

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

ЩЕРЕЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ



УДК 621.74.04:620.22:669-492.2

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ
ДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК ДЛЯ КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОЮ
ТА ВЛАСТИВОСТЯМИ СПЛАВІВ І КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Спеціальність 05.16.04 – Ливарне виробництво

Реферат
дисертації на здобуття
наукового ступеня доктора технічних наук

Київ – 2026

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів Національної академії наук України, м. Київ

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Пономаренко Ольга Іванівна

Навчально-науковий інститут механічної інженерії та транспорту НТУ "ХП",

завідувачка кафедри ливарного виробництва;

доктор технічних наук, професор

Ямшинський Михайло Михайлович

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря

Сікорського», завідувач кафедри ливарного

виробництва;

доктор технічних наук, доцент

Іванов Валерій Григорович

Інженерно-фізичний факультет

Національного університету «Запорізька

політехніка», завідувач кафедри машин і

технології ливарного виробництва.

Захист дисертації відбудеться «18» березня 2026 року об 11:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.232.01 Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 34/1.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 34/1.

Реферат розіслано « » лютого 2026 року

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д26.232.01,

кандидат технічних наук

Катерина СІПЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Актуальність теми дослідження зумовлена сучасними тенденціями розвитку металознавства, за яких традиційні підходи до створення конструкційних матеріалів поступово вичерпують свій потенціал подальшого підвищення експлуатаційних властивостей. Класичне легування, що базується на формуванні дисперсних фаз шляхом введення хімічно активних елементів (Ti, Zr, Sc, тощо), хоча і залишається ефективним, має низку фундаментальних обмежень. Зокрема, збільшення концентрацій легуючих елементів призводить до ліквідаційних процесів, анізотропії властивостей у великих виливках, утворення небажаних інтерметалідних фаз, а також суттєвого зростання собівартості через використання дорогих лігатур, що ускладнюють технології одержання дрібнодисперсної структури.

У цьому контексті використання екзогенних та ендогенних дисперсних частинок як металевої, так і неметалевої природи (карбіди, борида, оксиди тощо) відкриває нові можливості підвищення міцнісних, функціональних та спеціальних властивостей сплавів та композиційних матеріалів. Актуальність даного дослідження полягає не лише в заміні одного типу дисперсних включень іншим, але й у переосмисленні самого підходу до керування структурою металевих та композиційних матеріалів шляхом поєднання ливарних і порошкових технологій у єдиному гібридному процесі.

Особлива наукова і практична значущість роботи пов'язана з вирішенням ключових проблем дисперсійного зміцнення: контроль розміру і рівномірний розподіл дисперсних частинок, їх засвоєння (змочування) розплавом.

У роботі реалізовано повний замкнутий цикл досліджень – від синтезу ультрадисперсних частинок до втілення їх у металеву матрицю та розробки технологічних рішень для одержання готових виробів. Окрема увага приділена оптимізації енергетично-технологічних параметрів методів електричного вибуху провідників (ЕВП) та електроіскрового диспергування (ЕІД), які забезпечують одержання високооднорідних нанорозмірних частинок із заданими гранулометричним розподілом та фазовим складом.

Загалом, поставлена проблема вирішується комплексним науково-технологічним підходом до створення нового покоління металоматричних композитів, що передбачає перехід від емпіричного

підбору легуючих добавок до цілеспрямованого конструювання матеріалів із використанням широкого спектра стабільних дисперсних частинок-інокуляторів. Такий підхід відкриває перспективи створення матеріалів, призначених для експлуатації в екстремальних умовах теплонапруженого стану, агресивних середовищ тощо, і розширення сфер їх застосування у високотехнологічних галузях: адитивному виробництві, авіаційній і космічній техніці, енергомашинобудуванні та сучасному машинобудуванні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України та пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт: № 14-16-651 (№ держреєстрації 0117U002474) «Дослідження ливарних процесів та додаткових зовнішніх впливів на структуроутворення алюмоматричних композиційних виливків, виготовлених з використанням відходів композитів та мономатеріалів» – відомча тематика НАН України, 2014-2016 рр.; № III-12-17-674 (№ держреєстрації 0117U002685) «Закономірності формування композиційної структури внаслідок синтезу ендегенних армуючих частинок в розплавах на мідній основі» – відомча тематика НАН України, 2017-2019 рр.; № II-4-15-664 (№ держреєстрації 0115U001461) «Шаруваті композиційні матеріали з наноструктурними ендегенними та екзогенними складовими багатфункціонального призначення» – цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій», 2015-2019 рр.; № III-30-20-697 (№ держреєстрації 0223U001574) «Особливості формування композиційних шарів при контактному легуванні антифрикційних алюмінієвих сплавів розплавами свинцю та олова» – відомча тематика НАН України, 2020-2022 рр.; № II-4-15-677 (№ держреєстрації 0117U002683) «Розроблення нових литих багатошарових монолітно-металокерамічних-пористих композиційних матеріалів для пар тертя та елементів захисту спецтехніки» – Державна науково-технічна програма "Ресурс", 2017-2021 рр.; № II-11-20-700 (№ держреєстрації 0120U100135) «Наукові та технологічні засади процесів одержання литих композиційних і конструкційних матеріалів на основі алюмінію, зміцнених високоентальпійними газовими та дисперсними реагентами, введенними у розплав в рідкому та пароподібному стані» – цільовий науково-технічний проєкт НАН України «Підтримка розвитку пріоритетних

напрямів наукових досліджень», 2020-2021 рр.; № II-14-20-703 (№ держреєстрації 0121U108147) «Створення ділянки виробництва фасонних каменелитих виробів для потреб хімічної та металургійної промисловості України», – науково-технічний проєкт НАН України 2021 р. Частина робіт виконувалася в рамках міжнародного спільного українсько-китайського науково-дослідного проєкту «Спільні дослідження фізико-металургійної взаємодії нанорозмірних порошків з розплавами при отриманні зварювальних алюмінієвих дротів» (№ держреєстрації 0120U103885, 0119U102358), 2019-2020 рр. в Інституті електрозварювання (ІЕЗ) ім. Є.О. Патона за керівництва Щерецького В.О.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення механізмів керування процесами кристалізації та рекристалізації сплавів і композиційних матеріалів для формування заданого рівня механічних і функціональних властивостей шляхом застосування дисперсних частинок різної природи (неметалевих та інтерметалідних) екзогенного і ендогенного типу, а також розроблення технологій їх ефективного застосування.

Робота присвячена дослідженню впливу ультрадисперсних неметалічних частинок (карбідів, оксидів, тощо) та інтерметалідів розміром менше 1 мкм (в тому числі нанорозмірних) на кристалізацію розплавів міді та алюмінію, їх здатність керовано впливати на структуроутворення, фізико-механічні та спеціальні властивості сплавів в литому стані та після їх об'ємної або поверхневої обробки. В тому числі вивчення можливостей застосування таких частинок при додаванні до складу ливарних та деформівних сплавів, діяти як модифікатор подрібнюючи мікроструктуру, за рахунок ініціалізації гетерогенної кристалізації в умовах ливарних процесів і під час їх з'єднання (зварювання) та в твердорідкому стані в процесі локальної обробки.

Відповідно до поставленої мети роботи було сформульовано наступні *завдання роботи*.

1. Теоретично обґрунтувати доцільність використання ультрадисперсних частинок екзогенного і ендогенного походження для модифікування сплавів, сформулювати критерії оцінки перспективності їх застосування в ливарних технологіях з урахуванням їхнього типу, розміру, кристалічної будови, морфології тощо.

2. За допомогою термодинамічних розрахунків визначити сумісність та стійкість екзогенних ультрадисперсних частинок (карбідів, оксидів тощо) з розплавами алюмінію та міді, а також стандартних сплавів з урахуванням вірогідних взаємодій їхнього елементного складу в умовах твердо-рідинного поєднання в температурних режимах, що є типовими для промислової практики їхньої плавки та литва, встановити умови та області їх стабільності. Визначити області існування фаз, в тому числі в результаті прямої реакційної взаємодії з розплавами, встановити кількість та області існування вторинних сполук (інтерметалідів), що можуть впливати на структуроутворення та властивості сплавів алюмінію та міді.

3. Виконати комплекс експериментальних досліджень впливу технологічних режимів одержання субмікронних та нанорозмірних частинок продуктивними методами та визначити їхній вплив на характеристики отриманих частинок.

4. Виконати комплекс експериментальних досліджень з розробки способів введення, розподілу та засвоєння розплавом екзогенних ультрадисперсних частинок та способів формування ендегенних вторинних фаз.

5. Дослідити структуру одержаних композиційних матеріалів з екзогенними та ендегенними частинками, встановити їхній вплив на механічні та функціональні властивості сплавів та композитів алюмінію та міді.

6. Встановити механізми та розробити технології ефективного застосування ультрадисперсних частинок різної природи (неметалічних та інтерметалідних) екзогенного та ендегенного типу для керування процесами кристалізації, рекристалізації і формування заданого рівня механічних та функціональних властивостей.

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення та кристалізації сплавів та композиційних матеріалів на основі алюмінію та міді, які містять екзогенні та ендегенні ультрадисперсні частинки різного типу та розмірів.

Предмет дослідження – закономірності впливу екзогенних та ендегенних дисперсних частинок на функціональні та механічні властивості сплавів та композиційних матеріалів на основі алюмінію та міді.

