічної ґратки	Параметри ґратки, нм	Марка матеріалу	Примітка
1	Ti	1,49	ГЦУ	$a = 0,3023$ $c = 0,4681$	ПТХ-6-1	ТУ 48-10-78-83
2	Cr	1,27	ОЦК	$a = 0,2887$	ПХ-2С	ДСТУ ГОСТ 5905:2005
3	Fe	1,26	ОЦК	$a = 0,2866$	ПЖР-3	ГОСТ 9849-86
4	Ni	1,24	ГЦК	$a = 0,3519$	ПНЭ-1	ГОСТ 9722-97
5	Cu	1,28	ГЦК	$a = 0,3617$	ПМС-1	ДСТУ ГОСТ 4960-2019
6	C (графіт)	0,77	Гексагональ- на	$a = 2,46$ $c = 6,71$	ГК-1	ГОСТ 17022-81

Гранулометричний аналіз порошків проводили на лазерному дифракційному аналізаторі Malvern Mastersizer 2000 (рис. 2.1). Для цього кожен зразок порошку засипали у дистильовану воду і готували суспензію. Система пробопідготовки при роботі з рідкими зразками забезпечує механічне і ультразвукове диспергування аналізованих зразків. Вимірювання проводиться при постійній циркуляції суспензії через вимірювальну комірку. Принцип дії аналізатора заснований на реєстрації оптичного випромінювання, розсіяного частинками, що знаходяться в вимірювальній кюветі аналізатора. Як джерело світла використовується He-Ne лазер з довжиною хвилі 632,8 нм. Розрахунок розподілу частинок за розмірами здійснюється за вимірною залежністю інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання. Розсіяне лазерне випромінювання реєструється під різними кутами за допомогою високочутливих багатоелементних детекторів – фотодіодних матриць [61].



Рисунок 2.1. – Лазерний дифракційний аналізатор Malvern Mastersizer 2000

## 2.2 Методи отримання сплавів

Полікомпонентні сплави різного хімічного складу виготовляли методами порошкової металургії у такій послідовності роботи:



1. Прямий термічний синтез із суміші елементарних металічних порошків;
2. Отримання ПКС із суміші елементарних металічних порошків із попередньою механоактивацією шихти;
3. Прямий термічний синтез із суміші елементарних металічних порошків із додаванням порошку графіту.
4. Отримання ПКС із суміші елементарних металічних порошків з додаванням порошку графіту із попередньою механоактивацією шихти.

Узагальнені технологічні схеми отримання полікомпонентних еквіатомних сплавів представлені на рис. 2.2.

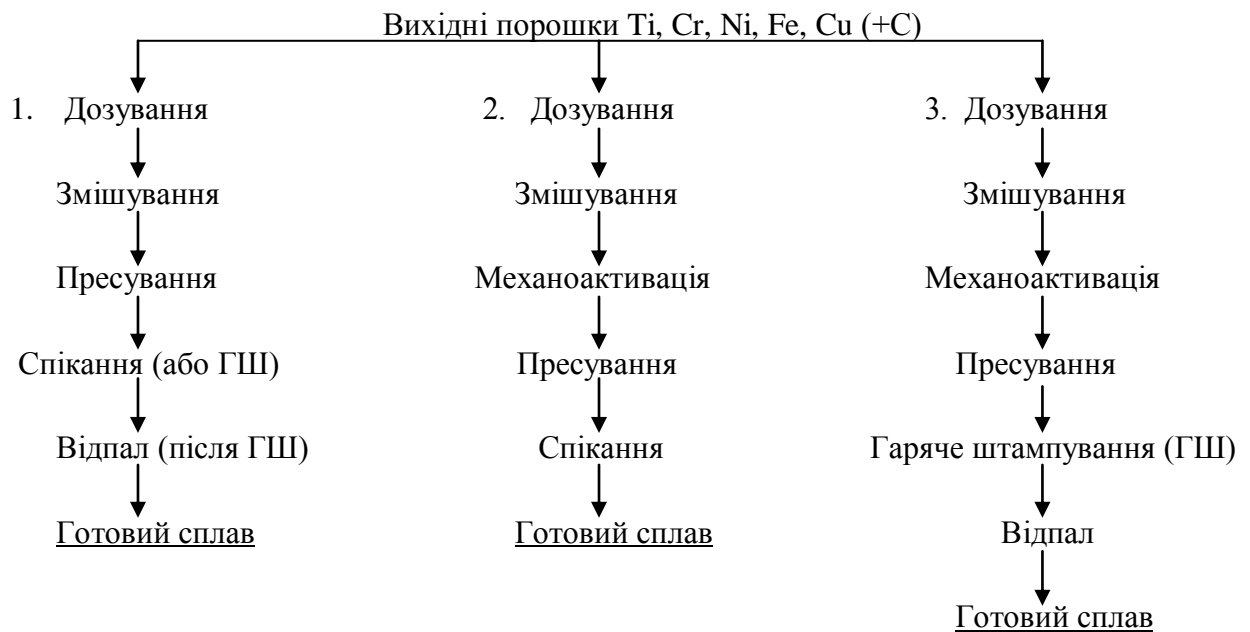


Рисунок 2.2 – Технологічні схеми отримання полікомпонентних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni

Вихідні порошки дозували на електронних вагах з точністю до 0,01 г. Як відомо, при змішуванні компонентів із значною різницею їхніх щільностей може виникати гравітаційне розшарування, тому змішували їх у барабанному змішувачі з діагональною віссю (рис. 2.3) протягом 60 хв. методом мокрого змішування з додаванням спирту.

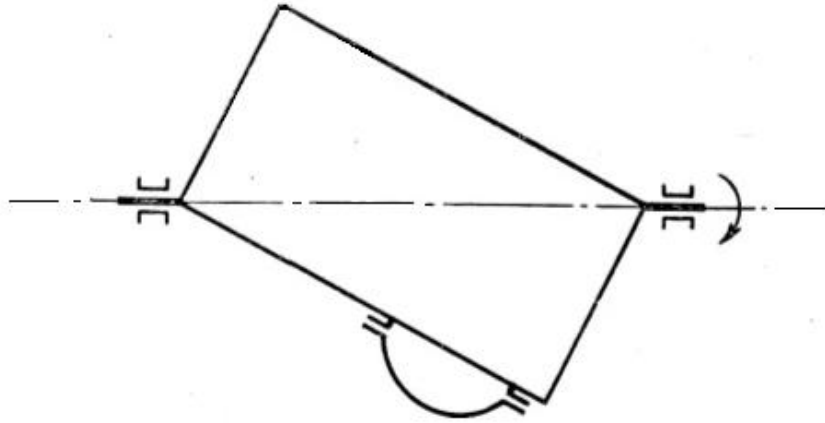


Рисунок 2.3 – Схема барабанного змішувача з діагональною віссю

Механоактивацію суміші порошків проводили в планетарному млині (рис. 2.4) при співвідношенні маси шихти до маси розмельних тіл 1:8. Робочі барабани та розмельні тіла (кулі) виконані із сталі ШХ-15. Швидкість обертання барабанів млина становила близько 800 об./хв., тривалість розмелювання – 0,5, 1 та 2 години. З метою недопущення окислення і сегрегації частинок порошків цей процес проводили в середовищах етилового та пропілового спирту.

В якості розмельних тіл використовувалися кульки діаметром 7 – 14 мм. Коефіцієнт заповнення барабанів був рівний 0,5 – 0,6. У табл. 2.2 наведено деякі технічні характеристики планетарного млина.

Пресування зразків проводилося при тиску 200–700 МПа на гідравлічному пресі (рис. 2.5) в сталевих циліндричних прес-формах. Діаметр пресовок – 10, 20 і 40 мм. На основі даних пресування побудовано криві ущільнення зразків усіх складів.

Заготовки діаметром 40 мм були спресовані в один етап виключно на подальше гаряче штампування (ГШ), інші заготовки, діаметром 10 та 20 мм, на спікання.

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики лабораторного планетарного млина та умови проведення механоактивації

Кількість барабанів	3
Висота барабану, мм	120
Діаметр барабану, мм	100
Висота робочої камери, мм	82
Діаметр робочої камери, мм	72
Об'єм робочої камери, см <sup>3</sup>	333,7
Загальний об'єм робочих камер, см <sup>3</sup>	1001
Швидкість обертання барабанів, об./хв.	~ 800
Коефіцієнт заповнення робочих камер	0,5 – 0,6
Діаметр куль, мм	7 – 14
Відношення маси суміші до маси куль	1:8
Загальна маса порошкової суміші на одне завантаження млина, г	210 – 240



Рисунок 2.4 – Лабораторний планетарний млин



Рисунок 2.5 – Гідравлічний прес для пресування порошкових сумішей

Консолідацію порошкових заготовок методом гарячого штампування (за технологією 3) проводили на дугостаторному пресі ФБ1732 (рис. 2.6) при температурі 1050 – 1150 °С. Нагрів заготовок під ГШ проводився в електроді в середовищі інертного газу (аргон).



Рисунок 2.6 – Ділянка гарячого штампування пористих порошкових заготовок

Спiкання та вiдпал порошкових заготовок проводили в печi резистивного нагрiву Termolab СНОЛ 15/1300 та у вакуумнiй печi ЕШВ-1.2,5/25-И1-IP00 при температурах 1000 – 1300 °С та часу iзотермiчної витримки 1 – 2 год (рис. 2.7). При цьому дуже важливим є захист зразкiв вiд окислення. Природно, що при спiканнi у вакуумнiй печi захисним середовищем є високий вакуум, тодi як при спiканнi в електрпечi Termolab СНОЛ 15/1300 такий вид захисту створити конструктивно неможливо. Тому з метою недопущення окислення при спiканнi в данiй печi зразки пакувалися в контейнер iз сталi Х18Н9Т i спiкалися в засипцi iз  $Al_2O_3$  з плавким затвором (рис. 2.8). На дно контейнера сипали 0,1 г парафiнової стружки. При завантаженнi контейнера в розiгрiту до температури спiкання пiч гранули звичайного вiконного скла розплавляються i утворюють плавкий затвор через 5 – 6 хв., який запобiгає проникненню кисню повітря в контейнер. В першi 5 – 6 хв. парафiнова стружка на днi контейнера активно переходить в газову фазу (що мiстить водень та вуглеводнi) i витiсняє повітря, яке мiститься в об'ємi засипки, запобiгаючи при цьому окисленню зразкiв до утворення плавкого затвору.



а

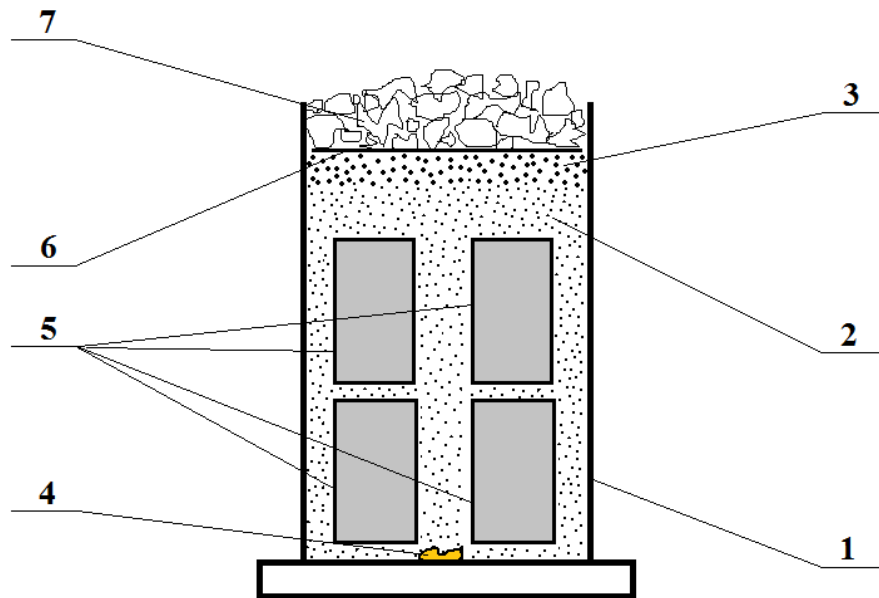


б

а – пiч резистивного нагрiву Termolab СНОЛ 15/1300,

б – вакуумна пiч ЕШВ-1.2,5/25-И1-IP00

Рисунок 2.7 – Печi для спiкання та вiдпалу зразкiв



1 – контейнер з нержавіючої сталі; 2 – засипка глинозему; 3 – засипка піску; 4 – дрібка парафіну; 5 – зразки; 6 – металева пластинка; 7 – гранули скла

Рисунок 2.8 – Схема пакування зразків у контейнер з плавким затвором

## 2.3. Методи досліджень отриманих сплавів

### 2.3.1 Металографічний та мікроструктурний аналіз

Вивчення структурних характеристик металів і сплавів – одна з ключових задач сучасного матеріалознавства, на основі якої базується процес створення нових та покращення властивостей вже існуючих матеріалів [62, 63]. Мікроструктурний аналіз дозволяє визначати кількість, розміри і розташування різних фаз у сплавах, величину зерна та ін. Дослідження мікроструктури починають з вивчення шліфів у непротравленому стані. При цьому на шліфі можна виявити неметалічні включення, пори, деякі структурні складові, такі як графіт,  $\alpha$ -фаза та ін. Кількість і розподіл включень визначається порівнянням структури шліфа із спеціальними шкалами при збільшенні у 100 (500) разів. Дозволяюча спроможність оптичного мікроскопа обмежена довжиною хвилі видимого світла, яка дорівнює 0,6 мкм, або 600 нм. Значно більшої дозволяючої спроможності можна досягти за допомогою

електронних мікроскопів, у яких для зображення об'єктів використовують хвильову природу електронів. Довжина хвилі  $\lambda$  рухомих електронів може бути визначена з рівняння де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2.1)$$

де  $h$  – постійна Планка,  $m$  – маса електрона,  $v$  – швидкість електрона

У електронному мікроскопі замість скляних лінз застосовують електромагнітні лінзи, матовій частині відповідає флуоресціюючий екран. Електрони, необхідні для отримання зображення, емітуються катодом, що нагрівається шляхом пропускання електричного струму і прискорюється за рахунок високого напруження. Величина прикладеного напруження  $U$  визначає швидкість руху електронів і відповідну довжину хвилі  $\lambda$ , яка приблизно дорівнює:

$$\lambda = \frac{1,225}{\sqrt{U}} \quad (2.2)$$

Таким чином, при напруженні 100 кВ довжина хвилі  $\lambda = 0,039$  нм, так що дозволяюча спроможність електронного мікроскопа буде багатократно більшою ніж оптичного. Однак теоретичні можливості не можуть бути повністю використаними через наявність сферичної, хроматичної та астигматичної аберацій, які пов'язані з недосконалістю електронних лінз (соленоїдів) [64, 71].

Металографічний аналіз проводився на оптичному мікроскопі XJL 17, а також на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733. Для цього кожен зразок розрізався у радіальному напрямку. Поверхні вирізаних частин зразків шліфувались і полірувались на шліфувальному верстаті за допомогою шліфувального паперу та алмазних паст. Зразки травили впродовж 0,5 – 5 хв. з використанням водного розчину 10 % HF + 15 % HNO<sub>3</sub>.

### 2.3.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Дослідження фазового складу і дефектності структурних складових досліджуваних матеріалів проводили методами рентгенографії: рентгенофазового аналізу (РФА) і рентгеноструктурного аналізу (РСА). Зйомку проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у відфільтрованому кобальтовому випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів 20 – 130 °. Крок сканування склав 0,05 град, кутова швидкість обертання гоніометра – ¼ град./хв. Зразок під час дифрагування обертвся навколо своєї осі.

Обробку дифрактограм здійснювали у програмі Peak Find [68-70]. Розшифрування піків здійснювали за міжнародними таблицями. Для кожного піка за значенням кута  $\Theta$ , використовуючи рівняння Вульфа-Брега (2.3), визначали міжплощинні відстані  $d$  з точністю до 0,0001.

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань,

$n$  – порядок відбиття,  $n = 1$ ,

$\lambda$  – довжина хвилі,

$\Theta$  – кут відбиття.

Аналіз тенденції зміни субструктури зразків здійснювався за параметрами тонкої структури. Апроксимуючою функцією профілю дифракційної лінії для визначення величини істинного фізичного розширення ( $\beta$ ) була обрана функція  $e^{-ax}$  (розподіл Гауса), яка досить добре передає форму дифракційної кривої. Методом РСА, заснованого на вимірі інтегрального розширення профілів рентгенівських піків, обчислювали фізичне розширення ( $\beta$ , мрад), області когерентного розсіяння рентгенівських променів (ОКР, нм), мікроспотворення кристалічної ґратки ( $\Delta a/a$ ), щільність дислокацій ( $\rho$ , см<sup>-2</sup>) [65]. При визначенні щільності дислокацій ( $\rho$ , см<sup>-2</sup>) застосовувався метод, заснований на квадратичній залежності щільності дислокацій від істинного розширення ліній



( $\beta$ , рад). Розраховані статичні спотворення (дефекти 3-го роду), пов'язані зі зміщенням атомів від положення рівноваги. Дослідження статичних спотворень ( $U^2$ ), що проводиться за допомогою рентгенографії, засноване на визначенні середньоквадратичних зміщень атомів  $U^2$  із відношення інтегральних інтенсивностей однієї і тієї ж лінії (hkl) –  $J_e$  і  $J_0$  [66, 67].

З метою виключення геометричного фактору дифрагованих зразків при обчисленні фізичного розширення досліджуваних матеріалів в якості еталону застосовували рівноважні порошки відповідних елементів, що входили до складу сплавів.

### 2.3.3 Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз

Фізична сутність методу локального мікрорентгеноспектрального аналізу полягає в наступному. Сфокусований за допомогою електромагнітних лінз пучок електронів (електроний зонд) з початковою енергією 10-30 кЕв падає на досліджувану ділянку зразка, збуджуючи в його мікрооб'ємі рентгенівське випромінювання елементів. Електрони з енергією від 10 до 30 кЕв проникають в зразок на глибину порядку 1 мкм і можуть відхилитися від початкового напрямку також на відстані до 1 мкм. Цим визначається найменший аналізований об'єм зразку. Випромінювання, що виникає у зразку, попадає потім на кристал-аналізатор, орієнтований під певним кутом до падаючого випромінювання, завдяки чому по закону Вульфа-Брега з випромінювання виділяється певна лінія спектру. Виставлений під тим же кутом до кристалу (відбиття 1 порядку) детектор випромінювання фіксує інтенсивність виділеної спектральної лінії. Шляхом налаштування спектрометра на ті чи інші кути, заздалегіть відомі для кожного кристала-аналізатора, можливо визначити присутність тієї чи іншої лінії спектру та, тим самим, судити про присутність досліджуваних елементів в мікрооб'ємі зразку. Переміщуючи зразок під електронним зондом, не змінюючи налаштування спектрометра, можливо досліджувати розподіл елементів в різних ділянках зразку [77-79].

Кількісною характеристикою концентрації досліджуваного елемента у сплаві є інтенсивність будь-якої спектральної лінії (звичайно  $K\alpha$  та  $L\alpha$  – як найбільш інтенсивні лінії).

Для того щоб виключити вплив умов збудження випромінювання та параметрів даного приладу, для отримання кількісної характеристики складу аналізованого мікрооб'єму розглядалося відношення інтенсивності спектральної лінії досліджуваного елемента в зразку та інтенсивності тієї ж лінії у визначеному зовнішньому еталоні. Масові концентрації елементів визначаються із співвідношення:

$$K_i = I_i^{\text{з}} / I_i = C_i F_i, \quad (2.4)$$

де  $C_i$  – масова концентрація  $i$ -го елемента;  $F_i$  – поправочний коефіцієнт, що враховує різницю в умовах збудження випромінювання у зразку та еталоні;  $I_i$  – інтенсивність спектральної лінії у зразку;  $I_i^{\text{з}}$  – інтенсивність тієї ж лінії в еталоні.

З метою спрощення розрахунків поправочний множник  $F$  представляється у вигляді (метод ZAF):

$$F = f_a \cdot f_z \cdot f_f, \quad (2.5)$$

де  $f_a$  – поправка на поглинання;  $f_z$  – поправка на атомний номер;  $f_f$  – поправка на флуоресценцію.

У роботі локальне рентгеноспектральне дослідження було проведене на рентгенівському мікрозонді *MS-46* фірми *CAMECA* (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* [79], яка враховує вищеприведені поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер.

Програма розрахунків концентрації була перевірена на зразках еталонних хімічних сполук відомого складу. Сумарна похибка визначення концентрації аналізованих елементів не перевищувала 0,2 мас. %.

### **2.3.4 Диференційний термічний аналіз**

Метою диференційного термічного аналізу (ДТА) у даній роботі було визначення температур солідусу та ліквідусу новоутворених сплавів, тобто визначення температур початку та кінця плавлення сплавів. ДТА проводили на установці ВДТА-8М в середовищі гелію високої чистоти. Дана установка складається з вакуумної камери з піччю, приладу, що регулює швидкість нагріву, термопарного датчика і термостату [80, 81]. Досліджувані зразки та еталон поміщали у тиглі із  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В якості еталону використовували вольфрам, що є термічно неактивним елементом до високих температур. Швидкість нагріву складала 20 – 40 °С/хв., максимальна температура нагріву – 1516 °С. Температура фіксувалася термопарою W – WRe, а похибка вимірів не перевищувала 1 %.

## **2.4 Визначення механічних властивостей сплавів**

### **2.4.1 Визначення твердості**

Твердість сплавів вимірювали на приладі ТК-14-250 за методом Роквела згідно ГОСТ 9013-75 [84]. Вимірювання проводилося за шкалами В і С. Як відомо, метод Роквела заснований на вдавлюванні у досліджуваний матеріал індентора – алмазного конуса або сталюї загартованої кульки. Вдавлювання відбувається у два етапи – спочатку індентор вдавлюється попереднім навантаженням, рівним 10 кгс (98,07 Н), а потім прикладається основне навантаження: 100 кгс (980,7 Н) для шкали В і 150 кгс (1471 Н) для шкали С. Вимірювальним параметром є різниця глибини проникнення індентора під дією основного і попереднього навантаження, виміряна без зняття попереднього навантаження. Твердість виражається в умовних поділках циферблату індикатора, стрілка якого показує безпосереднє число твердості за Роквелом [82-84].

### 2.4.2 Визначення міцності на стиск

Дуже важливою характеристикою матеріалу є його міцність – мінімальна сила на одиницю поверхні, необхідна для руйнування матеріалу. Міцність кристалу теоретично можна розрахувати, на основі знання його кристалічної будови. Але експериментально встановлені значення ( $10^8 - 10^9 \text{ Н/м}^2$ ) значно відрізняються від розрахованих теоретично на основі міцності міжатомних зв'язків ( $10^{10} - 10^{11} \text{ Н/м}^2$ ). Останнє пов'язано з ослаблюючою дією мікротріщин та інших мікродфектів, що завжди присутні в реальних кристалах, особливо на їх вільній поверхні [73, 74].

Випробування на одновісний стиск проводилися на повіреній універсальній машині “CERAMTEST”. Для цього зразки розрізались на прямокутні паралелепіпеди розміром 5 мм × 5 мм × 8 мм на електроерозійному верстаті і шліфувалися з використанням алмазних паст.

Спеціальні програми розрахунку кривих навантаження при стисненні дозволяють розрахувати основні механічні характеристики матеріалів для цього вигляду випробувань.

Випробування на стиснення дозволили визначити межу пропорційності  $\sigma_{0,01}$ , межу плинності  $\sigma_{0,2}$ , межу міцності  $\sigma_p$  та деформацію до руйнування  $\varepsilon_{пл}$ .

За результатами випробувань побудовано діаграми стиснення зразків. Відносну деформацію  $\varepsilon_{пл}$  визначали по формулі (2.6), виходячи із даних машини [85].

$$\varepsilon_{пл} = \frac{h_0 - h_k}{h_0} 100, \quad (2.6)$$

де  $h_0$  – початкова висота зразка до випробування,  $h_k$  – кінцева висота зразка після випробування до руйнування.

Межу пропорційності, плинності та міцності визначали за формулами (2.7, 2.8, 2.9).

$$\sigma_{0,01} = \frac{P_{0,01}}{A_0}, \quad (2.7)$$

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{0,2}}{A_0}, \quad (2.8)$$

$$\sigma_p = \frac{P_{max}}{A_0}, \quad (2.9)$$

де  $P_{0,01}$ ,  $P_{0,2}$ ,  $P_{max}$  – навантаження пропорційності, плинності при залишковій деформації 0,2 % та максимальне навантаження при руйнуванні відповідно,  $A_0$  – початкова площа перерізу зразка [85, 86].

### 2.4.3 Визначення мікротвердості фаз сплавів

Мікротвердість фаз порошкових високоентропійних сплавів вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3. Навантаження на алмазну пірамідку вибиралося від 50 до 150 г. Час витримки під навантаженням 10 с. При випробуванні на мікротвердість числовим значенням результатів вимірювань є відношення навантаження  $P$  на бокову поверхню  $F$  відбитка у розрахунку, що кути відбитка такі ж, як і у самої піраміди [76]:

$$H\mu = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad (2.10)$$

де  $P$  – навантаження, Н

$d$  – діагональ квадратного відбитка, м.

### 2.4.4 Визначення зносостійкості та тріщиностійкості сплавів

Випробування на зносостійкість проводилися методом сухого тертя за схемою контакту «вал (контртіло) – частковий вкладиш (зразок)» на машині

тертя МТ-68 при різних швидкостях ковзання: 4 м/с, 8 м/с і 12 м/с. Матеріал контртіла – сталь 30ХН3А. Як контрольний зразок також використали сталь 30ХН3А, що має твердість 50 HRC. Навантаження на зразки, площа тертя яких  $0,5 \text{ см}^2$ , становило  $100 \text{ Н/см}^2$ . Шлях тертя кожного зразка – 1 км.

На основі отриманих даних було визначено коефіцієнт тертя, лінійний та масовий знос зразків, побудовано залежності зносу від швидкості ковзання зразків.

Тріщиностійкість характеризує здатність матеріалу не руйнуватися при наявності тріщини. Тріщина в матеріалі може виникнути в результаті втоми, бути наслідком металургійного дефекту і т.п. Тріщина є концентратором напружень, в її вершині напруження значно перевершують середнє ( $\sigma_{cp}$ ), тобто розрахункове; воно тим більше, чим довше і гостріше тріщина. У міру віддалення від гирла тріщини напруження падає. Якщо напруження у гирлі тріщини таке, що викликає її поширення, відбувається руйнування матеріалу; причому розрахункове напруження нижче межі плинності. Тріщиностійкість оцінюється критерієм  $K_{1c}$ . Коефіцієнт  $K_{1c}$  пов'язує величину руйнівних напружень, які впливають на деталь і довжину тріщини [94]:

$$K_{1c} = \frac{2\sigma_p}{\sqrt{\pi l}}, \quad (2.11)$$

де  $\sigma_p$  – руйнуюче напруження при відомій довжині тріщини  $l$ .

Коефіцієнт тріщиностійкості залежить тільки від властивостей матеріалу, тобто є його характеристикою.

Для визначення цієї характеристики готували зразки з геометричними розмірами 12 мм × 3 мм × 2 мм. Посередині зразка на стороні 2 мм робився надріз глибиною 1 мм на електроерозійному верстаті. Зразки випробовувалися на установці “CERAMTEST”, де фіксувалося максимальне навантаження, яке витримували зразки до катастрофічного поширення тріщини (руйнування). Далі по формулі (2.11) було розраховане значення  $K_{1c}$ .

### 2.4.5 Метод автоматичного індентування

Одним із найзручніших сучасних способів визначення комплексу механічних характеристик є метод автоматичного індентування на приладі «Мікрон-гамма» відповідно до стандарту ISO 14577-1:2002. Індентування проводилося тригранною алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки при вершині  $65^\circ$  при навантаженні на індентор  $P = 1,5$  Н та витримці під навантаженням 15 с. Паралельно записувалася діаграма навантаження – розвантаження в координатах «навантаження  $P$  – заглиблення  $h$ » та фіксувалися значення механічних характеристик. Цей прилад автоматично визначає твердість за Мейером  $HM$ , умовну межу плинності  $\sigma_s$ , контактний модуль пружності  $E$  тощо.

Твердість за Мейером  $HM$  визначається відповідно до [89] за формулою:

$$HM = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (2.12)$$

де  $P_{max}$  – максимальне навантаження на індентор,  $A_p$  – площа проекції відбитка в матеріалі, що для індентора Берковича становить  $A_p = 24,5h_c^2$  ( $h_c$  – глибина проникнення індентора, протягом якої здійснюється контакт між індентором і матеріалом після повного навантаження, контактна глибина проникнення).

Твердість за Мейером  $HM$  була переведена у шкалу за Віккерсом  $HV$  з використанням наступного співвідношення:

$$HV = \frac{HM}{1,08} \quad (2.13)$$

Характеристику пластичності  $\delta_A$  сплавів визначали відповідно до методик Ю.В. Мільмана за співвідношенням площ під кривими навантаження та розвантаження зразків по формулі [87, 88]:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t}, \quad (2.14)$$

де  $A_e$  та  $A_p$  – пружна і пластична компоненти роботи деформації при індентуванні (рис. 2.9)

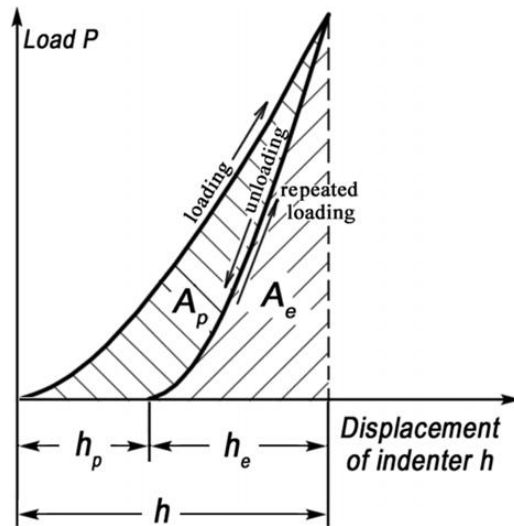


Рисунок 2.9 – Діаграма проникнення індентора в координатах  $P - h$  [87]

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2) \frac{HV}{E}, \quad (2.15)$$

де  $HV$  – твердість за Віккерсом,  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона

$$\delta_A \approx \delta_H \quad (2.16)$$

Умовна межа плинності  $\sigma_s$  корелює із твердістю за Мейером наступним співвідношенням [76, 90, 91], що вперше було встановлено Д. Тейбором:

$$HM = C \cdot \sigma_s, \quad (2.17)$$

де  $C$  – параметр Тейбора, що пов'язаний із характеристикою пластичності сплаву.

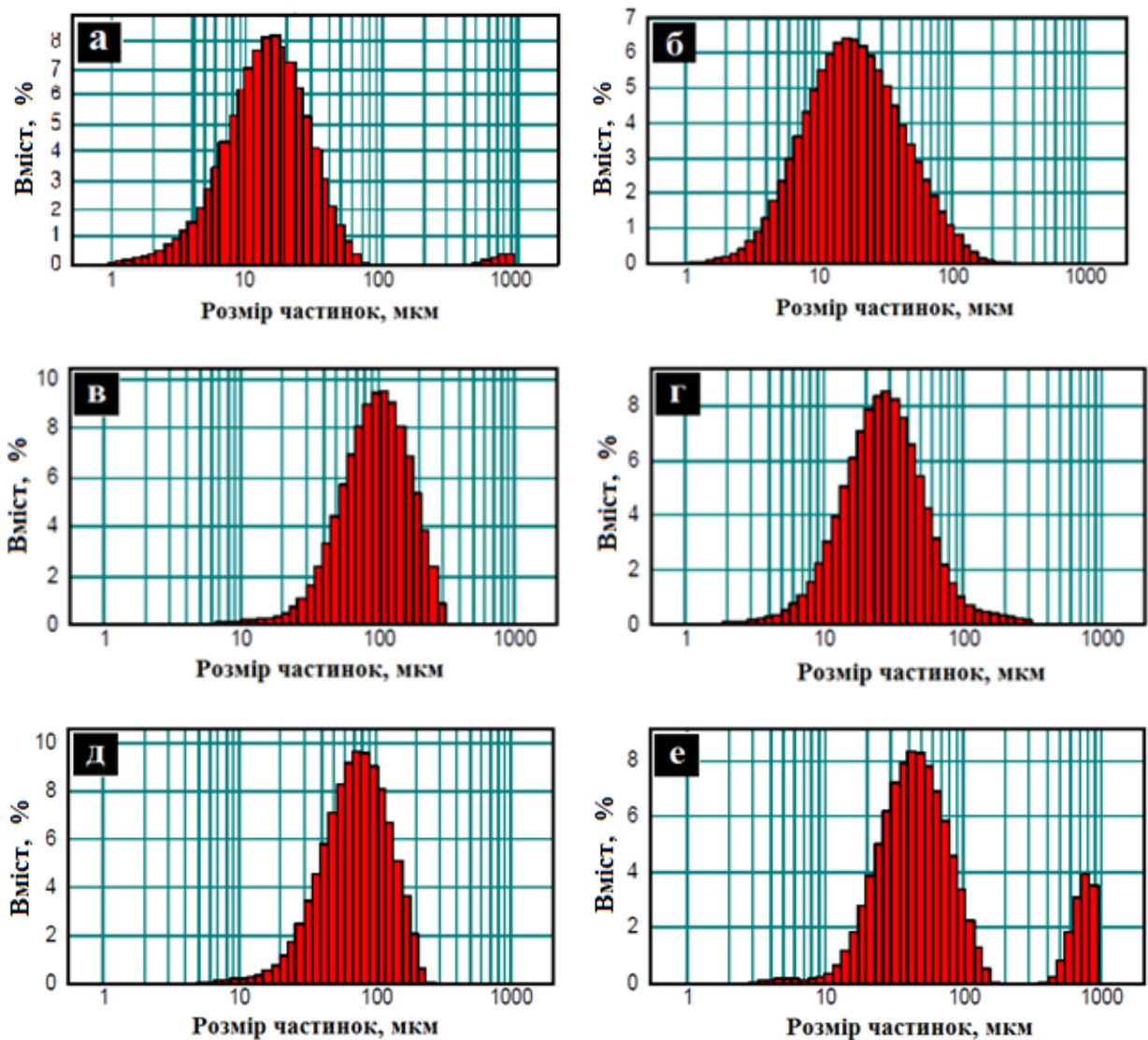
Відповідно до методик Олівера-Фарра [92, 93] визначено модуль пружності матеріалів при індентуванні.



