



ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЛИТОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $VCrMnFeCoNi_x$

М. В. Карпец¹, В. Ф. Горбань¹, А. Н. Мысливченко¹,
С. В. Марченко², Н. А. Крапивка¹

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Кржижановского, 3. E-mail: karp@ipms.kiev.ua

²Сумский государственный университет (СумГУ).

40007, г. Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2. E-mail: info@pmtkm.sumdu.edu.ua

Исследованы характеристики износостойкости системы высокоэнтропийных сплавов $VCrMnFeCoNi_x$ в процессе трения о не жестко закрепленные абразивные частицы. Использовали литые сплавы системы $VCrMnFeCoNi_x$ (где $x = 1,0; 1,5; 2,0$ в молярном соотношении), полученные способом аргоно-дуговой плавки. Изучены фазовый состав, микроструктура, микротвердость и износостойкость данной системы сплавов. В указанных сплавах образуется твердый раствор со структурой ГЦК и σ -фаза, кристаллическая структура которой аналогична таковой тетрагональной σ -фазы бинарной системы Fe–Cr. По мере увеличения в системе содержания никеля количество σ -фазы уменьшается. При рентгеноструктурном анализе сплавов системы $VCrMnFeCoNi_x$ отмечена аномально низкая интенсивность дифракционных спектров относительно фона, линии сильно уширены и ассиметричны, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки из-за наличия в ней атомов с различными атомными радиусами. Сплав $VCrMnFeCoNi_1$, содержащий наибольшее количество σ -фазы, имеет близкие значения коэффициентов износостойкости при трении с наплавочным покрытием Т-590. С помощью оптической и растровой электронной микроскопии исследованы микроструктуры сплавов данной системы. Распределение элементов между фазами изучали с помощью энергодисперсионного анализа и характеристического излучения. Согласно данным энергодисперсионного анализа, в сплаве $VCrMnFeCoNi_{1,5}$ σ -фаза обогащена хромом, в то время как твердый раствор – никелем. В сплаве $VCrMnFeCoNi_1$ σ -фаза и твердый раствор близки по химическому составу. Микротвердость испытанных материалов в зоне трения на 30...65 % выше, чем вне зоны трения. Библиогр. 10, табл. 2, ил. 5.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав; зона трения; абразив; σ -фаза; микротвердость; покрытие

Развитие современной техники требует новых антифрикционных материалов, способных работать при больших нагрузках и при этом сохранять заданные значения упругих свойств. Предложена концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Получение высокопрочного и термодинамически устойчивого многокомпонентного литого сплава за счет снижения его свободной энергии не только в расплавленном состоянии, но и после затвердевания является довольно перспективной задачей [1, 2]. Для достижения столь высокой энтропии смешения сплав, как правило, должен состоять из пяти и более основных элементов с концентрацией от 5 до 35 ат. %. Полученные таким образом ВЭС характеризуются повышенной твердостью, прочностью и термостабильностью [3–5]. Особенно важны эти характеристики для материалов, подверженных трению, что и определяет актуальность данной работы.

Высокоэнтропийный сплав $VCrMnFeCoNi_x$ с разным содержанием никеля ($x = 1,0; 1,5; 2,0$ в молярном соотношении, далее $Ni_1, Ni_{1,5}, Ni_2$), получен

способом аргонодуговой плавки в печи МИФИ-9. Исходным материалом были гранулы металлов с чистотой 99,9 %. Плавку рассчитанных навесок массой 100 г проводили нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине. Полученные слитки переплавляли 6–7 раз для гомогенизации состава. Охлаждали слитки со скоростью примерно 80 К/с.

Микроструктуру и химический состав сплавов исследовали с помощью растровых электронных микроскопов Superprobe-733 (JEOL) и РЭМ-106И «Selmi», последний оснащен системой энергодисперсионного анализа (EDS), дополнительно использовали оптический микроскоп Neophot 21. Фазовый состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в монохроматическом CuK_α -излучении. Монохроматизацию излучения обеспечивали монокристаллом графита на дифрагированном пучке. Обработку результатов осуществляли методом полнопрофильного анализа с помощью программы PowderCell 2.4.