Методи дослідження. У роботі було використано комплекс сучасних класичних та оригінальних матеріалознавчих методик. Для

всебічного аналізу структури та морфології використовувалися рентгенівська дифрактометрія (ДРОН-3.0, Bruker D8 ADVANCE), сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія (мікроскопи PEM-106И, JEOL JSM-6700F, ПЕМ-125К, JEM-2100 F). Трансмісійна електронна мікроскопія застосовувалася у режимі високої роздільної здатності для дослідження частинок всередині зерен алюмінію та міді, з одержанням картин локальної електронної дифракції (SAED) та аналізом міжплощинних відстаней методом зворотного швидкого перетворення Фур'є. Обробка мікроскопічних зображень та дифракційних даних виконувалася з використанням спеціалізованих програмних пакетів (analySIS, Digital Micrograph, Scope Photo), що дозволило автоматизувати процеси сегментації, визначення розмірів зерен та аналізу мікроструктури з високою об'єктивністю. Для дослідження фазових перетворень та термічних властивостей був застосований синхронний термічний аналіз (СТА) на аналізаторі NETZSCH STA 449F1 Jupiter у конфігурації термогравіметрія (ТГ) та диференційна сканувальна калориметрія (ДСК). Класична методика СТА була вдосконалена для реєстрації слабких та розтягнутих у часі теплових ефектів, характерних для структурної релаксації нанорозмірних порошків. Для дослідження взаємодії порошків з матричними сплавами використовувався режим «зразок з корекцією», застосована оригінальна методика включала три цикли нагріву-охолодження з подальшим математичним відніманням кривих ДСК, що дозволило підвищити чутливість вимірювань. Механічні властивості композитів досліджувалися методом наноіндентування на приладі Hysitron TI 950 TriboIndenter. Вимірювалися твердість (HIT) та приведений модуль пружності (Er) з використанням індентора Берковича. Для візуалізації просторового розподілу пружних властивостей та зміцнюючих фаз застосовувався метод Modulus Mapping, що поєднує сканувальну зондову мікроскопію з динамічним навантаженням. Для оцінки впливу ультрадисперсних частинок на ливарні властивості та тріщиностійкість використовувалися дві ливарні проби: клиноподібна та модифікована форма Нехендзі-Купцова. Такий підхід дозволив дослідити формування мікроструктури та тріщиноутворення в умовах, що моделюють різні способи лиття та процеси з'єднання матеріалів. Застосований комплекс методів та методик забезпечив встановлення надійних кореляцій «склад-

структура-властивості» та відповідає сучасним вимогам до досліджень в галузі матеріалознавства.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Набула подальшого розвитку теорія інертної підкладки. Встановлено раніше невідомі закономірності впливу ультрадисперсних частинок-інокуляторів різної природи на міжфазну енергію системи «частинка–розплав». Показано, що частинки карбідів та оксидів розміром менше 200 нм за температур 700-800 °С є ефективними гетерогенними зародками кристалізації алюмінієвих сплавів завдяки пониженій поверхневій енергії. Встановлено, що вирішальними факторами їх дії є розмір і морфологія, тоді як кристалічна структура рівноважного стану має другорядне значення.

2. Створено ефективніші раціональні енергетично-технологічні режими електророзрядного синтезу (електричний вибух провідників, електроіскрове диспергування) дровових матеріалів W, Ti, Mo, Zr, які забезпечують стабільне одержання нанодисперсних карбідних та оксидних порошків у дистильованій воді та гексані з прогнозованим фазовим складом і контрольованим гранулометричним розподілом.

3. Вперше одержано комплексні дані термодинамічної та кінетичної стабільності ультрадисперсних екзогенних частинок (WO_3 , MoO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , TiB_2 , TiC , WC , SiC , SiO_2 , MoC , ZrC) та ендогенних зміцнювальних фаз (AlB_2 , Al_2O_3 , ZrB_2 , Al_3Zr) у взаємодії з розплавами алюмінію та міді. Вперше встановлено області їхньої стабільності та можливі шляхи міжфазних реакцій у твердому та рідкому станах на основі поєднання термодинамічних розрахунків і методів термічного аналізу.

4. Вперше проведено комплексні дослідження впливу ультрадисперсних екзогенних частинок (WO_3 , MoO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MoC , ZrC) на структуроутворення, механічні та спеціальні властивості алюмінієвих сплавів. Встановлено ефективність різних типів частинок-інокуляторів як модифікаторів, здатних ініціювати зародкоутворення та зменшувати зернистість литої структури.

5. Вперше досліджено структуру та властивості композиційних матеріалів на основі алюмінієвих сплавів з ендогенними зміцнювальними фазами ZrB_2 , Al_3Zr та $AlB_2 + Al_2O_3$, отриманими шляхом поєднання ливарних процесів з деформаційним обробленням, включаючи інтенсивне твердо-рідинне оброблення тертям із перемішуванням. Встановлено закономірності формування зміцненої

структури та вплив створених фаз на механічні та функціональні властивості.

6. Вперше встановлено механізми та сформульовано наукові основи модифікування та зміцнення металевих сплавів стійкими нано-, субмікро- та мікророзмірними частинками, дія яких активується під час лиття, деформаційного, твердо-рідинного оброблення та в процесі з'єднання.

7. На основі одержаних результатів фундаментальних досліджень розроблено наукоємну комплексну технологію одержання композиційних лігатур і композиційних матеріалів, придатних для використання як високоефективних модифікаторів структури в умовах лиття, з'єднання та твердо-рідинного оброблення.

Практичне значення отриманих результатів. У роботі встановлено закономірності впливу технологічних параметрів диспергування металевих провідників (W, Ti, Mo, Zr) у реакційних середовищах шляхом електророзрядного синтезу (методи електричного вибуху провідників та електроіскрового диспергування) на фазовий склад, дисперсність і продуктивність одержання нанорозмірних порошків. На основі отриманих даних розроблено раціональні технологічні режими одержання ультрадисперсних карбідних і оксидних частинок, що забезпечують максимальний вихід порошків заданого хімічного складу за стабільності процесу та контрольованого гранулометричного розподілу.

Розроблено методику зберігання, обробки та підготовки ультрадисперсних частинок для подальшого поєднання з металевою матрицею, що дозволяє мінімізувати їх агломерацію та забезпечує стабільність фізико-хімічних властивостей під час зберігання та транспортування.

Створено гібридну ливарно-порошкову технологію одержання композиційних матеріалів, що ґрунтується на механічній фіксації нанорозмірних частинок на поверхні металевих гранули. Показано, що нанесені на металеві гранули розміром 100-200 мкм ультрадисперсні частинки втрачають здатність до самовільного компактування, але водночас зберігають реакційну здатність та залишаються доступними для взаємодії під час технологічних операцій: просочення, екструзії, пічного наплавлення тощо. Такі комбіновані «мікро-наногранули» можуть бути використані для виготовлення композиційних матеріалів або як лігатури для модифікування розплавів алюмінію та міді.

Запропоновано ефективні способи підвищення механічних та функціональних властивостей виробів з алюмінієвих та мідних сплавів шляхом:

- введення композиційних лігатур у розплави;
- формування зміцнених ультрадисперсними частинками функціональних композиційних шарів пічним наплавленням;
- застосування гібридних порошково-ливарних технологій для одержання композиційних матеріалів з покращеним комплексом властивостей.

Практичну цінність отриманих композиційних матеріалів визначає можливість їхнього застосування в умовах підвищених температур, високої корозійної агресивності та інтенсивного сухого тертя, де традиційні ливарні та деформівні сплави не забезпечують необхідної довговічності та стабільності властивостей.

Показано, що композити, зміцнені ендегенними частинками, сформованими за допомогою ультразвукової обробки розплаву та технологій тертя з перемішуванням, становлять новий клас високофункціональних матеріалів. Вони поєднують малу густину, високу міцність, пластичність, зносостійкість, корозійну стабільність і опір повзучості, що відкриває можливості для їхнього використання в авіакосмічній техніці, машинобудуванні, енергетиці та сучасних технологіях створення матеріалів.

Особистий внесок здобувача.

Основні наукові положення, теоретичні узагальнення, методичні підходи та експериментальні результати, представлені у дисертаційній роботі, одержані здобувачем особисто.

Здобувачем самостійно сформульовано мету, завдання дослідження та наукову гіпотезу щодо впливу ультрадисперсних частинок екзогенного та ендегенного походження на структуру і властивості металевих сплавів та композиційних матеріалів.

Теоретичні дослідження, включаючи: обґрунтування доцільності застосування ультрадисперсних частинок; формування критеріїв оцінки їхньої ефективності як модифікаторів; виконання комплексних термодинамічних розрахунків сумісності та стійкості частинок (карбідів, оксидів) у розплавах алюмінію та міді – були виконані здобувачем самостійно [2, 15, 21, 24-29].

Розробка раціональних енергетично-технологічних режимів електророзрядного синтезу (електричний вибух провідників та

електроіскрова диспергування), що забезпечують одержання нанодисперсних порошків із прогнозованим фазовим складом, здійснена за особистої участі здобувача.

