

**М.В. Марич, Г.А. Баглюк, Т.А. Сілінська,
А.А. Мамонова, О.А. Голубенко**

**ОЦІНКА МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Cr-Fe-Ni,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ГАРЯЧОГО ШТАМПУВАННЯ**

Марич Мирослав Васильович – молодший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, myroslavmv@ukr.net

Баглюк Геннадій Анатолійович – доктор технічних наук, завідуючий відділом, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

Сілінська Тетяна Андріївна – науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

Мамонова Алевтина Андріївна – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

Голубенко Олексій Анатолійович – науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

*Проведено механічні випробування 5-ти та 6-ти компонентних високоентропійних сплавів, що вперше були отримані методом гарячого штампування. Результати випробувань показали високу твердість та міцність отриманих сплавів. Найвищі механічні властивості має сплав TiCrFeNiC (без відпау). Його висока міцність пояснюється твердо-розчинним зміцненням, а також утворенням карбідів в *in situ*. Фрактографічні дослідження показали в основному квазікрихке руйнування зразків сплавів.*

***Ключові слова:** полікомпонентний високоентропійний сплав, механічні випробування, гаряче штампування, міцність, фрактографія зламів.*

ВСТУП

Останнім часом для проектування сплавів з високими фізико-механічними властивостями використовується ідея термодинамічного підходу, суть якого полягає у зменшенні вільної енергії Гіббса шляхом створення максимальної ентропії змішування елементів у сплаві. Ці сплави отримали назву високоентропійні (ВЕС) і характеризуються високою міцністю, твердістю і зносостійкістю. Але термін “високоентропійні сплави” відноситься переважно до металевих сплавів, тому в літературі є мало робіт, що стосуються синтезу цих сплавів з додаванням неметалевих елементів.

Особливістю таких сплавів є вміст у їх складі не менше 5-ти основних елементів у приблизно еквіатомному співвідношенні. Наявність великої кількості різнорідних елементів, що характеризуються різними індивідуальними властивостями, призводить до утворення твердих розчинів заміщення зі значним спотворенням кристалічних ґраток сплавів. Висока ентропія змішування обумовлює мінімізацію вільної енергії Гібса, що сприяє умовам для утворення твердих розчинів з ОЦК, ГЦК або ГЦК+ОЦК структурою. Сплави з такими структурами відзначаються високими значеннями твердості і міцності, підвищеною термічною стабільністю, високою зносостійкістю і стійкістю до окиснення, у зв'язку з чим вони привертають увагу усе більшої кількості дослідників, що працюють в області сучасного матеріалознавства [1–5].

У той же час, у літературі практично відсутні дані про можливість одержання полікомпонентних (високоентропійних) сплавів методами гарячого штампування. У зв'язку із цим, **метою** даної роботи було порівняння механічних характеристик полікомпонентних сплавів на основі системи Ti-Cr-Fe-Ni, а також вивчення впливу температури відпалу на основні фізико-механічні властивості еквіатомних полікомпонентних сплавів TiCrFeNiC.

МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

Для синтезу сплавів в якості вихідних матеріалів використовували порошки Cr, Fe, Ni, Cu, Ti та C (графіт) в еквіатомному співвідношенні. У табл. 1 представлено атомний та масовий вміст елементів суміші.

Для всіх отриманих сплавів ентропія змішання, розрахована за рівнянням Больцмана, становить $\geq 13,38$ Дж / моль • К, що значно вище ніж у звичайних легуваних сплавів. Перед штампуванням при виготовленні сплавів TiCrFeNiCu і TiCrFeNiC проводилася попередня механоактивація (ПМА) порошкової шихти. Дану операцію проводили у планетарному млині при співвідношенні маси шихти до маси розмельних тіл 1:8. Швидкість обертання барабанів млина становила близько 1000 об/хв., час розмелювання – 60 хв. З метою недопущення окислення і сегрегації частинок порошків механоактивацію проводилося в середовищі етилового спирту. Вміст кисню у сумішах після розмелу не перевищував 0,5 %. При виготовленні сплаву TiCrFeNiCuC ПМА не проводилася.