Измерение микротвердости проводили на установке «Микрон-гамма» при нагрузке F=0,3 Н алмазной пирамидкой Берковича с углом заточки 65°, нагружение и разгружение выполняли автоматически на протяжении 30 с. Диагональ отпечатка имела размер около 30 мкм. Данный прибор автоматически вычисляет такие характеристики материала, как микротвердость и приведенный модуль упругости (модуль Юнга) E_r в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E).

Износостойкость измеряли согласно ГОСТ 23.208-79; схема установки приведена на рис. 1. Образцы для определения износостойкости имели вид пластин размером 30×40×4 мм. Эталонные образцы изготовлены из стали 45 в отожженном состоянии. При определении износостойкости использовали резиновый ролик диаметром 50, шириной 15 мм. В качестве абразивного материала использовали электрокорунд зернистостью 16-П (ГОСТ 3647-80). Для всех экспериментов количество оборотов ролика составляло 600, скорость 60 об/мин, расход электрокорунда 650 г на образец при нагрузке 44 Н.

Установлено, что сплав VCrMnFeCo является однофазным со структурой σ -фазы типа FeCr. В бинарных системах σ -фаза на основе металлов (соединения $AlTa_2$ и Co_2W_3) образуется при средней электронной концентрации в пределах 4,33...

...7,20 эл./ат ($VEC = \sum_{i=1}^n c_i N_i$, где n — количество

компонентов сплава; c_i — концентрация i -того элемента (ат. %); N_i — количество валентных электронов i -того элемента, а твердый раствор со структурой ГЦК начинает образовываться в ВЭС, которые имеют $VEC \geq 7,2$ эл./ат. [6, 7]. Средняя электронная концентрация сплава VCrMnFeCo составляет 7,0 эл./ат. Следовательно, для повышения средней электронной концентрации (и получения совместного образования σ и ГЦК фаз) решено ввести элемент, содержащий большее количество валентных электронов на внешней оболочке. Таким элементом является никель, у которого $N = 10$ эл./ат. на внешнем уровне. Это позволило получить естественный композиционный материал с пластической матрицей в виде твердого раствора с ГЦК структурой, упрочненной частицами твердой σ -фазы.

На рис. 2 представлены рентгенограммы литых сплавов VCrMnFeCoNi_x. Во всем исследованном концентрационном интервале содержания никеля количество фаз изменяется от двух (твердый раствор с ГЦК структурой + σ -фаза) до одной (твердый раствор с ГЦК структурой), т. е. по мере увеличения количества никеля в сплаве увеличивается количество твердого раствора с ГЦК структурой. У сплавов VCrMnFeCoNi_x σ -фаза является изоструктурной по отношению к тетрагональной σ -фазе бинарной системы Cr-Fe.

Рассматривая особенности ВЭСов, необходимо отметить, что на дифрактограммах дифракционные

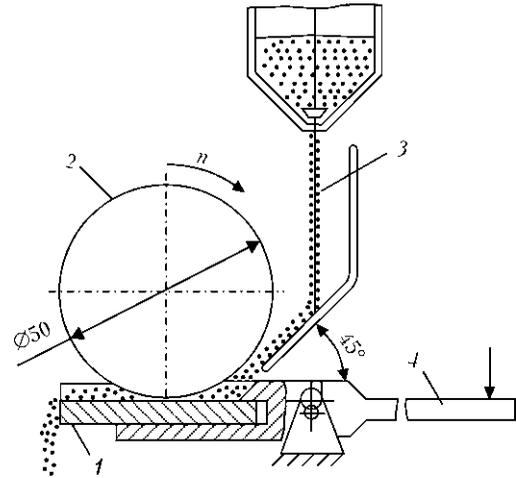


Рис. 1. Схема установки для испытания на износостойкость: 1 — образец; 2 — резиновый ролик; 3 — электрокорунд; 4 — нагрузка

максимумы имеют низкую интенсивность относительно фона, также они сильно уширены и ассиметричны (по сравнению с бинарными σ -фазами и твердыми растворами), а на больших углах дифракции ($2\theta > 70^\circ$) не фиксируется разделение K_α -дублета (рис. 2). В совокупности это свидетельствует о сильном искажении кристаллической решетки из-за наличия в ней атомов с различными атомными радиусами [8].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа сплав Ni₁ содержит две фазовые составляющие. Для определения характера распределения элементов между фазами исследована его микроструктура в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении (рис. 3, e). Однако ни на одной из микроструктур эти фазы не различаются. И только комплексное исследование с применением метода оптической микроскопии позволило четко определить морфологию зарегистрированных фаз (рис. 3, ж). Микроструктура сплава в рентгеновском излучении показала, что все элементы, входящие в сплав, равномерно распределены в плоскости шлифа. Дополнительный энергодисперсионный анализ (EDS), который осуществлялся в разных участках микроструктуры с помощью энергоанализа