**РОЗДІЛ 3**  
**ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ НА ЩІЛЬНІСТЬ ТА ПОРУВАТИСТЬ**  
**ПОРОШКОВИХ ЕКВІАТОМНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ**  
**Ti-Cr-Fe-Ni**

**3.1 Приготування порошкових сумішей**

Для виготовлення полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni використовували вихідні порошкові елементи, фракційний склад яких до механоактивації показано на рис. 3.1.



а – С (графіт), б – Cr, в – Fe, г – Ni, д – Ti, е – Cu

Рисунок 3.1. – Фракційний склад вихідних порошкових елементів

В процесі роботи готували 3 порошкові суміші еквіатомного складу:

1. TiCrFeNiCu
2. TiCrFeNiCuC
3. TiCrFeNiC

Для цього за допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry 5.11 визначено масовий вміст кожного елемента у сумішах, виходячи з їх еквіатомності (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Атомний та масовий вміст елементів у порошкових шихтах

Сплав	Вміст	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	C
TiCrFeNiCu	ат. %	20	20	20	20	20	-
	мас. %	17,23	18,70	20,09	21,12	22,86	-
TiCrFeNiCuC	ат. %	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
	мас. %	16,52	17,93	19,25	20,25	21,91	4,14
TiCrFeNiC	ат. %	20	20	20	20	-	20
	мас %	21,16	22,96	24,66	25,92	-	5,30

### 3.2 Механоактивація порошкових сумішей

Механоактивація порошкових матеріалів виводить їх з рівноважного стану, що й обумовлює їхні незвичайні властивості. Це дозволяє створювати активні стани в твердому тілі, відкриваючи певну перспективу для проведення і прискорення хімічних реакцій між твердими тілами і отримання матеріалів у високонерівноважному стані [97]. В міру віддалення від стану рівноваги число параметрів, що визначають стан системи зростає, в силу чого розширюється різноманіття структур, що реалізуються в матеріалі, а, отже, і їх властивостей [98]. В результаті механоактивації порошкових композицій в них протікають активні процеси наклепу та деформаційного зміцнення, зближення частинок різних елементів, що забезпечує дисперсне зміцнення матеріалів, що входять у композицію [99].

Механоактивація супроводжується зміною енергії кристалічної ґратки окремих компонентів шихти, що може бути пов'язано з утворенням різних дефектів структури (дислокацій, вакансій), розчинів впровадження різних компонентів шихти або нових поверхонь розділу. Якщо збережена таким чином енергія витрачається на забезпечення хімічних взаємодій безпосередньо в апараті активаторі, процес називається механохімічним, а якщо вона витрачається при перетвореннях за межами апарату активатора, то це попередня механоактивація.

Насипна щільність та щільність утруски даних порошкових сумішей до та після механоактивації, що визначені згідно ГОСТ 19440-94 та ГОСТ 25279-93 [95, 96] представлені у табл. 3.2. Ці технологічні властивості порошків були визначені з метою подальшого оптимального вибору конструкції та розмірів прес-форм для їх пресування. Теоретичну густину сплавів визначали методом гідростатичного зважування, загальна формула якого записується:

$$\gamma_{\Gamma} = \gamma_{\text{в}} \frac{m_0}{m_0 - m_1}, \quad (3.1)$$

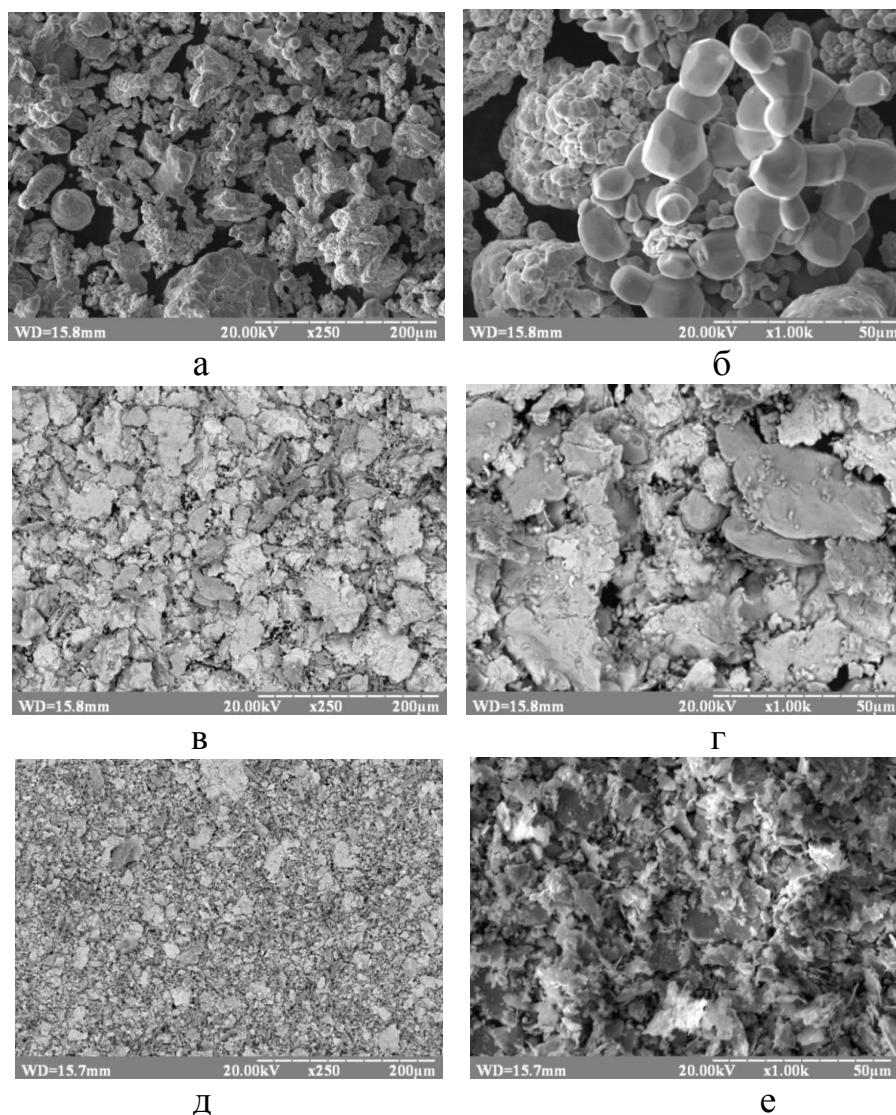
де  $\gamma_{\text{в}}$  – густина води;  $m_0$  – маса зразка на повітрі;  $m_1$  – маса зразка у воді

Таблиця 3.2 – Насипна щільність, щільність утруски та ентропія змішування порошкових еквіатомних сумішей

№	Суміш	Теоретична густина сплаву, г/см <sup>3</sup>	Насипна щільність*, г/см <sup>3</sup>	Щільність утруски*, г/см <sup>3</sup>	Ентропія змішування, Дж/моль·К
1	TiCrFeNiCu	7,19	2,51 2,04	3,53 2,85	13,37
2	TiCrFeNiCuC	6,88	2,29 -	3,07 -	14,89
3	TiCrFeNiC	6,65	2,15 1,70	2,75 2,03	13,37

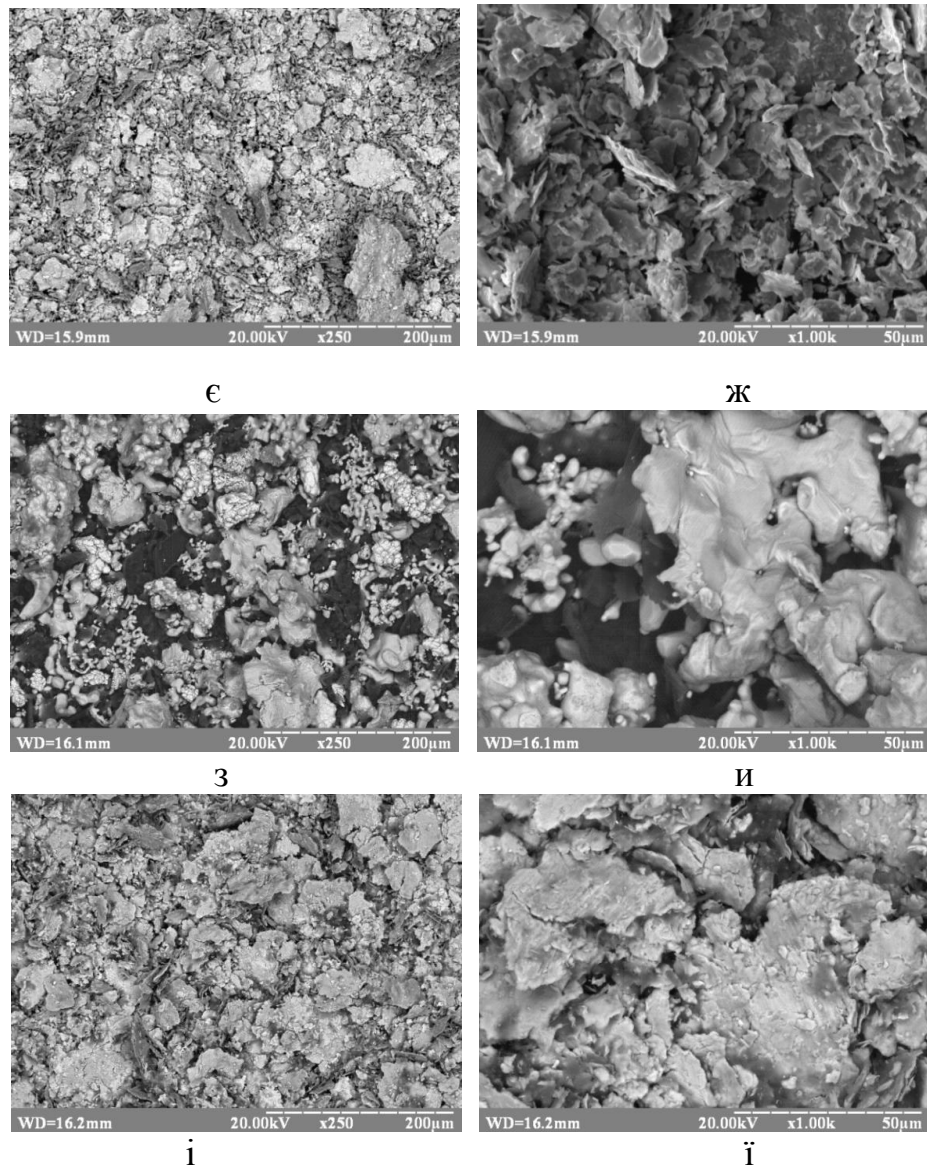
\* – верхнє значення – суміші без розмелу; нижнє – після розмелу 60 хв.

Як видно із даних табл. 3.2 суміші, які піддавалися механоактивації шляхом розмелювання у планетарному млині мали значно нижчі значення насипної щільності та щільності утруски. Це може бути пояснено радикальною зміною форми частинок у процесі розмелювання. Так, вихідні порошки мають форму переважно неправильну чи близьку до сферичної, а після розмелювання форма стає пластинчастою та лускоподібною, що характерно для порошоків пластичних матеріалів (рис. 3.2). Це значно затруднює компактне укладання частинок в процесі вільного насипу чи утруски.



суміш TiCrFeNiCu: а, б – до розмелу; в, г – після розмелу 30 хв.;  
д, е – після розмелу 60 хв.

Рисунок 3.2 – СЕМ зображення порошкових сумішей TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC при різній тривалості розмелу, аркуш 1



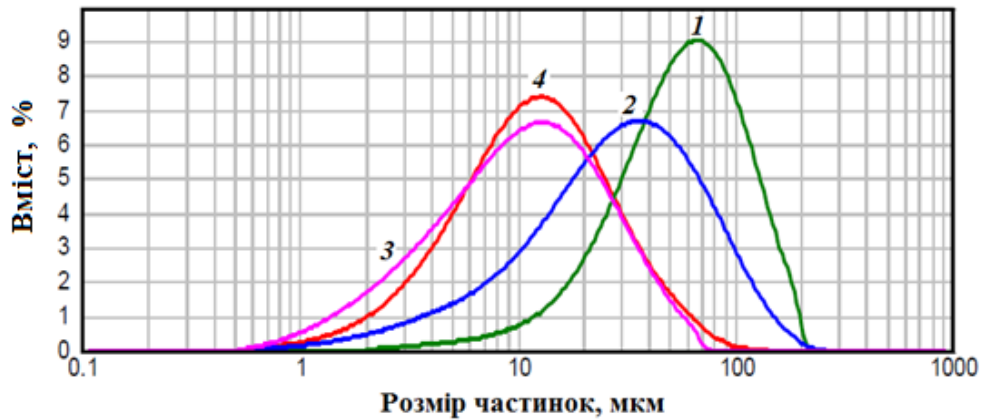
суміш TiCrFeNiCu: а, г – після розмелу 120 хв.;

суміш TiCrFeNiC: б, д – до розмелу; в, е – після розмелу 60 хв.

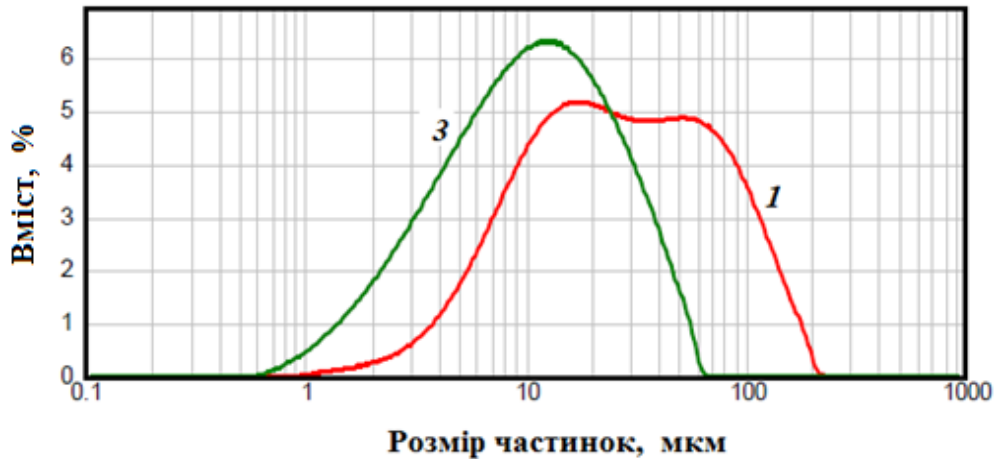
Рисунок 3.2, аркуш 2

Внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі механічної обробки даних сумішей в планетарному млині вони набувають пластинчасту та лускоподібну форму. Фракційний склад зміщується в сторону ультрадрібних фракцій (рис. 3.3), що пояснюється високою інтенсивністю процесу розмелювання ( $n \sim 800$  об./хв.). В процесі механічної обробки даних сумішей в планетарному млині їх дисперсність значно зростає, а фракційний склад зміщується в сторону ультрадрібних фракцій (рис. 3.3), що пояснюється

високою інтенсивністю процесу розмелювання ( $n \sim 800$  об./хв.). Найбільш інтенсивне диспергування суміші TiCrFeNiCu відбувається тільки в результаті розмелювання протягом не менше 60 хв. (рис. 3.3).



а



б

1 – вихідна суміш; 2 – суміш після механообробки 30 хв.; 3 – 60 хв.; 4 – 120 хв.

Рисунок 3.3 – Фракційний склад сумішей TiCrFeNiCu (а) та TiCrFeNiC (б)

Збільшення тривалості розмелювання до 120 хв. не тільки не призводить до помітного збільшення дисперсності в порівнянні з порошком, розмеленим протягом 60 хв., але і навіть трохи знижує вміст ультрадрібних фракцій (1 – 5 мкм) внаслідок можливої агломерації ультрадисперсних частинок при тривалому механічному впливі [104]. Це також підтверджено аналізом дисперсності порошоків, тому оптимальною тривалістю розмелювання є тривалість 60 хв.

Метод рентгеноструктурного аналізу дозволяє оцінити зміну міжплощинних відстаней кристалічної ґратки, середньоквадратичну мікродеформацію і розміри блоків когерентного розсіювання. Резонно припустити, що зміна кожного з цих параметрів відповідає зміні енергетики кристалічної ґратки оброблюваного матеріалу, а запасена при активації енергія дорівнює сумі зміни енергії для кожного з параметрів [105]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (3.2)$$

де  $\Delta E_d$  – кількість енергії, витраченої на зміну міжплощинних відстаней кристалічної ґратки активованого матеріалу;

$\Delta E_s$  – кількість енергії, запасеної у вигляді свіжоутвореної поверхні областей когерентного розсіювання;

$\Delta E_{\varepsilon}$  – кількість енергії, запасеної у вигляді мікродеформації.

Зрозуміло, один метод не охоплює всієї глибини механохімічних перетворень при механоактивації, але він дозволяє оцінити частку засвоєної енергії кількісно. Не виключено, що в даному рівнянні може з'явитися додатковий член, що описує інші види засвоєної енергії. Чисельно оцінивши кожну зі складових, можна визначити кількість запасеної при попередній активації енергії, тобто зміну енерговмісту активованого матеріалу, і зіставити цю зміну з реакційною здатністю активованих фаз. Для оцінки енергії, запасеної у вигляді мікродеформації, запропоновано рівняння [106]:

$$E_{\varepsilon} = \frac{3}{2} E_{\text{Ю}} \varepsilon^2, \quad (3.3)$$

де  $E_{\text{Ю}}$  – модуль Юнга, Па;  $\varepsilon$  – середньоквадратична мікродеформація, частки од.

Аналіз результатів вивчення рентгенівських спектрів вихідних сумішей складу TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC після їх розмелювання у планетарному млині протягом 30 – 120 хвилин показав (рис. 3.4), 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 [104].

У той же час, на рис. 3.4 можна побачити, що зі збільшенням тривалості розмелювання інтенсивність дифракційних ліній ґраток ОЦК, ГЦК і ГПУ (Ti) знижується одночасно з їх розширенням. Так, після розмелювання на 60 та 120 хв. розширення ліній настільки велике, а інтенсивність настільки знижена, що рефлекси  $\text{Cu}_{311}$ ,  $\text{Ni}_{311}$ , і  $\text{Cu}_{222}$  ГЦК ґратки практично знаходяться на рівні фону. Це свідчить про накопичення дефектів кристалічної будови і істотне спотворення кристалічної ґратки всіх компонентів, що проявляється в ефектах розширення ліній зі збільшенням тривалості розмелювання. Ширина інтерференційних ліній є джерелом відомостей про важливі для практики процеси зміцнення і знеміцнення металів і сплавів. На основі розробленої теорії М. А. Кривоглаза про розсіяння рентгенівських променів реальними кристалами, авторами робіт [102, 103] обґрунтовано використання величини фізичного розширення як об'єктивної оцінки дефектності кристалічної ґратки, яке обумовлюється щільністю і розподілом дислокацій в металі.

Відомі підходи були використані для аналізу недосконалостей кристалічної ґратки на внутрішньозеренному рівні (по фізичному розширенню ліній) всіх рефлексів рентгенівського спектру багатокомпонентної порошкової суміші після розмелювання протягом 120 хвилин (табл. 3.3). Обчислені кількісні значення елементів тонкої структури компонентів (табл. 3.2), що входять до складу вихідної суміші – істинне фізичне розширення, величини областей когерентного розсіювання (ОКР), мікродеформації, щільності дислокацій, – свідчать про істотне спотворення ґратки металів в процесі деформації, що призводить до подрібнення областей когерентного розсіяння.



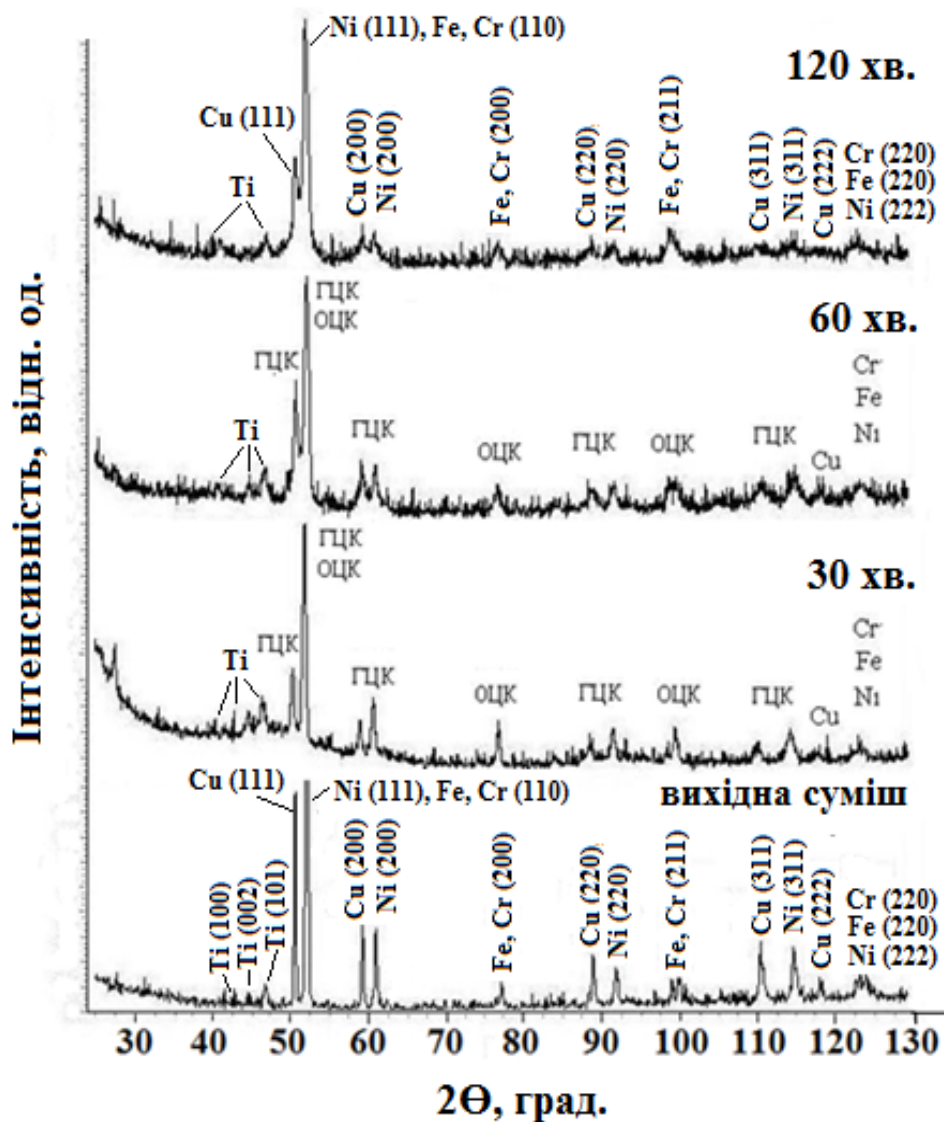


Рисунок 3.4 – Дифрактограми суміші TiCrFeNiCu до і після розмелювання при різній його тривалості

Як видно з табл. 3.3, структурні складові суміші володіють високою дисперсністю областей когерентного розсіювання, практично наноструктурного стану. Найбільшу пластичну деформацію зазнає мідь. Зважаючи на велику близькості кутів відбиття заліза і хрому їх рефлекси практично нероздільні. Розмиття рентгенівських ліній характерно і для титану зі структурою ГЦУ. Дефектність кристалічної будови буде впливати на структуроутворення при подальшій термообробці сплавів.

Таблиця 3.3 – Розрахункові величини елементів тонкої структури за профілями ліній відповідних атомних площин компонентів суміші складу TiCrFeNiCu після розмелювання протягом 120 хв.

№	Компоненти суміші	Кількісні характеристики елементів тонкої структури					
		$\beta$ , мрад	ОКР, нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{12}$ , см <sup>-2</sup>	$a_{\text{вих.}}$ , нм	$a_{\text{експер.}}$ , нм
1	Cu <sub>111</sub>	10,5	17,72 (профіль Cu <sub>111</sub> виділений не повністю, так як частина його входить у профіль (Ni <sub>111</sub> , (Fe,Cr) <sub>110</sub> )				
2	(Ni <sub>111</sub> (Fe,Cr) <sub>110</sub> )	10,6	16,64 (розрахунок виконаний по структурі ОЦК)				
3	(Ni <sub>111</sub> (Fe,Cr) <sub>110</sub> )	9,42	16,97 (розрахунок виконаний по структурі ГЦК)				
4	Cu <sub>200</sub>	16,00	11,53				
5	Ni <sub>200</sub>	6,98	26,45				
6	Fe, Cr <sub>200</sub>	16,14	12,6				
7	Cu <sub>220</sub>	22,6		82,2	135,2		
8	Ni <sub>220</sub>	22,0		75,59	96,8		
9	Fe, Cr <sub>211</sub>	21,8				0,2866	0,2879
	Cr					0,2887	0,2898
10	Cu <sub>311</sub>	28,2		279,6	15,9	0,3617	0,3612
11	Ni <sub>311</sub>	8,63		78,8	1,378	0,3524	0,35208

Вміст кисню у сумішах після розмелювання протягом 60 хв. не перевищував 0,5 % (табл. 3.4).

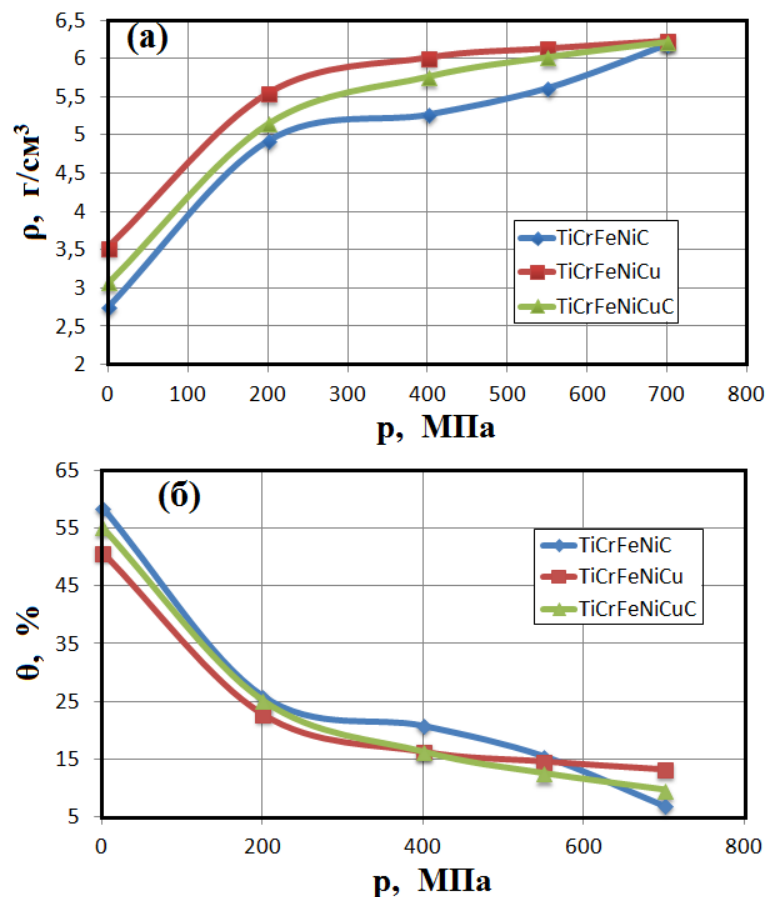
Таблиця 3.4 – Вміст кисню у порошкових сумішах, мас. %

Суміш	До розмелу	Після 60 хв. розмелу
TiCrFeNiCu	0,2	0,5
TiCrFeNiC	0,3	0,5

### 3.3 Вплив механоактивації на ущільнення сумішей TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC еквіатомного складу при пресуванні

#### 3.3.1 Суміші до механоактивації

Для оцінки характеристики ущільнюваності порошкової шихти, отриманої мокрим змішуванням (без попередньої механоактивації) при пресуванні визначали залежність щільності та поруватості пресовок від тиску пресування. Як показали результати ущільнюваності досліджуваних складів шихт при пресуванні (рис. 3.7), порошкові суміші з графітом характеризуються нижчими значеннями абсолютних величин густини пресовок при однакових тисках пресування (рис. 3.7, а), натомість їх відносна густина вища, ніж у



а – криві густини; б – криві поруватості

Рисунок 3.7 – Залежності густини та поруватості пресовок від тиску пресування для різних складів сумішей (без розмелу)

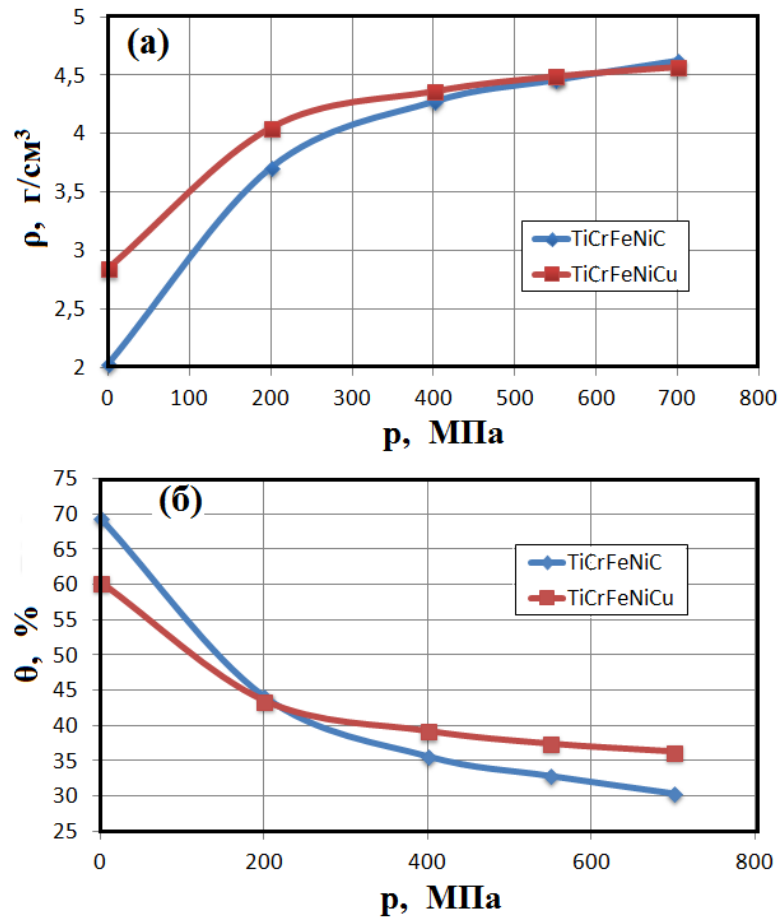
сумішей без графіту. В той же час поруватість зразків із сумішей цього складу, зокрема при тиску 700 МПа, не перевищує 9,7 %, тоді як поруватість пресовок із шихти без графіту (система Ti-Cr-Fe-Ni-Cu) за тих же умов пресування складає близько 13,3 % (рис. 3.7, б), що обумовлено ефектом, при якому графіт виступає як тверде мастило при пресуванні і знижує коефіцієнт тертя між частинками та стінками матриці.