Таблиця 1

Масовий та атомний вміст елементів у сплавах

Сплав	Вміст елементів	Cr	Fe	Ti	Ni	C	Cu
TiCrFeNiC	ат. %	20	20	20	20	20	–
	мас. %	22,96	24,67	21,15	25,92	5,30	–
TiCrFeNiCu	ат. %	20	20	20	20	–	20
	мас. %	18,70	20,09	17,23	21,12	–	22,86
TiCrFeNiCuC	ат. %	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
	мас. %	17,93	19,26	16,52	20,24	4,14	21,91

Вуглець вводили у вихідну шихту з метою покращення механічних властивостей сплавів. З отриманих сумішей на гідравлічному пресі під тиском 700 МПа пресували циліндричні заготовки діаметром 40 мм і висотою 20 мм, подальшу консолідацію яких здійснювали методом гарячого штампування на дугостаторном пресі ФБ 1732. Нагрівання під гаряче штампування здійснювали в середовищі проточного аргону при температурі 1100 °С. Вихідні зразки під штампування мали пористість близько 30–36 %, після гарячого штампування і відпалу їх пористість не перевищувала 2 ÷ 3 %. Отримані в результаті штампування зразки відпалювали протягом двох годин в індукційній печі при температурах 1200, 1250 і 1300 °С.

Механічні властивості визначали за допомогою випробування одновісний на стиск, а також методом автоматичного індентування за методикою Ю.В. Мільмана [6-8]. Стиснення проводилося на повіреній універсальній машині "CERAMTEST". Для цього зразки розрізалися на прямокутні паралелепіпеди розміром 5×5×8 мм на електроерозійному станку і шліфувалися з використанням алмазних паст. Спеціальні програми розрахунку кривих навантаження при стисненні дозволили розрахувати основні механічні характеристики матеріалів для цього вигляду випробувань.

сплавів, що містять Cu у ~ 2 рази вища ніж у сплавів без Cu. У сплавах TiCrFeNiC (рис. 2 в, г, д) спостерігається мікропластична деформація до 0,7%, і лише після відпалу на 1300 °C у зразку спостерігається деформація 1,64% (рис. 2 е). Це пояснюється тим, що при досягненні температури солідусу (1290 °C) у сплаві відбувається фазовий перехід і пластичність фактично зростає у 2–3 рази в порівнянні з попередніми зразками того ж складу, однак знаходиться на досить низькому рівні.