Здобувачем самостійно сплановано та виконано експериментальні дослідження, пов'язані з:

- розробкою способів введення, розподілу та «засвоєння» екзогенних частинок розплавом [16, 17, 18];
- формуванням ендогенних зміцнювальних фаз у сплавах [2, 5, 6, 8, 9, 22, 23, 25];
- створенням комплексної технології виготовлення композиційних лігатур та гібридної ливарно-порошкової технології одержання композиційних матеріалів [19, 20, 22, 23].

У роботах опублікованих у співавторстві авторові належать: [2, 5, 6, 8, 9, 22, 23, 25, 32-43, 50, 54] – формулювання ідеї дослідження, розробка методології експериментів, обробка результатів; [3, 4, 7, 10, 11-21, 24, 26-28, 39, 44, 45, 47-49, 51, 53, 56-58, 60, 61] – аналітичний огляд, аналіз результатів, формулювання висновків; [1, 27, 45, 51, 54] – обробка та узагальнення результатів досліджень; [29-31] – науково-технічне обґрунтування рішень, які були втілені в патентах.

Проведення синхронного термічного аналізу (СТА), триботехнічних досліджень, частини механічних випробувань та дюрометрії, дослідження ливарних властивостей та систематизація отриманих у роботі результатів виконано особисто дисертантом.

Електронно-мікроскопічні дослідження (РЕМ, ПЕМ, у тому числі у режимі високої роздільної здатності та з одержанням картин локальної електронної дифракції, дослідження наноіндентування та Modulus Mapping, а також інтерпретація отриманих даних здійснювалися здобувачем у співпраці з фахівцями спеціалізованих лабораторій Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України та інших наукових установ.

Участь здобувача у виконанні науково-дослідних робіт, пов'язаних із тематикою дисертації, полягала в безпосередньому проведенні експериментів, аналізі отриманих результатів та формулюванні висновків, що увійшли до наукової новизни та практичного значення роботи.

Розробка практичних рекомендацій та технологічних рішень щодо використання отриманих результатів у промислових умовах є особистим внеском здобувача.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на Міжнародній науково-практичній конференції «Литво. Металургія» (2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, м. Запоріжжя; 2022, м. Харків/м. Київ), Міжнародній науково-практичній конференції «Nanotechnology and Nanomaterials, NANO» (2014, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, м. Львів; 2017, м. Чернівці), 6-му Міжнародному молодіжному науковому форумі «Litteris et Artibus» та 5-й Міжнародній науковій конференції «Mechanical Engineering, Materials Science, Transport, MEMST» (2016, м. Львів), V Науковій конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології, НАНСИС» (2016, 2019, м. Київ), Міжнародній науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (2015, 2017, 2018, 2019, 2021 м. Київ), та V Міжнародній науково-технічній конференції «Зварювання та споріднені технології: перспективи розвитку» (2021, м. Краматорськ).

Публікації.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 61 наукову працю: 1 глава в колективній монографії; 27 статей в фахових наукових журналах з них 13 індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та WoS (3 – рівня Q3, 6 – рівня Q2, 4 рівня – Q1 за рейтингом SCImago), 30 тез доповідей в збірках матеріалів міжнародних конференцій; 1 патент України на винахід та 2 на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 9 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел та додатків А, Б, В, Г. Перелік використаної літератури містить 202 найменування. Загальний обсяг роботи становить 456 сторінок, містить 46 таблиць, 180 рисунків та додатки А, Б, В, Г, Д на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано її мету та завдання, спрямовані на її досягнення. Визначено наукову новизну отриманих результатів та їхнє практичне та теоретичне значення, розкрито зв'язок дослідження з науковими темами та роботами. Окреслено особистий внесок здобувача в публікаціях, що відображають основний зміст дисертації, та засвідчено апробацію одержаних результатів на міжнародних наукових

конференціях. Надано загальну характеристику роботи, її структури та змісту.

У першому розділі проаналізовано сучасний стан розроблення нових підходів до зміцнення алюмінієвих та мідних сплавів. Вказано на значні перспективи використання ультрадисперсних модифікаторів різної природи та типу для зміцнення ливарних і деформівних алюмінієвих та мідних сплавів триботехнічного призначення. На основі літературного огляду встановлено, що найефективнішими є стабільні нанорозмірні частинки, що добре засвоюються металевим розплавом, відзначаються високою хімічною стійкістю у розплаві та забезпечують ефективне подрібнення структури за низького їхнього вмісту. Наведено дані про дієвість тугоплавких частинок карбідів, боридів та оксидів, які здатні одночасно модифікувати литу структуру та підвищувати міцність за механізмами Холла-Петча та Орована, перешкоджаючи руху дислокацій і розвитку тріщин. Разом з тим, показано, що навіть такі відомі модифікатори, як зокрема карбід титану, можуть зазнавати деградації в деяких алюмінієвих розплавах, що потребує поглибленого аналізу їхньої термічної стабільності з урахуванням умов плавлення та складу сплавів.

Проаналізовано сучасні підходи до модифікування металевих сплавів алюмінію та міді. Встановлено, що ефективність модифікування визначається як хімічною природою частинок, так і їхніми структурними, морфологічними та електрофізичними характеристиками.

Визначено ключові фактори, що впливають на стабільність частинок у розплаві: поверхнева енергія, змочування, температурна стійкість, наявність оксидних плівок та кінетичні умови кристалізації.

Обґрунтовано, що властивості матеріалу після введення/формування зміцнюючих частинок/фаз будуть залежати від ступеню їх залучення до структуроутворення матеріалу в процесах кристалізації/рекристалізації та будуть визначатися рівномірністю розподілу модифікаторів у матриці (що залежить від методу і технологічної схеми їх введення) та умов кристалізації розплаву.

Окремо підкреслено труднощі прямого фазового аналізу через малу кількість фаз модифікаторів, що знаходяться за межею чутливості сучасних рентгенофазових методів. Тому, обґрунтована доцільність використання розрахункових термодинамічних підходів, зокрема методу CALPHAD, який дозволяє прогнозувати фазові перетворення і

зміни складу на основі енергетичних та фізико-хімічних параметрів, а результати розрахунків верифікувати локальними структурними дослідженнями.

У другому розділі міститься опис оригінальних та стандартних методик, що були використані в роботі. Вони характеризуються комплексним застосуванням сучасних високоточних методів дослідження, доповнених авторськими методичними підходами та оригінальними аналітичними процедурами.

Для всебічної структурно-фазової характеристики матеріалів використано поєднання взаємодоповнюючих методів: рентгенівська дифрактометрія – для ідентифікації кристалічних фаз і оцінки фазових перетворень; растрова та просвічуюча електронна мікроскопія – для дослідження атомно-структурних характеристик ультрадисперсних частинок та їх взаємодії з матрицею.

В розділі описано оригінальну методику синхронного термічного аналізу (СТА), застосовану в роботі. Використання режиму «зразок з корекцією» та багатоциклового нагрівання з математичним відніманням диференціальних кривих дозволило зареєструвати слабкі теплові ефекти взаємодії, які неможливо виявити стандартними методами ДСК. Це забезпечило високу чутливість до низькоенергетичних реакцій у системах «частинка-сплав».

Для кількісного визначення механічних властивостей на мікро- та нанорівні застосовано:

- наноіндентування, яке дозволило отримати локальні значення твердості та модулів пружності;

- метод Modulus Mapping, який забезпечив просторове картування механічних характеристик і дав змогу ідентифікувати внесок окремих зміцнювальних фаз у загальні властивості матеріалу.

Ливарні характеристики досліджено в умовах, що моделюють реальні процеси литва та з'єднання металевих матеріалів. Для цього використано два типи ливарних проб – клиноподібну та модифіковану форму Нехендзі–Купцова (рис. 1.). Це дозволило оцінити вплив модифікаторів та дисперсних частинок як за умов традиційного лиття, так і в режимах, що моделюють високошвидкісні процеси з'єднання та локальної дії теплових потоків.

Важливою складовою забезпечення достовірності результатів є автоматизація процесу аналізу мікроструктури за допомогою спеціалізованих програмних пакетів. Це підвищило точність,

відтворюваність і об'єктивність вимірювання параметрів мікроструктури та мінімізувало вплив суб'єктивного фактору.

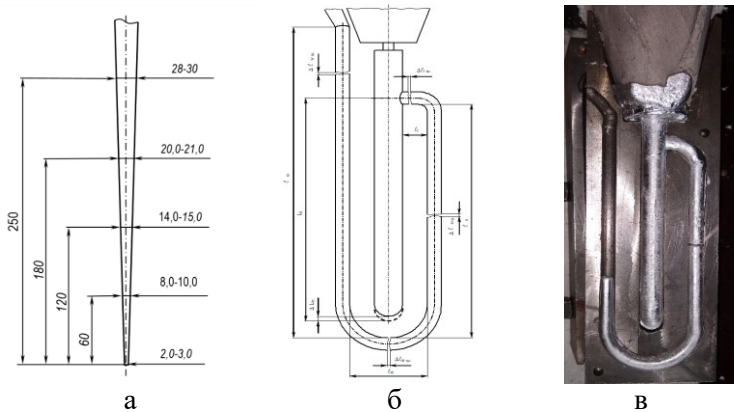


Рис. 1 Схема клиноподібної проби для дослідження ефекту модифікування при різних швидкостях охолодження (а) та схема (б) і фото проби з залитим виливком (в) комплексної форми Нехендзі-Купцова для визначення ливарних властивостей

У третьому розділі описано дослідження щодо одержання та розробки раціональних енергетично-технологічних режимів електророзрядного синтезу дровових матеріалів W, Ti, Mo, Zr, які забезпечують стабільне одержання нанодисперсних карбідних та оксидних порошків методами електричного вибуху провідників (ЕВП) та електроіскрового диспергування (ЕІД) у дистильованій воді та гексані з прогнозованим фазовим складом і контрольованим гранулометричним розподілом (рис. 2).