### 3.3.2 Механоактивовані суміші

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 розмелу 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 - 36 %.

На рис. 3.8 зображено залежності щільності та поруватості пресовок від тиску пресування для аналогічних сумішей, що були піддані механообробці протягом 60 хв. у планетарному млині. Як видно з рис. 3.8 краще ущільнюється суміш TiCrFeNiC, яка до того ж має меншу щільність утруски у порівнянні із сумішшю TiCrFeNiCu – 2,03 та 2,85 г/см<sup>3</sup> відповідно (початкові точки на графіках). Це також пов'язано із наявністю твердого мастила при пресуванні, яким є графіт. Однак навіть при наявності графіту при тиску пресування 700 МПа поруватість пресовки становить близько 30,5 %, що свідчить про значне деформаційне зміцнення елементів суміші в процесі механічної обробки.



а – криві густини; б – криві поруватості

Рисунок 3.8 – Залежності густини та поруватості пресовок від тиску пресування для сумішей, що були піддані механообробці протягом 60 хв. у планетарному млині.

### 3.4 Вплив механоактивації на термообробку компактованих сумішей

#### 3.4.1 Спінання пресовок TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC еквіатомного складу без попередньої механоактивації шихти

Спінання багатокомпонентних систем характеризується цілою низкою особливостей. У структурі спечених багатокомпонентних сплавів можна спостерігати як вихідні речовини, так і продукти їх взаємодії – тверді розчини і з'єднання. Структура може бути як матричного типу з ізольованими включеннями, так і статистичного (взаємопроникаючого) типу. Якщо фази в

суміші порошків при температурі спікання не перебувають в рівновазі, то «мимовільне» спікання визначиться не тільки прагненням знизити вільну поверхневу енергію і щільність дефектів, але і буде залежати від процесів гетеродифузії, що наближає систему до стану рівноваги. В результаті масопереносу в процесі спікання утворюються тверді розчини, інтерметаліди і тверді фази, проходять міжфазні реакції. Все це може вплинути на процес спікання і усадки [107].

В процесі роботи було помічено, що спікання пресовок складу TiCrFeNiCu при температурі 1200 °C відбувається в присутності рідкої фази за участю найбільш легкоплавкого елемента системи – Cu. У процесі спікання рідка фаза, що утворюється в об'ємі заготовки полегшує розвиток сил зчеплення між окремими частинками порошку, що значно інтенсифікує дифузійні процеси та спікання в цілому. При спіканні пресовок TiCrFeNiC також виявлено сліди присутності рідкої фази, що, очевидно, пояснюється наявністю евтектики Fe – Ti. Але, незважаючи на це, поруватість спечених зразків була досить високою (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Поруватість та густина спечених зразків сплавів

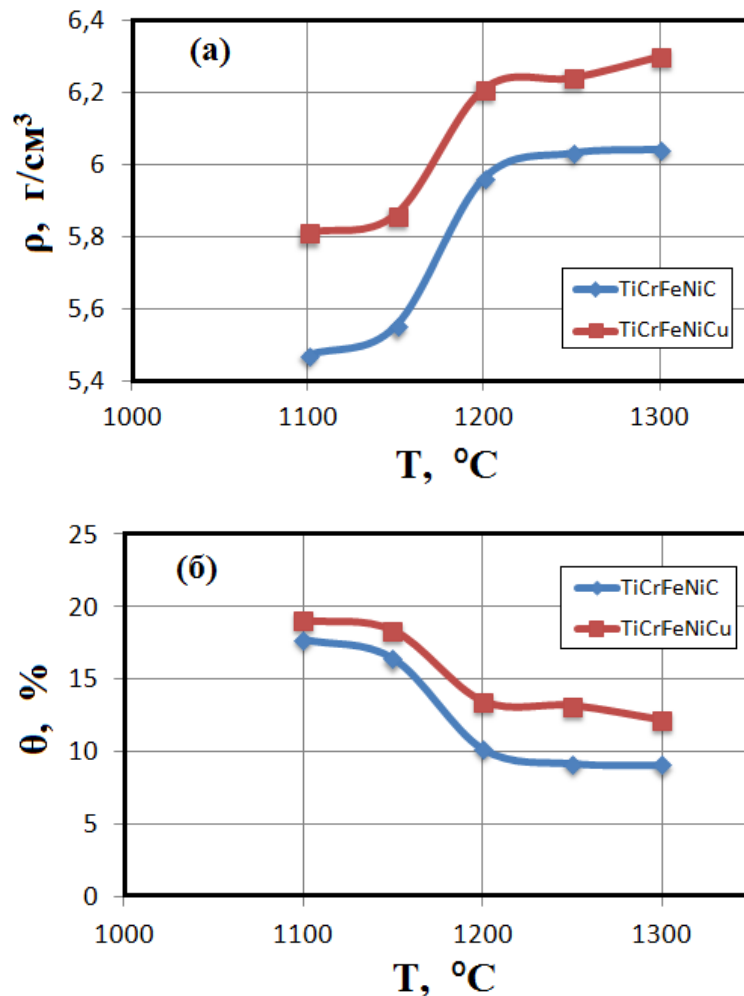
Сплав	Температура спікання, °C	Поруватість, %	Густина, г/см <sup>3</sup>
TiCrFeNiCu	1200	5,1	6,82
TiCrFeNiC	1200	6,3	6,23

### 3.4.2 Спікання пресовок TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC еквіатомного складу з попередньою механоактивацією шихти

Важливо правильно реалізувати накопичену при активації енергію. При високих швидкостях нагріву реакційна здатність шихт, температура початку реагування, швидкість і глибина хімічного перетворення вище, ніж при малих швидкостях нагріву. Тому спікання пресовок проводили при високих

швидкостях нагріву, завантажуючи контейнер зі зразками у електропіч, що вийшла на режим спікання.

З огляду на значне деформаційне зміцнення та активацію поверхні порошоків в процесі розмелу у планетарному млині спікання отриманих пресовок відбувається зі значною усадкою, як і очікувалося. Проте після спікання поруватість зразків знаходилася на досить високому рівні (рис. 3.9), що може бути пояснено низькими координаційними числами частинок порошоків в об'ємі пресовок внаслідок їх високої початкової поруватості (30 – 36 %), що в свою чергу обумовлено низькою пресуємістю таких порошоків. Це призводить до слабких контактів між частинками.



а – криві густини; б – криві поруватості

Рисунок 3.9 – Залежності густини та поруватості спечених сплавів від температури спікання (з попередньою механоактивацією шихти)

Незважаючи на досить велику усадку пресовок поруватість отриманих сплавів знаходилася на досить високому рівні ( $> 9\%$ ), що негативно впливає на властивості сплавів.

Отже, отримати компактний матеріал методом спікання пресовок із механоактивованих сумішей порошоків практично неможливо.

### 3.4.3 Гаряче штампування пористих порошкових пресовок

Одним з найкращих варіантів консолідації пористих пресовок (як з попередньою механоактивацією шихти так і без неї) для всіх складів сплавів є гаряче штампування з наступним відпалом, що дозволило отримати майже безпористі сплави (табл. 3.6). Попередня механоактивація шихти практично не впливає на поруватість сплавів після ГШ. Щоправда після відпалів такі сплави мали дещо меншу поруватість, ніж сплави без механоактивації.

В усіх сплавах спостерігається тенденція до підвищення поруватості при збільшенні температури відпалу. Це можна пояснити ефектом Френкеля II роду, при якому відбувається явище утворення вторинної поруватості внаслідок різниці коефіцієнтів гетеродифузії елементів сплаву [108, 109].

Таблиця 3.6 – Технологічні характеристики гарячештампованих сплавів

Сплав	$T_{\text{відпалу}}, ^\circ\text{C}$	Густина*, $\text{г/см}^3$	Поруватість*, %
TiCrFeNiC	Без відпалу	6,55	1,5
		6,55	1,5
	1200	6,51	2,1
		6,52	2,0
	1250	6,50	2,2
		6,53	1,8
	1300	6,48	2,5
		6,55	1,5



## Продовження таблиці 3.6

Сплав	$T_{\text{відпалу}}, ^\circ\text{C}$	Густина*, $\text{г/см}^3$	Поруватість*, %
TiCrFeNiCu	Без відпалу	7,11	1,3
		7,08	1,4
	1000	7,03	2,2
		7,04	2,0
	1100	6,98	2,8
		7,00	2,6
	1200	7,05	1,9
		7,01	2,4
TiCrFeNiCuC	Без відпалу	6,73	2,0
		-	-
	1200	6,52	5,1
		-	-

\*– верхнє значення: сплави, отримані без попередньої механоактивації шихти, нижнє – з механоактивацією 60 хв.

На рис. 3.10 зображені фото спечених та штампованих зразків сплавів у загальному вигляді. Штамповані зразки характеризуються значно вищими показниками щільності, ніж аналогічні спечені зразки.



а

б

а – спечені; б – штамповані

Рисунок 3.10 – Загальний вигляд виготовлених зразків сплавів

### 3.5 Висновки за розділом 3

1. За результатами оцінки впливу режимів розмелювання на гранулометричний склад порошкових сумішей показано недоцільність збільшення її тривалості понад 60 хв., що не тільки не призводить до помітного збільшення дисперсності в порівнянні з порошком, розмеленим протягом 60 хв., але навіть трохи знижує вміст дрібних фракцій ( $1\div 5$  мкм) внаслідок агломерації ультрадисперсних частинок при тривалому механічному впливі.

2. В результаті дослідження фазового складу вихідних порошкових сумішей систем TiCrFeNiCu та TiCrFeNiC після розмелювання протягом 30–120 хвилин показано, що незалежно від тривалості розмелу в досліджуваному часовому інтервалі рентгенівський спектр зразків складається з рефлексів окремих компонентів, що входять до складу отриманого сплаву, що обумовлено відсутністю будь-якої помітної хімічної взаємодії між компонентами в процесі розмелювання.

3. Встановлено, що зі збільшенням тривалості розмелювання інтенсивність дифракційних ліній ОЦК, ГЦК і ГПУ ґраток компонентів шихти знижується одночасно з розширенням останніх, що обумовлено істотним спотворенням ґраток металів внаслідок локальних пластичних деформацій і підтверджується збільшенням розрахункових значень величин областей когерентного розсіювання (ОКР), мікродеформацій та щільності дислокацій.

4. За результатами оцінки ущільнюваності вихідних шихт різних компонентних складів при пресуванні показано, що введення в склад останніх графіту сприяє підвищенню рівня густини пресовок при однакових тисках пресування: якщо поруватість пресовок при тиску 700 МПа складає понад 13 %, то при введенні в склад шихти графіту їх поруватість не перевищує 10 %, що пояснюється змащувальними властивостями графіту як при внутрішньому терті, так і при контактному терті порошку зі стінками матриці. Механоактивація порошкових сумішей суттєво погіршує характеристики їх

ущільнюваності та не дозволяє забезпечити отримання з них пресовок з поруватістю менше 30÷35 %.

5. Встановлено значний вплив механоактивації шихти на усадку зразків при спіканні, що забезпечує зменшення поруватості вихідних пресовок, отриманих з таких порошоків, з 30÷35 % до 6÷12 % після спікання.

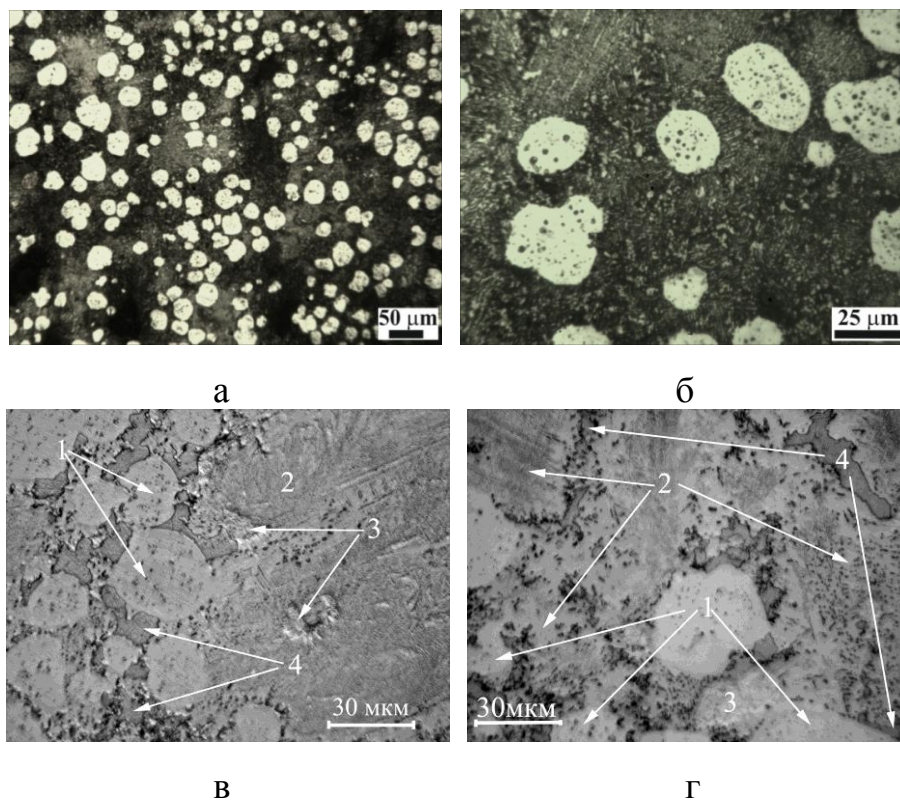
6. Показано ефективність застосування гарячого штампування для отримання полікомпонентних високоентропійних сплавів з високою щільністю, що наближається до теоретичної. Однак, при проведенні відпалу після гарячого штампування та збільшенні його температури спостерігається тенденція до незначного підвищення поруватості (до 1,5÷2,8 %), що пояснюється проявом ефекту Френкеля II роду (утворення вторинної поруватості внаслідок різниці коефіцієнтів гетеродифузії компонентів сплаву, яка інтенсифікується при підвищенні температури).

**РОЗДІЛ 4**  
**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ**  
**ЕКВІАТОМНИХ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ TiCrFeNiCu,**  
**TiCrFeNiCuC ТА TiCrFeNiC**

**4.1 Порівняння мікроструктури та фазового складу спечених та штампованих ПКС TiCrFeNiCu**

**4.1.1 Сплави, виготовлені із сумішей порошків без МА**

Аналіз мікроструктури спеченого при температурі 1200 °С сплаву TiCrFeNiCu показав, що вона містить рівномірно розподілені в багатофазній матриці темно-сірого та сірого кольору включення округлої форми (глобули) розміром 10 ÷ 30 мкм (рис. 4.1).



а, б – оптична мікроскопія; в, г – скануюча електронна мікроскопія

Рисунок 4.1 – Мікроструктура спечених при 1200 °С еквіатомних сплавів TiCrFeNiCu

Найбільшу площу досліджуваного зразка займає практично однорідна матриця темно-сірого кольору (фаза 2), що являє собою результат максимальної взаємодифузії порошків усіх вихідних елементів при спіканні. Міжчасткові прошарки фази 4 з максимальним вмістом Fe і Ti, вочевидь, можна ідентифікувати як твердорозчинну фазу, що утворилася на основі низькотемпературної евтектики системи Fe-Ti [110], а окремі включення фази 3 - як твердий розчин на основі міді. Слід зазначити, що мідь виявилася єдиним елементом системи, частинки якої розчинилися при спіканні не цілком. Крім наведених фаз у мікроструктурі сплаву відзначаються також окремі включення досить незначних розмірів, що ускладнює визначення їх хімічного складу [115].

За допомогою комп'ютерної програми SEO Imagelab 1.0 визначено кількісне співвідношення кожної з 4-х фаз (рис. 4.2 та табл. 4.1). Як видно з рис. 4.1 і табл. 4.1, світлі глобули (фаза 1) мають різку границю і містять максимальну кількість Cr і Fe, що відповідає складу сплаву типу ферохрому.

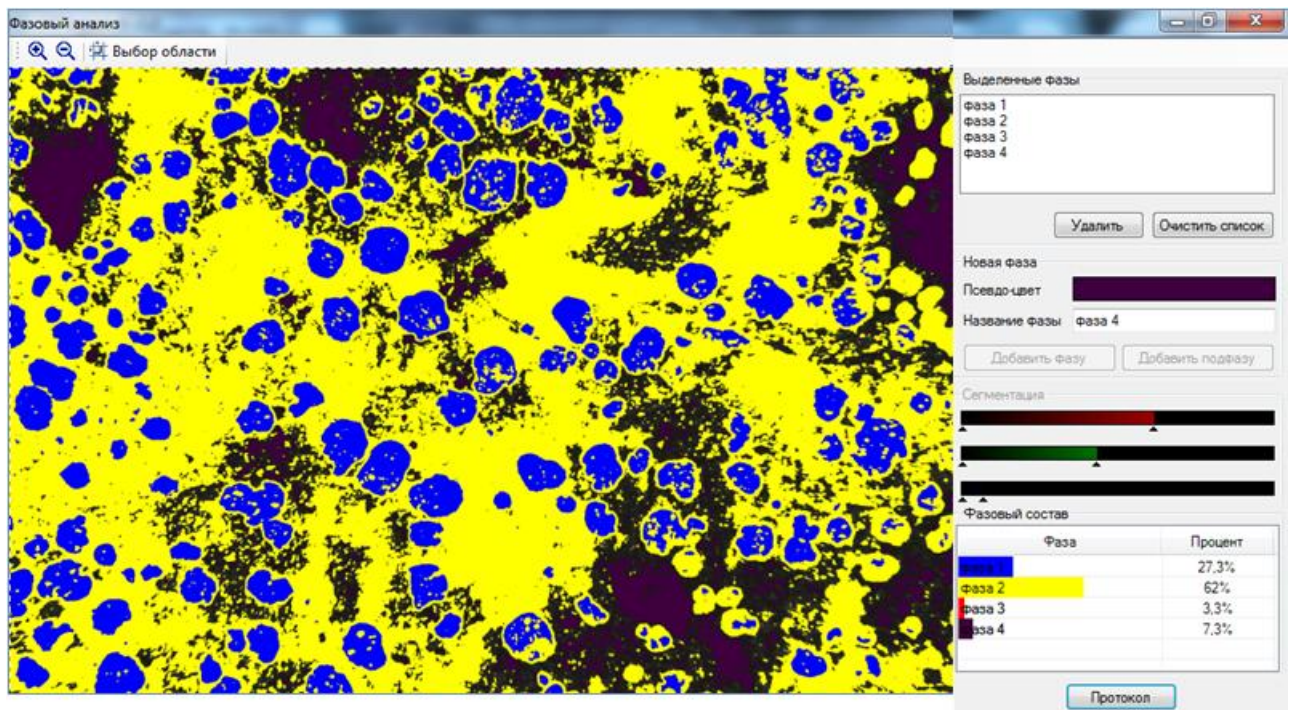


Рисунок 4.2 – Кількісне співвідношення фаз у спеченому сплаві TiCrFeNiCu, визначене за допомогою комп'ютерної програми SEO Imagelab 1.0

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу фаз даного сплаву показали, що, тоді як вихідна шихта складається із суміші елементарних порошків Ti, Cr, Ni, Fe і Cu у еквіатомному співвідношенні, то після ізотермічної витримки при температурі спікання в результаті взаємодифузії і часткового контактного плавлення утворилися принаймні чотири нові характерні структурні області (рис. 4.1), хімічний склад яких і середні значення їх мікротвердості наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад фаз, мікротвердість і середній вміст окремих фаз сплаву TiCrFeNiCu (ат. %)

Фаза	Cu	Fe	Ni	Cr	Ti	H <sub>μ</sub> , ГПа	Вміст фази, % (об.)
Фаза 1	2,50	31,43	7,91	55,55	2,58	4,69	27,3
Фаза 2	27,89	19,46	28,13	9,83	14,66	5,10	62,0
Фаза 3	84,06	4,14	7,64	1,64	2,50	2,28	3,4
Фаза 4	3,10	32,75	19,55	15,70	28,87	5,71	7,3

Аналіз дифрактограми отриманого сплаву (рис. 4.3) дозволив виявити наступні особливості. Оцінюючи характер профілів рентгенівських ліній ґраток ОЦК і ГЦК сплаву слід зазначити дещо розмиті профілі, що описують фазу з ГЦК ґраткою, і чіткі профілі ґратки ОЦК, що особливо помітно на великих кутах відбиття. Так для ГЦК ґратки по лініях з індексами атомних площин (311) та (222) можна припустити про наявність двох фаз з ґратками ГЦК з близькими параметрами ґраток. Це підтверджується виконаними розрахунками по лініях (222):  $a_1 = 0,36348$  нм і  $a_2 = 0,36183$  нм. Розмитий характер ліній для обох фаз свідчить про спотворення їх кристалічних ґраток. За дублетності профілю (220) ґратки ОЦК можна судити про рівноважний стан її кристалічної

гратки з параметром  $a_1 = 0,28801$  нм, близьким до параметру гратки хрому [115, 116]. Відзначено текстуру в напрямку (220). Фіксується деяке розширення ліній, що належать титану з ГЦУ граткою. Параметри гратки ГЦУ фази:  $a = 0,30644$  нм,  $c = 0,46551$  нм – дещо відрізняються від значень вихідного порошку титану (табл. 2.1).

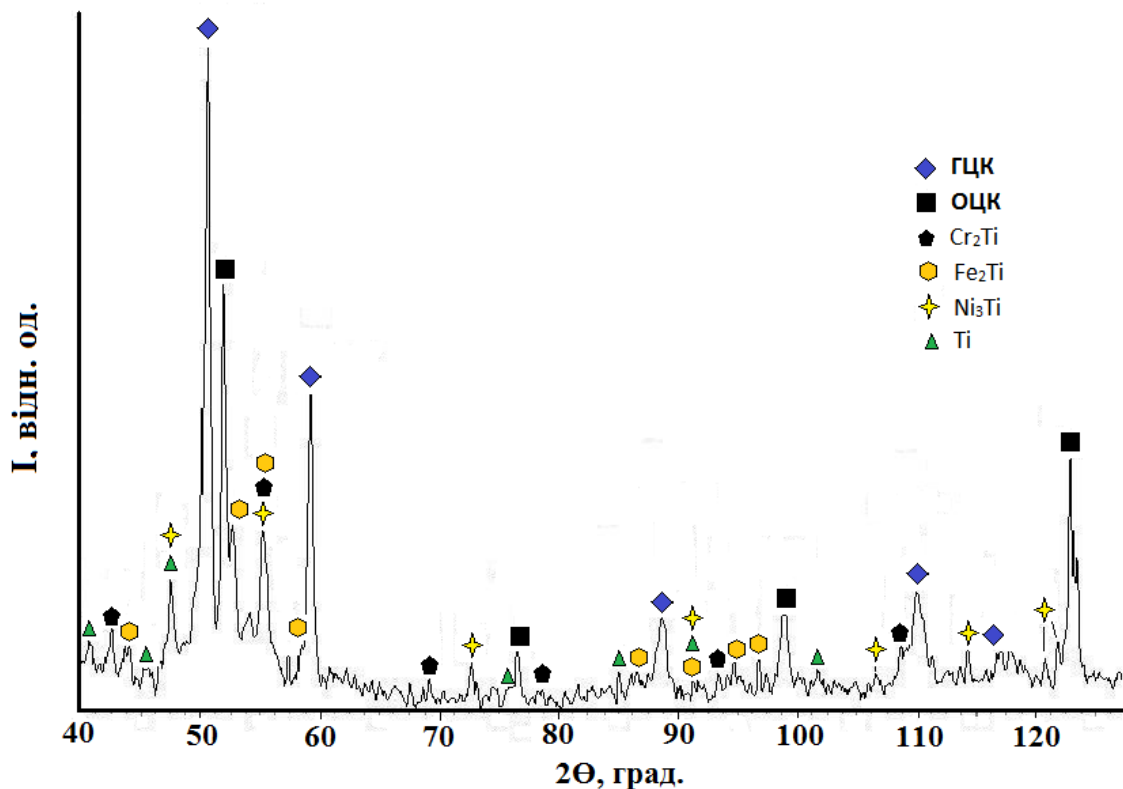


Рисунок 4.3 – Дифрактограма спеченого сплаву TiCrFeNiCu при 1200 °С, 2 год.

Із зіставлення результатів рентгеноструктурних, металографічних та мікрорентгеноспектральних досліджень можна зробити висновок, що всі фази, що формуються в еквіатомному сплаві TiCrFeNiCu є твердими розчинами з різними типами кристалічних ґраток. Фаза з ОЦК ґраткою утворюється на базі взаємної розчинності Cr і Fe з близькими розмірами атомів, а також в результаті складних взаємодій елементів з відмінними атомними радіусами до 15 %. Середня мікротвердість цієї фази досить висока – 4,69 ГПа.

За даними рентгеноструктурних досліджень в порошковому сплаві TiCrFeNiCu присутні 2 багатокомпонентні фази з ґратками ГЦК, що мають різкі відмінності по мікротвердості. В даному випадку в процесі охолодження сплаву відбувається часткове розкладання фази з ГЦК структурою, в результаті утворюється твердий розчин з ґраткою міді, збіднений на легуючі елементи (ГЦК структура) з мінімальною для даної системи мікротвердістю 2,28 ГПа. Беручи до уваги, що мікротвердість чистої міді становить 760 МПа, можна зробити висновок, що таке значне підвищення мікротвердості фази на основі міді обумовлено взаємодією всіх елементів, що входять до неї з істотно різними атомними радіусами.

Твердорозчинна фаза з ґраткою ГЦК має мікротвердість 5,10 ГПа, що дещо вище, ніж ОЦК, яка вважається більш міцною. Однак фаза ГЦК утворюється за рахунок складної взаємодії всіх елементів, як і ОЦК, але з набагато більшим вмістом Ti, атомний радіус якого істотно відрізняється від всіх вхідних елементів до 17 %, що призводить до значного спотворення кристалічної ґратки, в результаті чого і підвищується твердість. Рентгенографічно зафіксовано спотворення кристалічної ґратки ГЦК і Cu (розмиття рефлексів (222)). Найбільш тверда фаза з мікротвердістю 5,71 ГПа утворюється у результаті взаємодії всіх елементів з істотними відмінностями атомних радіусів на базі гексагональної щільної упаковки ґратки Ti, тоді як мікротвердість чистого титану становить  $\sim 2$  ГПа. У фазовому складі сплаву фіксуються також виразні піки інтерметалідів  $Cr_2Ti$ ,  $Fe_2Ti$  і  $Ni_3Ti$  [115].

Кількісні характеристики елементів тонкої структури підтверджують істотну недосконалість кристалічної ґратки твердорозчинної ГЦК структури в порівнянні з фазою ОЦК. Так, величина областей когерентного розсіювання в ґратці ОЦК в 2 рази перевищує аналогічний параметр для ГЦК структури і становить 63,4 нм. Мікроспотворення кристалічної ґратки ГЦК в  $\sim 3$  рази вище у порівнянні з ОЦК ґраткою, а щільність дислокацій зросла на порядок (табл. 4.2).



Таблиця 4.2 – Розраховані величини елементів тонкої структури ОЦК і ГЦК структур сплаву TiCrFeNiCu після спікання при 1200 °С

Технологічний режим	Кількісні характеристики елементів тонкої структури						
	$\beta_{110}$ , $\beta_{111}$ , мрад	$\beta_{220}$ , $\beta_{311}$ , мрад	ОКР, нм	$(\Delta a/a)$ $* 10^{-3}$	$\rho * 10^{11}$ , $\text{см}^{-2}$	$a_{\text{вих.}}$ , нм ОЦК <sub>220</sub> ГЦК <sub>311</sub>	$a_{\text{експер.}}$ , нм ОЦК <sub>220</sub> ГЦК <sub>311</sub>
Спікання при 1200 °С без розмелу, ОЦК	3,46	6,35	63,4	19,3	8,1	0,2866 <sub>Fe</sub> 0,2887 <sub>Cr</sub>	0,2880
Спікання при 1200 °С без розмелу, ГЦК	6,9	21,35	28,8	53,4	91,0	0,3617 <sub>Cu</sub> 0,3523 <sub>Ni</sub>	0,3608

На рис. 4.4 зображено мікроструктуру штампованих сплавів аналогічного складу з подальшим відпалом при 1200 °С.

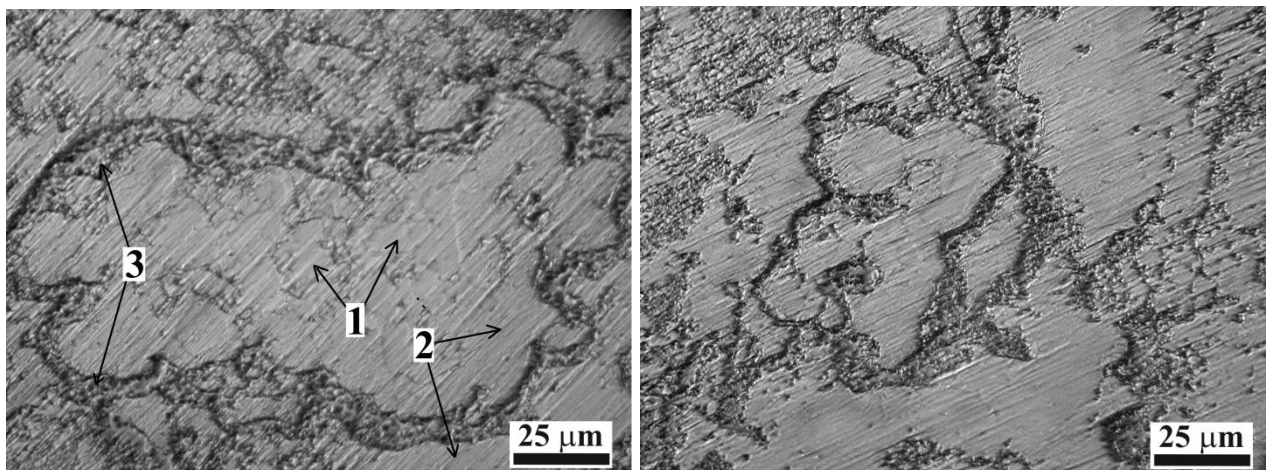


Рисунок 4.4 – СЕМ зображення штампованого зразка сплаву TiCrFeNiCu з подальшим відпалом при 1200 °С

На відміну від спеченого сплаву у штампованому виявлено лише 3 фази, що також підтверджено локальним мікрорентгеноспектральним аналізом (рис. 4.5). Фази 1 і 2 (рис. 4.4) аналогічні фазам 1 і 2 у спеченому сплаві. Зникла фаза на основі міді – отже, слід зазначити, що всі елементи цілком розчинилися один

в одному. Фаза 3 відповідає фазі 4 у спеченому сплаві (табл. 4.1). В цілому мікротвердість фаз у штампованого сплаву дещо вища, ніж у спеченого, зокрема у фази ОЦК (фаза 1)  $H_{\mu} = 4,71$  ГПа, у матриці (фаза 2)  $H_{\mu} = 5,32$  ГПа, у фази на основі титану (фаза 3)  $H_{\mu} = 5,82$  ГПа.