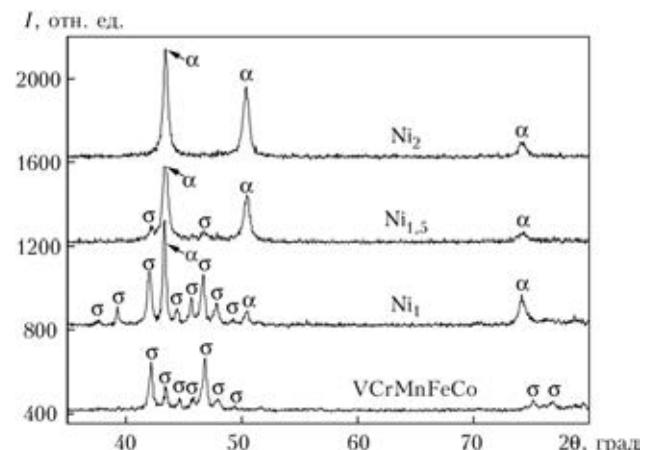


Рис. 2. Дифрактограммы системы VCrMnFeCoNi_x с разным содержанием никеля; α — ГЦК; σ — фаза (типа FeCr)

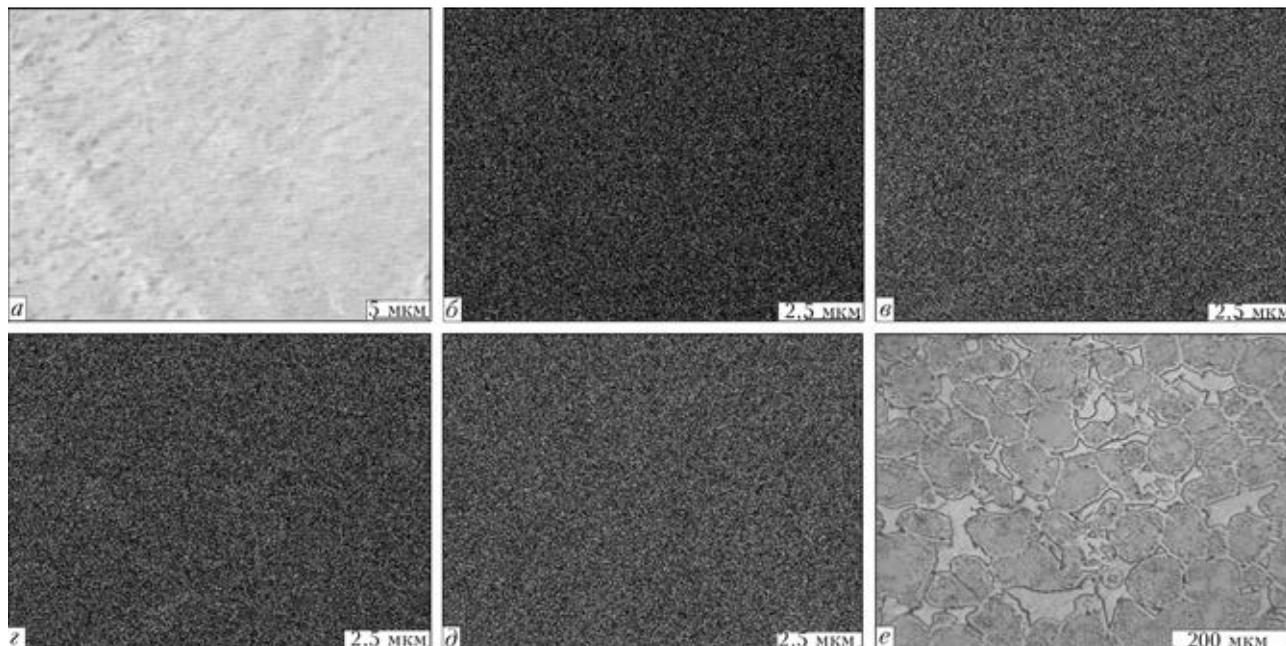


Рис. 3. Структура литого сплава VCrMnFeCoNi₁ в отраженных электронах (а), характеристическом излучении кобальта (б); хрома (в); никеля (д); марганца (е) и с помощью оптического микроскопа (е)