Показано вплив діаметра провідників та ємності конденсаторної батареї. Ступінь взаємодії метал-середовище зростає із підвищенням напруги між електродами. Дисперсність та морфологія частинок визначаються енергетичними параметрами процесу. Підвищення напруги та зменшення густини робочої рідини призводять до утворення менших частинок. Нанорозмірна фракція, як правило, становить >90 % об'єму порошку.

Для ЕВП: збільшення діаметра дроту підвищує продуктивність процесу і зменшує частку оксидних фаз. Оптимальним діаметром дроту є ≈ 1 мм.

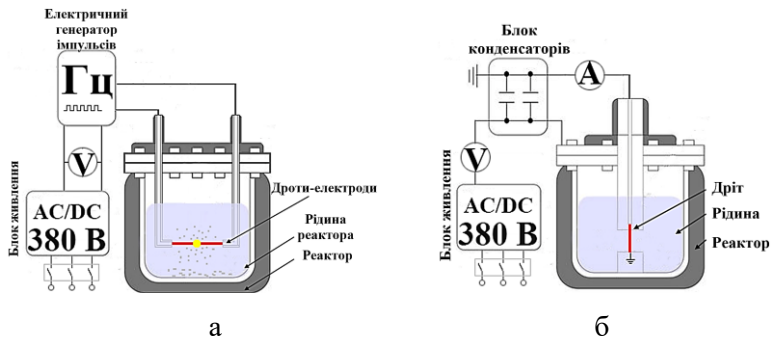


Рис. 2 – Схема установки для одержання порошків методом ЕІД (а) та лабораторного стенду для одержання ультрадисперсних порошків методом ЕВП (б)

Для ЕІД: максимальна стабільність та продуктивність досягаються за діаметра електродів ~ 10 мм і ємності $C \approx 7$ мкФ. Подальше збільшення цих параметрів спричиняє нестабільність процесу.

Ступінь взаємодії метал-середовище зростає із підвищенням напруги між електродами. Дисперсність та морфологія частинок визначаються енергетичними параметрами процесу. Підвищення напруги та зменшення густини робочої рідини призводять до утворення менших частинок. Нанорозмірна фракція, як правило, становить >90 % об'єму порошку.

Встановлено, що розроблені технологічні режими для методів електричного вибуху провідників та електроіскрового диспергування забезпечують кероване одержання нанодисперсних порошків з можливістю формування як оксидних, так і карбідних фаз.

Визначено, що у більшості досліджуваних режимів фракційний склад порошків знаходиться в нанодіапазоні (<200 нм). Аналіз ПЕМ/РЕМ та дифракційних даних підтверджує дрібнодисперсний характер частинок, а напівавтоматична обробка зображень дозволила кількісно визначити розподіл розмірів для всіх досліджених нанорозмірних порошків.

Отримані результати підтвердили можливість цілеспрямованого керування фазовим складом і дисперсністю порошків шляхом вибору типу робочого середовища, напруги імпульсу, діаметра електродів та ємності конденсаторної батареї. Це забезпечує формування

нанорозмірних частинок, придатних для подальшого використання в якості модифікаторів або компонентів металевих композиційних матеріалів.

Запропоновано підхід формування мікрогранул з наночастинками на поверхні металевих порошків з розміром частинок >100 мкм, що дозволяє стабілізувати дисперсний стан, зберегти високу поверхневу активність компонентів, запобігти агломерації нанорозмірних частинок до етапу їх введення у металеву матрицю.

У четвертому розділі містяться термодинамічні дослідження, що базуються на CALPHAD розрахунках фазових рівноваг у системі «металевий розплав – дисперсна частинка» на основі термодинамічного моделювання в діапазоні температур $100-700\div1500$ °С.

Для виконання розрахунків термодинамічної моделі використовували модуль PyCALPHAD, що ґрунтується на розрахунку фазових рівноваг шляхом мінімізації енергії Гіббса для комбінації всіх можливих фаз у системі. Для чого термодинамічна функція перетворюється у нелінійну систему рівнянь через функціонал Лагранжа з множниками:

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha=1}^N v_{\alpha} G_{\alpha}(t, P, \{y_i^{\alpha}\}) + \sum_i \lambda_i (z_i - \sum_{\alpha=1}^N v_{\alpha} y_i^{\alpha}) + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} (1 - \sum_i y_i^{\alpha}), \quad (1)$$

з умовами стаціонарності:

1. Рівності хімічних потенціалів елементів у фазах за v_{α}

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{\alpha}} = G_{\alpha} - \sum_i \lambda_i y_i^{\alpha} = 0 \quad (2)$$

2. Внутрішньої рівноваги всередині фази (розподіл елементів у підґратках) за y_i^{α}

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_i^{\alpha}} = v_{\alpha} \frac{\partial G_{\alpha}}{\partial y_i^{\alpha}} - v_{\alpha} \lambda_i - \mu_{\alpha} = 0 \quad (3)$$

де:

- $\mathcal{L}$ – функціонал Лагранжа,
- v_{α} – кількість молів фази α ,
- G_{α} – мольна енергія Гіббса фази α ,
- y_i^{α} – мольна частка компоненту i у фазі α ,
- λ_i – множники балансу елементів,
- μ_{α} – множники для нормування складу у фаз.

За основу для побудови термодинамічної бази даних використовували базу експериментальних даних COST2, що є розширеною та вдосконаленою версією COST 507. За наявності власних або запозичених із відкритих джерел термодинамічних даних для розглянутих систем їх також залучали з обов'язковим посиланням на джерело походження.

Проведене термодинамічне моделювання методом CALPHAD показало, що стабільність та реакційна здатність нанодисперсних карбідів, боридів та нітридів у розплавах алюмінію визначаються температурою, хімічним складом матриці та вмістом легуючих елементів. Оцінка застосування карбідів та оксидів Ti, Zr, Mo, W та інших екзогенних частинок виконано для ливарних і деформівних сплавів Al-Mg та Al-Si, легованих Cu, Fe, Zn, Mn та Ti. Показано, що TiC може ефективно використовуватись як модифікатор α -Al у сплавах групи Al-Mg. Кремній при цьому знижує стійкість карбіду, тоді як титан, навпаки, її підвищує.

Встановлено, що типові легувальні елементи алюмінієвих сплавів (Mg, Si, Cu, Mn) практично не впливають на стабільність WC та TiB₂, що забезпечує їхню інертність за стандартних умов лиття (рис. 3). Для частинок TiC показано можливість перебігу реакцій з утворенням Al₄C₃, Al₄SiC₄, Al₈SiC₇ та інших тугоплавких фаз, причому ймовірність реакцій суттєво підвищується при збільшенні вмісту кремнію в розплаві.

Отримані термодинамічні закономірності свідчать, що керування структурою і властивостями алюмінієвих сплавів (композитів) визначається хімічною активністю кремнію та його здатністю до селективної взаємодії з ультрадисперсними частинками карбідів оксидів, тощо. Легуючі елементи, які розчиняються у розплаві без утворення нерозчинних фаз, практично не впливають на фазовий баланс. Кремній знижує інтенсивність взаємодії неметалевих частинок з матрицею, тоді як елементи, що зв'язують Si у стабільні сполуки, зменшують його активність і посилюють адгезійну взаємодію на міжфазній границі.

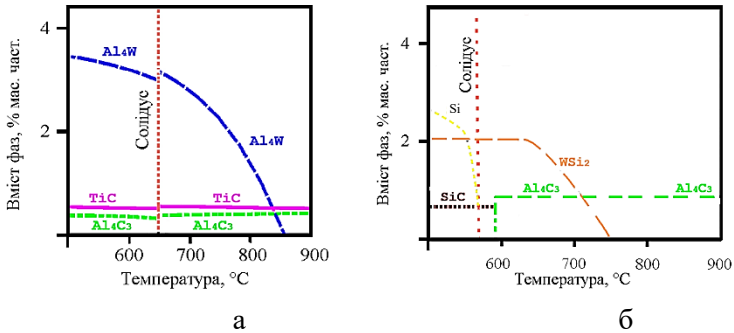


Рис. 3. Розраховані методом CALPHAD діаграми фазової рівноваги в системах 99Al11Ti- 5 %WC (а) та 95Al5Si -5 %WC (б)

Розділи п'ять і шість присвячені термічному аналізу, для експериментальної верифікації даних, одержаних шляхом теоретичних розрахунків, та визначенню областей термодинамічної та кінетичної стабільності субмікро- нанорозмірних частинок різної природи та типу (WO_3 , MoO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WC , MoC , ZrC) у різних середовищах.

В розділі 5 досліджено термічну стабільність дисперсних частинок в інертному (аргон) та окисному (штучне повітря) середовищі. Визначено області, що характеризуються стійкістю нанорозмірних частинок або утворенням вторинних субмікронних та нанорозмірних інтерметалідних сполук, що мають високу здатність до модифікування мікроструктури сплавів алюмінію та міді.