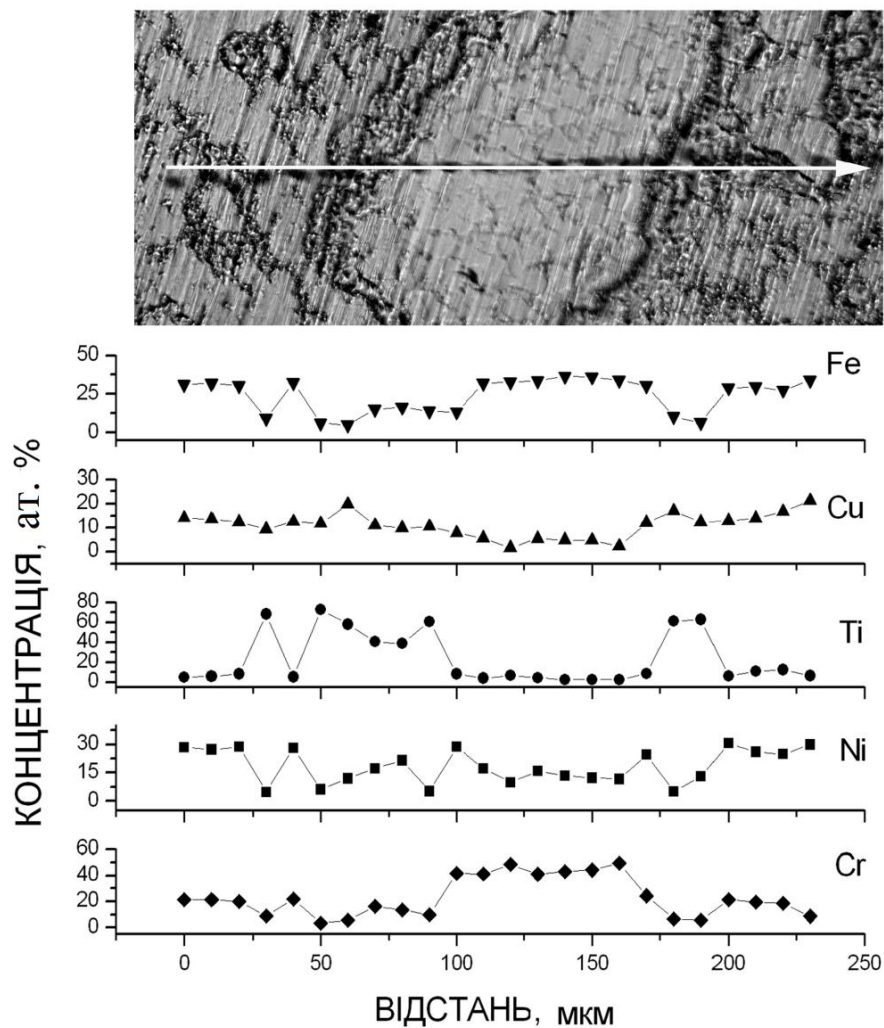


Рисунок 4.5 – Мікрорентгеноспектральний аналіз штампованого зразка сплаву TiCrFeNiCu з подальшим відпалом при 1200 °C

#### 4.1.2 Сплави, виготовлені з механоактивованих сумішей порошків

Авторами робіт [111, 112, 114] встановлено, що основним фактором, який впливає на фазоутворення в полікомпонентних ВЕСах є середня електронна

концентрація (VEC), що визначається за законом Вегарда (правило суміші) [113]:

$$VEC = \sum c_i x_i, \quad (4.1)$$

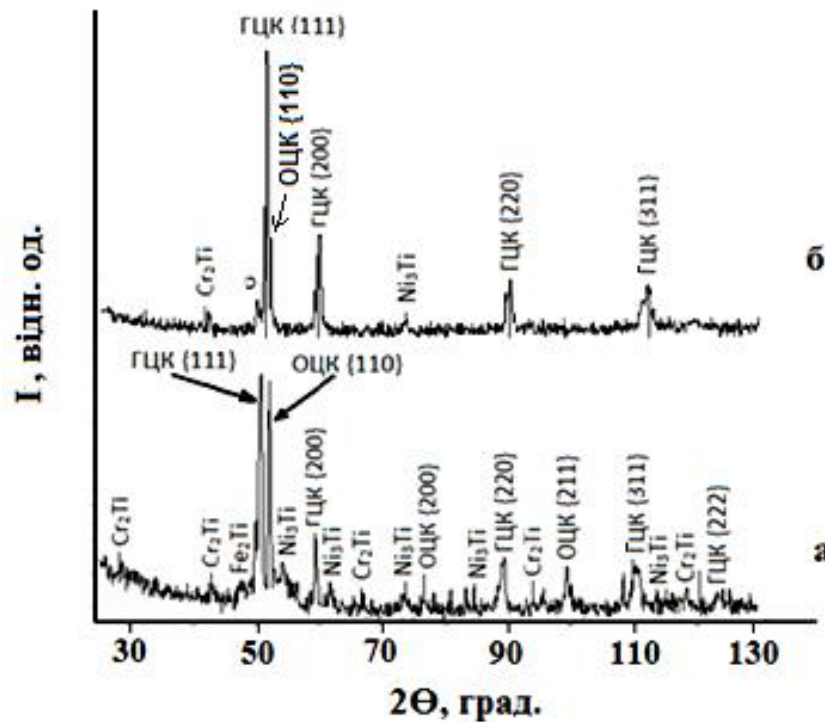
де  $c_i$  – концентрація елемента у сплаві,  $x_i$  – його електронна концентрація.

Так, при VEC до 4,25 ел/ат у сплавах утворюється твердий розчин на основі ГЩУ гратки. Якщо середня електронна концентрація лежить в межах 4,25 – 7,2 ел/ат у сплавах буде утворюватися тільки ОЦК твердий розчин або кілька твердих розчинів на базі ОЦК гратки. В перехідній зоні від 7,3 до 8,3 ел/ат спостерігається формування двохфазних твердих розчинів на основі ОЦК і ГЦК граток в різній пропорції. І лише при  $VEC \geq 8,4$  ел/ат формується твердий розчин на основі ГЦК гратки [114].

У сплаві TiCrFeNiCu VEC становить 7,8 ел/ат, що попадає в область ОЦК+ГЦК і повністю узгоджується із теорією.

Механоактивація системи призвела до істотного спотворення кристалічних граток всіх компонентів, яке збільшується з тривалістю розмелу і проявляється в зниженні інтенсивності ліній і їх розмитості (рис. 4.6 (а)). Після розмелювання на 2 години розширення ліній настільки велике, а інтенсивність настільки знижена, що рефлекси  $Cu_{311}$  і  $Ni_{311}$ ,  $Cu_{222}$  ГЦК гратки практично знаходяться на рівні фону. При цьому найбільша пластична деформація спостерігається на міді.

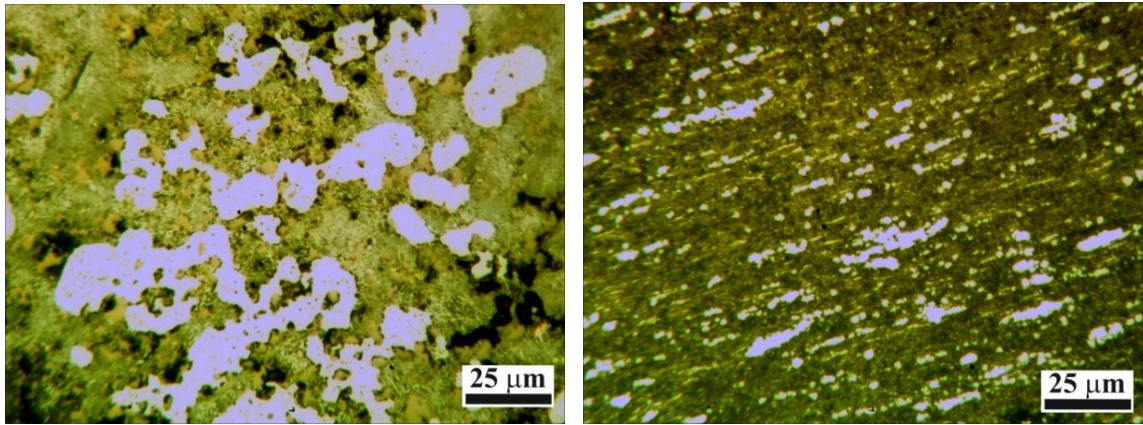
Зважаючи на велику близькість кутів відбиття заліза і хрому їх рефлекси практично нероздільні. Розмиття рентгенівських ліній характерно і для титану зі структурою ГЩУ. Дефектність кристалічної будови буде впливати на структуроутворення при подальшій термообробці сплавів [117].



а – спечений сплав; б – штампований сплав з наступним відпалом

Рисунок 4.6 – Дифрактограми спеченого та штампованого сплавів TiCrFeNiCu при 1200 °С

Аналіз дифрактограми (рис. 4.6 (а)) і мікроструктури (рис. 4.7 (а)) показав, що в процесі спікання утворюються дві фази твердого розчину зі структурою ОЦК і ГЦК (світла і сіра відповідно). Наявність інтерметалідів  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  і  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  свідчить про неповну реалізацію можливості ентропії змішання 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. 4.6 (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  $55,0 \cdot 10^{11}$   $\text{см}^{-2}$ . Це свідчить про те, що механоактивація призводить до формування дислокаційної структури, яка істотно впливає на властивості матеріалу [117].



а

б

а – спечений сплав; б – штампований сплав з наступним відпалом

Рисунок 4.7 – Мікроструктура спеченого та штампованого сплавів TiCrFeNiCu при 1200 °С

В табл. 4.3 наведено кількісні характеристики елементів тонкої структури сплаву після розмелювання протягом 120 хв. і подальшого штампування.

Таблиця 4.3 – Розрахункові величини елементів тонкої структури за профілями ліній відповідних атомних площин компонентів суміші TiCrFeNiCu після розмелювання протягом 120 хв. і подальшого гарячого штампування

№	Профілі ліній відповідних фаз	Кількісні характеристики елементів тонкої структури					
		$\beta$ , мрад	ОКР, нм	$\epsilon \cdot 10^{-2}$	$\rho \cdot 10^{12}$ , см <sup>-2</sup>	$a_{\text{вих.}}$ , нм	$a_{\text{експер.}}$ , нм
1	ГЦК <sub>111</sub>	11,53	15,3				
2	ГЦК <sub>200</sub>	13,56					
3	ГЦК <sub>220</sub>	14,90					
4	ГЦК <sub>311</sub>	20,08		20,1	8,06	0,3617 (Cu) 0,3524 (Ni)	0,3625
5	ГЦК <sub>222</sub>	16,27		14,03	5,2	0,36178 (Cu)	0,3600
6	ОЦК <sub>110</sub>	9,76	18,11				
7	ОЦК <sub>211</sub>	10,75		11,23	2,34	0,28653 (Fe) 0,28878 (Cr)	0,2879

Відповідно до таблиці, дефектність кристалічної будови гарячештампованого зразка є досить високою. Параметри кристалічної ґратки ГЦК і ОЦК структур складають середні значення по відношенню до величин вихідних компонентів з ГЦК і ОЦК структурами.

Дифракційна картина еквіатомного ПКС TiCrFeNiCu після розмелювання, гарячого штампування і подальшого відпалу при 1200 °С представлена інтерференціями, що належать ГЦК структурі (рис. 4.6, б). У невеликій кількості фіксуються рефлекси ОЦК ґратки, інтерметаліди і (FeCr)  $\sigma$ -фаза. Обчислені розміри елементів тонкої структури для даного сплаву наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Розрахункові величини елементів тонкої структури за профілями ліній відповідних атомних площин компонентів суміші TiCrFeNiCu після розмелювання, гарячого штампування і відпалу при 1200 °С

№	Профілі ліній відповідних фаз	Кількісні характеристики елементів тонкої структури					
		$\beta$ , мрад	ОКР, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-2}$	$\rho \cdot 10^{12}$ , см <sup>-2</sup>	$a_{\text{вих.}}$ , нм	$a_{\text{експер.}}$ , нм
1	ГЦК <sub>111</sub>	7,93	22,45				
4	ГЦК <sub>311</sub>	25,58		25,1	13,08	0,3617 (Cu) 0,3524 (Ni)	0,3554
5	ГЦК <sub>222</sub>	30,75		25,86	18,91	0,3617 (Cu) 0,35195(Ni)	0,3595

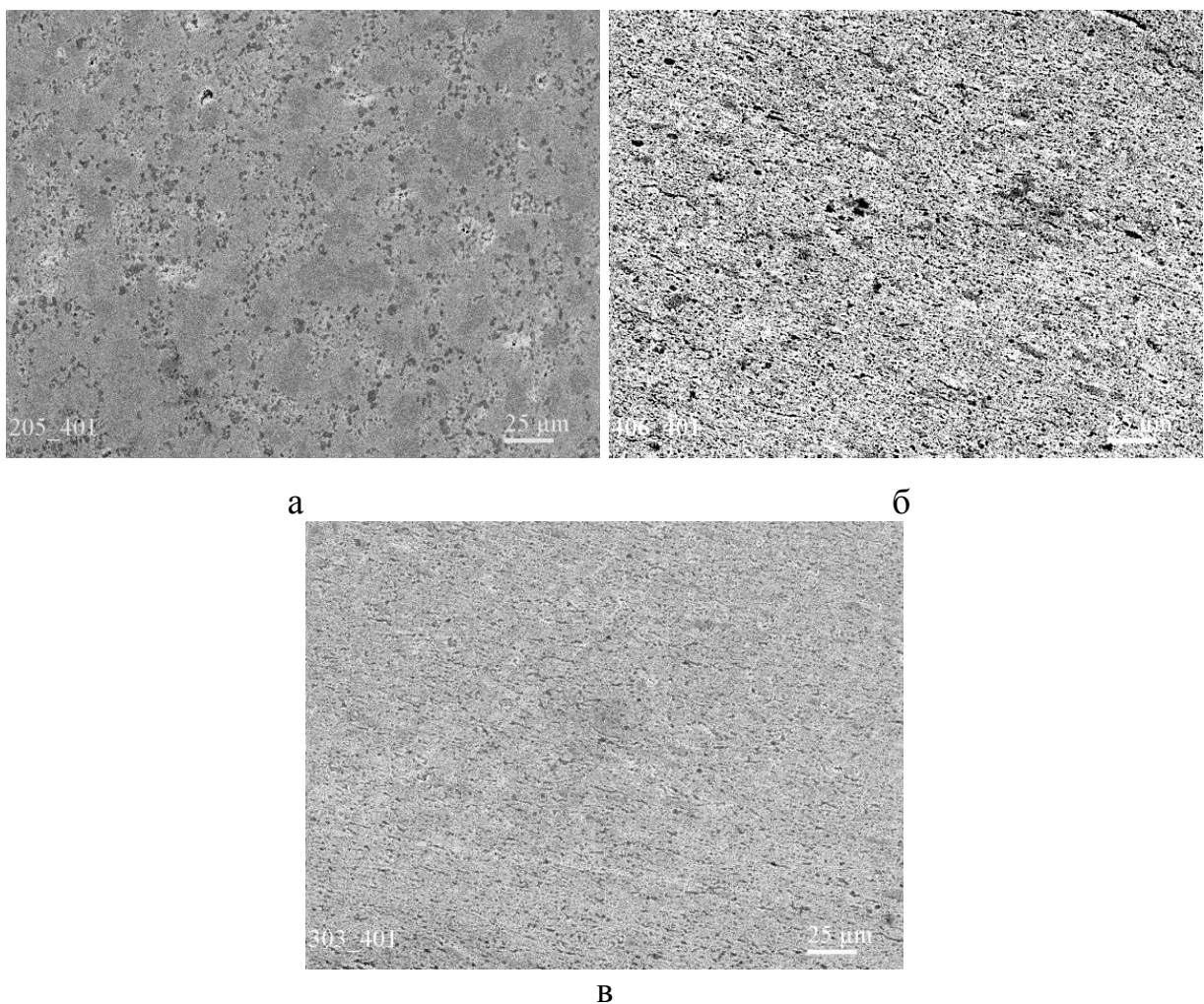
Після відпалу гарячештампованого зразка при 1200 °С дещо підвищилася величина ОКР, залишаючись в наноструктурному розмірі, проте істотно збільшилася щільність дислокацій. Оцінка дислокаційної структури не обмежується тільки щільністю. Велике значення має не тільки щільність дислокацій, а й їх розподіл 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 [118, 119]. 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 ( $\tg \nu_{220} / \tg \nu_{110}$ ) вказує, що причиною розширення є дислокації або їх скупчення. Для ГЦК структур відношення  $\sec \nu_{220} / \sec \nu_{110} = 1,94$ , відношення  $\tg \nu_{220} / \tg \nu_{110} = 3,80$ . У представленому експерименті співвідношення  $\beta_{220} / \beta_{110} = 30,75 / 7,93 = 3,84$ , що відповідає співвідношенню тангенсів і свідчить, згідно робіт [118, 119], 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 ПКС TiCrFeNiCu. Області когерентного розсіювання мають нанокристалічні розміри, висока щільність дислокацій обумовлює високі властивості міцності сплаву, про що йтиметься у наступному розділі. За літературними джерелами при взаємній розчинності нікелю і міді, як правило, нікель розчиняється в міді. У таблицях 4.3 і 4.4 вихідний параметр ґратки типу ГЦК наводиться для міді та нікелю.

Аналіз отриманих даних параметрів тонкої структури свідчить про спадковий вплив дефектності кристалічних ґраток на формування структури в умовах термічної обробки. Такі структури, як правило, мають спадково-дрібнозернистий характер [117, 120].

Мікроструктура сплавів після гарячого штампування і відпалу при 1200 °С, отриманих з сумішей, підданих попередньому розмелу при різній його тривалості, представлені на рис. 4.8. У разі застосування розмелювання вихідної порошкової суміші, а також при збільшенні його часу, структура сплаву стає істотно більш дисперсною і гомогенною. У зразках після гарячого штампування виявлено дві фази – основну з ГЦК граткою (сірий і темно-сірий тон) і світлі включення фази з ОЦК граткою, що повністю підтверджує результати рентгеноструктурного і рентгенофазового досліджень [120].



а – розмел 30 хв.; б – 60 хв.; в – 120 хв.

Рисунок 4.8 – Мікроструктура сплавів TiCrFeNiCu після гарячого штампування і відпалу при 1200 °С, отриманих з сумішей з різною тривалістю розмелу



При попаданні зонду на світлі включення ОЦК фази спостерігається стрибкоподібне збільшення вмісту Cr, в той час як вміст Ti, Ni і Cu суттєво зменшується (рис. 4.9). Дещо падає і концентрація Fe. На сірій фазі спостерігається значно більш рівномірний розподіл всіх елементів. Тому, можна припустити, що світла фаза утворилася на основі взаємної розчинності Cr і Fe і має ОЦК ґратку. Сіра фаза являє собою результат максимальної взаємодифузії всіх елементів сплаву і має ГЦК ґратку [120].

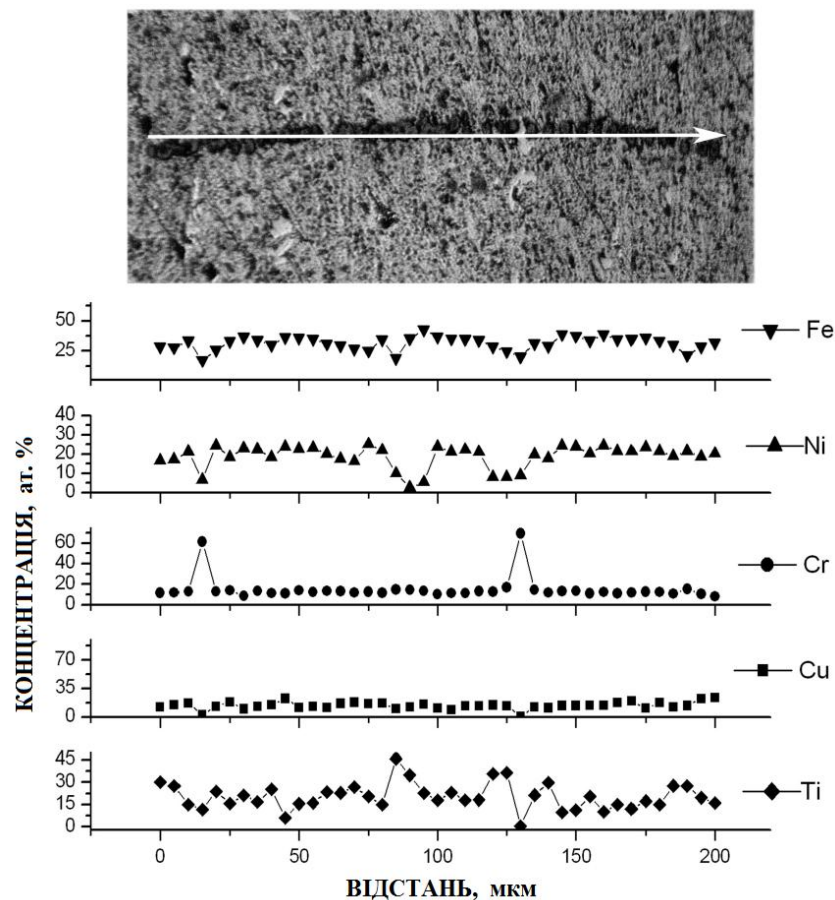
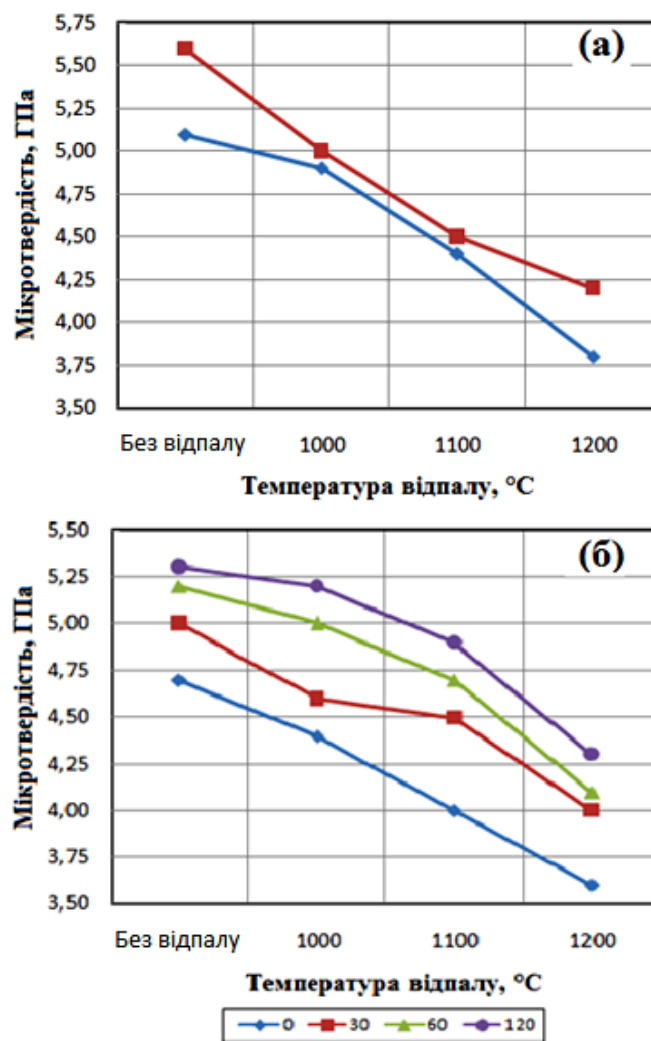


Рисунок 4.9 – Розподіл елементів в гарячештапованих сплавах TiCrFeNiCu, виготовлених із механоактивованих сумішей порошків після розмелювання протягом 120 хв.

Так як внаслідок високої дисперсності структури оцінити мікротвердість окремих частинок фази не представлялося можливим, була зроблена спроба оцінити мікротвердість конгломератів окремих фаз, результати якої показали

(рис. 4.10), що мікротвердість світлої фази (ОЦК) вище, ніж сірої (ГЦК). Зі збільшенням часу розмелу світла фаза зникає, тому після 60 і 120 хв. розмелу, зважаючи на дуже дисперсні включення світлої фази визначити її мікротвердість було неможливо. В цілому мікротвердість фаз досить висока (значно вище, ніж мікротвердість кожного окремо взятого елемента сплаву). При підвищенні температури відпалу спостерігається монотонне зниження мікротвердості всіх фаз сплавів, що, очевидно, пояснюється зниженням рівня дефектності останніх.

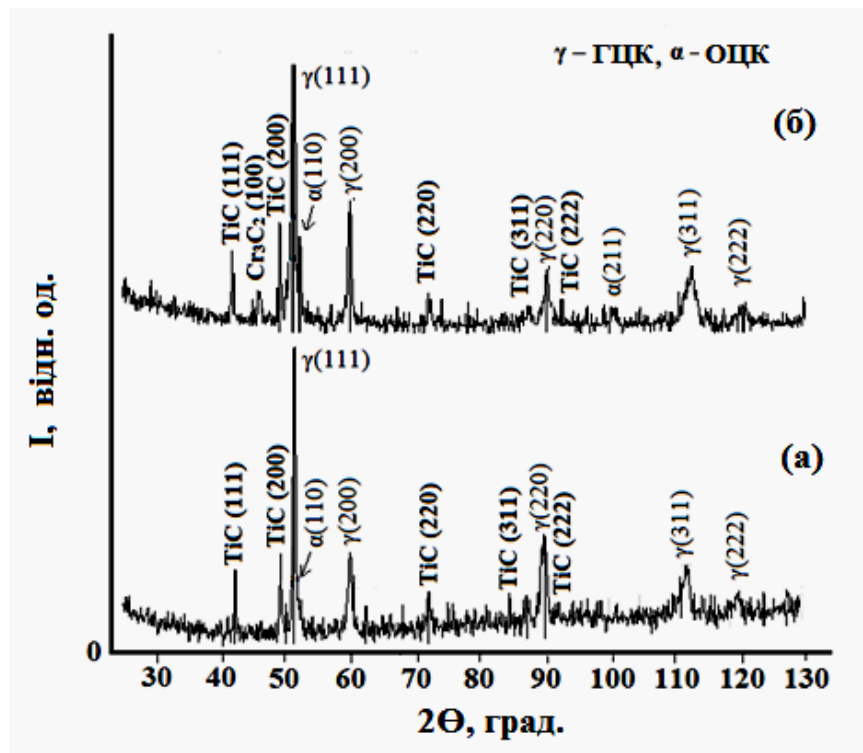


а – ОЦК; б – ГЦК

Рисунок 4.10 – Залежність мікротвердості світлої (ОЦК) та сірої (ГЦК) фаз сплаву після відпалу від температури відпалу для зразків, отриманих з порошкових сумішей з різною тривалістю розмелу 0 – 120 хв. (див. позначення кривих).

## 4.2 Порівняння фазового складу та мікроструктури спечених та штампованих еквіатомних ПКС TiCrFeNiCuC

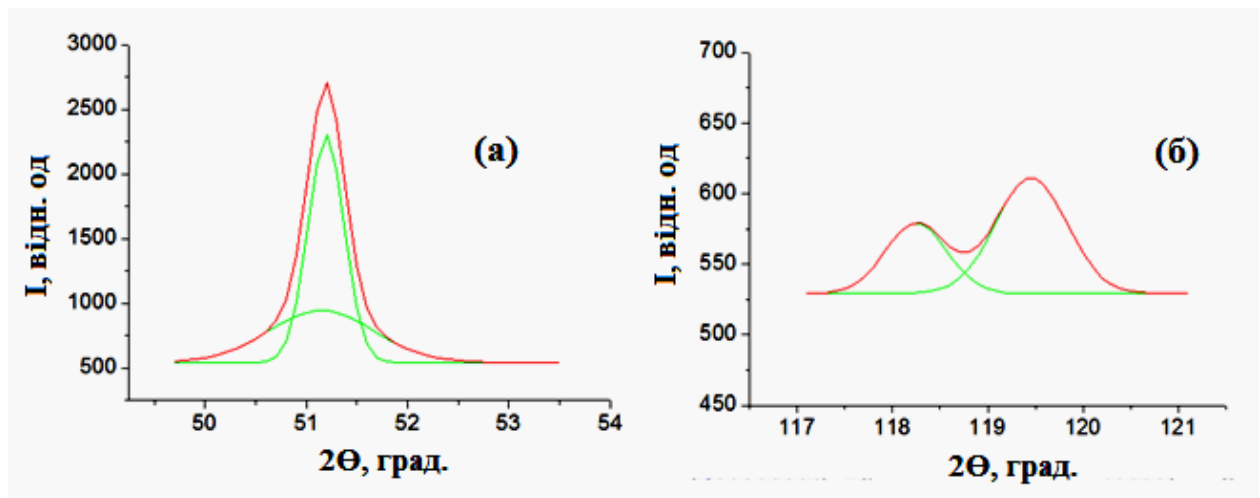
Еквіатомні шестикомпонентні сплави TiCrFeNiCuC виготовляли із порошкових сумішей без МА при температурі 1200 °С. Рентгенівські дифракційні дослідження даних сплавів, отриманих різними методами, виявили особливості як у фазовому складі, так і в дефектності їх кристалічної ґратки. Незалежно від способу отримання сплави мали неоднорідну структуру. На рентгенограмі сплаву, отриманого після спікання при 1200 °С протягом двох годин, виявлено ряд ліній, що характеризують фазу з ГЦК ґраткою а також карбід титану TiC. На лініях з індексами атомних площин (311) та (222) можна припустити наявність двох фаз з ґратками ГЦК з близькими значеннями параметра кристалічної ґратки (рис. 4.11, а). Фаза зі структурою ОЦК фіксується слабо.



а – спечений; б – штампований з подальшим відпалом

Рисунок 4.11 – Дифрактограми сплавів TiCrFeNiCuC, отриманих вакуумним спіканням та гарячим штампуванням з подальшим відпалом

На дифрактограмі спеченого сплаву максимуми дифракції (111) та (222) були розділені на дві складові (рис. 4.12).



а – пік (111); б – пік (222)

Рисунок 4.12 – Фрагменти рентгенівської дифракції сплаву TiCrFeNiCuS, отриманого спіканням при 1200 °С протягом 2 год, в областях піків (111) та (222)

Обчислені параметри кристалічної ґратки для обох фаз ГЦК складають:  $a_1 = 0,36098$  нм та  $a_2 = 0,35877$  нм. Відомо, що нікель і мідь – це системи з необмеженою розчинністю, засновані на структурному типі ГЦК. Слід вважати, що перша фаза ГЦК<sub>1</sub> з параметром  $a = 0,36098$  нм утворюється з високим вмістом міді ( $a_{\text{Cu}} = 0,36176$  нм), інша фаза ГЦК<sub>2</sub> з  $a = 0,35877$  нм – з високим вмістом нікелю ( $a_{\text{Ni}} = 0,35195$  нм). Аналіз структурного стану фаз зі структурою ГЦК вказує на те, що обидві фази мають ряд недосконалостей у своїй кристалічній ґратці та різницю в кількісному співвідношенні їх дефектності, що характеризується значеннями параметрів тонкої структури елементів. Таким чином, для фази з високим вмістом міді з  $a = 0,36098$  нм дефектність кристалічної структури позначається такими параметрами: ОКР = 36,2 нм, мікровикривлення  $\Delta a/a = 54,6 \cdot 10^{-3}$ , щільність дислокацій  $\rho = 8,2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Для структури ГЦК<sub>2</sub> з високим вмістом нікелю  $a = 0,35877$  нм. Дані про недосконалість структури сплаву ГЦК<sub>2</sub> значно вищі порівняно з аналогічними

результатами для фази з переважним вмістом міді та позначаються такими параметрами:  $OKP = 10,0$  нм,  $\Delta a/a = 77,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 17,3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Фаза ГЦК<sub>1</sub>, яка утворюється з переважним вмістом більш пластичного елемента міді, природно має менш спотворену кристалічну ґратку порівняно з ґраткою ГЦК<sub>2</sub> з твердішою нікелевою основою. Цей висновок підтверджується вимірюванням мікротвердості: фаза ГЦК<sub>1</sub> має мікротвердість 4,9 ГПа, тоді як у фази ГЦК<sub>2</sub> зафіксовано 6,8 ГПа [121].

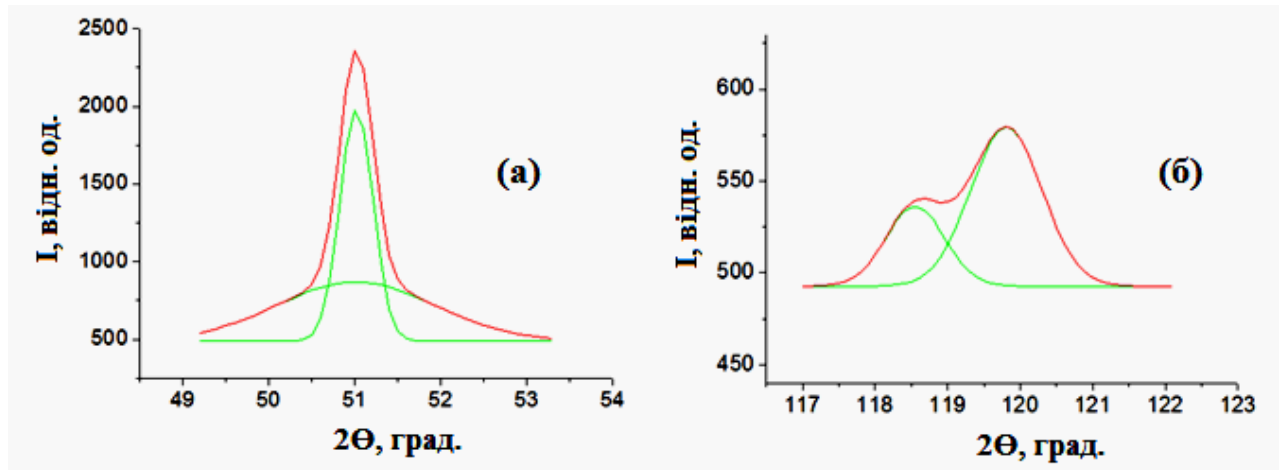
Поряд з твердими розчинами типу ГЦК у сплаві TiCrFeNiCuC, що отриманий спіканням при 1200 °С протягом двох годин, утворюється карбід титану з параметром кристалічної ґратки 0,43215 нм. Відповідно до залежності параметру ґратки TiC від кількості вуглецю, пов'язаного в ньому [122], у спеченому сплаві існує фаза TiC з атомним співвідношенням вуглецю до титану 0,74 (TiC<sub>0,74</sub>). Карбиду хрому не виявлено.