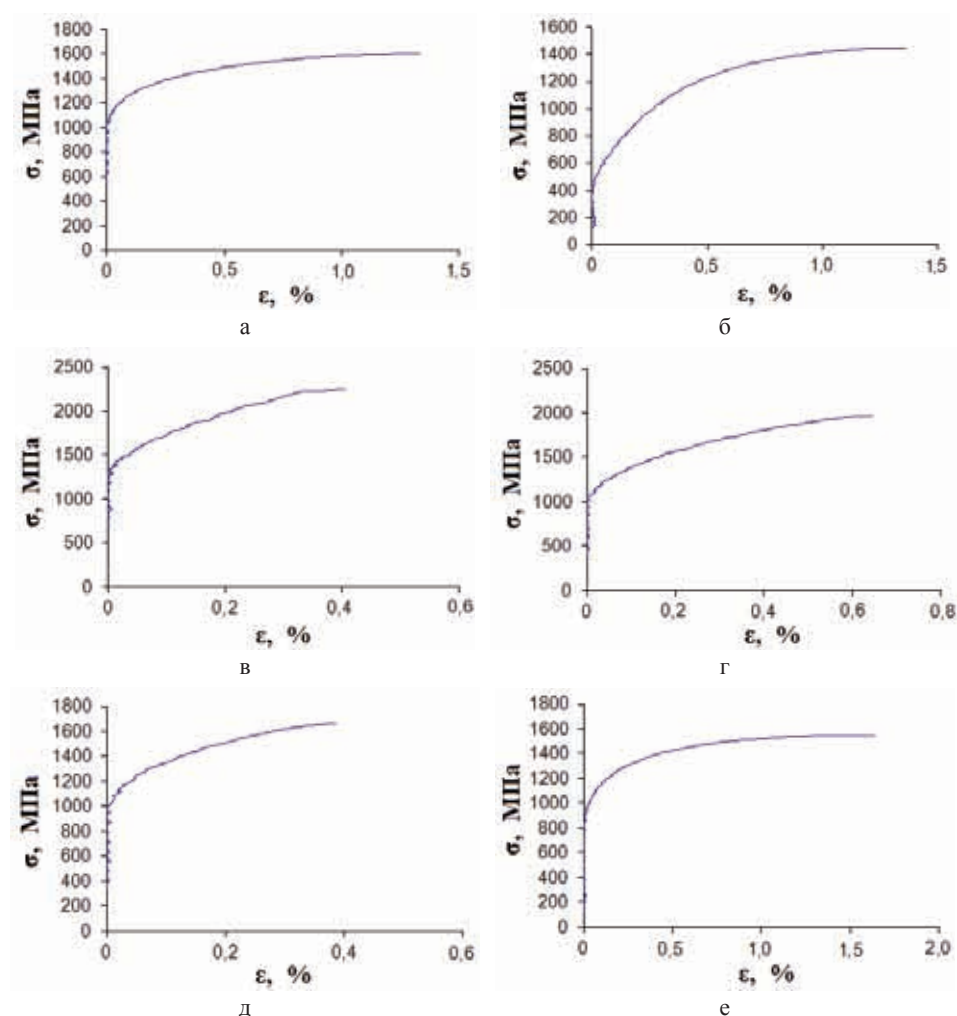


Рис. 2. Діаграми «напруження-деформації» гарячештамованих зразків сплавів TiCrFeNiCu (а), TiCrFeNiCuC (б) та TiCrFeNiC без відпалу(в) та після відпалу 1200 °C (г), 1250 °C (д), 1300 °C (е)

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

Руйнування зразків сплаву TiCrFeNiC в основному квазікрихке, тому що на їх зламах видно початки пластичної деформації (рис. 3 д-ї). При цьому зразки ламаються транскристалітно, хоча на зображеннях спостерігається невелика кількість розкритих границь зерен, що свідчить про деякий відсоток інтеркристалітного зламу (рис. 3 е, з). В загальному при збільшенні температури відпалу пластичність сплаву TiCrFeNiC зростає. У сплаві TiCrFeNiCu спостерігається змішаний тип руйнування – і пластичне і крихке (рис. 3 а, б), зростає відсоток інтеркристалітного зламу. Це можна пояснити локалізацією міді на границях зерен, внаслідок чого вони послаблюються і при руйнуванні розкриваються. Крупнозернистий злам, характерний для сплаву TiCrFeNiCuC, пояснюється відсутністю операції механоактивації в процесі його синтезу. Для нього також характерний змішаний тип руйнування, як показано на рис. 3 (в, г).

У табл. 2 зведено всі характеристики сплавів, отримані при випробуванні на стиснення.