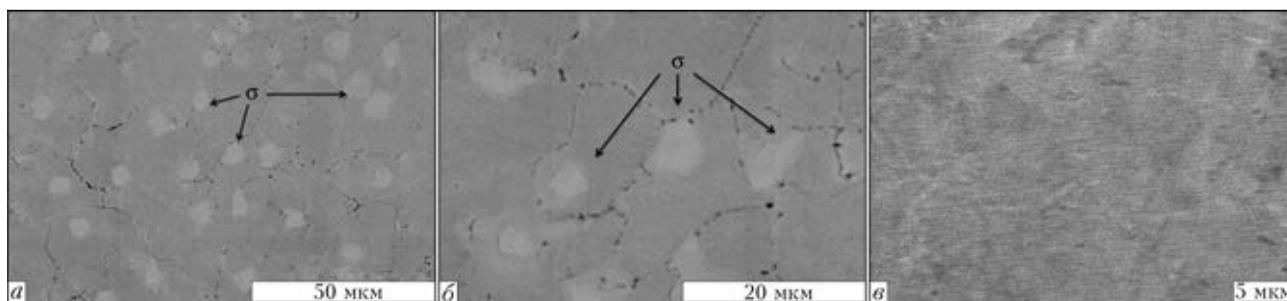


Рис. 4. Микроструктура (ВЕИ) сплавов Ni_{1,5} (а, б), и Ni₂ (в) в литом состоянии

затора микроскопа РЭМ-106И, подтвердил изложенное — однородность образца по всей плоскости шлифа и соответствие его химического состава шихтовому. Твердый раствор с ГЦК структурой и σ -фаза имеют различное кристаллическое строение, при этом все элементы в литом состоянии равномерно распределились между объемами этих структур.

Исследование микроструктуры сплава Ni_{1,5} выявило слабый контраст между σ -фазой и матрицей, которая ассоциируется с твердым раствором (рис. 4, а, б). Выделения σ -фазы равномерно распределены в матрице сплава и имеют средний диа-

метр около 5 мкм. Анализ методом EDS показал, что σ -фаза слегка обогащена хромом, а твердый раствор — никелем (табл. 1). Это подтверждает наши предположения о том, что именно никель вследствие повышения электронной концентрации способствует образованию в данной системе твердого раствора с ГЦК структурой. В указанном сплаве по границам зерен отмечены включения в виде черных точек. Поскольку при анализе методом EDS не обнаружена разница в химическом составе между этими включениями и матрицей, то, вероятно, это были поры. Сплав Ni₂ имеет нормальный характер кристаллизации без следов вторичных фаз (рис. 4, в).

Из литых сплавов вырезали образцы для исследования износостойкости при трении о не жестко закрепленные абразивные частицы. Значения износостойкости ВЭС VCrMnFeCoNi_x сравнивали с таковыми металла, наплавленного штучными электродами Т-590 (С — 3,2; Cr — 25; В — 1; Si — 2,3; Mn — 1,25 мас. %, остальное железо). Данная марка электродов, предназначенная для наплавки металла, стойкого в условиях абразивного изнашивания, широко применяется на практике. Толщина наплавленного слоя из сплава Т-590 составила 10 мм (3 слоя) с целью исключения перемешивания наплавленного металла и металла основы

Таблица 1. Шихтовый состав VCrMnFeCoNi_{1,5} и анализ его фаз методом EDS

Элемент	Содержание элементов, ат. %		
	Состав шихты	ГЦК фаза	σ -фаза
V	15,4	14,1	14,0
Cr	15,4	15,0	21,0
Mn	15,4	15,0	15,8
Fe	15,4	15,0	15,0
Co	15,4	15,9	15,2
Ni	23,0	25,0	19,0



Таблица 2. Фазовый состав и механические свойства исследованных материалов в зоне и вне зоны трения