Утворення фаз у ВЕСах, поява двох-трьох фаз пов'язана з електронною концентрацією в сплаві, різницею атомних радіусів компонентів, що складають сплав. Гаряче штампування має значний вплив на формування кристалічної структури ВЕСів. ГШ пористих заготовок можна вважати одним із циклів термомеханічної обробки, під час якого формується розвинена субструктура, яка є основним фактором, що визначає всі інші структурні причини термомеханічного твердіння сталей. [123, 124].

Рентгенівські дифракційні дослідження сплаву TiCrFeNiCuC, що отриманий гарячим штампуванням з подальшим високотемпературним відпалом, свідчать про утворення гетерофазної структури сплаву. Рентгенівський спектр сплаву представлений фазами ГЦК, ОЦК, карбідами TiC та Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 4.11, б).

Аналіз рентгенівського спектру сплаву виявив наступні особливості. Оцінюючи характер профілів рентгенівських ліній структури ГЦК, слід зазначити дещо розмиті профілі, які описують фазу з решіткою ГЦК, що особливо помітно при великих кутах відбиття. Таким чином, уздовж ліній з показниками атомних площин (311) та (222) можна припустити наявність двох

фаз з ґратками ГЦК з близькими параметрами. Це підтверджується обчисленнями на лініях (222):  $a_1 = 0,36460$  нм і  $a_2 = 0,35815$  нм. На дифрактограмі штампованого сплаву максимуми дифракції (111) та (222) були розбиті на два компоненти (рис. 4.13).



а – пік (111); б – пік (222)

Рисунок 4.13 – Фрагменти рентгенівської дифракції сплаву  $\text{TiCrFeNiCuC}$ , отриманого гарячим штампуванням з подальшим відпалом при  $1200$  °С протягом 2 год, в областях піків (111) та (222).

У цьому сплаві, як і в спеченому спільним є утворення двох фаз ГЦК. Одна із них ГЦК<sub>1</sub> з параметром  $a_1 = 0,36046$  нм, тобто з високим вмістом міді, інша фаза ГЦК<sub>2</sub> з  $a_2 = 0,35815$  нм, що близько до параметра нікелю, тобто з високим вмістом нікелю.

Аналіз структурного стану фаз вказує на те, що обидві фази ГЦК мають ряд недосконалостей у своїй кристалічній ґратці та різницю в кількісному співвідношенні їх дефектності, що характеризується значеннями параметрів тонкої структури елементів. Таким чином, для ґратки ГЦК<sub>1</sub> з високим вмістом міді дефектність кристалічної структури позначається такими параметрами: ОЦК = 5,2 нм, мікрвикривлення  $\Delta a/a = 90,4 \cdot 10^{-3}$ , щільність дислокацій  $\rho = 22,6 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Для структури ГЦК<sub>2</sub> з високим вмістом нікелю  $a = 0,35815$  нм. Дані про спотворення ґратки структури ГЦК<sub>2</sub> набагато вищі порівняно з

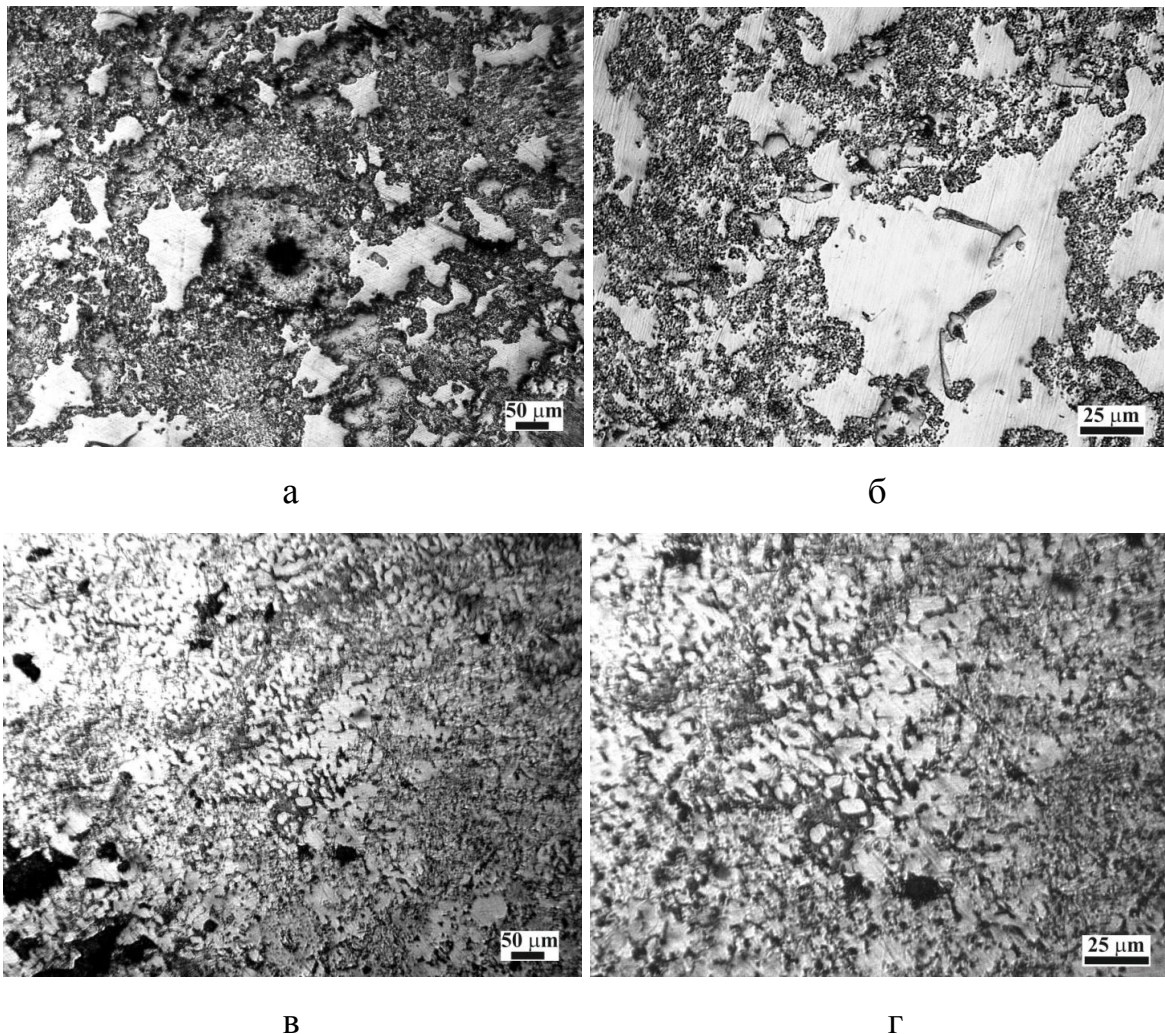
аналогічними результатами для фази з переважним вмістом міді та позначаються такими параметрами:  $\Delta a/a = 119,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 42,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . В області когерентного розсіювання немає фрагментації зерна (ОКР = 112,3 нм, тобто співмірне з розміром зерна), структурні дефекти пояснюються викривленням кристалічної ґратки. Фаза ГЦК<sub>1</sub>, яка утворюється з переважним вмістом більш пластичного елемента міді, природно має менш спотворену кристалічну ґратку порівняно з ґраткою ГЦК<sub>2</sub> з твердішою нікелевою основою. Це підтверджується вимірюванням мікротвердості: структура ГЦК<sub>1</sub> з має мікротвердість 5,5 ГПа, в той час як мікротвердість структури ГЦК<sub>2</sub> становить 7,3 ГПа [121].

Найбільш інтенсивна лінія (110) структури з решіткою ОЦК на рентгенівському спектрі зразка позначена лінією слабкої інтенсивності, що вказує на невелику кількість даної фази у сплаві. Крім лінії (110), ми можемо розглядати лінію (211), що також належить до структури ОЦК, як слабкий дифузний рефлекс. Лінія (220) майже перекривається фоном. Дифузний характер відбиттів ОЦК обумовлений спотворенням кристалічної ґратки, що підтверджується кількісними характеристиками елементів тонкої структури. Тож значення областей когерентного розсіювання становить 50,0 нм (ймовірно, дещо завищене внаслідок перекриття частини профілю зі сторони малого кута лінією ґратки ОЦК (110)), мікровикривлення, рівне  $175,87 \cdot 10^{-3}$ , щільність дислокацій становить  $\rho = 62,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Результати спотворення кристалічної ґратки фази ОЦК є найбільшими з усіх фаз. Фаза зі структурою ОЦК утворюється при взаємному розчиненні заліза і хрому, має параметр  $a_{\text{ОЦК}} = 0,28580 \text{ нм}$ , має настільки дрібне зерно, що неможливо було виміряти мікротвердість [121].

На відміну від спеченого сплаву у штампованому, крім карбиду титану був виявлений також карбід хрому  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Параметр ґратки  $\text{TiC}$  становить 0,4311 нм, отже, фаза  $\text{TiC}$  присутня у сплаві з атомним відношенням вуглецю до титану 0,58 ( $\text{TiC}_{0,58}$ ). Таким чином, у штампованих зразках, карбід титану утворюється з нижчим вмістом вуглецю ( $\text{TiC}_{0,58}$ ), ніж у спечених сплавах

( $TiC_{0,74}$ ), тому що частина вуглецю йде на утворення карбиду хрому. Крім того, штаповані зразки показали значно вищі значення дефектності кристалічної структури, що призвело до збільшення їх твердості (див. 5 розділ).

Мікроструктура спечених і штапованих сплавів складається в основному з двох характерних структурних областей (рис. 4.14). За даними мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 4.5), світла фаза має підвищений вміст Cu, Fe та Cr. Більш темна фаза є результатом максимальної взаємодифузії всіх елементів сплаву і має підвищену концентрацію Ni, Ti та C. Отже, темна фаза містить  $TiC$ , а включення  $Cr_3C_2$  знаходяться у світлій фазі.



а, б – спечений; в, г – штапований

Рисунок 4.14 – Мікроструктура спеченого та штапованого еквіатомних сплавів  $TiCrFeNiCuC$ , отриманих без попередньої механоактивації шихти



У штампованому сплаві спостерігається значно більша дисперсія структурних елементів порівняно зі спеченим сплавом, а також наявність двох карбідів – TiC та Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, що пояснюється впливом ефекту термомеханічної обробки. Через високу дисперсність карбідних фаз визначити їх мікротвердість не вдалося.

Таблиця 4.5 – Хімічний склад фаз, мікротвердість і середній вміст окремих фаз сплаву TiCrFeNiCuC (ат.%)

Фаза	Cu	Fe	Ni	Cr	Ti	C	H <sub>μ</sub> , ГПа
спечені							
Фаза 1	31,56	23,43	4,91	29,55	2,58	7,97	4,9
Фаза 2	3,89	10,56	38,13	4,83	22,66	19,93	6,8
штамповані							
Фаза 1	31,15	20,88	6,41	26,79	3,87	10,90	5,5
Фаза 2	4,89	12,06	35,60	11,05	20,67	15,73	7,3

### 4.3 Порівняння фазового складу та мікроструктури спечених та штампованих еквіатомних ПКС TiCrFeNiC

#### 4.3.1 Спечені сплави, отримані з механоактивованих сумішей порошків

Попередня механоактивація, яка відбувалася протягом 60 хв., з подальшим високотемпературним спіканням при 1300 °С у вакуумній печі протягом двох годин, забезпечила формування твердого розчину заміщення на базі ГЦК ґратки. Як видно з рис. 4.15 рентгенівський спектр сплаву представлений в основному лініями ГЦК структурної складової з параметром елементарної комірки 0,35864 нм, що можна порівняти з параметром ґратки нікелю рівного 0,3517 нм. Істотне збільшення параметру ґратки твердорозчинної фази на

основі ГЦК структури свідчить про значне спотворення кристалічної ґратки, обумовлене наявністю елементів з різними атомними радіусами. Профілі ліній розширені, що також характеризує спотворення ґратки ГЦК фази і підтверджується чисельними значеннями параметрів тонкої структури:  $\beta_{111} = 7,37$  мрад, ОКР = 24 нм,  $\beta_{311} = 21,13$  мрад,  $\rho = 8,94 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікрвикривлення =  $20,72 \cdot 10^{-2}$ .

При низькій усередненій електронній щільності сплаву, рівній 6,4 ел/ат, згідно з літературними джерелами, можливе існування твердих розчинів заміщення на основі ГЦК і ОЦК структур. Однак на рентгенівському спектрі сплаву лінії ОЦК структурної складової не виявлені. 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 4.15, б) чітко виявили одночасну наявність двох фаз.

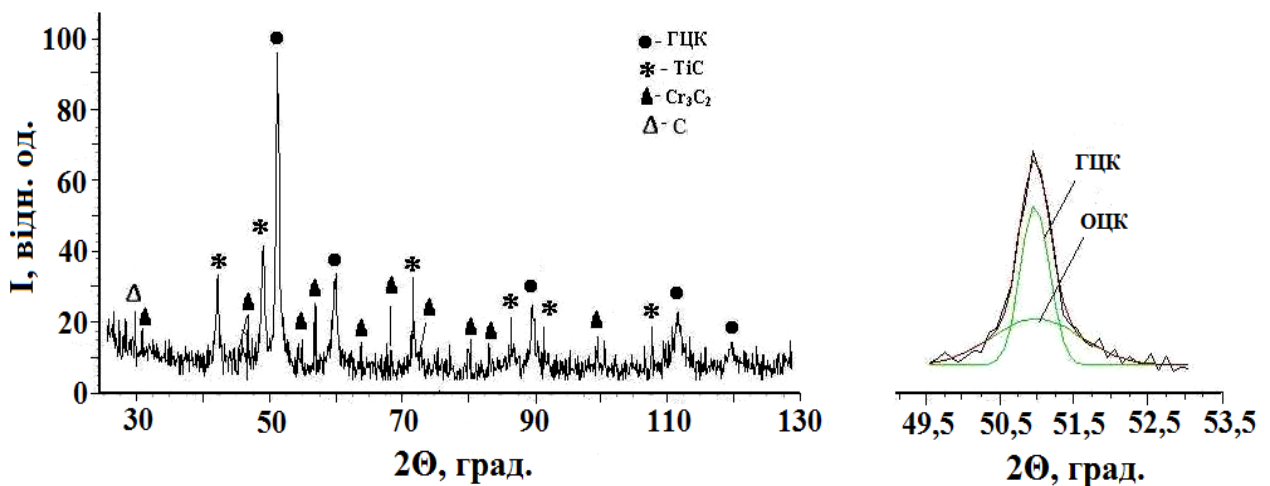


Рисунок 4.15 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. та наступним спіканням при 1300 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

Формування високоентропійної фази з ОЦК структурою можливо при взаємному розчиненні хрому і заліза і базується, по всій ймовірності, на базі структури хрому ( $a_{Cr} = 0,2872$  нм) з істотним спотворенням кристалічної 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, порахований 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 карбїду хрому, який має орторомбічну ґратку. Орторомбічна ґратка рентгенографічно представлена численними лініями слабкої інтенсивності, що характерно для подібного типу кристалічних ґраток. Тому на рентгенівському спектрі рефлекси карбїду  $Cr_3C_2$  мають незначну інтенсивність. Виявлено незначну кількість вільного вуглецю.

За даними локального мікрорентгеноспектрального аналізу сплав представлений двома твердорозчинними фазами заміщення і двома карбїдними фазами. У більшій за обсягом фазі (сіра і світло-сіра) переважають нікель (22,34 ат %) і карбід титану ( $Ti - 38,16$  ат %,  $C - 32,56$  ат %), незначна частка заліза і хрому ( $Fe - 4,04$ , ат %,  $Cr - 2,75$  ат %). У меншій за обсягом фазі (світла) переважають хром ( $Cr - 53,22$  ат %) і залізо ( $Fe - 22,93$  ат %), в невеликій кількості присутній нікель ( $Ni - 7,36$  ат %), титан і вуглець ( $Ti - 3,83$  ат %,  $C - 12,66$  ат %) (рис. 4.16). В обох фазах крім карбїду титану  $TiC$  фіксується карбїду хрому  $Cr_3C_2$ . Отже, твердий розчин заміщення на основі ГЦК структури формується на базі ґратки нікелю. У меншій за обсягом фазі з переважанням хрому і заліза формування високоентропійного твердого розчину заміщення відбувається при взаємному розчиненні хрому і заліза з утворенням ОЦК структури на базі ґратки хрому.

Таким чином, у твердорозчинному ПКС  $TiCrFeNiC$  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 карбїдів  $TiC$  і  $Cr_3C_2$  (фази 2 і 4

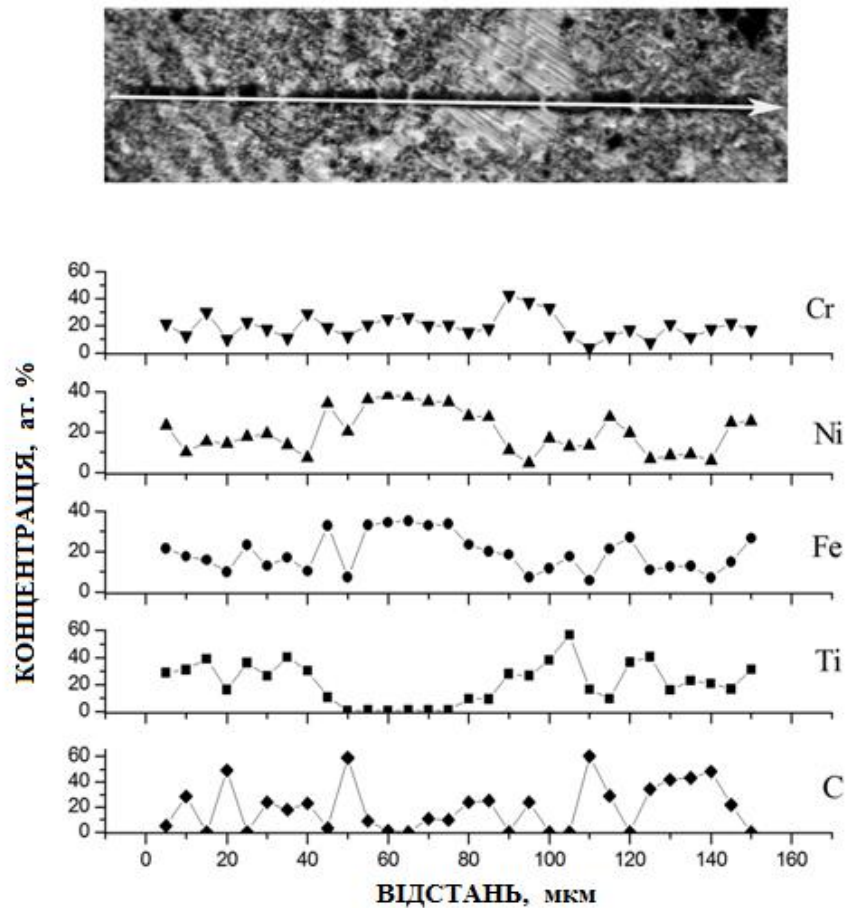


Рисунок 4.16 – Розподіл елементів в спеченому сплаві  $\text{TiCrFeNiC}$ , отриманого з попереднім розмелюванням шихти протягом 60 хв.

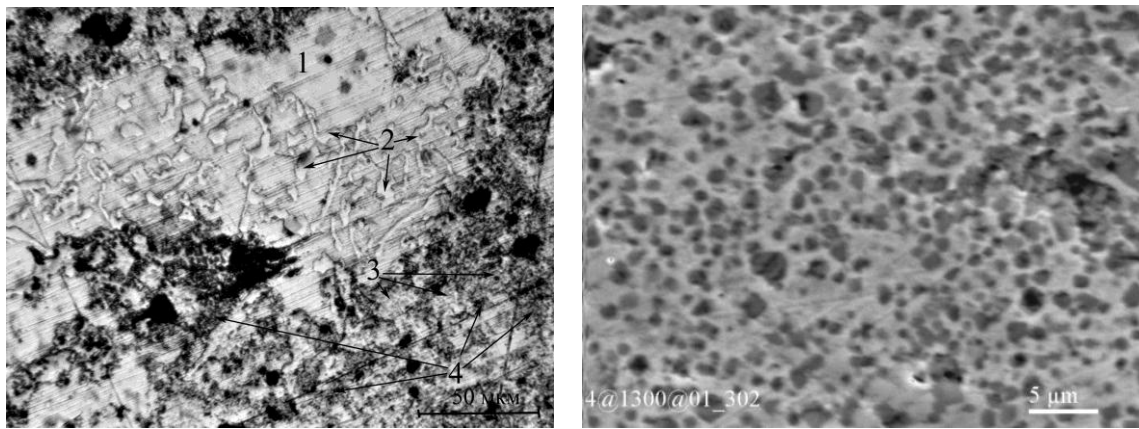
відповідно, рис. 4.17). Мікротвердість фаз дорівнює 10,32 ГПа (ОЦК) і 6,25 ГПа (ГЦК).

За параметрами тонкої структури прорахована дефектність високоентропійних фаз ОЦК і ГЦК структур, а також усереднена дефектність ГЦК структури без поділу на складові фази при наступних технологіях отримання ПКС. Виконані розрахунки параметрів тонкої структури за максимумами складових фаз свідчать про суттєві викривлення кристалічних ґраток структурних складових сплавів:

ГЦК фаза  $\rightarrow \beta_{111} = 5,54$  мрад, ОКР = 31,2 нм;

ОЦК фаза  $\rightarrow \beta_{110} = 20,36$  мрад, ОКР = 8,7 нм;

Без поділу профілю (111) ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 7,37$  мрад, ОКР = 24,0 нм.



а

б

а – оптична мікроскопія; б – скануюча електронна мікроскопія

Рисунок 4.17 – Зображення мікроструктури спеченого сплаву TiCrFeNiC

Аналогічний підхід до виявлення високоентропійної ОЦК структури використаний при рентгеноструктурному аналізі сплавів TiCrFeNiC, отриманих при наступних технологіях.

#### 4.3.2 Гарячештаповані сплави, отримані з механоактивованих сумішей порошків

Рентгенівський спектр сплаву, отриманого шляхом розмелювання протягом 60 хв. та подальшого гарячого штампування при 1100 °С також представлений рефlekсами, що характеризують ГЦК структуру (рис. 4.18) Параметр елементарної комірки ГЦК дорівнює 0,35821 нм. На рентгенограмі сплаву чітко фіксуються також помітно розширені лінії карбиду титану. Параметр кристалічної ґратки карбиду титану дорівнює 0,43267 нм, що відповідає змісту вуглецю в карбіді  $x = 0,82$ . Множиною слабких рефлексів, характерних для даного типу ґраток, представлений карбід хрому Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. В незначній кількості присутні інтерметаліди Cr<sub>2</sub>Ti з кубічної структурою та Fe<sub>2</sub>Ti з гексагональною ґраткою.

Застосування гарячого штампування після розмелювання показало високу дефектність твердого розчину на основі фази зі структурою ГЦК:  $\beta_{111} = 7,37$

мрад, ОКР = 24 нм;  $\beta_{311} = 21,79$  мрад,  $\rho = 9,49 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікрвикривлення =  $21,11 \cdot 10^{-2}$ . В ході гарячої деформації одночасно з введенням в сплав дислокацій завжди відбувається їх перебудова у впорядковані угруповання. Розвинена субструктура, що створюється при ГШ є первинним чинником, що визначає всі інші структурні причини термомеханічного зміцнення і може сприяти формуванню твердорозчинних структур ВЕСів.

На рентгенівському спектрі фаза зі структурою ОЦК не знайдена, але при розкладанні максимуму (111) ГЦК фази виявили наявність двох фаз (рис 4.18). За кутовим положенням істотно розмитого профілю можна припустити, що друга фаза формується на базі ОЦК структури і має високу дефектність.

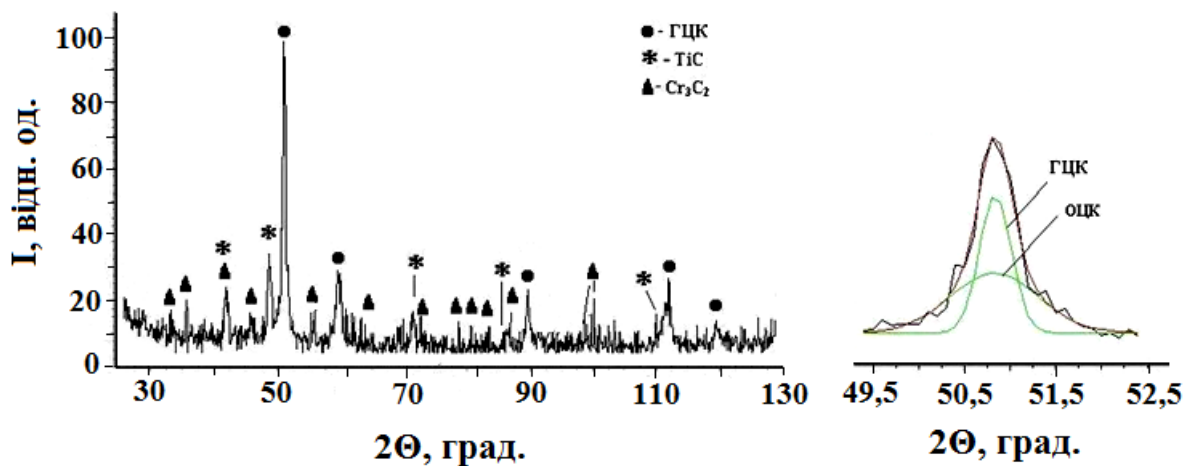


Рисунок 4.18 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. з наступним ГШ (без відпалу) і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

Виконані розрахунки параметрів тонкої структури за максимумами складових фаз свідчать про суттєві дисторсії кристалічної ґратки структурних складових ПКС:

ГЦК фаза  $\rightarrow \beta_{111} = 4,18$  мрад, ОКР = 42,1 нм;

ОЦК фаза  $\rightarrow \beta_{110} = 16,6$  мрад, ОКР = 10,6 нм;

Без поділу профілю (111) ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 7,3$  мрад, ОКР = 24,0 нм.

При цьому слід вказати про підвищення мікротвердості у двох дисперсних фаз у порівнянні з аналогічним спеченим сплавом: 12,20 ГПа (ОЦК) і 8,10 ГПа (ГЦК) (рис. 4.24).

В процесі високотемпературного відпалу при 1200 °С протягом 2-х годин після ГШ відбувається анігіляція дислокацій, введених при ГШ і одночасно перебудова дислокаційної структури. Дефектність структури трохи знижується, що зумовить зниження твердості, але міцність залишається на досить високому рівні (див. 5 розділ).

Як видно з рис. 4.19 відпал зразку після розмелювання і ГШ не призвів до істотної зміни у фазовому складі. Сплав формується на основі фази зі структурою ГЦК ґратки з параметром 0,35842 нм. Дефектність ґратки характеризується наступними параметрами:  $\beta_{111} = 5,7$  мрад, ОКР = 31,6 нм,  $\beta_{311} = 18,32$  мрад,  $\rho = 7,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікровикривлення =  $16,57 \cdot 10^{-2}$ . Параметр ґратки карбиду титану  $a = 0,4313$  нм, що відповідає вмісту вуглецю в карбіді  $x=0,61$ . Добре фіксується карбід  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Таким чином, відпал призвів до зниження дефектності ґратки основної фази сплаву зі структурою ГЦК.

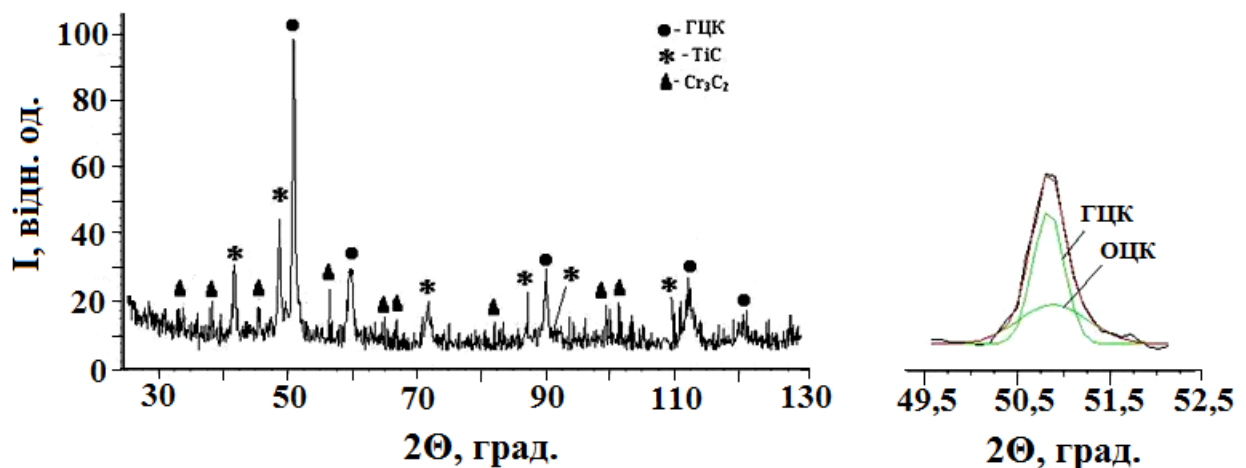


Рисунок 4.19 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву  $\text{TiCrFeNiC}$ , отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. з наступним ГШ та відпалом при 1200 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

Високоентропійна фаза на базі ОЦК структури на рентгенівському спектрі сплаву також не виявилася. Визначали її, використовуючи

математичний підхід до розкладання рефлексу (111) ГЦК структури (рис. 4.19). Результати дефектності фаз при поділі профілю (111) на складові: ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 4,2$  мрад, ОКР = 42 нм; ОЦК  $\rightarrow \beta_{110} = 12,1$  мрад, ОКР = 14,6 нм. Без поділу рефлексу (111) ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 5,7$  мрад, ОКР = 31,6 нм.

Мікротвердість у фази ОЦК після відпалу природно знизилася і дорівнює 10,33 ГПа, в ГЦК фазі мікротвердість знизилася до 6,46 ГПа (рис. 4.24).

Фазовий склад сплаву після розмелювання протягом 60 хв., штампування при 1100 °С та відпалу при 1250 °С наведено на рис. 4.20. Як видно з рис 4.20 формування ПКС TiCrFeNiC відбувається також на базі ГЦК структури з параметром 0,35812 нм. Присутні карбіди титану ( $a = 0,43061$  нм,  $C/Me = 0,511$ ), та хрому  $Cr_3C_2$ . При температурі відпалу 1250 °С протягом 2 год на рентгенограмі сплаву фіксується розмита лінія слабкої інтенсивності. За кутом відбиття рефлексу (211) відповідає ОЦК гратці з параметром 0,2892 нм, що близький до параметру хрому ( $a_{Cr} = 0,2872$  нм). Параметри тонкої структури ОЦК фази:  $\beta_{211} = 19,8$  мрад,  $\rho = 7,86 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> мікротвердженнє =  $18,0 \cdot 10^{-2}$

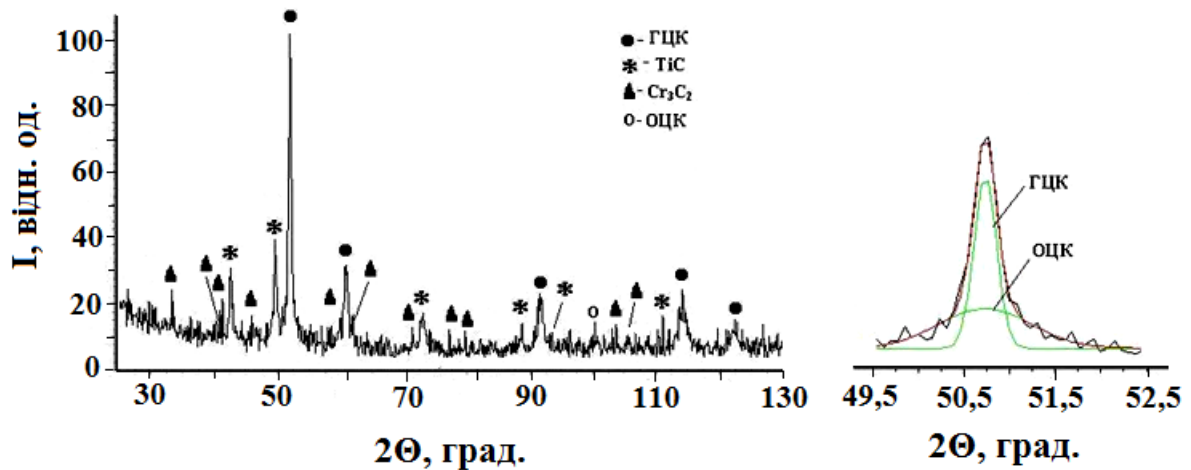


Рисунок 4.20 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. з наступним ГШ та відпалом при 1250 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)



свідчать про значне спотворення ґратки твердого розчину на основі фази зі структурою ОЦК. Отже, поряд з твердим розчином на основі фази з ГЦК структурою формується твердий розчин на основі фази зі структурою ОЦК з високим ступенем дефектності.