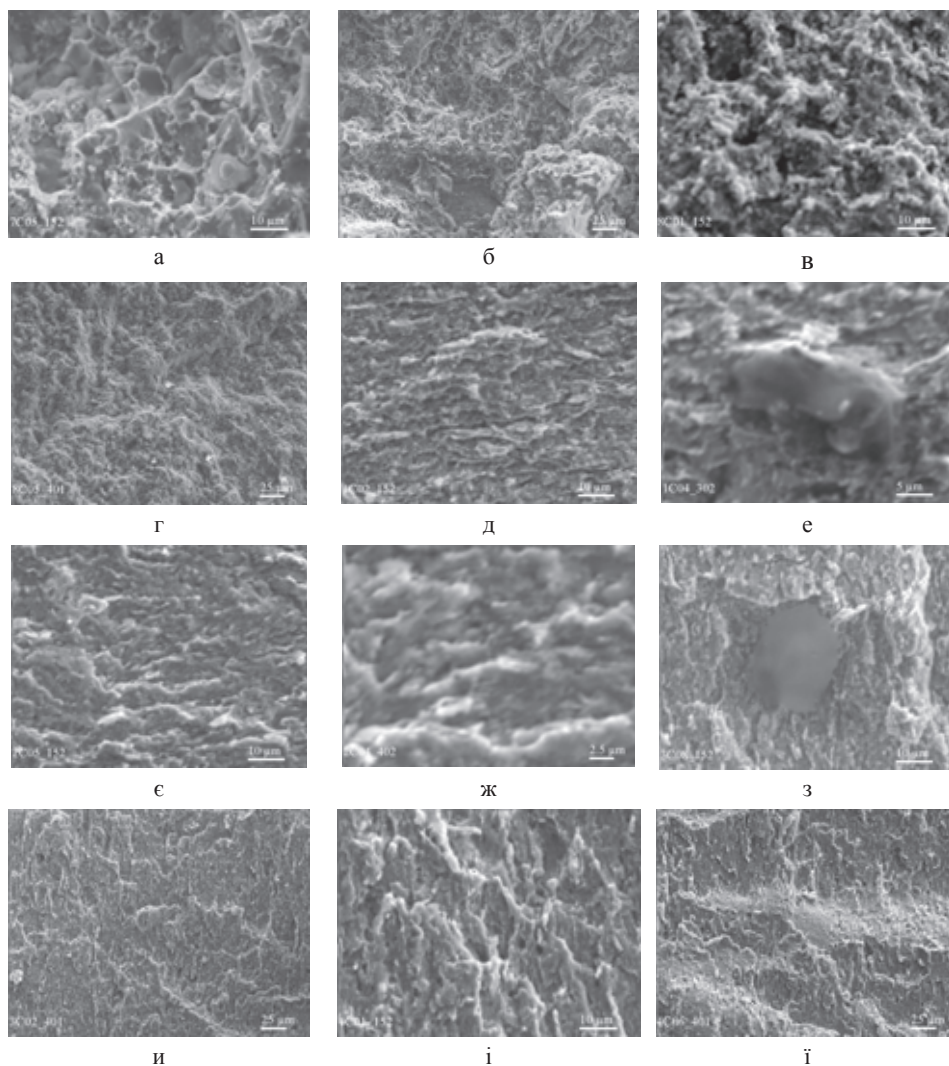


Рис. 3. Фрактографія поверхні зламів гарячештампованих сплавів TiCrFeNiCu (відпал 1200 °C) (а, б); TiCrFeNiCuC (відпал 1200 °C) (в, г); TiCrFeNiC (без відпалу) (д, е); відпал 1200 °C (є, ж); відпал 1250 °C (з, и); відпал 1300 °C (і, ї)

Таблиця 2

**Механічні властивості гарячештампованих сплавів,
отримані при одновісному стисненні**

Сплав	$\sigma_{\text{цв}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\epsilon_{\text{пл}}$, %
TiCrFeNiCu відпал 1200	1081	1357	1606	1,34
TiCrFeNiCuC (без ПМА) відпал 1200	477	910	1443	1,36
TiCrFeNiC без відпалу	1381	1978	2243	0,41
TiCrFeNiC відпал 1200	1081	1567	1971	0,65
TiCrFeNiC відпал 1250	1055	1507	1663	0,39
TiCrFeNiC відпал 1300	890	1266	1551	1,64

За методом автоматичного індування побудовано діаграми «навантаження-розвантаження» зразків сплавів в координатах P (навантаження на індентор) – h (глибина заглиблення індентора) (рис. 4).