Сплав	H, ГПа		E _r , ГПа		H/E _r		Вне зоны, H _{HRC}	Количество фазы, мас. %	
	В зоне	Вне зоны	В зоне	Вне зоны	В зоне	Вне зоны		σ	ГЦК
Ni ₁	15,0±0,7	9,1±0,5	175±9	147±7	0,086	0,062	53±1	68	32
Ni _{1,5}	6,5±0,3	5,0±0,3	160±8	140±7	0,041	0,035	23±1	16	84
Ni ₂	5,4±0,3	3,6±0,2	148±7	131±6	0,036	0,028	14±2	0	100
T-590	14,0±0,7	11,4±2,2	175±9	165±33	0,08	0,069	64±1	–	–

(сталь 20). Относительную износостойкость сплавов вычисляли по формуле

$$K = \frac{g_э \rho_{и}}{g_{и} \rho_э}$$

где $g_э$, $g_{и}$ – потери массы при испытаниях эталонных образцов и образцов исследуемых материалов, г; $\rho_э$, $\rho_{и}$ – плотность эталонного и исследуемого материалов, г/см³.

Среднеарифметическая потеря массы образцов составляет $g_э = 0,063$ г; $g_{Ni_1} = 0,0204$ г; $g_{Ni_{1,5}} = 0,037$ г; $g_{Ni_2} = 0,0412$ г, относительная износостойкость – $K_{Ni_1} = 3,03$; $K_{Ni_{1,5}} = 1,69$; $K_{Ni_2} = 1,54$. Эксперимент показал, что сплав Ni₁ отличается самой лучшей абразивной износостойкостью. Относительная износостойкость сплава T-590 равняется 3,09.

По мере уменьшения количества σ-фазы в системе VCrMnFeCoNi_x уменьшается микротвердость H и приведенный модуль Юнга (табл. 2). Механические характеристики материала в зоне и вне зоны трения также различны (табл. 2). Как показал рентгенофазовый анализ, изменений фазового состава в зоне трения не произошло. Рост микротвердости в процессе трения на поверхности материала можно объяснить образованием вторичной мелкозернистой структуры за счет деформации сдвига. Причем прирост микротвердости в ВЭС в зоне трения довольно большой (30...65 %) по сравнению со сплавом T-590 (23 %). Объяснить причину столь интенсивного образования вторичных структур в ВЭС затруднительно, поскольку эти сплавы являются новыми материалами, и процессы структуро- и фазообразования в них до конца не изучены. Однако образование вторичных наноструктур в ВЭС при трении было также отмечено в работе [9]. При измерении твердости HRC методом Роквелла разницы в зоне и вне зоны трения не обнаружено, что свидетельствует о малой толщине слоя вторичных наноструктур. Следует отметить, что относительная износостойкость сплава Ni₁ немного ниже, чем у наплавочного материала T-590 ($K_{Ni_1} = 3,03$ и $K_{T-590} = 3,09$) при том, что его микротвердость выше на 1 ГПа. Отсюда следует что основным показателем сопротивления материала абразивному изнашиванию есть отношение микротвердости к приведенному модулю упругости (H/E_r) [10]. Из имеющихся материалов

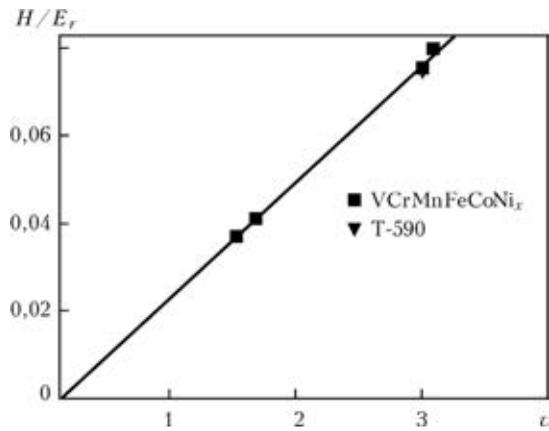


Рис. 5. Зависимость относительной износостойкости K от отношения H/E_r в зоне трения

отмечаться большей абразивной износостойкостью будет тот, данный показатель которого выше (рис. 5).

Выводы

1. На основе сплава VCrMnFeCo разработана новая система ВЭСов VCrMnFeCoNi_x, стойких против абразивного износа. Строение этих сплавов подобно естественному композиционному материалу с пластичной металлической матрицей (твердый раствор с ГЦК структурой), которая армирована твердой σ-фазой.