Підвищення температури відпалу призводить до подальшого зниження дефектності ґраток у ПКС TiCrFeNiC і, відповідно, зниження мікротвердості:  $\beta_{111} = 5,3$  мрад, ОКР = 33,7 нм;  $\beta_{311} = 18,32$  мрад,  $\rho = 6,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікрвикривлення =  $14,57 \cdot 10^{-2}$ . На виділених фазах при розкладанні рефлексу (111) ГЦК спостерігається зниження дефектності ґратки фази на основі структури ГЦК і підвищення на основі ОЦК структури:

ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 4,05$  мрад, ОКР = 44 нм;

ОЦК  $\rightarrow \beta_{110} = 22,7$  мрад, ОКР = 7,8 нм;

Без поділу рефлексу (111) ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 5,3$  мрад, ОКР = 33,7 нм.

Неоднозначна зміна мікротвердості у дисперсних фазах: у світлій фазі (ОЦК) мікротвердість залишилася практично на тому рівні, що й при відпалі на 1200 °С (10,30 ГПа), а в сірій фазі (ГЦК) знизилася до 6,05 ГПа (рис. 4.24).

Фазовий склад гарячештампованого сплаву після відпалу при 1300 °С дещо відрізняється від попередніх (рис. 4.21). ПКС формується також на основі фази з ГЦК структурою. Параметр ґратки ГЦК 0,3597 нм є найбільшим у порівнянні з аналогічними параметрами при всіх технологічних режимах. Однак підвищення параметру ґратки не призвело до підвищення мікротвердості. Аналогічну особливість ВЕСів спостерігали автори роботи [125], пояснюючи, що однією з причин може бути перерозподіл елементів заміщення в сплаві з ГЦК структурою. Дефектність сплаву на базі ГЦК структури характеризується наступними величинами:  $\beta_{111} = 6,8$  мрад, ОКР = 25,8 нм,  $\beta_{311} = 17,76$  мрад,  $\rho = 5,24 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікрвикривлення =  $17,39 \cdot 10^{-2}$ .

Фазовий склад сплаву TiCrFeNiC також доповнюється зміцнюючими фазами впровадження: карбідами титану TiC ( $a = 0,43698$  нм) і хрому Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 4.21). Параметр ґратки титану  $a = 0,43698$  нм суттєво підвищений, що

може бути обумовлено розчиненням в гратці нестехіометричного карбіду титану елементів сплаву.

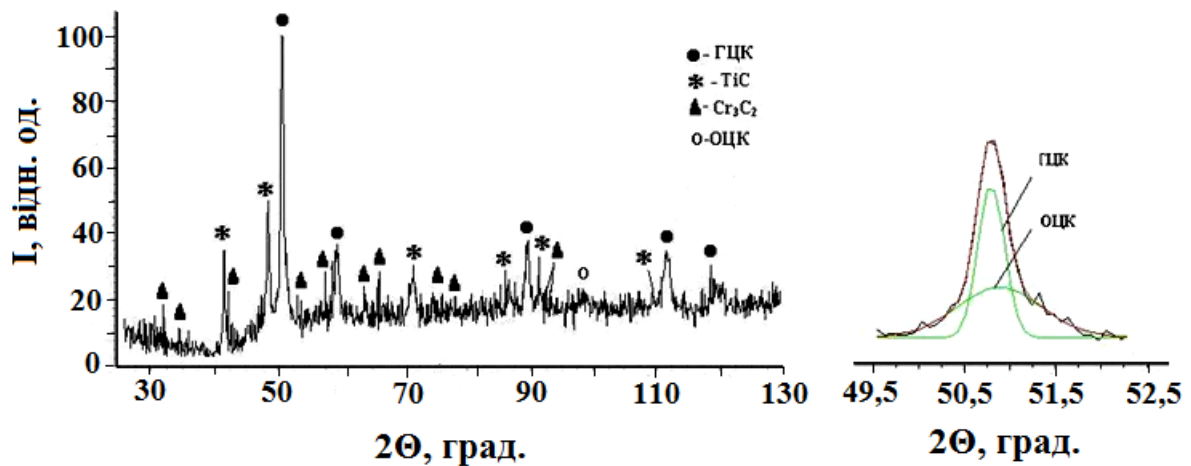


Рисунок 4.21 – Дифрактограма полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC, отриманого шляхом розмелювання шихти протягом 60 хв. з наступним ГШ та відпалом при 1300 °С і результати розкладання ГЦК-рефлексу (111)

З подальшим підвищенням температури відпалу після ГШ до 1300 °С створюються сприятливі умови для збільшення кількості структурної складової з ОЦК граткою. Це проявляється в більш чіткому контурі істотно розмитої лінії ОЦК (211), а також збільшення параметра кристалічної гратки 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,  $\rho = 7,85 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , мікрвикривлення =  $17,8 \cdot 10^{-2}$ .

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу сплав представлений двома твердорозчинними фазами заміщення, у яких наявні дисперсні включення карбідів Ti та Cr. У більш темній фазі (ГЦК) (рис. 4.22) переважають нікель (Ni - 20,90 ат. %) і карбід титану (Ti - 35,88 ат. %, C - 34,63 ат. %), незначна частка заліза і хрому (Fe - 5,17, ат. %, Cr - 3,42 ат. %). У світлій фазі (ОЦК) переважають хром (Cr - 51,12 ат. %) і залізо (Fe - 27,14 ат. %), в невеликій кількості присутній нікель (Ni - 3,75 ат. %) та карбід титану (Ti - 2,18 ат. %, C - 40,81 ат. %). Отже, твердий розчин заміщення на основі ГЦК структури формується на базі гратки нікелю. Дані мікрорентгеноспектрального

аналізу підтверджують результати рентгеноструктурного дослідження про формування високоентропійного твердого розчину заміщення зі структурою ОЦК.

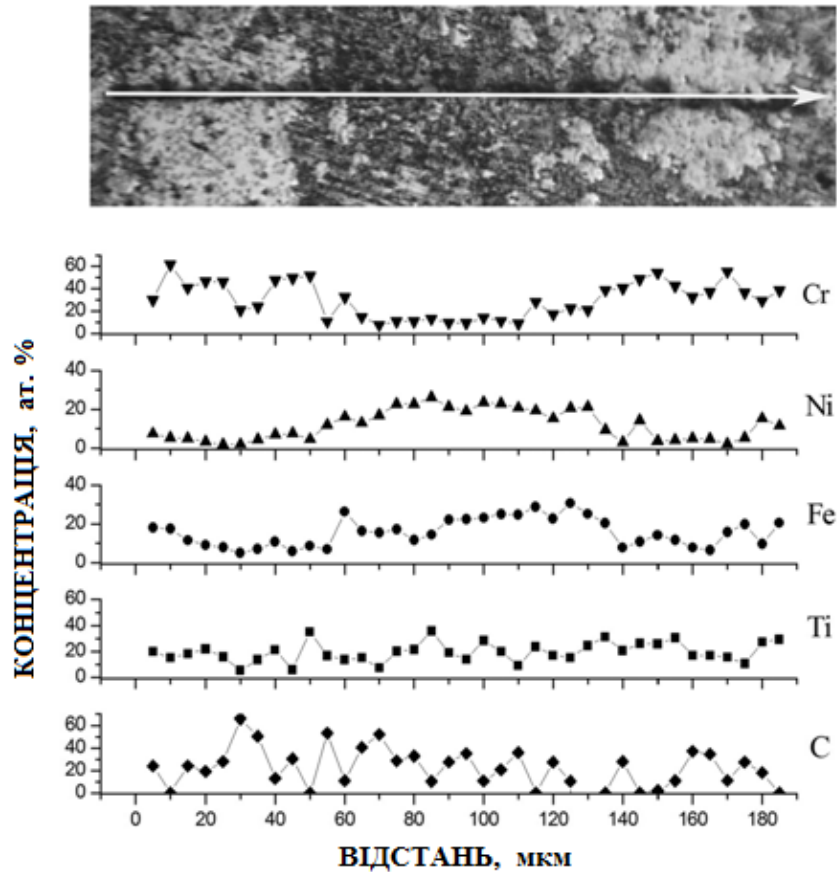


Рисунок 4.22 – Розподіл елементів у гарчештампованому сплаві TiCrFeNiC після відпалу 1300 °С, отриманого з попереднім розмелюванням шихти протягом 60 хв.

На виділених фазах при розкладанні рефлексу (111) твердого розчину на основі фази з ГЦК структурою відзначено подальше зниження дефектності ґратки і високий рівень дефектності твердого розчину на основі фази з ОЦК структурою:

ГЦК  $\rightarrow \beta_{111} = 3,9$  мрад, ОКР = 45,8 нм;

ОЦК  $\rightarrow \beta_{110} = 21,2$  мрад, ОКР = 8,9 нм;

Без поділу рефлексу  $\rightarrow (111)$  ГЦК:  $\beta_{111} = 6,8$  мрад, ОКР = 25,8 нм.

Мікротвердість світлої фази (ОЦК) дещо підвищилася до 10,78 ГПа, а в сірій фазі (ГЦК) трохи знизилася і становить 5,82 ГПа (рис. 4.24).

Таким чином, наявність твердого розчину на основі фази з ОЦК структурою мало місце при всіх режимах виготовлення ПКС TiCrFeNiC. 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. Зниження дефектності ОЦК фази при 1300 °С чітко фіксується по зменшенню розмитості профілю (110), в порівнянні з профілем при 1250 °С (рис. 4.20 і 4.21). Наявність у сплавах вуглецю запобігає утворенню інтерметалідів.

Мікротвердість фази ГЦК при збільшенні температури відпалу монотонно знижується, однак у фази ОЦК таке зниження відбувається до температури 1250 °С, а потім дещо підвищується (рис. 4.24). Цей ефект може бути пов'язаний із більш інтенсивним утворенням дисперсних включень карбиду хрому в ОЦК фазі зі збільшенням температури відпалу, що підвищує її мікротвердість.

Порівнянню мікротвердості фаз також слугують відбитки алмазної пірамідки Віккерса на двох основних фазах сплаву TiCrFeNiC при однаковому навантаженні, що становило 200 г (рис. 4.23). Виміряна діагональ відбитка на темній області виявилася у ~ 1,6 рази довшою, ніж на світлій – отже світла фаза (ОЦК) виявляється значно твердішою, ніж темна (ГЦК), що також підтверджує попередні дослідження та вимірювання.

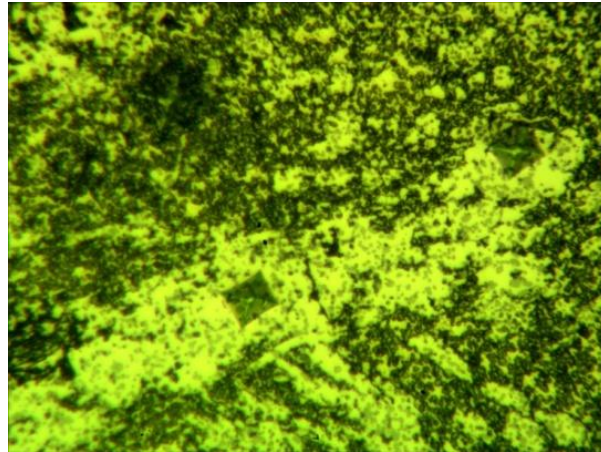


Рисунок 4.23 – Відбитки алмазної пірамідки Віккерса на світлій (ОЦК) та темній (ГЦК) фазах при навантаженні 200 г

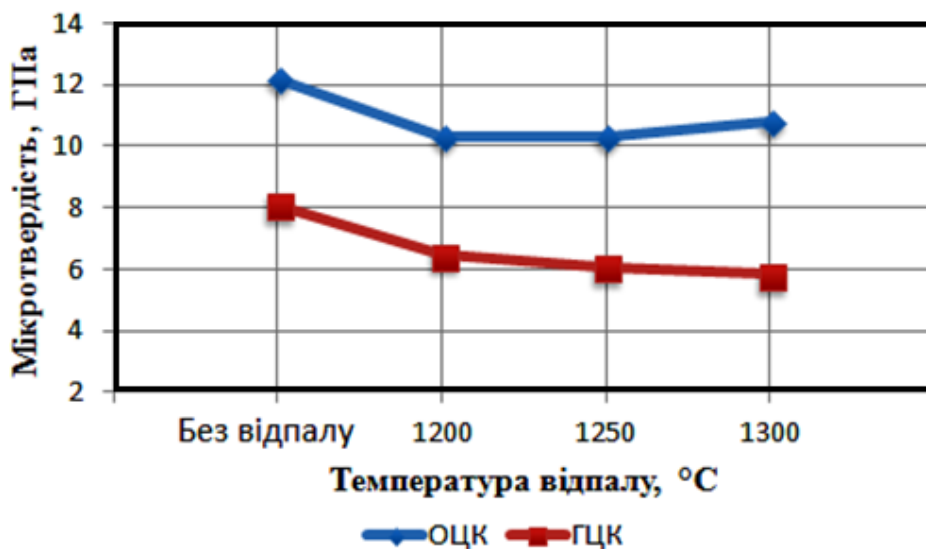
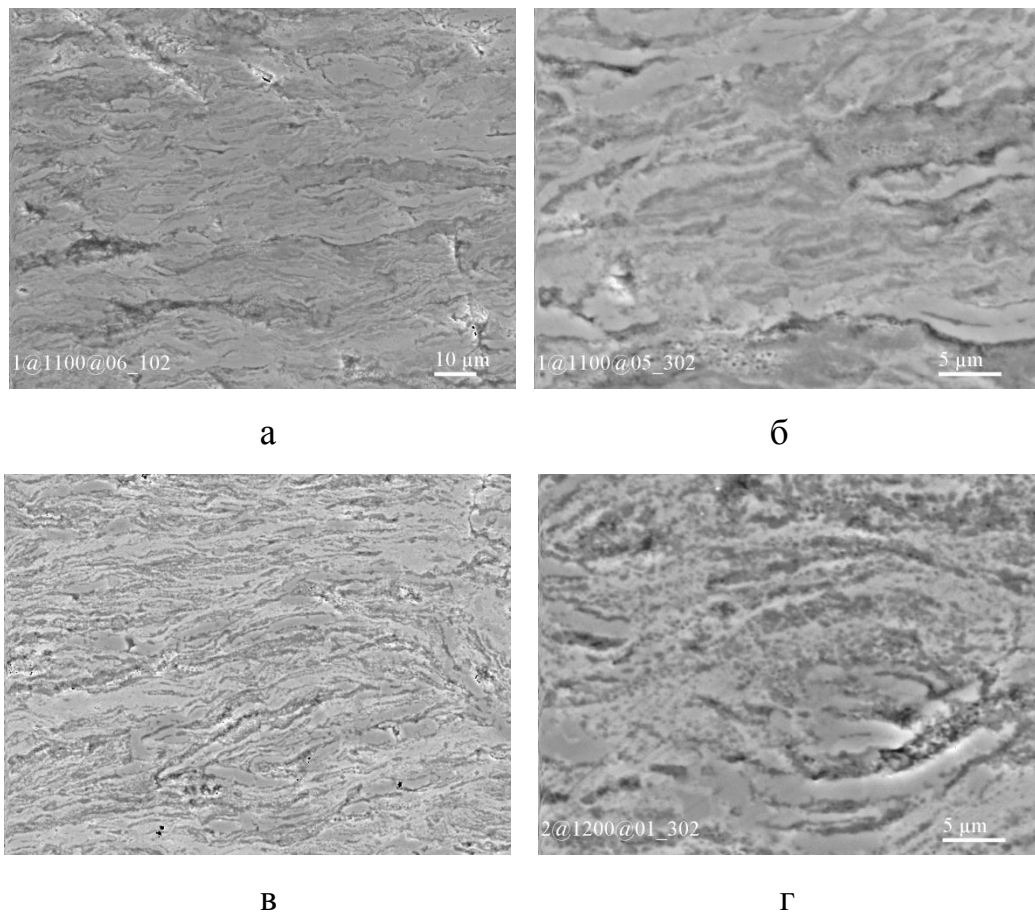


Рисунок 4.24 – Залежність мікротвердості фаз сплаву TiCrFeNiC від температури відпалу

Мікроструктура сплавів TiCrFeNiC представлена на рис. 4.25. Спільним для всіх, виготовлених при різних режимах, сплавів є гетерогенність структура та утворення двох основних фаз – ГЦК та ОЦК, а також двох карбідних фаз. Слід зазначити, що карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

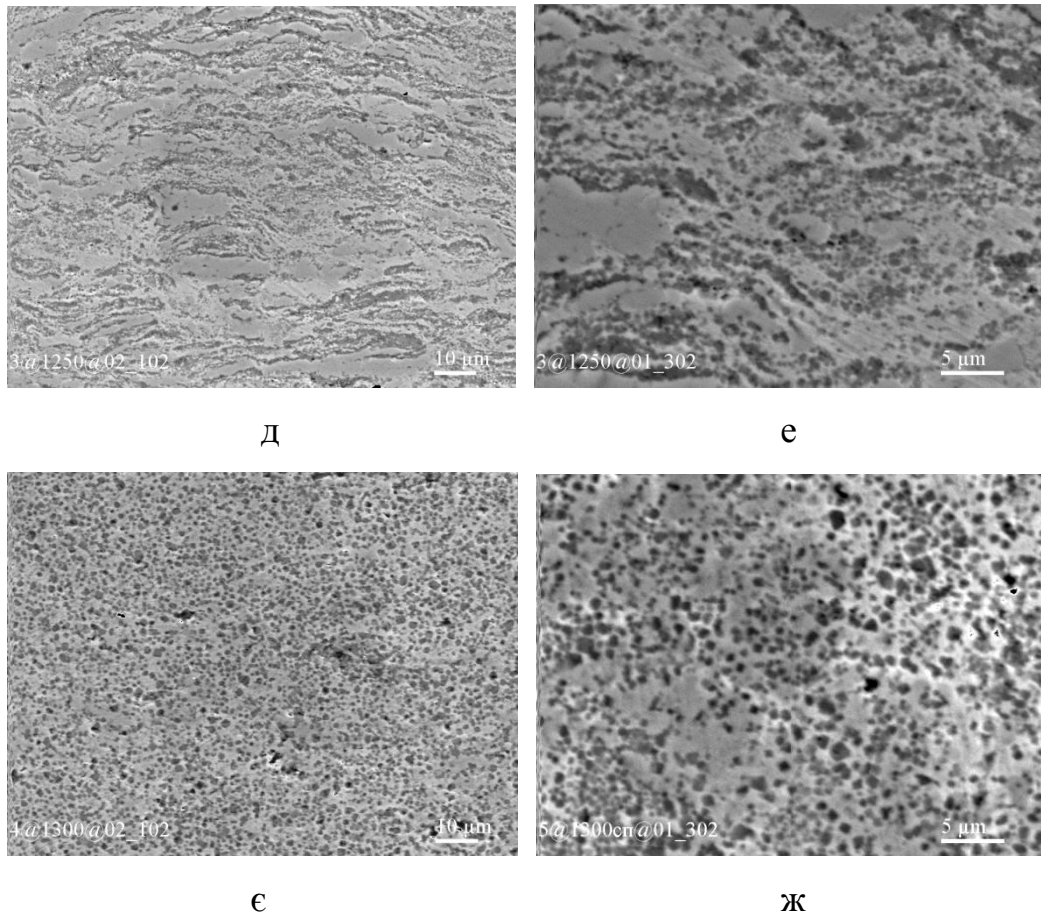
Сплави після ГШ, а також після ГШ та відпалу при 1200 та 1250 °С характеризуються наявністю шаруватої структури, характерної для гарячештампованих сплавів. Шари ОЦК та ГЦК фаз, товщиною 1–10 мкм, розміщені рівномірно у напрямку перпендикулярному напрямку ГШ.

Характер мікроструктури сплаву TiCrFeNiC після відпалу на 1300 °С суттєво відрізняється від всіх попередніх. Відбувається сфероїдизація темної фази (ГЦК), яка тепер представлена округлими включеннями діаметром 1–5 мкм (рис. 4.25). Це, очевидно, пов'язано з початком плавлення даного сплаву при заданій температурі, що підтверджено диференційним термічним аналізом (рис. 4.26).



а, б – ГШ при 1100 °С; в, г – ГШ та відпал при 1200 °С

Рисунок 4.25 – Мікроструктура гарячештампованих еквіатомних сплавів TiCrFeNiC, аркуш 1



д, е – ГШ та відпал при 1250 °С; е, ж – ГШ та відпал при 1300 °С

Рисунок 4.25, аркуш 2

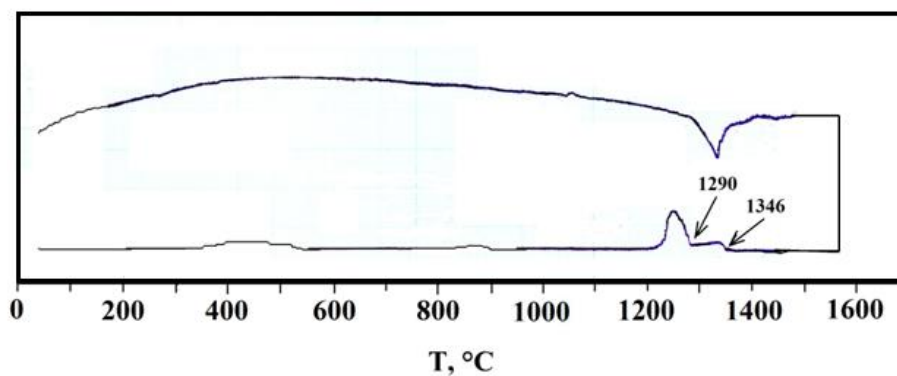


Рисунок 4.26 – Термограма ДТА еквіатомного сплаву TiCrFeNiC

За допомогою ДТА по кривій охолодження було визначено температури ліквідусу і солідусу ПКС TiCrFeNiC. Як відомо, сплави, на відміну від чистих металів, плавляться в інтервалі температур [126–127]. Встановлено, що температура солідусу (початок плавлення) становить 1290 °С, ліквідусу (кінець плавлення) – 1346 °С (рис. 4.26).

#### 4.4 Висновки за розділом 4

1. За результатами аналізу рентгеноструктурних, металографічних та мікрорентгеноспектральних досліджень встановлено, що після ізотермічної витримки при температурі спікання пресовок із порошкової шихти на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu в результаті взаємодифузії і часткового контактного плавлення в спеченому еквіатомному сплаві формуються фаза з ОЦК граткою, що утворюється на базі взаємної розчинності Cr і Fe з близькими розмірами атомів та дві багатокomпонентні фази з гратками ГЦК, що мають різкі відмінності по мікротвердості. На рентгенограмі спеченого сплаву сплаву фіксуються також виразні піки інтерметалідів  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  і  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

2. Кількісні характеристики елементів тонкої структури підтверджують істотну недосконалість кристалічної гратки твердорозчинної ГЦК структури в порівнянні з фазою ОЦК. Так, величина областей когерентного розсіювання в гратці ОЦК в 2 рази перевищує аналогічний параметр для ГЦК структури і становить 63,4 нм. Мікроспотворення кристалічної гратки ГЦК в  $\sim 3$  рази вище у порівнянні з ОЦК граткою, а щільність дислокацій зросла на порядок.

3. На відміну від спеченого сплаву, рентгенівський спектр гарячештапованих зразків представлений переважно рефlekсами, що належать до структури ГЦК, і лише в невеликій кількості фіксуються рефлекси ОЦК гратки та інтерметаліди.

4. 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 кристалічної структури. Відпал гарячештапованих зразків і підвищення його температури призводить до зниження мікротвердості фаз і деякого зниження ступеня спотворення кристалічної гратки.

5. Введення у вихідний склад шихти системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu вуглецю призвело після спікання до утворення твердих розчинів заміщення в основному



на основі гратки ГЦК та нової фази – карбїду титану. У зразках аналогічного складу, отриманих гарячим штампуванням з подальшим відпалом, було виявлено дві карбїдні фази –  $TiC$  та  $Cr_3C_2$ . При цьому, карбїд хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбїд титану – у фазі ГЦК.

6. Сплави системи  $Ti-Cr-Fe-Ni-C$  після гарячого штампування, а також після наступного відпалу при 1200 та 1250 °С характеризуються наявністю шаруватої структури. Шари ОЦК та ГЦК фаз, товщиною 1÷10 мкм, розміщені рівномірно у напрямку перпендикулярному напрямку ГШ.

7. Відпал гарячештампованих зразків, отриманих із шихти системи  $Ti-Cr-Fe-Ni-C$ , при 1300 °С 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.

## РОЗДІЛ 5

### ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ТА ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

#### 5.1 Залежність твердості сплавів від їх компонентного складу та технологічних схем виготовлення

У традиційних сплавах, які містять єдиний основний елемент, механічні властивості продиктовані цим домінуючим елементом. У випадку ВЕСів, де кожен елемент є основним, властивості можуть сильно відрізнятися від будь-якого із складових елементів. Структурний тип є домінуючим фактором, що впливає на твердість та міцність ВЕСів [128–130]. Структуровані граткою ОЦК ВЕСи зазвичай мають високі значення твердості та міцності і обмежену пластичність, тоді як ГЦК структуровані ВЕСи навпаки, мають високу пластичність і обмежену твердість та міцність. Очікується, що суміш ОЦК+ГЦК фаз володітиме збалансованими механічними властивостями, наприклад, як високою міцністю, так і хорошою пластичністю. Механізми зміцнення ВЕСів можуть сильно відрізнятися від механізмів зміцнення звичайних сплавів [131, 132]. На рис. 5.1 представлено твердість виготовлених сплавів.

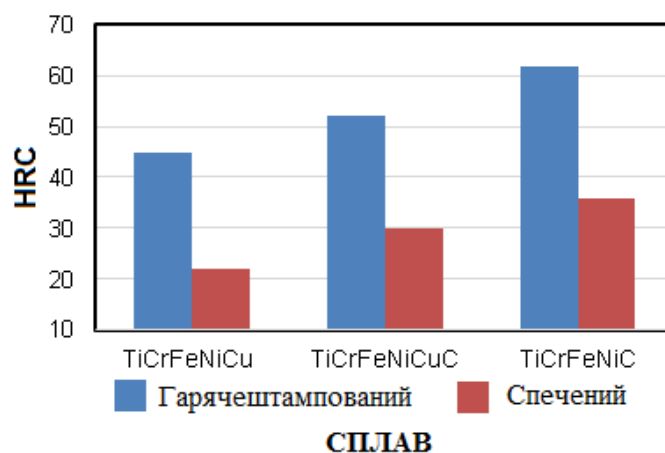
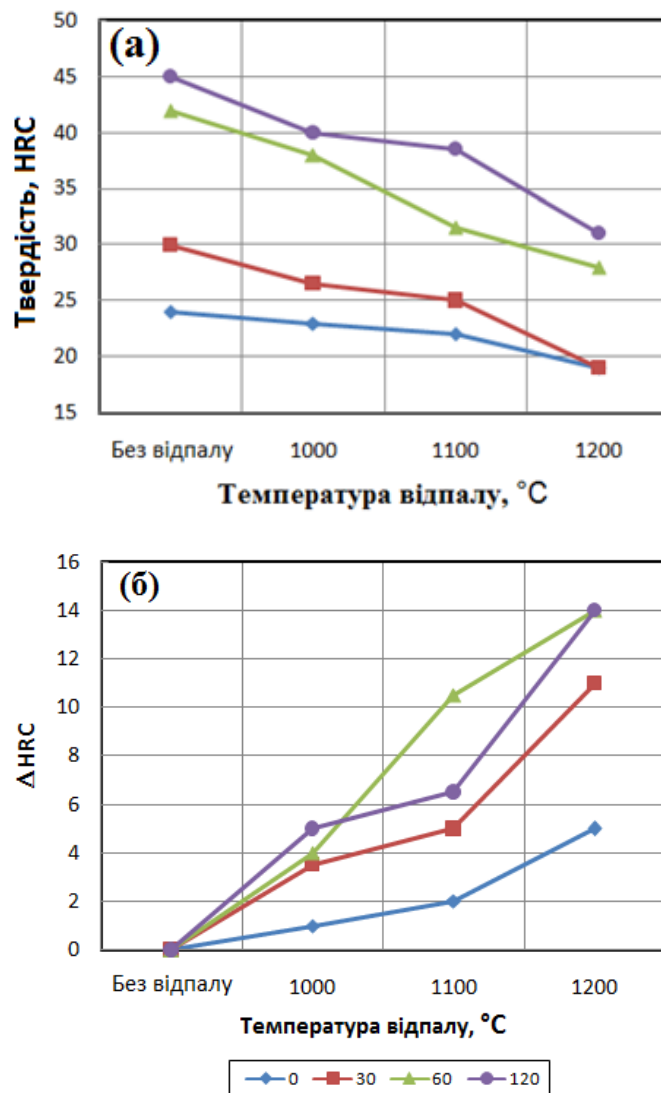


Рисунок 5.1 – Твердість виготовлених еквіатомних сплавів, отриманих спіканням та гарячим штампуванням

Найвищу твердість  $\sim 62$  HRC має сплав TiCrFeNiC, отриманий методом ГШ. При цьому у гарячештапованих сплавах твердість закономірно вища, ніж у спечених (рис. 5.1), що пов'язано із впливом поруватості – у спечених вона вища.

Оцінка впливу температури відпалу на твердість гарячештапованого матеріалу показала (рис. 5.2, а), що наявність і збільшення температури відпалу



а – твердість HRC; б – величина зниження твердості  $\Delta$ HRC

Рисунок 5.2 – Залежність твердості HRC і величини зниження твердості  $\Delta$ HRC після відпалу від температури відпалу для зразків, отриманих з порошкових сумішей TiCrFeNiCu, підданих механоактивації з різною тривалістю (0 – 120 хв.)

призводить до зниження твердості. На прикладі сплаву TiCrFeNiCu показано вплив тривалості попередньої механоактивації на твердість матеріалу. Звертає на себе увагу, що істотно вищими значеннями твердості володіють матеріали, виготовлені з вихідних сумішей, що піддаються попередній механоактивації в планетарному млині, причому твердість матеріалу збільшується з підвищенням тривалості розмелювання як для невідпаленого так і відпалених при всіх розглянутих температурах зразків.