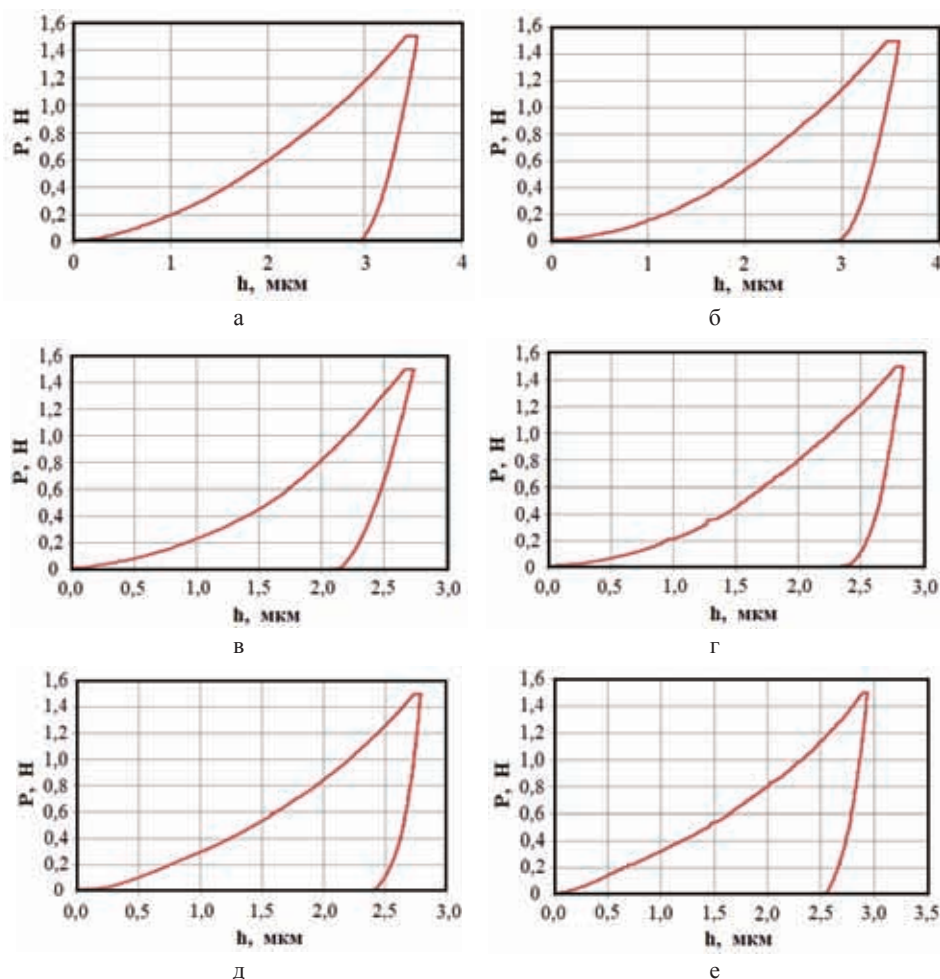


Рис. 4. Діаграми «навантаження-розвантаження» гарячештампованих зразків сплавів TiCrFeNiCu (а), TiCrFeNiCuC (б) та TiCrFeNiC без відпалу(в) та після відпалу 1200 °С (г), 1250 °С (д), 1300 °С (е)

Діаграми сплаву TiCrFeNiCu, що був синтезований з ПМА тривалістю 60 хв та TiCrFeNiCuC (без ПМА) дуже схожі одна на одну (рис. 4 а, б), що вказує на

подібність їх механічних характеристик. І дійсно, додавання вуглецю у вихідну шихту системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu рівнозначне проведенню механоактивації цієї системи тривалістю 60 хв. Механічні характеристики сплаву TiCrFeNiCu (з ПМА) схожі з характеристиками сплаву TiCrFeNiCuC (без ПМА) (табл. 3). Це пов'язано із тим, що у сплаві TiCrFeNiCu висока міцність і твердість досягається завдяки значному спотворенню кристалічної ґратки в процесі ПМА, а у сплаві TiCrFeNiCuC – синтезом карбідів *in situ*. У даному випадку вплив цих двох факторів на механічні властивості приблизно однаковий.

Таблиця 3

Механічні характеристики гарячештапованих ПКС, отримані методом автоматичного індентування

Сплав	Технологія синтезу	НМ, ГПа	НV, ГПа	σ_s , ГПа	E, ГПа	δ_A	C (параметр Тейбора)
TiCrFeNiCu (з ПМА)	ГШ 1050 Відпал 1200	5,78	5,35	2,42	177,2	0,88	2,39
TiCrFeNiCuC (без ПМА)	ГШ 1100 Відпал 1200	5,90	5,46	2,89	187,8	0,82	2,04
TiCrFeNiC (з ПМА)	ГШ 1100 Без відпалу	13,67	12,65	6,80	317,2	0,81	2,01
	ГШ 1100 Відпал 1200	9,90	9,17	4,45	271,8	0,85	2,22
	ГШ 1100 Відпал 1250	9,84	9,11	4,43	254,3	0,85	2,22
	ГШ 1100 Відпал 1300	7,89	7,31	3,44	220,1	0,87	2,29