2. Путем варьирования в довольно узком диапазоне содержания никеля можно достичь любого соотношения между матрицей и армирующей фазой, что позволит подобрать для конкретно заданных видов нагрузок оптимальное сочетание пластических свойств и износостойкости полученного материала. При этом в системе VCrMnFeCoNi_x не отмечена существенная ликвация между фазовыми составляющими, каждый элемент входит в состав матрицы и армирующей фазы.

3. Установлены уровни микротвердости, приведенного модуля упругости в зоне трения, показано, что износостойкость исследованных материалов пропорциональна соотношению H/E_r.

1. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys* / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – **375–377**. – P. 213–218.
2. *Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия* / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // *Вестник ТГУ*. – 2013. – **18**, № 4. – С. 1938–1940.

3. *Властивості* багатоконпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi, легovanного міддю / М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко та ін. // Проблеми тертя та зношування. — 2014. — № 2. — С. 103–111.
4. *Low-density*, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O. N. Senkov, S. V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle // Acta Materialia. — 2013. — 61, № 5. — P. 1545–1557.
5. *Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi0.5 solid-solution alloy* / Y. J. Zhou, Y. Zhang, F. J. Wang et al. // J. of Alloys and Compounds. — 2008. — 466. — P. 201–204.
6. *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys* / Sheng Guo, Ng Chun, Lu Jian, C. T. Liu // J. of Applied Physics. — 2011. — 109, № 10. — P. 103505.
7. *Guo Sheng, Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase* // Progress in Science: Materials International. — 2011. — 21. — P. 433–446.
8. *Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements* / Jien-Wei Yeh, Shou-Yi Chang, Yu-Der Hong et al. // Materials Chemistry and Physics. — 2007. — 103. — P. 41–46.
9. *Триботехнические характеристики высокоэнтропийных сплавов* / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко и др. // Наноструктурное материаловедение. — 2010. — № 2. — С. 63–70.
10. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Роль упругой деформации в определении механических свойств материалов методом автоматического индентирования* // Металлофизика, новейшие технологии. — 2010. — 32, № 5. — С. 673–684.

Investigated are characteristics of wear resistance of system of highly-entropic alloys VCrMnFeCoNi_x in the process of friction on abrasive particles, being not rigidly fixed. The cast alloys of VCrMnFeCoNi_x system were used (where $x = 1.0; 1.5; 2.0$ in molar ratio), produced by the method of argon arc melting. Phase composition, microstructure, microhardness and wear resistance of the given system of alloys were studied. In the mentioned alloys a solid solution with FCC structure and σ -phase is formed, the crystalline structure of which is similar to tetragonal σ -phase of binary system Fe–Cr. With increase of nickel content in the system the amount of σ -phase is decreased. At X-ray diffraction microanalysis of alloys of VCrMnFeCoNi_x system the anomaly low intensity of diffraction spectra relative to background was noted, lines are greatly widened and asymmetric, that proves the distortion of crystalline lattice due to presence of atoms with different atomic radii in it. Alloy VCrMnFeCoNi₁, containing the largest amount of σ -phase, has close values of coefficients of wear resistance in friction with surfacing coating T-590. Using the optic and scanning electron microscopy the microstructures of alloys of the given system were examined. Distribution of elements between phases was studied by using energy-dispersion analysis and characteristic radiation. In accordance with the data of the energy-dispersion analysis, σ -phase in alloy VCrMnFeCoNi_{1.5} is enriched with chromium, while the solid solution is enriched with nickel. In alloy VCrMnFeCoNi₁ the σ -phase and solid solution are close by chemical composition. Microhardness of tested materials in the friction zone is by 30...65 % higher than that beyond the friction zone. 19 Ref., 2 Tables, 5 Figures.

Key words: *highly-entropic alloy; friction zone; abrasive; σ -phase. microhardness; coating*

Поступила 08.12.2014

ПРОИЗВОДСТВО ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ S350GD В УКРАИНЕ



Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича начал производство оцинкованной стали S350GD. Этот продукт используется для производства строительных конструкций, а в Украине выпускается впервые.