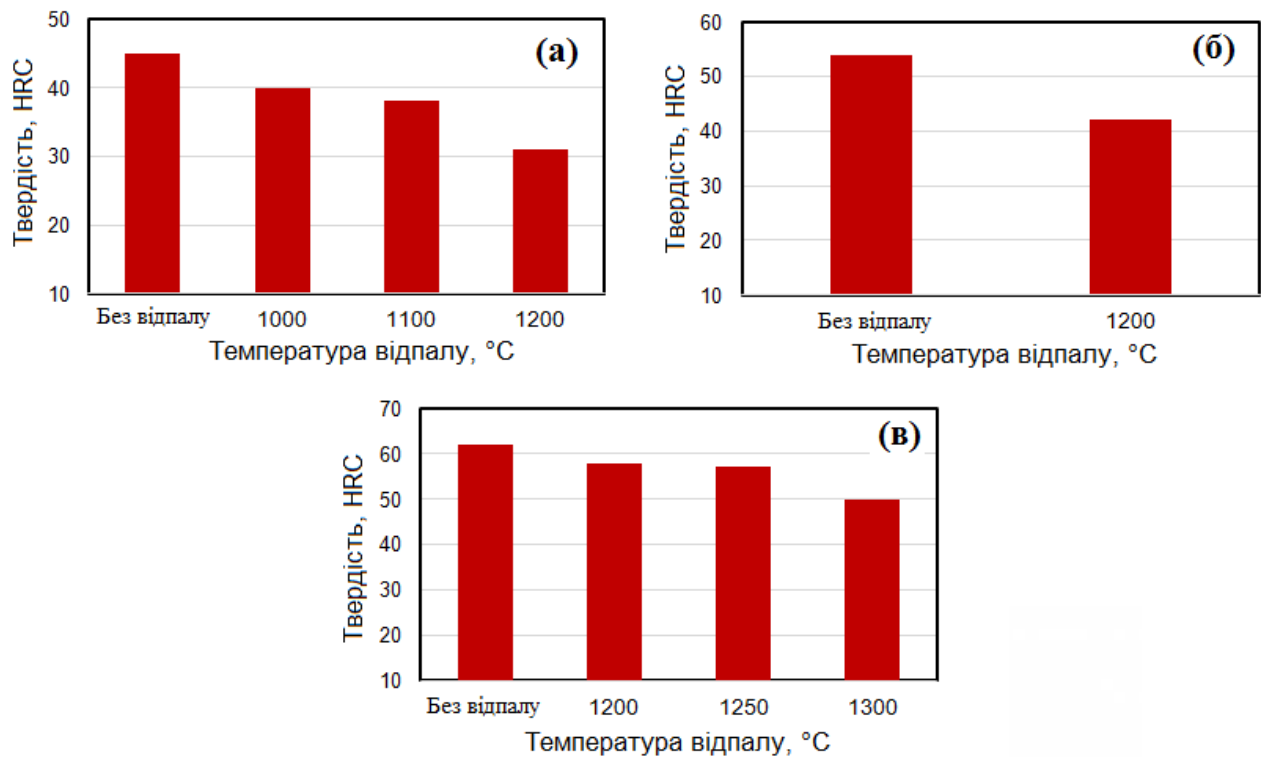
Цікавою є також оцінка впливу температури відпалу на величину зниження твердості матеріалу в порівнянні з гарчештампованими невідпаленими зразками. Як можна бачити з рис. 5.2, б, величина  $\Delta HRC = HRC_{гш.} - HRC_{відп.}$  (де  $HRC_{гш.}$  – твердість невідпаленого гарчештампованого матеріалу,  $HRC_{відп.}$  – твердість після відпалу при відповідній температурі) зростає зі збільшенням температури відпалу по близькій до лінійної залежності для всіх варіантів досліджуваних матеріалів. Мінімальне падіння твердості після відпалу спостерігається для зразків, виготовлених з порошкових сумішей без розмелу, а максимальне – для зразків, отриманих з сумішей, розмелених протягом 120 хв., що пояснюється значно вищою ступінню дефектності кристалічної ґратки у порошків, схильних до інтенсивного розмелу.

Монотонне зниження твердості при збільшенні температури відпалу (рис. 5.3) пояснюється ростом зерен та зниженням дефектності кристалічних структур сплавів (див. розділ 4), що повністю узгоджується із загальноприйнятою теорією.

У сплаві TiCrFeNiC максимальне падіння твердості (рис. 5.3, в) відбувається між температурами відпалу 1250 і 1300 °С, що можна пояснити значним ростом зерен при такій температурі, а також фазовим переходом, який відбувається при 1290 °С і описаний у розділі 4 (рис. 4.26).

Отримані значення твердості сплавів значно перевищують значення твердості ВЕСів у відомих сучасних роботах [134 – 139]. Наприклад, у роботах [136] і [138] отримано ВЕСи із коштовних елементів MoNbTaTiV і CoCrFeNiW

відповідно. Їх твердість становить 542 HV ( $\approx$  50 HRC) та 358 HV ( $\approx$  38 HRC) відповідно, що значно менше твердості BECu TiCrFeNiC (62 HRC).

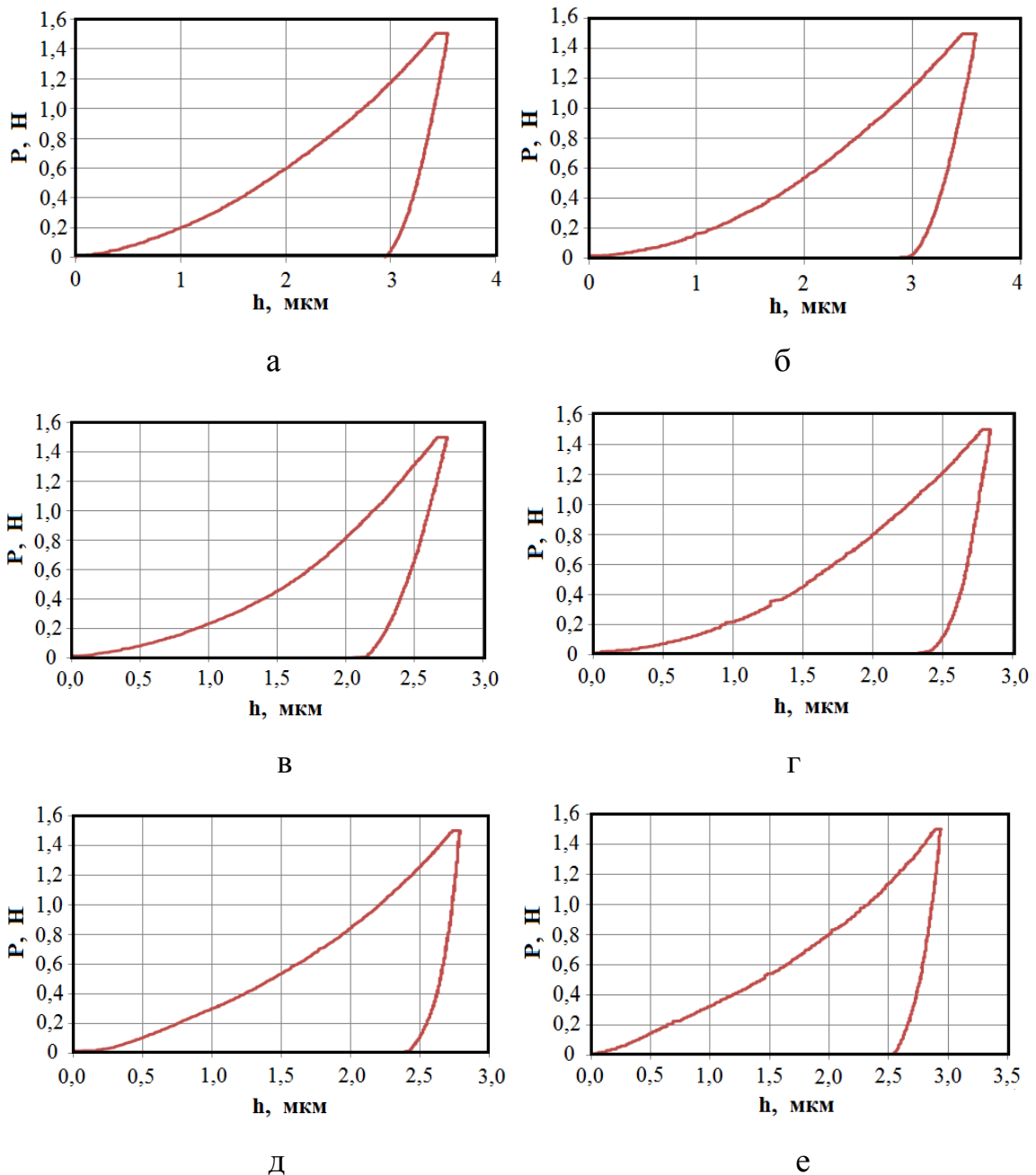


а – TiCrFeNiCu; б – TiCrFeNiCuC; в – TiCrFeNiC

Рисунок 5.3 – Залежності твердості HRC сплавів від температури відпалу для зразків, отриманих з порошкових сумішей при тривалості механоактивації 60 хв.

## 5.2 Властивості сплавів TiCrFeNiCu, TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC, визначені методом автоматичного індентування

На рис. 5.4 зображено побудовані діаграми «навантаження-розвантаження» зразків сплавів в координатах  $P$  (навантаження на індентор) –  $h$  (глибина заглиблення індентора). Діаграми сплаву TiCrFeNiCu, що був отриманий з попередньою механоактивацією шихти тривалістю 60 хв. та TiCrFeNiCuC (без попередньої механоактивації) дуже схожі одна на одну



а – TiCrFeNiCu, відпал 1200 °C; б – TiCrFeNiCuC, відпал 1200 °C;  
 в – TiCrFeNiC, без відпалу; г – TiCrFeNiC, відпал 1200 °C; д – TiCrFeNiC,  
 відпал 1250 °C; е – TiCrFeNiC, відпал 1300 °C

Рисунок 5.4 – Діаграми «навантаження-розвантаження» гарячештапованих зразків сплавів

(рис. 5.4 а, б), що вказує на подібність їх механічних характеристик. І дійсно, додавання вуглецю у вихідну шихту системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu рівносильне проведенню механоактивації цієї системи тривалістю 60 хв. Механічні

характеристики сплаву TiCrFeNiCu схожі з характеристиками сплаву TiCrFeNiCuC (табл. 5.1). Це пов'язано із тим, що у сплаві TiCrFeNiCu висока міцність і твердість досягається завдяки значному спотворенню кристалічної ґратки в процесі МА, а у сплаві TiCrFeNiCuC – синтезом карбідів *in situ*. У даному випадку вплив цих двох факторів на механічні властивості приблизно однаковий.

У табл. 5.1 представлено комплекс механічних характеристик, визначених методом мікроіндентування при статичному та безперервному вдавлюванні алмазної пірамідки Берковича відповідно до методик зазначених в п. 2.4.5. Параметр Тейбора С, що слугує для визначення  $\sigma_s$  сплавів, згідно [91] становить 2,01 – 2,39.

Таблиця 5.1 – Механічні характеристики гарячештапованих сплавів, визначені за методом автоматичного індентування

Сплав	Режими виготовлення	НМ, ГПа	НV, ГПа	$\sigma_s$ , ГПа	Е, ГПа	$\delta_A$	С (параметр Тейбора)
TiCrFeNiCu (МА 60 хв.)	ГШ 1050 Відпал 1200	5,78	5,35	2,42	177	0,88	2,39
TiCrFeNiCuC (без МА)	ГШ 1100 Відпал 1200	5,90	5,46	2,89	188	0,82	2,04
TiCrFeNiC (МА 60 хв.)	ГШ 1100 Без відпалу	13,67	12,65	6,80	317	0,81	2,01
	ГШ 1100 Відпал 1200	9,90	9,17	4,45	271	0,85	2,22
	ГШ 1100 Відпал 1250	9,84	9,11	4,43	254	0,85	2,22
	ГШ 1100 Відпал 1300	7,89	7,31	3,44	220	0,87	2,29

Найкращими механічними характеристиками з поміж усіх інших володіє сплав TiCrFeNiC. Його висока твердість та міцність у порівнянні з іншими отриманими 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, модуль пружності  $E$  та умовна межа плинності  $\sigma_s$  монотонно знижуються, що також пов'язано із ростом зерен у сплавах. Натомість зростає характеристика пластичності  $\delta_A$ , про що свідчить збільшення кута нахилу кривої розвантаження зразків до осі абсцис (рис. 5.4, в, г, д, е).

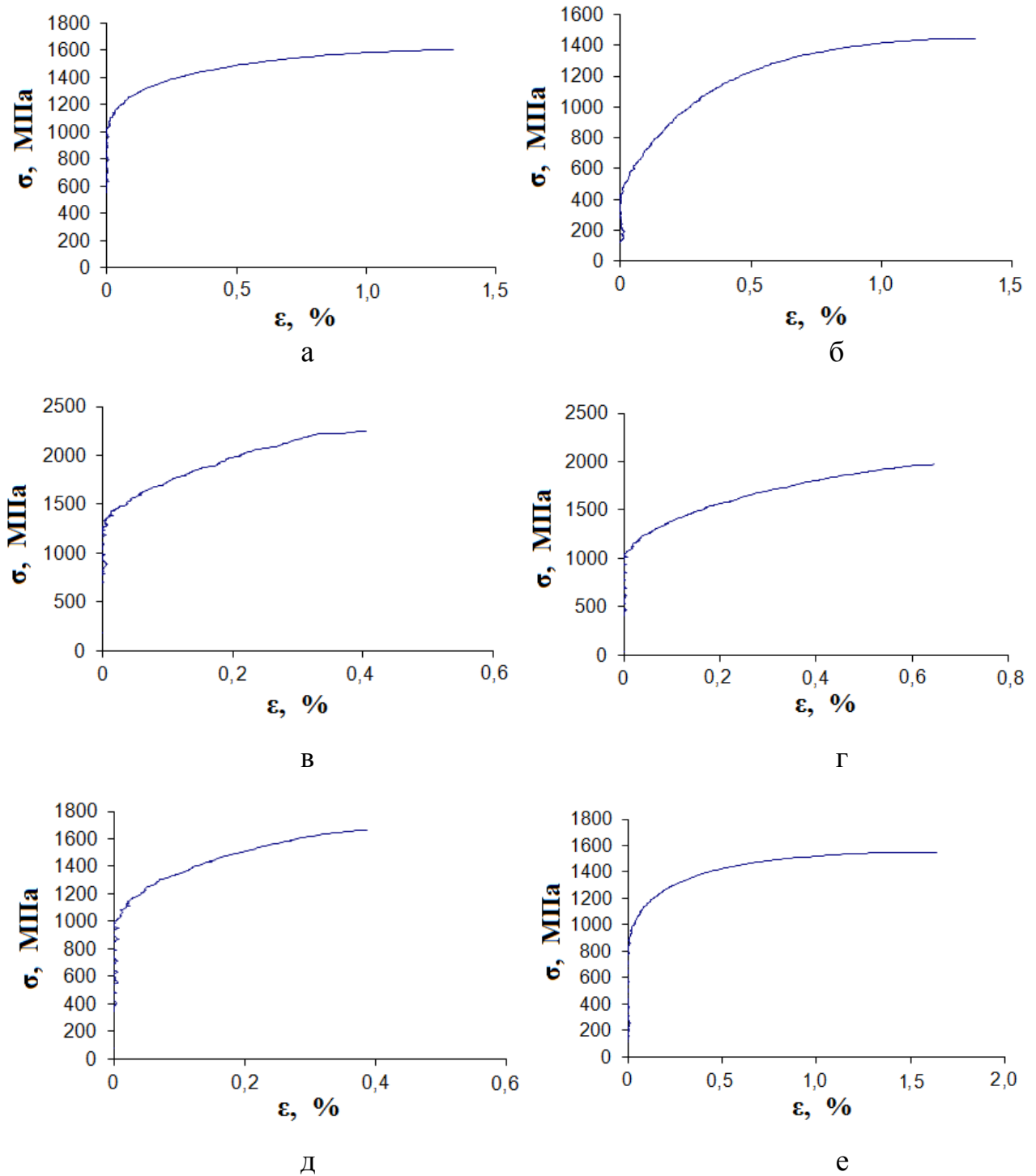
### 5.3. Міцність на стиск

На рис. 5.5 показано діаграми «напруження-деформації» при одновісному стиску. Сплави  $\text{TiCrFeNiCu}$  та  $\text{TiCrFeNiCuC}$  (рис. 5.5 а, б) в порівнянні з іншими виявляють деяку пластичність завдяки сегрегації елемента  $\text{Cu}$ . Міцність даних сплавів 1606 та 1443 МПа відповідно.

Характер кривих стиснення вказує на мікропластичність всіх зразків сплавів, що також підтверджено фрактографічними дослідженнями зламів (рис. 5.6). При однаковій температурі відпалу ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) пластичність сплавів, що містять  $\text{Cu}$  у  $\sim 2$  рази вища ніж у сплавів без  $\text{Cu}$ . У сплавах  $\text{TiCrFeNiC}$  (рис. 5.5 в, г, д) спостерігається мікропластична деформація до 0,7 %, і лише після відпалу на  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  у зразку спостерігається деформація 1,64 % (рис. 5.5 е). Це пояснюється тим, що при досягненні температури солідусу ( $1290\text{ }^\circ\text{C}$ ) 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.

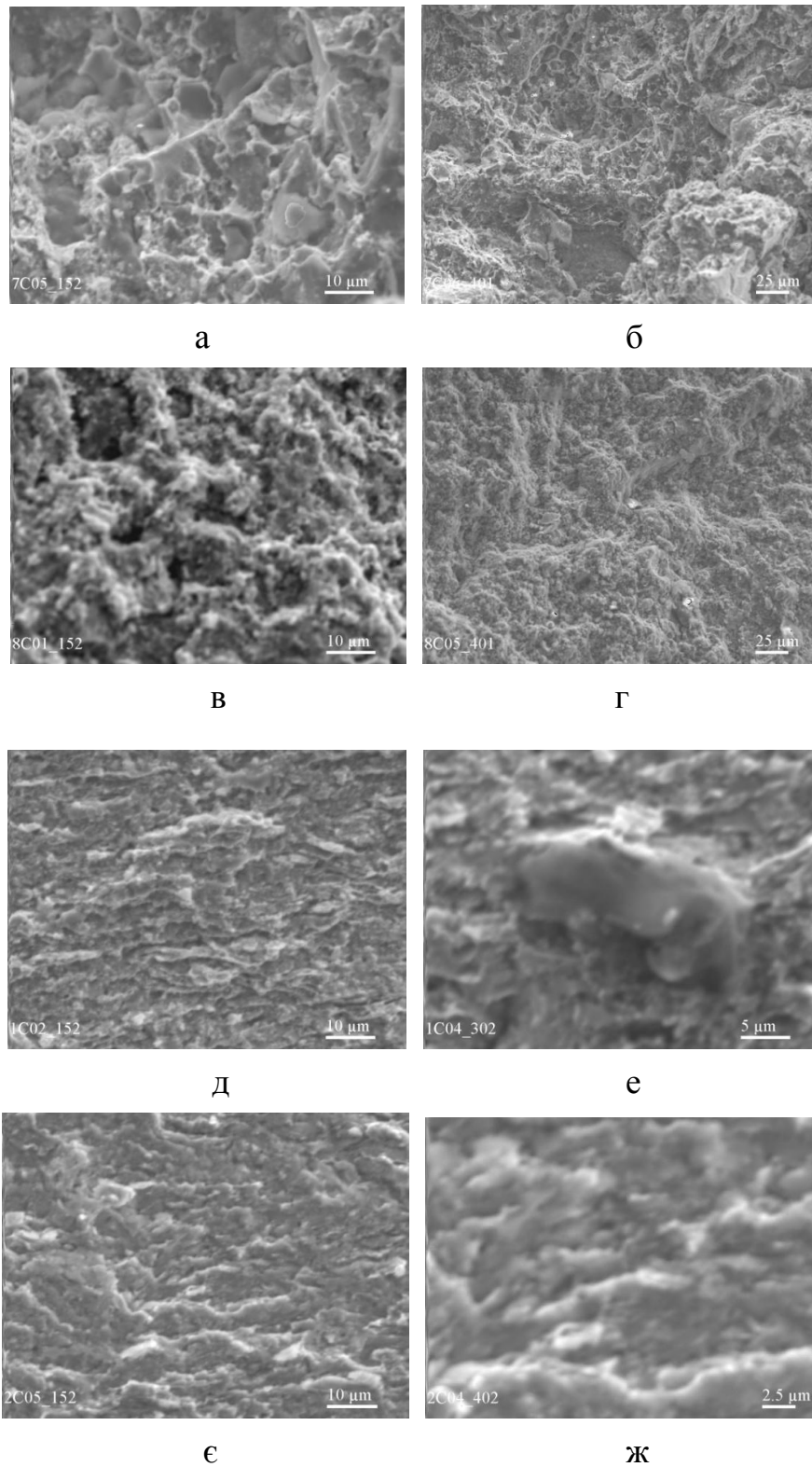
Найвищу міцність має гарячештамований сплав  $\text{TiCrFeNiC}$  без відпалу (рис. 5.5 в) – понад 2 ГПа. Висока міцність пояснюється твердорозчинним зміцненням, а також утворенням карбідів в процесі термічних операцій. Чим більше викривлення ґратки через різницю атомних радіусів елементів тим краще блокується мобільність дислокацій і, таким чином зростає енергія деформації – сплав має високу міцність.





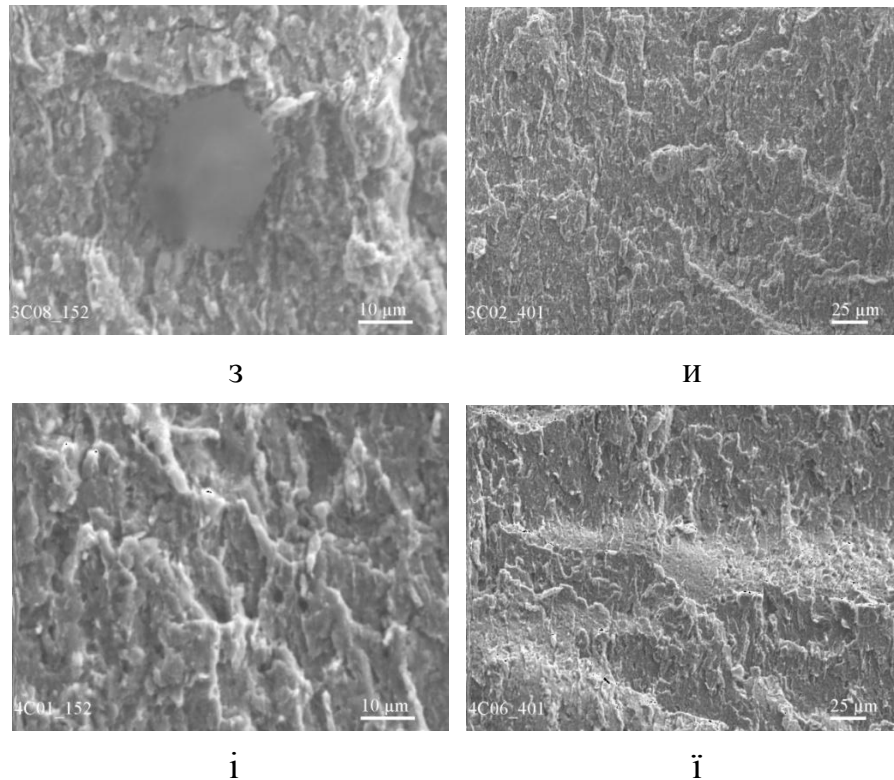
а – TiCrFeNiCu, відпал 1200 °C; б – TiCrFeNiCuС, відпал 1200 °C;  
 в – TiCrFeNiC, без відпалу; г – TiCrFeNiC, відпал 1200 °C; д – TiCrFeNiC,  
 відпал 1250 °C; е – TiCrFeNiC, відпал 1300 °C

Рисунок 5.5 – Діаграми «напруження-деформації» гарячештампованих зразків сплавів



а, б – TiCrFeNiCu, відпал 1200 °С; в, г – TiCrFeNiCuS, відпал 1200 °С;  
 д, е – TiCrFeNiC, без відпалу; є, ж – TiCrFeNiC, відпал 1200 °С

Рисунок 5.6 – Фрактографія поверхні зламів гарячештамованих сплавів,  
 аркуш 1



з, и – TiCrFeNiC, відпал 1250 °С; і, ї – TiCrFeNiC, відпал 1300 °С

Рисунок 5.6, аркуш 2

Руйнування зразків сплаву TiCrFeNiC в основному квазікрихке, так як на їх зламах видно початки пластичної деформації (рис. 5.6 а-ж). При цьому зразки ламаються транскристалітно, хоча на зображеннях спостерігається невелика кількість розкритих границь зерен, що свідчить про деякий відсоток інтеркристалітного зламу (рис. 5.6 б, д). В загальному при збільшенні температури відпалу пластичність сплаву зростає. У сплаві TiCrFeNiCu спостерігається змішаний тип руйнування – і пластичне і крихке (рис. 5.6 з, и), 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 TiCrFeNiCu пояснюється відсутністю операції механоактивації в процесі його виготовлення. Для нього також характерний змішаний тип руйнування, як показано на рис. 5.6 (і, ї).

У табл. 5.2 зведено всі характеристики сплавів, отримані при випробуванні на стиснення – межу пропорційності  $\sigma_{\text{пц}}$ , умовну межу плинності  $\sigma_{0,2}$ , межу міцності  $\sigma_{\text{в}}$  та пластичну деформацію  $\varepsilon_{\text{пл}}$ .

Таблиця 5.2 – Механічні властивості гарячештампованих сплавів, отримані при одновісному стисненні

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

Порівняння міцнісних характеристик наших ПКС із тими, що отримані у відомих сучасних роботах наведено в табл. 5.3. Характеристики міцності гарячештампованого ВЕСу TiCrFeNiC значно перевищують міцнісні характеристики деяких сучасних ВЕСів, виготовлених методами плавки, в тому числі із дефіцитних елементів, таких як Co, W, Hf, Ta, Nb тощо. Тобто, використовуючи ресурсо- та енергозберігаючі підходи до виготовлення полікомпонентних високоентропійних сплавів на противагу існуючим енергозатратним технологіям (багатократний переплав вихідної шихти) завдяки створенню структури зі значними дисторціями кристалічної ґратки та утворенню дисперсних карбідів *in situ* було досягнуто високий рівень міцності матеріалу порівняно із сплавами даного класу.

Таблиця 5.3 – Порівняння міцнісних характеристик полікомпонентних (високоентропійних) сплавів

Сплав	Технологія виготовлення	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	Посилання
<b>TiCrFeNiC</b>	<b>МА+ГШ</b>	<b>1978</b>	<b>2243</b>	<b>Наша робота</b>
VNbMoTaW	Дугова плавка	1246	1270	[55]
HfMoTaTiZr	Дугова плавка	1600	1743	[140]
TiNbMoTaW	Дугова плавка	1455	1910	[141]
NbTaVTiW	Дугова плавка	1420	1800	[142]
CoCrFeMnNi	Лазерна плавка	778	1600	[143]
FeMnCoCrC	Дугова плавка	792	1055	[145]
Mo <sub>0,5</sub> NbHf <sub>0,5</sub> ZrTi	Дугова плавка	1176	1538	[146]
Mo <sub>0,5</sub> NbHf <sub>0,5</sub> ZrTiC <sub>0,3</sub>	Дугова плавка	1201	1965	[146]
CoCrFeMnNiC	Дугова плавка	634	843	[147]
CoCrFeMnNiC <sub>3</sub>	Дугова плавка	792	980	[147]
CoCrFeNiAl <sub>0,5</sub> C <sub>0,05</sub>	ПМ	680	1093	[148]
(CoCrFeNiAl <sub>0,5</sub> ) <sub>0,92</sub> (MoC) <sub>0,08</sub>	ПМ	832	1280	[148]
Al <sub>10,5</sub> Cr <sub>21,1</sub> Fe <sub>21,1</sub> Co <sub>21,1</sub> Ni <sub>21,1</sub> Mo <sub>2,5</sub> C <sub>2,5</sub>	ПМ	659	1093	[149]
FeCoCrNiMnTi <sub>0,1</sub> C <sub>0,1</sub>	ПМ	1194	2008	[150]
CoCrCu <sub>0,5</sub> NiAl <sub>0,5</sub>	ПМ	1398	1744	[151]

#### 5.4 Тріщиностійкість та тріботехнічні властивості

Випробування на тріщиностійкість показали (табл. 5.4), 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<sup>1/2</sup>. У сплаві TiCrFeNiCu тріщиностійкість дещо вища, ніж у сплаві TiCrFeNiCuC. Кількісна оцінка тріщиностійкості заснована на лінійній механіці руйнування. У відповідності до неї джерелами руйнування служать невеликі

тріщини експлуатаційного або технологічного походження (можуть виникати при зварюванні, термообробці), а також тріщиноподібні дефекти (неметалічні включення, скупчення дислокацій та ін.). Тріщини є гострими концентраторами напружень, локальні напруження у вершині яких можуть у багато разів перевищувати середні розрахункові напруження.

Таблиця 5.4 – Тріщиностійкість отриманих сплавів

Сплав	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
TiCrFeNiCu відпал 1200	13,35
TiCrFeNiCuC відпал 1200	10,66
TiCrFeNiC без відпалу	10,03
TiCrFeNiC відпал 1200	13,37
TiCrFeNiC відпал 1250	13,90
TiCrFeNiC відпал 1300	14,28

Так як високоміцні матеріали володіють певною пластичністю, то для них реальну небезпеку мають тріщини не будь-яких розмірів, а тільки критичної довжини  $l_{кр}$ . Підростання тріщини до  $l_{кр}$  гальмується в ній місцевою пластичною деформацією [133].

В табл. 5.5 представлено результати випробувань сплавів TiCrFeNiC на зносостійкість. В процесі тертя переважає абразивне зношування.

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

Як і очікувалося, при збільшенні температури відпалу коефіцієнт тертя монотонно зростає (рис. 5.7), 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.

Таблиця 5.5 – Порівняльні значення лінійного зносу, інтенсивності зносу та коефіцієнту тертя гарчештампованих сплавів TiCrFeNiC, отриманих методами порошкової металургії та сталі 30ХН3А

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

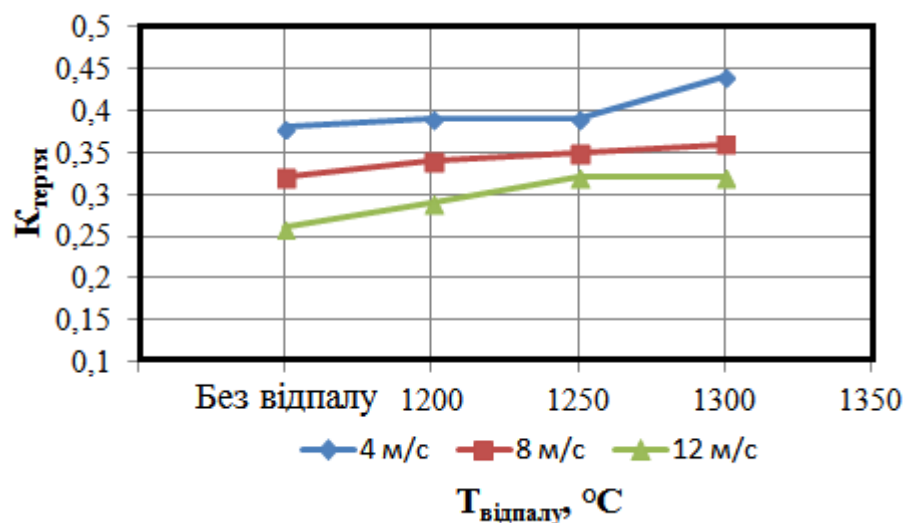


Рисунок 5.7 – Залежність коефіцієнту тертя ПКС TiCrFeNiC від температури відпалу

У відповідності до типів порушення фрикційних зв'язків розрізняють три основні види зносу – при мікрорізанні, при пластичному контакті, при пружному контакті [145]. Інтенсивність зносу мінімальна при пружному контактуванні. При пластичному деформуванні інтенсивність зносу збільшується на кілька порядків. Це обумовлено тим, що ділянки поверхні під впливом пластичної деформації інтенсивно зміцнюються і по вичерпанні запасу пластичності крихко руйнуються. Цьому сприяє і зусилля адгезійної взаємодії [133]. На практиці не зустрічаються вузли тертя, в яких би був реалізований один вид зношування. У нашому випадку переважає знос при пружному контакті, про що свідчать низькі значення інтенсивності зносу (табл. 5.5).

### **5.5 Дослідно-промислова апробація результатів роботи**

Сідла клапанів відносяться до одних з найбільш швидкозношуваних деталей насосів. В процесі експлуатації сідел клапанів спостерігається повторювання циклів відкриття і закриття клапанів, багатократне прикладання діючих навантажень. При перекачуванні високов'язких рідин, особливо тих, що містять абразивні частинки відбувається складний характер взаємодії абразивних частинок з робочими поверхнями деталей: при витіканні рідини з відкритого клапана абразивні частинки, що рухаються разом з нею, проводять як ударну так і ударно-проковзуючу дію на робочі поверхні деталей клапанів.

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 40X10C2M, та виготовлені методом порошкової металургії із порошкового полікомпонентного еквиатомного сплаву TiCrFeNiC.



Експериментальні зразки сідел (рис. 5.8) були виготовлені в ІПМ НАН України методом гарячого штампування за розробленою технологічною схемою, що представлена на рис. 5.9.