Найкращі механічні характеристики серед усіх інших має сплав TiCrFeNiC. Слід зазначити, що його межа плинності σ_s , розрахована за цим методом, становить понад 6 ГПа, що є дуже високим показником міцності матеріалу. Його висока твердість та міцність у порівнянні з іншими синтезованими сплавами пов'язані передусім з двома факторами – ефектом значного спотворення кристалічної ґратки та синтезом карбідів хрому та титану *in situ*. При збільшенні температури відпалу твердість, модуль пружності E та умовна межа плинності σ_s монотонно знижуються, що також пов'язано із ростом зерен у сплавах. Натомість зростає характеристика пластичності δ_A , про що свідчить збільшення кута нахилу кривої розвантаження зразків до осі абсцис (рис. 4, в, г, д, е).

ВИСНОВКИ

В процесі роботи методом гарячого штампування отримано 3 полікомпонентні екваіотомні сплави – TiCrFeNiCu, TiCrFeNiCuC та TiCrFeNiC, визначено та порівняно їх основні механічні властивості.

Встановлено, що механічні властивості сплаву TiCrFeNiCu, що був виготовлений з попередньою механоактивацією шихти, тривалістю 60 хв схожі на механічні властивості сплаву TiCrFeNiCuC (без ПМА). Це пов'язано із тим, що у сплаві TiCrFeNiCu висока міцність і твердість досягається завдяки значному спотворенню кристалічної ґратки в процесі ПМА, а у сплаві TiCrFeNiCuC – синтезом карбідів *in situ*. У даному випадку вплив цих двох факторів на механічні властивості приблизно однаковий.

Найвищі механічні властивості має гарячештапований сплав TiCrFeNiC (без відпалу). Його висока міцність пояснюється твердорозчинним зміцненням, а також утворенням карбідів в процесі синтезу. Фрактографічні дослідження показують в основному квазікрихке руйнування сплавів.

Проведены механические испытания 5-ти и 6-ти компонентных высокоэнтروпийных сплавов, которые впервые были получены методом горячей штамповки. Результаты испытаний показали высокую твердость и прочность полученных сплавов. Самые высокие механические свойства имеет сплав TiCrFeNiC (без отжига). Его высокая прочность объясняется твердорастворным упрочнением, а также образованием карбидов in situ. Фрактографические исследования показали в основном квазихрупкое разрушение образцов сплавов.

Ключевые слова: поликомпонентный высокоэнтропийный сплав, механические испытания, горячая штамповка, прочность, фрактография изломов.

Mechanical tests of 5 and 6 component high-entropy alloys, first obtained by hot forging, have been performed. The test results showed the high hardness and strength of the alloys obtained. TiCrFeNiC alloy (without annealing) has the highest mechanical properties. Its high strength is explained by the solid-state hardening and carbide formation in situ. Fractographic studies have shown mainly quasi-brittle fracture of alloy samples.

Key words: multicomponent high-entropy alloy, mechanical testing, hot forging, strength, fracture fractography

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // Current Science. – 2003. – Vol. 85, No. 10. – P. 1404–1406.
2. Yeh J. W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. – 2007. – No. 560. – P. 1–9.
3. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. Mat. – 2006. – Vol. 31. – P. 633–648.
4. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, – №4. – С.1938–1940.
5. 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.
6. Мильман Ю.В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором / Ю.В. Мильман // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К.: Наукова думка, 1998. – С. 637 – 656.
7. ISO 14577-1:2002(E). Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. Date: 2002-09-22.
8. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951, – 130 p.
9. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та мікрорівнях / О. Бякова, О. Юркова, Ю. Мильман, О. Білоцький. – Київ: Гарант-Сервис, 2011. – 144 с.
10. Application of the Improved Inclusion Core Model of the Indentation Process for the Determination of Mechanical Properties of Materials / Boris A. Galanov, Yuly V. Milman, Svetlana I. Chugunova et al // Crystals. – 2017. – Vol 7. – Issue 3.