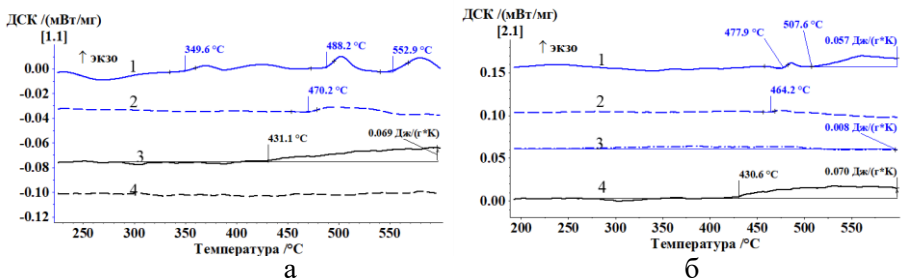
Показано, що: оксиди молібдену зазнають декількох поліморфних переходів та термічного розкладу; оксиди вольфраму демонструють складний каскад перетворень; ZrO_2 є найбільш термостабільним і зазнає лише типового тетрагонально-моноклінного поліморфного переходу ($\sim 317^\circ\text{C}$).

Показано можливість попереднього «доокиснення» порошків для вирівнювання фазового складу перед введенням у металеву матрицю.

Обґрунтовано оптимальний вибір алюмінієвих порошків-основ для «мікро-наногранул». Найкраще співвідношення дисперсності, низького вмісту оксидів та хімічної однорідності забезпечують газорозпилені порошки фракції 160-250 мкм та порошок ПА-3 із вмістом $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0,46\%$ мас. част.

В розділі 6 методом термічного аналізу досліджено взаємодію екзогенних частинок зі сплавами алюмінію і міді, а також зі

стандартними сплавами на їхній основі у твердому і рідкому станах (рис. 4, 5). Міжфазну взаємодію в системах «алюмінієві сплави - ультрадисперсні частинки» досліджували за допомогою синхронного термічного та рентгенофазового аналізів. В якості зразків використовували композиційні матеріали, отримані холодним пресуванням порошкових сумішей, у яких частинки карбідів попередньо піддавали термічній обробці за режимами гомогенізації. Додатково досліджували зразки після прямої екструзії при 420 °С. У всіх досліджених системах простежується закономірність зростання інтенсивності взаємодії зі збільшенням вмісту хімічно активних елементів (кремнію та магнію) і окисного потенціалу середовища. Це зумовлює доцільність проведення консолідації ультрадисперсних частинок з металевою матрицею в інертній атмосфері або захисному середовищі із урахуванням встановлених механізмів взаємодії.



- 1 - результат віднімання кривої ДСК першого нагріву від кривої другого нагріву;
- 2 - результат віднімання кривої ДСК другого нагріву від кривої третього нагріву;
- 3 - результат віднімання кривої ДСК першого нагріву екструдованого зразка від кривої другого нагріву;
- 4 - результат віднімання кривої ДСК другого нагріву екструдованого зразка від кривої третього нагріву.

Рис. 4. Термограми комбінованого диференціального термічного аналізу твердофазної взаємодії з алюмінієм (А7) нанорозмірного карбіду молібдену (а) та нанорозмірного карбіду вольфраму (б)

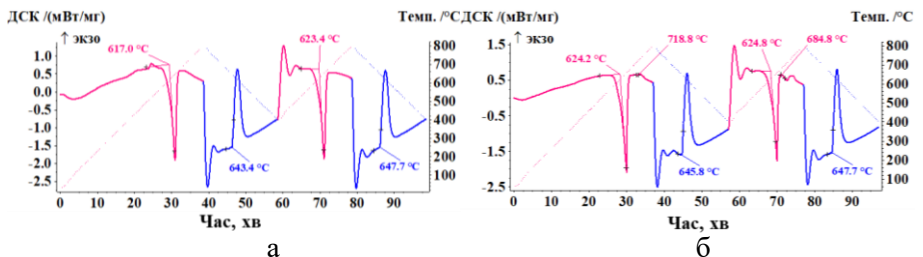


Рис. 5. Термограми взаємодії розплаву сплаву АД31 з нанорозмірним карбідом вольфраму в пресованому (а) та екструдованому (б) станах

В розділі 7 досліджено можливості одержання композиційних матеріалів із застосуванням трьох технологій: лігатурного введення, гарячої екструзії та просочування на основі «мікро-наногранул». Вивчалася ефективність застосування композиційних матеріалів в різних станах: порошковому, пресованому та екструдованому (рис. 6). Запропоноване порошково-ливарне рішення дає змогу отримувати композити з гібридним наповненням, де одночасно присутні компоненти різної природи, розмірів та функціонального призначення.

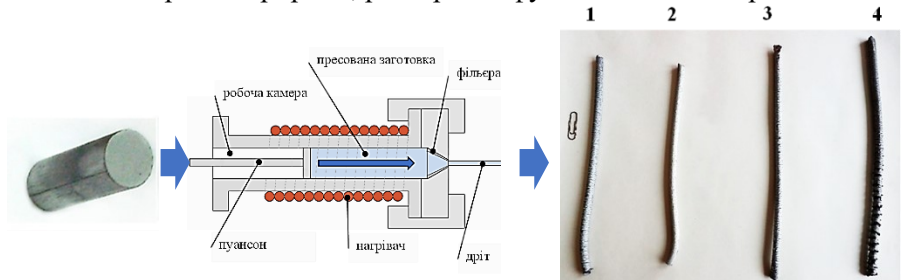


Рис. 6. Схема процесу одержання композиційних екструдованих прутків з пресованих заготовок з «мікро-наногранул» на основі сплаву А7 (1 – А7/3% мас. част. TiC ; 2 – А7/3% мас. част. TiO_2 ; 3 – А7/3% мас. част. $(\text{TiN}+\text{TiB}_2)$; 4 – А7/3% мас. част. ZrC)

Встановлено можливість та ефективність застосування розроблених композиційних матеріалів для модифікування алюмінієвих сплавів лігатурним методом. Запропоновано технологію одержання композиційних лігатур на основі алюмінію, що поєднує механоактивацію, екструзію та методи порошкової металургії. Лігатури виготовляли на основі сплавів А7, АК7 та АД31, 3 % мас. част. TiC , WC , MoC , ZrC , ZrO_2 , TiO_2 , MoO_2 , які вводили в кількості, що забезпечує формування 0,5 % ультрадисперсної фази у розплаві.

Встановлено, що екзогенні нанорозмірні частинки суттєво впливають на структуроутворення сплавів А7 та АК7, відзначено зростання коефіцієнта модифікування з підвищенням швидкості охолодження та часу витримки (>10 хв). Найефективнішими модифікаторами є TiC , WC , SiC , які забезпечують істотне подрібнення зеренної структури за рахунок стабільних гетерогенних центрів зародження та меншої чутливості до рекалесценції. Натомість оксидні частинки (WO_3 , MoO_2) демонструють низьку активність через погану змочуваність, коагуляцію і схильність до утворення дефектів (таб. 1).

Таб. 1. – Вплив екструдованих лігатур з різними ультрадисперсними частинками на модифікування сплаву А7

Наповнювач лігатури (3 % мас. част.)	Швидкість охолодження 8-10 град/с			Швидкість охолодження 70-80 град/с		
	Витримка			Витримка		
	≤ 2 хв	10 хв	20 хв	≤ 2 хв	10 хв	20 хв
	Коефіцієнт модифікування					
TiC	0,35	0,53	0,49	0,55	0,63	0,63
SiC	0,23	0,41	0,46	0,43	0,5	0,53
WC	0,22	0,33	0,4	0,36	0,44	0,47
MoC	0,18	0,25	0,29	0,32	0,4	0,4
ZrC	0,15	0,21	0,33	0,29	0,32	0,41
W ₂ O ₃	0,09	0,15	0,18	0,15	0,19	0,3
Mo ₂	0,07	0,1	0,12	0,16	0,25	0,29
Al-5%Ti-1%B*	0,37	0,56	0,54	0,54	0,62	0,59

* Стандартна промислова лігатура, що використовувалася для порівняння і вимірювалася в кількості 0,2 мас. част.

Оцінено вплив ультрадисперсних частинок на ливарні властивості алюмінієвих сплавів. Наявність нанорозмірних карбідів (TiC, WC, SiC, MoC) не погіршує рідкоплинність розплаву та не зменшують довжину проливу в U-подібному каналі комплексної проби Нехендзі–Купцова, спостерігається навіть незначне покращення цих показників. Це свідчить про безпечність для ливарних властивостей застосованих композиційних лігатур з ультрадисперсними частинками інокуляторами. У разі застосування частинок оксидів, зафіксоване невелике погіршення ливарних властивостей, у більшості випадків спостерігалось зниження показників рідкоплинності, та виявлено схильність до утворення гарячих тріщин на U-подібному каналі проби.

Розкрито відмінності у поведінці карбідів та оксидів у розплавах алюмінію. Карбіди рівномірно розподіляються у матриці після введення лігатур, демонструють стабільність та високу сумісність із рідким алюмінієм, тоді як оксидні частинки частіше утворюють ізольовані кластери, що зумовлює нерівномірність структури та локальні дефекти у литих зразках.