Цех холодной прокатки комбината Мариуполя выпустил пробную партию толщиной 1,5 мм высокопрочной оцинкованной рулонной стали S350GD в соответствии с европейским стандартом EN 10346. Производство оцинкованной стали марки S320GD было запущено несколько месяцев назад.

Теперь Метинвест сможет предоставить широкий спектр оцинкованной продукции, которая используется спросом для производства гнутых профилей при изготовлении легких стальных тонкостенных конструкций и балок на Ближнем Востоке и в Европе.

Все технологии режимов прокатки были разработаны специально для производства марок стали S320GD и S350GD, механические свойства которых отвечают требованиями EN 10346. Данная оцинкованная сталь отличается улучшенными параметрами прочности. Это обеспечивает стальной конструкции снижение затрат при изготовлении и надлежащую грузоподъемность.

Оцинкованная сталь марки S320GD и S350GD может быть произведена толщиной от 0,75 до 1,5 мм, шириной от 950 до 1250 мм (отделаны края). Она поставляется в виде рулонов до 8 т с внутренним диаметром (600 ± 20) мм.

Новый тип оцинкованной стали комбинат Ильича планирует поставлять как на внутренний рынок Украины, где ранее были доступны только импортные продукты, так и за рубеж. Первая партия материала S350GD отправлена потребителям в страны СНГ.

<http://www.azovpromstal.com/news>



ТОРЖЕСТВЕННОЕ СОБРАНИЕ в ИЭС им. Е. О. Патона

5 марта 2015 г. в конференц-зале инженерного корпуса Института электросварки состоялось торжественное собрание по случаю 145-летия со дня рождения выдающегося ученого, основателя института Евгения Оскаровича Патона.

В переполненном конференц-зале института собрались ученики Евгения Оскаровича, многочисленные последователи, маститые ученые и студенты сварочного факультета НТУУ «КПИ», директора и ведущие специалисты многих академических институтов НАН Украины, представители предприятий и учебных заведений.

Собрание открыл академик Б. Е. Патон. Он представил слово академику НАН Украины С. И. Кучуку-Яценко для доклада о жизненном пути в науке Евгения Оскаровича. Докладчик привел множество фактов, свидетельствующих о трудолюбии, таланте, неиссякаемой энергии и целеустремленности Е. О. Патона. Огромным вкладом в дело развития науки о сварке явилось создание Евгением Оскаровичем уникальной научно-инженерной школы, выработавшей индивидуальный стиль, алгоритмы решения крупных научно-технических проблем. С самого начала деятельности в области электросварки он стремился создать неформальное научно-инженерное сообщество, содружество единомышленников. И это ему удалось. Для всех, кому посчастливилось работать с Евгением Оскаровичем, имя и образ этого человека навсегда связаны с такими понятиями, как великий талант, инженерная смелость и интуиция, умение идти на технический риск, преданность делу, ответственность за принятое решение, поразительная ясность цели и неутомимая

настойчивость в ее достижении, честность и интеллигентность, уважение к человеку и готовность поддержать его в трудную минуту. Никогда не претендуя на роль непререкаемого авторитета, Евгений Оскарович умел и любил спорить. Не обладая даром искусного оратора, он коротко и ясно излагал свои мысли, основательно их аргументировал. Спорил темпераментно, изредка очень резко, но никогда не менял формы высказывания в зависимости от титула и ранга оппонента.

Имя Евгения Оскаровича Патона, опередившего свое время и предугадавшего магистрали научно-технического прогресса, — одно из наиболее чтимых имен корифеев науки в нашей стране, олицетворяющее образ ученого-патриота и труженика.

С сообщением выступил также вице-президент НАН Украины академик А. Г. Наумовец. Он отметил, что авторитет академика Е. О. Патона среди сотрудников АН Украины был исключительно высок. Поэтому не удивительно, что в 1945 году его избрали вице-президентом АН УССР. С учетом послевоенного времени ему доверили курировать сложный и ответственный участок работы — руководство Комиссией по материально-техническому обеспечению институтов академии и Комиссией по внедрению результатов научно-исследовательских работ.

Деятельность Евгения Оскаровича в Президиуме академии наук была весьма плодотворной. Он добился создания отдела материальных фондов. Потребности академии стали удовлетворяться значительно лучше. Госплан и поставщики с большим уважением относились к подписи вице-президента