Рисунок 5.8 – Експериментальні зразки сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 із полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC

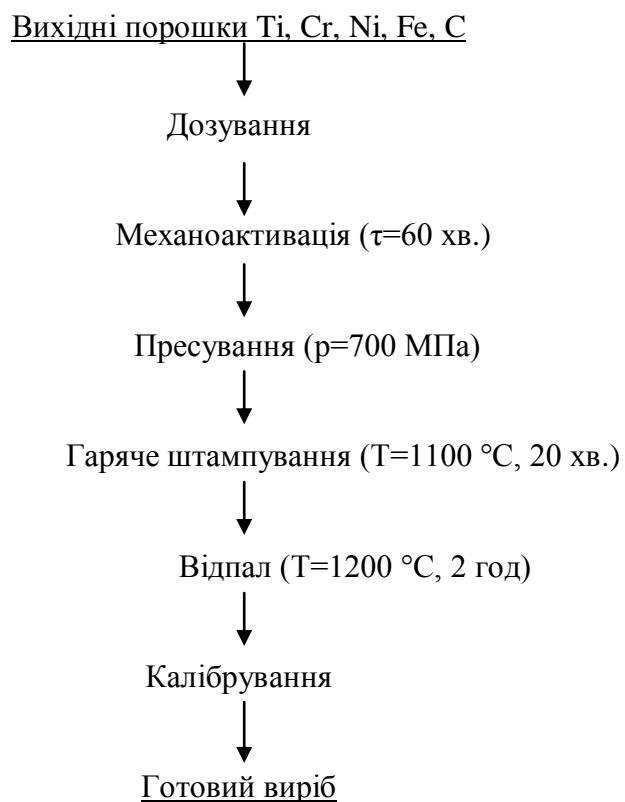


Рисунок 5.9 – Технологічна схема виготовлення сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 із полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC

Після дозування порошків проводили механоактивацію суміші у планетарному млині при співвідношенні маси шихти до маси розмельних тіл 1:8. Швидкість обертання барабанів млина становила близько 800 об./хв. при часі розмелювання – 60 хв. З метою недопущення окислення і сегрегації частинок порошків цей процес проводили в середовищі етилового та пропілового спирту. В якості розмельних тіл використовувалися кульки діаметром 7 – 14 мм. Коефіцієнт заповнення барабанів становив 0,5. При таких умовах механообробки розмір частинок, що контролювався за допомогою лазерного дифракційного аналізатора Malvern Mastersizer 2000, становив 1–10 мкм. Після механоактивації порошкові суміші просушували в електричній шафі при температурі 120 °С.

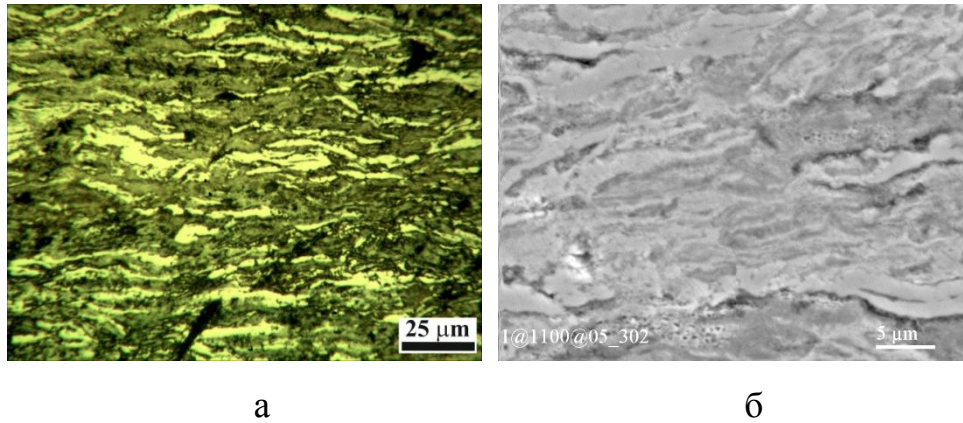
Пресування заготовок під гаряче штампування проводилося при тиску 700 МПа на гідравлічному пресі у сталій циліндричній прес-формі. Діаметр пресовок 42 мм.

Консолідацію порошкових заготовок методом гарячого штампування проводили на дугостаторному пресі ФБ1732 зусиллям 1,6 МН при температурі 1100 °С. Нагрів заготовок під ГШ проводився в електропечі протягом 20 хв. у середовищі аргону. Після штампування виріб занурювали у контейнер з піском з метою уникнення утворення тріщин при охолодженні.

Відпал заготовок проводили у вакуумній печі ЕШВ-1.2,5/25-И1-ІР00 при температурі 1200 °С та часу ізотермічної витримки 2 год.

Калібрування розмірів деталей відбувалося на токарному та плоскошліфувальному верстатах.

Мікроструктура розробленого сплаву TiCrFeNiC характеризується наявністю шаруватої будови (рис. 5.10), в якій шари ОЦК (світла) та ГЦК (темна) фаз, товщиною 1 ÷ 5 мкм, чергуються між собою. Шари цих твердих розчинів розміщені перпендикулярно напрямку штампування. Мікрорентгеноспектральний та рентгенофазовий аналізи показали наявність двох карбідних фаз – TiC та Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, рівномірно розміщених у ГЦК та ОЦК фазах відповідно. Вміст вуглецю у карбіді титану становить 0,82 (TiC<sub>0,82</sub>).



а – оптична мікроскопія; б – скануюча електронна мікроскопія

Рисунок 5.10 – Мікроструктура сідел клапанів насосів із гарячештампованого полікомпонентного сплаву TiCrFeNiC

В результаті порівняльних випробувань було встановлено, що після 300 год. експлуатації інтенсивність зносу сідел клапанів, виготовлених із полікомпонентного сплаву системи TiCrFeNiC, у 1,62 рази менша в порівнянні із сідлами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40X10C2M (твердість 54 HRC).

Зважаючи на високу зносостійкість та міцність розробленого еквиатомного 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 TiCrFeNiC та технологія його виготовлення прийняті до впровадження та знаходяться у стадії підготовки виробництва (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 25.11.19 р.).

## 5.6 Висновки за розділом 5

1. За результатами оцінки основних механічних властивостей розроблених еквіатомних сплавів, отриманих з використанням різних технологічних схем, показано, що гарячештамповані сплави всіх компонентних складів завдяки забезпеченню практично безпористого стану матеріалу володіють значно вищими механічними властивостями у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічних складів.

2. Порівняльний аналіз механічних характеристик отриманих сплавів показав, що останні 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 стиск має гарячештампований сплав TiCrFeNiC, що становить 2243 МПа. Його висока міцність пояснюється двома факторами – твердорозчинним зміцненням, а також утворенням карбідів в процесі спікання.

3. Максимальна твердість гарячештампованого сплаву системи TiCrFeNiC складає 62 HRC, тоді як твердість гарячештампованого безвуглецевого сплаву TiCrFeNiCu – 45 HRC, що пояснюється наявністю в першому сплаві твердих карбідних фаз. Відпал гаряче штампованих сплавів та підвищення його температури з 1050 до 1300 °C призводить до монотонного зменшення відповідних значень твердості до 50 HRC (для сплаву TiCrFeNiC) та 31 HRC (TiCrFeNiCu).

4. Результати досліджень триботехнічних властивостей розроблених матеріалів показали досить високу зносостійкість останніх у порівнянні, зокрема, із загартованою до 50 HRC легованою сталлю 30ХН3А: так, лінійний знос сплаву TiCrFeNiC (без відпалу) в залежності від швидкості тертя ~ в 3÷4,8 рази менший від аналогічного параметру контрольного сталевого зразка. Найнижчий коефіцієнт тертя зафіксований у сплаві без відпалу і становить 0,26÷0,38 в залежності від швидкості тертя. При збільшенні температури

відпалу коефіцієнт тертя монотонно зростає, що пояснюється деяким зростанням пластичності відпалених сплавів.

5. Розроблені матеріали та технологічний процес їх виготовлення пройшли дослідно-промислову апробацію на підприємстві ТОВ “Інтер-Контакт-Пріор” (с.м.т. Калинівка Київської області). За результатами порівняльних випробувань сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов’язких середовищ, виготовлених із порошкового полікомпонентного еквіатомного сплаву  $TiCrFeNiC$ , та сідел серійного виробництва, виготовлених із хромокремнистої сталі 40X10C2M, встановлено, що після 300 год. експлуатації інтенсивність зносу сідел клапанів, виготовлених із полікомпонентного сплаву системи  $TiCrFeNiC$ , у 1,62 рази менша в порівнянні із сідлами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40X10C2M.

За результатами порівняльних випробувань полікомпонентний сплав системи  $TiCrFeNiC$  та технологія його виготовлення прийняті до впровадження та знаходяться у стадії підготовки виробництва.

## 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 порошоків, 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 багатоконпонентних фаз з гратками ГЦК та незначного вмісту інтерметалідів  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  і  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . 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 обґрунтовано 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 гарячештампованих 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<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. При цьому, карбід хрому у вигляді включень формується у ОЦК фазі, а карбід титану – у фазі ГЦК.

6. За результатами дослідження структурного стану гарячештампованих 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 диференціальним термічним аналізом.

7. Порівняльний аналіз механічних характеристик сплавів, отриманих з використанням різних технологічних схем, показав, що гарячештамповані 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 гарячештампований сплав TiCrFeNiC, що становить 2243 МПа.

8. Результати досліджень триботехнічних 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // Журнал технической физики. 2014. Т. 84, № 2. С. 57–69.
2. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. Москва: Металлургия, 1984. 168 с.
3. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. Москва: Наука, 1992. 168 с.
4. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. Москва: Машиностроение, 1998. 464 с.
5. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура и деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
6. Структура високоентропійних сплавів CrMnFeCoNi і CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu та термостабільність їх електротранспортних властивостей / М.О. Крапівка, Ю.П. Мазур, М.П. Семенько, С.О. Фірстов // Металлофізика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 6. С. 731–740.
7. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin [et al.] // Advanced Engineering Materials. 2004. № 6. P. 299–303.
8. Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. 2014. № 1 (32). С. 58–64.
9. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль, Н. А. Крапивка [и др.] // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 2. С. 9–16.
10. 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.

11. Sun W., Huang X., Luo A.A. Phase formation in low density high entropy alloys // *Calphad*. 2017. Vol. 56. P. 19–28.

12. AlNiCrFe<sub>x</sub>Mo<sub>0.2</sub>CoCu high entropy alloys prepared by powder metallurgy / Y. H. Fan, Y. P. Zhang, H. G. Guan [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. Vol. 42, No 6. P. 1127–1129.

13. Analysis of Si addition on phase formation in AlCoCrCuFeNiSix high entropy alloys / A. Kumar, P. Dhekne, A. K. Swarnakar, M. K. Chopkar // *Materials Letters*. 2017. Vol. 188. P. 73–76.

14. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang [et al.] // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93.

15. Takeuchi A., Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys // *Materials Transactions*. 2000. Vol. 41, No 11. P. 1372–1378.

16. Takeuchi A., Inoue A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses // *Materials Science and Engineering: A*. 2001. Vol. 304–306. P. 446–451.

17. Правила Юм-Розери [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Правила\\_Юм-Розери](https://ru.wikipedia.org/wiki/Правила_Юм-Розери).

18. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквиатомных сплавов. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // *Порошковая металлургия*. 2015. № 9/10. С. 126–133.

19. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel / Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung [et al.] // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, No 9. P. 2257–2279.

20. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty [et al.] // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59, No 1. P. 182–190.

21. Mechanical alloying [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://what-when-how.com/materialsparts-and-finishes/mechanical-alloying/>.
22. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle [et al.] // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, No 9. P. 1758–1765.
23. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, No 20. P. 6043–6048.
24. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка Э.П. Печковский // *Композиты и наноструктуры*. 2012. № 3. С. 48–64.
25. Герман Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под редакцией Г. Германа. Москва: Металлургия, 1986. 374 с.
26. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Сербя, Б.М. Фрейдин. Москва: Наука, 2005. – 213 с.
27. Ходаков Г.С. Физико-химическая механика измельчения твердых тел. // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 5. С. 684–697.
28. Чалмерс Б. Физическое металловедение. Москва: Металлургиздат, 1963. 455 с.
29. Айнбиндер С.Б., Клокова Э.Ф. О возникновении сцепления металлов при совместной пластической деформации // *Журнал технической физики*. 1955. Т. 25, вып. 13. С. 2356–2364.
30. Benjamin J.S., Mercer P.D. Dispersion strengthened superalloys mechanical alloying // *Metallurgical Transactions: A*. 1970. Vol. 1, No 10. P. 2943 – 2951.
31. Gilman P.S., Benjamin J.S. Mechanical alloying // *Annual Review of Materials Science*. 1983. Vol. 13. P. 279–300.
32. Investigation on mechanical alloying of aluminium, nickel and iron powders / V. Ramhath, B. Jha, V. Gopinathan, P. Ramakrishnan // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 1986. Vol. 39, No 6. P. 592–596.

33. Проектування та виробництво заготовок деталей машин. Гаряче об'ємне штампування / Ж.П. Дусанюк, І.О. Сивак, С.В. Дусанюк, С.В. Репінський. Вінниця: ВНТУ, 2006. 106 с.

34. Сердюк Г. Г., Свистун Л. И. Технология порошковой металлургии. Ч 1. Порошки: учеб. пособие. Краснодар: ГО УВПО «КубГТУ», 2005. 239 с.

35. Баглюк Г.А., Мажарова Г.Е., Позняк Л.А. Развитие работ в области горячей штамповки пористых порошковых заготовок (препринт). Киев: ИПМ АН УССР, 1986. 27 с.

36. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 1988. 448 с.

37. Solid solution alloys of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  with excellent room-temperature mechanical properties / Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen // Applied Physics Letter. 2007. Vol. 90, No 18. ID 181904. DOI: 10.1063/1.2734517.

38. Novel microstructure and properties of multicomponent  $\text{CoCrCuFeNiTi}_x$  alloys / X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen // Intermetallics. 2007. Vol. 15, No 3. P. 357–362.

39. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component  $\text{AlCoCrCuFe}$  and  $\text{NiCoCrCuFe}$  high entropy alloys // Materials Science and Engineering: A. 2012. Vol. 534. P. 83–89.

40. Formation of simple crystal structures in  $\text{Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V}$  alloys with multiprincipal metallic elements / J.W. Yeh, S.K. Chen, J.Y. Gan [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. 2004. Vol. 35, No 8. P. 2533–2536.

41. Microstructure and Mechanical Properties of New  $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$  High-Entropy Alloys / C.Y. Hsu, W.R. Wang, W.Y. Tang [et al.] // Advanced Engineering Materials. 2010. Vol. 12, No 1-2. P. 44–49.

42. On the superior hot hardness and softening resistance of  $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$  high-entropy alloys / C.Y. Hsu, C.C. Juan, W.R. Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. 2011. Vol. 528, No 10-11. P. 3581–3588.

43. Sriharitha R., Murty B.S., Kottada R. S. Phase formation in mechanically alloyed  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  ( $x = 0.45, 1, 2.5, 5$  mol) high entropy alloys // *Intermetallics*. 2013. Vol. 32. P. 119–126.

44. Юркова А. И., Чернявский В. В., Горбань В. Ф. Структура и механические свойства высокоэнтропийных  $\text{AlCuNiFeTi}$  и  $\text{AlCuNiFeCr}$  сплавов, полученных механическим легированием с последующим спеканием под давлением // *Порошковая металлургия*. 2016. № 3/4. С. 37–52.

45. Microstructure and mechanical properties of  $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeTi}_{0.5}$  high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / I. Moravcik, J. Cizek, J. Zapletal [et al.] // *Materials & Design*. 2017. Vol. 119. P. 141–150.

46. Characterization of mechanically alloyed nanocrystalline  $\text{Fe(Al)}$ : crystallite size and dislocation density / M. Khitouni, M. Mhadhbi, L. Escoda [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. 2010. Vol. 2010. ID 712407. DOI: 10.1155/2010/712407

47. Structure and properties of ultrafine-grained  $\text{CoCrFeMnNi}$  highentropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering / S.H. Joo, H. Kato, M.J. Jang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 698. P. 591–604.

48. Characterization and properties of  $\text{CuZrAlTiNi}$  high entropy alloy coating obtained by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering / W. Ge, B. Wu, S. Wang [et al.] // *Advanced Powder Technology*. 2017. Vol. 28, No 10. P. 2556–2563.

49. High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering / C. Shang, E. Axinte, W. Ge [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 36–43.

50. Synthesis and characterization of refractory  $\text{TiZrNbWMo}$  high-entropy alloy coating by laser cladding / M. Zhang, X. Zhou, X. Yu, J. Li // *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 311. P. 321–329.

51. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву  $\text{AlCrCoNiCuFe}_x$  / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т.15, № 3. С. 661–665.
52. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // Проблемы прочности. 2010. № 5. С. 187–198.
53. Механічні властивості та особливості формування фаз у високоентропійних сплавах системи  $\text{CrFeNiCuCoAl}_x$  / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко [та ін.] // Порошковая Металлургия. 2015. № 5/6. С. 116–126.
54. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys / Y. Zhang, Z.P. Lu, S.G. Ma [et al.] // MRS Communications. 2014. Vol. 4, No 2. P. 57–62.
55. Mechanical properties of  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  and  $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$  refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // Intermetallics. 2011. Vol. 19, No 5. P. 698–706.
56.  $\text{AlNiCrFe}_x\text{Mo}_{0.2}\text{CoCu}$  High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy / Fan Y. H, Zhang Y. P, Guan H. G [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. 2013. Vol. 42, No 6. – P. 1127–1129.
57. Qiu X. W. Microstructure and properties of  $\text{AlCrFeNiCoCu}$  high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 555. P. 246–249.
58. Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders / J.B. Fogagnolo, F. Velasco, M.H. Robert, J.M. Torralba // Materials Science and Engineering: A. 2003. Vol. 342, No 1-2. P. 131–143.
59. Solid solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. Zhou, J. Lin, G. Chen // Advanced Engineering Materials. 2008. Vol. 10. No 6. P. 534–538.
60. Дриц М.Е. Свойства элементов. Справочник / под ред. М.Е. Дрица. Москва: Металлургия, 1985. 672 с.

61. Лазерний дифракційний аналізатор Malvern Mastersizer 2000 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://yandex.ua/clck/jsredir?bu=uniq1514899770734171419>
62. Анисович А.Г., Румянцева И.Н. Практика металлографического исследования материалов. Монография. Минск: Беларус. Навука, 2013. 221 с.
63. Лившиц Б.Г. Металлография. Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 1990. 236 с.
64. Канарчук В.Є., Шевченко В.І. Методи дослідження металів. Навчальний посібник. Київ: НТУ, 2001. 98 с.
65. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Москва: МиСИС, 2002. 360 с.
66. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. Москва: МГУ, 1976. 232 с.
67. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. Москва: Металлургия, 1982. 632 с.
68. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2012. 89 с.
69. Вайнштейн Э.Е., Кахана М.М. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии. Москва: АН СССР, 1953. 273 с.
70. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Москва: Физматлит, 1961. 863 с.
71. Тузяк О.Я., Курляк В.Ю. Основи електронної та зондової мікроскопії. Навч. посібник. Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. 296 с.
72. Барон А.А. Определение механических свойств материалов. Приборы и методы. Волгоград: ВолгГТУ, 2015. 187 с.
73. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Физические основы прочности материалов. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Интеллект, 2013. 376 с.
74. В. Копань. Композиційні матеріали. Київ: Пульсари, 2004. 200 с.

75. ГОСТ 25.503-97. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. Изд. Офиц. Минск, 1997. 25 с.

76. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та макrorівнях / О.В. Бякова, О.І. Юркова, Ю.В. Мільман, О.В. Білоцький. Київ: Гаран-Сервіс, 2010. 144 с.

77. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Москва: Химия, 1982. 208 с.

78. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ. Вопросы теории и способы унификации. Киев: Наукова думка, 1984. 160 с.

79. Пакет программ для обработки результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа методом ZAF на мини-ЭВМ (препринт). / Н. С. Цикунов, В. А. Батырев, А. Н. Грипачевский [и др.]. Киев, 1981. 40 с.

80. Дифференциально-термический анализ и технологии термической обработки / А.П. Клименко, А.И. Карнаух, А.И. Буря, В.И. Сытар. Днепропетровск: Пороги, 2008. 321 с.

81. Уэндландт У. Термические методы анализа. Москва: Мир, 1978. 527 с.

82. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. Москва: Наука, 1976. 230 с.

83. Revankar G. Introduction to hardness testing // Mechanical testing and evaluation. 2000. Vol. 8. P. 197–202.

84. ISO 6508-1: Metallic materials — Rockwell hardness test — Part 1: Test method (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/ru/standard/70460.html>.

85. Костин П.П. Физико-механические испытания металлов, сплавов и неметаллических материалов. Москва: Машиностроение, 1990. 256 с.

86. Ольховий І.М., Стасюк Б.М., Станкевич В.З. Короткий курс опору матеріалів. Львів, 2003. 103 с.



87. Milman Yu. V. Plasticity characteristic obtained by indentation // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, ID 074013. DOI: 10.1515/HTMP.2006.25.1-2.39.

88. Мильман Ю.В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. Київ: Наукова думка, 1998. С. 637–656.

89. ISO 14577-1:2002(E). Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. 2002.

90. Tabor D. The Hardness of Metals. Oxford: Clarendon Press, 1951. 130 p.

91. Application of the Improved Inclusion Core Model of the Indentation Process for the Determination of Mechanical Properties of Materials / B. A. Galanov, Yu. V. Milman, S. I. Chugunova [et al.] // Crystals. 2017. Vol 7, No 3. DOI: 10.3390/cryst7030087.

92. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев: Логос, 2009. 82 с.

93. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation // Journal of Materials Research. 1992. Vol. 7, No 6. P. 1564–1583.

94. Визначення тріщиностійкості [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://stud.com.ua/73680/tehnika/viznachennya\\_trischinostiykosti](https://stud.com.ua/73680/tehnika/viznachennya_trischinostiykosti).

95. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. Изд. Офиц. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1996. 13 с.

96. ГОСТ 25279-93. Порошки металлические. Определение плотности после утряски. Изд. Офиц. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1996. 7 с.

97. Влияние высокоэнергетической механоактивации порошковых смесей на формирование структуры и свойств материалов на основе титана / А.А.

Сметкин, Н.В. Пименова, А.Н. Ярмонов, И.В. Анциферова // Порошковая металлургия. 2004. Вып. 27. С.61–64.

98. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Ярмонов А.Н. Неравновесная растворимость при механическом легировании // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 12. С. 13–18.

99. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: Монография. Могилев: БРУ, 2013. 215 с.

100. Карпицкий В.С., Иваницкий Д.М. Технологияковки и горячей штамповки. Методические указания. Минск: БНТУ, 2009. 65 с.

101. Мансуров А.М. Технология горячей штамповки. Учебное пособие. Москва: Машиностроение, 1971. 415 с.

102. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Москва: Наука, 1967. 336 с.

103. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.

104. Влияние технологических режимов синтеза на фазовый состав, структуру и свойства высокоэнтропийного сплава системы Ti–Cr–Fe–Ni–Cu / М.В. Марич, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, А.Н. Грипачевский // Порошковая металлургия. 2018. № 9/10. С. 47–57.

105. Оценка доли запасенной при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии / А.Г. Ермилов, В.В. Сафонов, Л.Ф. Дорошко [и др.] // Цветная металлургия. 2002. № 3. С. 48–53.

106. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. Москва: Металлургия, 1975. 480 с.

107. Сердюк Г. Г., Свистун Л. И. Технология порошковой металлургии. Ч 3. Спекание и дополнительная обработка. Учеб. Пособие. Краснодар: «КубГТУ», 2005. 240 с.

108. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. Москва: Наука. 1979. 344 с.

109. Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах. Москва: Наука, 1974. 254 с.
110. Binary Alloy Phase Diagrams. Т. В. Massalski Н. Okamoto, Р. R. Subramanian, L. Каспрзак. 1996. ASM International. 852 р.
111. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквиатомных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // Порошковая металлургия. 2015. № 9-10. С. 126–133.
112. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 10. С. 1017–1029.
113. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // Zeitschrift fur Physik. 1921. Vol. 5, № 1. P. 17–26.
114. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский // Вестник ТГУ. 2013. Т.18, вып. 4. С.1938–1940.
115. Особенности структурообразования при спекании прессовок из многокомпонентной шихты системы Ti-Cr-Fe-Ni-Cu / Г.А. Баглюк, М.В. Марич, А.А. Мамонова, А.Н. Грипачевский // Порошковая металлургия. 2015. № 9/10. С. 46–52.
116. Баглюк Г.А., Марич М.В., Мамонова А.А. Структуроутворення 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 // Металознавство та обробка металів. 2015. № 4. С. 30–38.
117. Марич М.В., Мамонова А.А., Баглюк Г.А. Вплив технологічної схеми виготовлення на структуру та властивості високоентропійних сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu // Металознавство та обробка металів. 2018. № 2. С. 36–44.
118. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Москва: Наука, 1967. 336 с.

119. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 408 с.
120. Влияние технологических режимов синтеза на фазовый состав, структуру и свойства высокоэнтропийного сплава системы Ti–Cr–Fe–Ni–Cu // М.В. Марич, Г.А. Баглюк, А.А. Мамонова, А.Н. Грипачевский. Порошковая металургія. 2018. № 9/10. С. 47–57.
121. Marych M., Mamonova A., Bagliuk G. Influence of the synthesis method on the crystalline structure, phase composition and properties of TiCrFeNiCu equiatomic alloys // Materials science. Non-equilibrium phase transformations. 2019. Year V, No 1. P. 23–25.
122. Суварисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. И. Titanium carbide: production, properties, application. Moscow: Metallurgy. 1987. 216 p.
123. Металознавство / Бялік О.М., Черненко В.С., Писаренко В.М., Москаленко Ю.Н. Київ: Політехніка, 2002. 384 с.
124. Бернштейн М.Л. Структура деформированных металлов. Москва: Металлургия, 1977. 431 с.
125. Refractory high-entropy alloys / O. N Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle [et al.] // Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 1758–1765.
126. Wu R.I., Perepezko J.H. Liquidus Temperature Determination in Multicomponent Alloys by Thermal Analysis // Metallurgical and Materials Transactions A. 2000. Vol. 31. P. 497–501.
127. DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing / W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.W. Moon, J. H. Perepezko. Washington: U.S. Government printing office, 2001. 90 p.
128. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties / Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90, No 18. ID 181904. DOI: 10.1063/1.2734517.
129. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> alloys / X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen // Intermetallics. 2007. Vol. 15, No 3. P. 357–362.

130. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty [et al.] // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59, No 1. P. 182–190.

131. The microstructural evolution and hardness of the equiatomic CoCrCuFeNi high-entropy alloy in the semi-solid state / L.J. Zhang, J.T. Fan, D.J. Liu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 745. P. 75–83.

132. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements highentropy alloys / C. Li, J.C. Li, M. Zhao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 475, No 1–2. P. 752–757.

133. *Материаловедение* / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов [и др.]. Москва: Машиностроение, 1986. 384 с.

134. Evolution of microstructure and hardness in Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy during high-pressure torsion / J. Gubicza<sup>1</sup>, A. Heczal, M. Kawasaki [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 788. P. 318–328.

135. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering / M. Laurent-Brocq, P.A. Goujon, J. Monnier [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 780. P. 856–865.

136. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grained MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering / Q. Liu, G. Wang, X. Sui [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 35, No 11. P. 2600–2607.

137. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties / Y. Long, X. Liang, K. Su [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 780. P. 607–617.

138. Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CoCrFeNiW<sub>x</sub> (x = 0, 0.2, 0.5) high entropy alloys / Z. Niu, J. Xu, T. Wang [et al.] // *Intermetallics*. 2019. Vol. 112. 106550.

139. Microstructure and mechanical properties of  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  and  $\text{Ti}_8\text{Nb}_{23}\text{Mo}_{23}\text{Ta}_{23}\text{W}_{23}$  high entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering / J. Pan, T. Dai, T. Lu [et al.] // *Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 738. P. 362–366.

140. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys / C.C. Juan, M.H. Tsai, C.W. Tsai [et al.] // *Intermetallics*. 2015. Vol. 62. P. 76–83.

141. Microstructures and mechanical properties of  $\text{Ti}_x\text{NbMoTaW}$  refractory high-entropy alloys / Z.D. Han, H.W. Luan, X. Liu [et al.] // *Materials Science & Engineering A*. 2018. Vol. 712. P. 380–385.

142. NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: experiments and modeling / H.W. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao [et al.] // *Materials Science & Engineering A*. 2016. Vol. 674. P. 203–211.

143. Kim Y.K., Choe J., Lee K.A. Selective laser melted equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: microstructure, anisotropic mechanical response, and multiple strengthening mechanism // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 805. P. 680–691.

144. Крагельский И.В. Трение и износ. Москва: Машиностроение, 1968. 480 с.

145. Development of a large size FCC high-entropy alloy with excellent mechanical properties / K. Tang, L.B. Chen, S. Wang [et al.] // *Materials Science & Engineering*. 2019. Vol. 761. ID 138039. DOI:10.1016/j.msea.2019.138039.

146. Microstructure and mechanical properties of in situ MC-carbide particulates-reinforced refractory high entropy  $\text{Mo}_{0,5}\text{NbHf}_{0,5}\text{ZrTi}$  matrix alloy composite / N.N. Guo, L. Wang, L.S. Luo [et al.] // *Intermetallics*. 2016. Vol. 69. P. 74–77.

147. Microstructures and mechanical properties of nano carbides reinforced CoCrFeMnNi high entropy alloys / J. Li, B. Gao, Y. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 792. P. 170–179.

148. Effects of C and Mo on microstructures and mechanical properties of dualphase high entropy alloys / Q. An, J. Wang, Y. Liu [et al.] // *Intermetallics*. 2019. Vol. 110. ID 106471. DOI: 10.1016/j.intermet.2019.04.014.

149. Strengthening mechanism in a high-strength carbon-containing powder metallurgical high entropy alloy / J. Wang, B. Liu, C.T. Liu, Y. Liu // *Intermetallics*. 2018. Vol. 102. P. 58–64.

150. Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMnTi<sub>0.1</sub>C<sub>0.1</sub> high entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering / X. Liu, H. Cheng, Z. Li [et al.] // *Vacuum*. 2019. Vol. 165. P 297–304.

151. Enhanced strength and ductility in a spark plasma sintered CoCrCu<sub>0.5</sub>NiAl<sub>0.5</sub> high-entropy alloy via a double-step ball milling approach for processing powders / M. Wang, H. Cui, Y. Zhao [et al.] // *Materials Science & Engineering A*. 2019. Vol. 762. ID 138071. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138071.

**ДОДАТКИ**



**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. Baglyuk, 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. Baglyuk // 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. Baglyuk, 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. Структуроутворення 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*).

### 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).

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ІПМ НАНУ

академік НАНУ  
М.І.М. ФРАНЦЕВИЧА

« 26 / 11 2019 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор»

Сахненко

« 11 2019 р.

**АКТ**

використання результатів дисертаційної роботи М.В. Марича

«Особливості структуроутворення та формування властивостей при виготовленні полікомпонентних еквіатомних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni»

Даним актом засвідчується, що 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 40X10C2M, та виготовлені методом порошкової металургії із порошкового полікомпонентного сплаву системи TiCrFeNiC (експериментальні зразки).

Експериментальні зразки сідел були виготовлені в ІПМ НАН України методом гарячого штампування за технологією, розробленою при виконанні дисертаційної роботи м.н.с. відділу № 36 Марича М.В.

В результаті порівняльних випробувань було встановлено, що після 300 год. експлуатації інтенсивність зносу сідел клапанів, виготовлених із полікомпонентного сплаву системи TiCrFeNiC, у 1,62 рази менша в порівнянні із сідлами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40X10C2M.

За результатами порівняльних випробувань новий склад порошкового композиту - полікомпонентний сплав системи TiCrFeNiC та технологія його виготовлення прийняті до впровадження та знаходяться на стадії підготовки до виробництва.

Від ІПМ НАНУ:

м.н.с. М.В. Марич

Від ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор»

Богатов О.С.



**SCIENTIFIC AND TECHNICAL UNION OF MECHANICAL ENGINEERING  
BULGARIA**

**AWARDS  
A**

**DIPLOMA  
FOR THE PARTICIPATION IN THE**

**XVI INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONGRESS - WINTER SESSION**



**MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS 2019**

**TO**

*M.Sc. Marych M.*

**FOR THE REPORT**

**INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF FeFeNiCuC  
EQUIATOMIC ALLOYS**



**Prof.D.Sc.Eng. Georgi Popov**  
*President of the Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering*

**13-16.03.2019, Borovets**





**SCIENTIFIC TECHNICAL UNION OF MECHANICAL  
ENGINEERING BULGARIA**

**AWARDS**

**A**

**DIPLOMA**

**FOR THE PARTICIPATION IN THE**

**XVI INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONGRESS  
SUMMER SESSION**



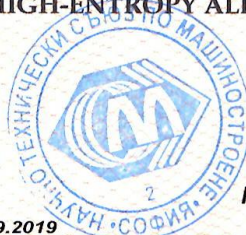
**MACHINES. TECHNOLOGIES.  
MATERIALS 2019**

**TO**

*M.Sc. Marych M. V.*

**FOR THE REPORT**

**FEATURES OF STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF HOT-  
FORGED HIGH-ENTROPY ALLOYS OF Ti-Cr-Fe-Ni-C SYSTEM**



**Prof. D.Sc. Eng. Georgi Popov  
President of the Scientific-Technical  
Union of Mechanical Engineering**

**VARNA, 11 - 14.09.2019**