Встановлено наявність зміцнюючого ефекту при введенні ультрадисперсних частинок в алюмінієвій матриці в кількостях до 1 %

мас. част. Введення карбідів призводить до підвищення твердості на 10-18 % і модуля контактної пружності на 8-14 % в термообробленому стані за режимом Т6. Максимальний приріст спостерігається для WC та TiC, що зумовлено їх високою жорсткістю та утворенням тонких перехідних шарів Al–C–Me, які покращують механічну сумісність і здатність до передачі напружень.

В розділі 8 наведено результати досліджень по розробці методів одержання in-situ композитів, що містять частинки ZrB_2 , Al_2O_3 та Al_3Zr шляхом прямого реакційного синтезу сумішами солей (KBF_4 , K_2ZrF_6 , $ZrOCl_2$) з алюмінієвими розплавами. Досліджено структуру, а також корозійні, механічні та триботехнічні властивості таких композитів і їхню еволюцію внаслідок деформаційної обробки гарячою прокаткою та твердо-рідинної обробки методом тертя з перемішуванням. Показано, що ультразвукова обробка зменшує агломерацію частинок і сприяє їхньому більш рівномірному розподілу в об'ємі матеріалу, що збільшує тривалість стаціонарної стадії повзучості.

Показано, що у сплавах AA6016 і AA6082 зміцнювальні частинки ZrB_2 , Al_2O_3 та Al_3Zr здатні радикально змінювати структуру та властивості. Шляхом просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності вперше визначено невідповідність параметрів ґраток ендегенних частинок ZrB_2 (що утворювалися в результаті прямого синтезу в розплаві) і твердого розчину на основі алюмінію ($\delta = 6,44 \%$), та підтверджено їхню зміцнювальну дію з механізмом Орована (рис. 7).

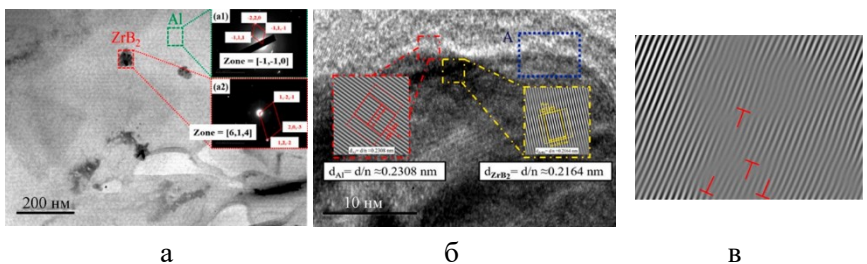


Рис. 7. ПЕМ зображення композиту AA6016/ ZrB_2 : (а) – зображення ZrB_2 у світлому полі ПЕМ та локальний дифракційний аналіз (SAED); (б) – HRTEM зображення частинок ZrB_2 та матриці Al; (в) IFFT - зображення області А (зворотне швидкого перетворення Фур'є)

Встановлено, що обробка тертям з перемішуванням забезпечує суттєве подрібнення як зерен, так і ендегенних частинок (від 5-10 мкм до 1-5 мкм), утворення гомогенної структури та формування W-подібного профілю розподілу мікротвердості. Одержані таким чином композити демонструють покращену корозійну стійкість: щільність корозійного струму знижується вдвічі, кількість і глибина пітингів зменшується, спостерігається вирівнювання локальних електрохімічних потенціалів на поверхні.

Вперше встановлено, що композити системи ZrB_2 / A356, отримані прямим реакційним синтезом ($K_2ZrF_6 + KBF_4$), характеризуються суттєвим зменшенням коефіцієнта тертя та інтенсивності зношування в порівнянні з базовим сплавом A356. Формування нанорозмірних частинок ZrB_2 та AlB_2 забезпечує стабільний зміцнювальний ефект, зменшення глибини фрикційних борозен, збільшення несучої здатності поверхні та більш рівномірний розподіл контактних напружень завдяки високій адгезії частинок до матриці і їхньої стійкості до відриву від металевої матриці.

Показано та науково обґрунтовано, що використання ендегенних субмікро- та нанодисперсних частинок сполук цирконію і бору є ефективним підходом до формування контрольованої мікроструктури алюмінієвих композитів. Синтезовані шляхом прямого реакційного синтезу in-situ частинки забезпечують значне підвищення властивостей алюмінієвих сплавів як у литому, так і у деформованому станах, що відкриває широкі перспективи для створення нових високоміцних, жаростійких, корозійностійких і антифрикційних алюмінієвих композитів.

Розділ 9 містить дані щодо прикладних розробок із застосування ендегенних і екзогенних дисперсних частинок для одержання композиційних матеріалів функціонального призначення на основі сплавів міді та алюмінію, в тому числі шаруватих композицій та дрітків для адитивного наплавлення на базі сплаву $Al10SiMg$ з 1 % WC. Що в процесі дріткового дугового адитивного виробництва модифікує і стабілізує структуру алюмінієвих сплавів, дозволяє мікроструктурі наплавленого шару протистояти тривалому тепловому впливу, підвищує механічні властивості «надрукованих» структур методами адитивного виробництва. Показано, що введення 1-3 % мас. част. WC в дрітвий живильний матеріал забезпечує значне подрібнення евтектичної фази та формування однорідної дрібнокристалічної

структури. Твердість наплавлених шарів зростає на 20-30 % порівняно з немодифікованим сплавом $Al10SiMg$, що підтверджує вплив стабільних зміцнювальних фаз на підвищення термостійкості наплавлених шарів металу. Порівняно з наплавленням звичайним дротом, у структурі наплавлених шарів істотно зменшується кількість дефектів (оксидів, пор) та пригнічується виділення первинного кремнію. Отримані результати свідчать, що нанорозмірні карбідні частинки забезпечують модифікуючий ефект та підвищену стабільність структури під час багатошарового наплавлення, що є критичним при багатошаровому наплавленні методами адитивних технологій. За результатами роботи, проведеної сумісно з ТОВ НВЦ «Плазер», розроблено рекомендації використання композиційних присаджувальних дротів при плазмо-дуговому адитивному наплавленні композиційних алюмінієвих матеріалів для застосування у виробництві конструкційних деталей та вузлів спецтехніки.

Розроблено та реалізовано технологічні рішення щодо формування багатошарових триботехнічних матеріалів з функціональними зміцненими шарами «сталь-мідноматричний композит» (рис. 8).

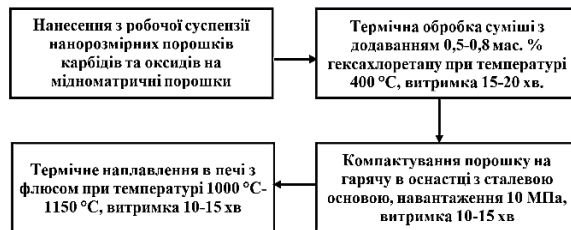


Рис. 8. Загальна схема технологічного рішення одержання литого шаруватого композиційного матеріалу зі сталевую несучою основою і композиційним функціональним шаром на базі мідних сплавів.

Встановлено, що введення комплексу високомодульних ультрадисперсних частинок (поєднання мікро і нанорозмірних складових) у функціональний шар забезпечує суттєве зниження інтенсивності зношування та стабілізує коефіцієнт тертя. Застосування дисперсного зміцнення функціонального шару на основі промислових бронз БрАЖ9-4 та БрО10Ф1 дозволило отримати композиційні матеріали, зносостійкість яких значно вища в умовах сухого тертя при підвищених навантаженнях (9,8 МПа) та швидкості (5 м/с).

Дослідження конструкцій і технологій виготовлення шаруватих композицій триботехнічного призначення показали, що створення функціональних шарів на основі мідних сплавів, зміцнених ультрадисперсними частинками, забезпечує суттєве зниження інтенсивності зношування та стабілізацію коефіцієнта тертя.

Висвітлено досвід застосування розроблених принципів модифікування для впливу на композиційну структуру кам'яного литва, що містить фазу штучної слюди (фторфлогопіту) та склофазу. Застосування розроблених принципів модифікування частинками карбідів кремнію і бору при литві масивних виливків дозволило зменшити товщину прошарків склофазы, що виникають внаслідок використання мінеральних шихтових компонентів без вхідного контролю їхнього фазового складу. Практична реалізація зазначених технологічних рішень дозволила успішно освоїти випуск якісних габаритних фасонних виливків з фторфлогопіту, призначених для вузлів хлоратора, в умовах ливарного цеху ТОВ «ЗТМК».

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вказано на значні перспективи використання ультрадисперсних модифікаторів різної природи та типу для зміцнення ливарних і деформівних алюмінієвих та мідних сплавів. Наведено дані про ефективність тугоплавких частинок карбідів, боридів та оксидів, які здатні одночасно модифікувати литу структуру та підвищувати міцність за механізмами Холла-Петча та Орована, перешкоджаючи руху дислокацій і розвитку тріщин. Обґрунтовано доцільність використання розрахункових термодинамічних підходів, зокрема методу CALPHAD, який дозволяє прогнозувати фазові перетворення і зміни складу на основі енергетичних та фізико-хімічних параметрів, а результати розрахунків верифікувати за допомогою локальних структурних досліджень.

2. Висвітлено механізм підвищення ефективності модифікування ультрадисперсними частинками, пов'язаний зі зменшенням поверхневого натягу на межі «критичний зародок – розплав» під дією локального електричного поля, що виникає внаслідок наявності іон-радикалів на поверхні частинок і електроконтактної взаємодії в розплаві. Показано, що ефективність нанорозмірних частинок визначається комплексом характеристик, серед яких є структурна

відповідність, змочування, морфологія поверхні, електропровідність, а також технологічні параметри процесів лиття і кристалізації.

3. В роботі вдосконалено режими одержання нанорозмірних порошків перехідних металів та їхніх оксидів і карбідів (Ti, Zr, Mo, W) методами електричного вибуху дрових провідників та електроіскрового диспергування. Показано, що вибір типу робочого середовища визначає фазовий і гранулометричний склад диспергованих порошків – зменшення щільності робочої рідини та підвищення енергії імпульсу прискорює диспергування і зменшує розміри частинок. Запропоновано методика зберігання одержаних дисперсних систем разом з робочою рідиною після гідросепарації, що запобігає агломерації частинок і забезпечує стабільність їхнього дисперсного стану.

4. Встановлено, що збільшення діаметра провідника у методі електричного вибуху дрових провідників змінює фазовий склад порошків, зменшує частку оксидів і карбідів, а також призводить до зменшення середнього розміру частинок. За критеріями продуктивності, гранулометричного та фазового складу було визначено оптимальний діаметр дроту для цього методу на рівні 1 мм. Реалізація процесу при максимальній напрузі між електродами забезпечувала найбільшу глибину хімічної взаємодії, формування оксидів і карбідів та зменшення розміру частинок на 30-75 % порівняно з матеріалом, що не зазнав хімічної взаємодії з робочою рідиною реактора. Встановлено, що для методу електроіскрового диспергування зі збільшенням діаметра витратних електродів критичним стає питання стабільності процесу диспергування. Для електродів із вольфраму встановлено, що за їхнього діаметра понад 12 мм процес стає нестабільним, тоді як оптимальним значенням для забезпечення поєднання продуктивності та фракційного складу є 10 мм.

5 Шляхом термодинамічних розрахунків методом CALPHAD, встановлено, що типові легуючі елементи алюмінієвих сплавів (Mg, Si, Cu, Mn) практично не впливають на стабільність WC та TiB₂, що забезпечує їхню інертність за стандартних умов лиття. Для частинок TiC показано можливість перебігу реакцій з утворенням Al₄C₃, Al₄SiC₄, Al₈SiC₇ та інших тугоплавких фаз, причому ймовірність реакцій суттєво підвищується при збільшенні вмісту кремнію в розплаві. Термодинамічне моделювання виявило, що титановмісні системи мають критичний поріг вмісту Si (~1 мас.%), за яким взаємодія

переходить у активний режим з можливим формуванням фаз TiSi та Al_3Ti . У системах без надлишку кремнію TiC залишається відносно стабільним. Для ендегенних частинок ZrB_2 та TiB_2 підтверджено високу термодинамічну стійкість і мінімальну схильність до розчинення, що робить їх ефективними модифікаторами, здатними формувати дрібнозернисту структуру без утворення небажаних вторинних реакцій.

6. Методом теоретичних розрахунків і термічного аналізу встановлено, що карбіди вольфраму, демонструють підвищену стабільність у сплавах алюмінію з кремнієм. Для систем Al-Si з вмістом кремнію до 5 % мас. част. і більше WC є ефективним модифікатором, оскільки кремній сприяє стабілізації цих частинок у розплаві та їх участі у формуванні структури. У присутності понад 5 % мас. част. Si в алюмінієвих сплавах рівновага зміщується від утворення інтерметаліду Al_4W та карбіду Al_4C_3 у бік формування стабільних сполук WSi_2 та SiC . Це свідчить про блокування утворення карбіду алюмінію кремнієм і формування на поверхні частинок захисного силіцидного шару, який пригнічує подальшу міжфазну взаємодію.

7. Експериментально встановлено закономірності міжфазної взаємодії ультрадисперсних екзогенних частинок карбідів, нітридів та боридів перехідних металів з технічно чистим алюмінієм, деформівним сплавом АД31 та бронзами BrO10Ф1 і BrAJ9-4 . Показано, що ступінь реакційної здатності визначається хімічною природою наповнювача, концентрацією легуючих елементів у матриці та газовим середовищем нагрівання. Найбільш активно взаємодіють карбіди молібдену та вольфраму, тоді як карбіди цирконію і титану проявляють мінімальну взаємодію у всьому дослідженому інтервалі температур. Виявлено, що попередня пластична деформація (екструзія) істотно змінює кінетику твердофазних процесів, що проявляється у зниженні температури початку взаємодії та вирівнюванні її інтенсивності завдяки руйнуванню оксидних оболонок і підвищенню ефективної площі контакту. Показано, що легуючі елементи (Mg , Si) значно прискорюють реакції в системі «алюмінієвий сплав - нанорозмірні частинки», тоді як у мідних сплавах характер взаємодії визначається також окиснювальною здатністю газового середовища (на повітрі інтенсивність реакцій різко зростає).

8. Запропоновано і обґрунтовано технологічні рішення, що забезпечують уникнення агломерації нанодисперсних частинок та

їхнього нерівномірного розподілу в розплаві. Поєднання попередньої екструзії порошкових сумішей із подальшою ультразвуковою обробкою розплаву дозволяє запобігти коагуляції частинок та забезпечує їх стабільне засвоєння металевою матрицею. Показано, що стабільні неметалічні частинки, на відміну від інтерметалідних фаз, які схильні до розчинення, здатні збільшувати тривалість своєї дії та сприяють формуванню дрібнозернистої структури внаслідок усунення ефекту рекалесценції, зумовленого зменшенням миттєвого теплового викиду, який призводить до дезактивації центрів кристалізації. Показано, що саме гаряча екструзія забезпечує повноцінне руйнування оксидної оболонки алюмінієвих порошоків і найвищий рівень засвоєння – 95-100 % для карбідів та 56-72 % для оксидів, тоді як порошкові та пресовані лігатури засвоюються на рівні 2-4 %.

9. Встановлено модифікуючий вплив нанорозмірних карбідів (TiC, WC, MoC, ZrC) на процеси кристалізації та еволюцію структури алюмінієвих сплавів порівняно з частинками оксидів. Карбіди забезпечують формування дрібнозернистої структури, підвищують термічну стабільність і рівномірність мікроструктури при різних швидкостях охолодження. Встановлено, що екзогенні нанорозмірні частинки суттєво впливають на структуроутворення сплавів А7 та АК7 і відзначено зростання коефіцієнта модифікування з підвищенням швидкості охолодження та витримки. Найефективнішими модифікаторами визначено: TiC, WC, SiC – які забезпечують істотне подрібнення зеренної структури за рахунок стабільних гетерогенних центрів зародження та меншої чутливості до явища рекалесценції. Натомість оксидні частинки (WO_3 , MoO_2) демонструють нижчу ефективність через погану змочуваність, коагуляцію і схильність до утворення дефектів.

10. Показано, що ультрадисперсні частинки карбідів розміром менше 200 нм не погіршують ливарні властивості, підвищують тріщиностійкість та зменшують ливарну усадку. Механічні випробування показали, що введення ультрадисперсних частинок (0,5-3 % мас. част.) в деформівні сплави алюмінію підвищують їхню твердість та модуль контактної пружності завдяки дисперсійному зміцненню та перешкодженню руху дислокацій. Найвищий ефект підвищення механічних властивостей досягнуто для WC, MoC та TiC за їхнього введення в кількості до 1 % мас. част, що підтверджує

перспективність застосування в якості зміцнюючих добавок алюмінієвих сплавів.

11. В роботі створено технологію одержання in-situ композитів з зміцнюючими частинками цирконію з застосуванням механічного та електромагнітного перемішування з накладанням ультразвукового поля на розплав, для зменшення розміру in-situ фаз. Показано, що в сплавах AA6016 і AA6082 in-situ частинки ZrB_2 , Al_2O_3 та Al_3Zr здатні радикально змінювати структуру та властивості.

12. Показано, що in-situ частинки ZrB_2 , Al_3Zr характеризуються високою адгезією до алюмінієвої матриці та здатністю ефективно блокувати рух дислокацій. Шляхом просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності вперше було визначено невідповідність параметрів ґраток ендегенних частинок ZrB_2 (що утворювалися в результаті прямого синтезу в розплаві) і твердого розчину на основі алюмінію ($\delta = 6,44\%$), та підтверджено їх зміцнюючу дію з механізмом Орована.

13. Порівняння базового сплаву та композитів, отриманих гарячою прокаткою та обробкою тертям із перемішуванням, показало істотне подрібнення зерна, підвищення концентрації дислокацій і спотворення кристалічної ґратки, що супроводжується зростанням межі міцності та твердості матеріалу, а також підвищенням пластичності. Це дозволяє стверджувати, що отримані in-situ частинки ZrB_2 ефективно зміцнюють матрицю сплаву AA6016 як в литому стані, так і після значних деформацій. Встановлено, збільшення порогового напруження та енергії активації повзучості композитів AA6016/ ZrB_2 порівняно з базовим сплавом. Це зумовлено зміною механізму повзучості з дифузійного режиму на механізм переповзання дислокацій, внаслідок блокування їхнього руху дисперсними частинками. В композиційних системах AA6082/($ZrB_2 + Al_2O_3$) триботехнічні випробування показали зниження інтенсивності зношування на 35-40 % завдяки утворенню на поверхні тертя оксидних плівок, що містить Al_2O_3 , ZrO_2 і B_2O_3 та має змащувальні властивості.

14. Розроблено технологію виготовлення шаруватих композиційних матеріалів триботехнічного призначення з функціональним шаром зміцнених ультрадисперсними частинками, що забезпечує суттєве зниження інтенсивності зношування та стабілізацію коефіцієнта тертя при підвищених навантаженнях та швидкостях третя (9,8 МПа) та швидкості (5 м/с). Отримані матеріали демонструють

високий експлуатаційний ресурс, що перевищує показники традиційних бронзових антифрикційних сплавів; це підтверджує доцільність використання нанорозмірних зміцнювачів у сплавах міді та алюмінію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Глава в колективній монографії:

1. Lobanov L. M., Syzonenko O. M., Holovko V. V., Tashev P., Lypian Ye. V., Prystash M. S., Torpakov A. S., Pashchin M. O., Mikhodui O. L., **Shcheretskyi V. O.** Pulsed-discharge treatment of the Al–Ti–C modification system. In: Wythers M. C. (ed.) *Advances in Materials Science Research*. Vol. 59. Nova Science Publishers, New York, 2023. ISBN 979-8-88697-570-3.

Статті, проіндексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

2. **Shcheretskyi V. O.**, Zatulovskiy A. S., Shcheretskyi O. A. Thermal stability of nanoscale oxides and carbides of W and Zr in Cu-Al-Fe alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2018. Vol. 90, № 2. С. 49–57. DOI: 10.5604/01.3001.0012.8383. (**Scopus**).

3. Li H., Li C., Qiao Y., Lu S., Wang F., Sun C., Jiao L., Zatulovskiy A., **Shcheretskyi V.** Preparation of in-situ ZrB₂/A356 composites and high-temperature tribological studies. *Materials Research Express*. 2022. Vol. 9, № 4. DOI: 10.1088/2053-1591/ac62b6. (**Scopus, Web of Science**).

4. Jiao L., Zhang Q., Zhao Y., Li F., Wang B., Li H., Xu C., **Shcheretskyi V.** High-temperature friction wear behavior of (AlB₂ + Al₂O₃)/A356 composites regulated by acoustic-magnetic coupling field. *International Journal of Metalcasting*. 2023. DOI: 10.1007/s40962-023-01130-6. (**Scopus, Web of Science**).

5. Li H., Han X., He W., Sun C., Zhang X., Wang G., Wang X., Qiao Y., Shcheretskyi O., **Shcheretskyi V.** Study on corrosion performance of friction stir processed AA6082-4 wt.% Al₃Zr in situ composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2025. Vol. 34. С. 7437–7453. DOI: 10.1007/s11665-024-09758-z. (**Scopus, Web of Science**).

6. Li H., Sun C., Wang F., Qiao Y., Li C., Xu P., Zatulovskiy A., **Shcheretskyi V.** Study on microstructure and mechanical properties of friction Stir Welding Joints of in-Situ Al₃Zr/AA6082 particle-reinforced

aluminum matrix composites. Archives of Metallurgy and Materials. 2023. Vol. 68, № 3. C. 907–919. DOI: 10.24425/amm.2023.145454. **(Scopus)**.

7. Li H., Wang F., Lu S., Sun C., He W., Han X., **Shcheretskiy V.** Study of pulsed DC TIG welded joint's properties of $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{a356}$ particle-reinforced aluminium matrix composite. International Journal of Metalcasting. 2023. C. 1–11. DOI: 10.1007/s40962-022-00945-z. **(Scopus, Web of Science)**.

8. **Shcheretskiy V. O.**, Maliavin A. H., Shcheretskiy O. A., Korzhyk V. M., Peleshenko S. I., Alosyn A. A. The specific features of manufacturing corrosion-resistant fluorophlogopite products by electric arc melting with the use of carbide powder modifiers in conditions of small-scale production. Science and Innovation. 2023. Vol. 19, № 3. P. 82–93. DOI: 10.15407/scine19.03.082. **(Scopus, Web of Science)**.

9. Sun C., Li H., Wang F., Han X., He W., **Shcheretskiy V.** Study on the microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2/\text{AA6111}$ particle-reinforced aluminum matrix composites by friction stir processing and heat treatment. International Journal of Metalcasting. 2024. Vol. 18, № 1. C. 457–469. DOI: 10.1007/s40962-023-01029-2. **(Scopus, Web of Science)**.

10. Han X., Li H., He W., Wang G., Zhang X., Wang X., **Shcheretskiy V.**, Shcheretskiy O. Study on the microstructure and mechanical properties of hot rolled nano- $\text{ZrB}_2/\text{AA6016}$ aluminum matrix composites by friction stir processing. Materials Today Communications. 2024. Vol. 40. Art. 109815. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.109815. **(Scopus, Web of Science)**.

11. Jiao L., Zhao Y., Wang B., Wang Z., Zhang Q., Li H., **Shcheretskiy V.** Microstructure and Creep Properties of In situ $\text{ZrB}_2/\text{AA6016}$ Composites assisted by ultrasonic treatment. International Journal of Metalcasting. 2024. Vol. 18, № 1. DOI: 10.1007/s40962-023-01035-4. **(Scopus, Web of Science)**.

12. Jiao L., Wang Z., Zhao Y., Li F., Wang B., Li H., Xu C., Zhang Q., **Shcheretskiy V.** Study on Friction Properties of In Situ Synthesized $(\text{AlB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{A356}$ Composite. Journal of Materials Engineering and Performance. 2024. Vol. 33, № 12. C. 6222–6236. DOI: 10.1007/s11665-023-08387-2. **(Scopus, Web of Science)**.

13. He W., Li H., Han X., Wang F., Jiao L., **Shcheretskiy V.** In-situ particulate reinforced Al matrix composites: effect of the synergistic mechanism of ZrB_2 and Al_3Zr on tribological behavior. Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2025. Vol. 38. Art. 81. DOI: 10.1186/s10033-025-01243-5. **(Scopus, Web of Science)**.

14. Jiao L., Liu F., Li T., Wang M., Wang X., Zhao Y., **Shcheretskyi V.** Effect of ultrasonic-magnetic coupling fields and pressure field on the microstructure and tensile properties of in situ nano-(ZrB₂+Al₂O₃)/6016Al composites. International Journal of Metalcasting. 2025. DOI: 10.1007/s40962-025-01766-6. (**Scopus, Web of Science**).

Статті в наукових фахових виданнях України:

15. Затуловский А. С., Косинская А. В., **Щерецкий В. А.**, Каранда Е. А., Лакеев В. А. Перспективы применения продуктов рециклинга металлических и неметаллических деталей при производстве алюмоматричных композиционных материалов. Металл и литье Украины. 2014. № 4. С. 29–33.

16. Затуловский А. С., **Щерецкий В. А.**, Щерецкий О. А. Упрочнение алюмоматричных композиционных материалов триботехнического назначения наноразмерными частицами циркония, молибдена и вольфрама. Процессы литья. 2015. № 3. С. 57–62.

17. Затуловский А. С., Лакеев В. А., **Щерецкий В. А.**, Каранда Е. А. Рациональные технологии литья экономноармированных алюмоматричных композиционных заготовок. Процессы литья. 2015. № 4. С. 56–60.

18. Затуловский А. С., Лакеев В. А., Косинская А. В., **Щерецкий В. А.** Литые композиты с неметаллическими наполнителями на основе отходов промышленного производства. Процессы литья. 2016. № 5. С. 59–65.

19. Затуловский А. С., **Щерецкий В. А.**, Лакеев В. А., Косинская А. В. Исследование процесса формирования переходных зон при изготовлении биметаллических изделий с плакирующим слоем из медноматричного композита. Процессы литья. 2017. № 4. С. 51–57.

20. Затуловский А. С., **Щерецкий В. А.**, Малявин А.Г., Кузьменко А.А. Минеральное каменное литьё – прогрессивное направление литейного производства. Метал и литье Украины. 2018. № 7–6. С. 41–46.

21. Затуловский А. С., **Щерецкий В. А.**, Щерецкий А. А. Исследование взаимодействия наноразмерных оксидов вольфрама и циркония с медноматричными сплавами системы Cu–Al–Fe. Процессы литья. 2018. № 3. С. 41–49.

22. Затуловский А. С., **Щерецкий В. А.** Технология получения печной наплавкой композиционных слоистых материалов с

функциональным триботехническим слоем, упрочнённым наноразмерными карбидами и оксидами. Процессы литья. 2019. № 4. С. 35–42.

23. Затуловський А. С., **Щерецький В. О.**, Каранда О. А. Закономірності розшарування в системі «Cu–Fe–C–метал» та формування композиційної структури «мідна матриця – залізовуглецеві включення». Процессы литья. 2019. № 6. С. 59–66. DOI: 10.15407/plit2019.06.059.

24. Коржик В. М., **Щерецький В. О.**, Чайка А. А., Yi Jianglong. Розрахункова оцінка використання нанорозмірних частинок при модифікуванні литої структури металу шва. Автоматичне зварювання. 2020. № 2. С. 18–23. DOI: 10.37434/as2020.02.03.

25. **Щерецький В. О.**, Yi Jianglong, Чайка А. А., Юлюгін В. К., Дем'янов О. І. Вплив сумісного модифікування скандієм та цирконієм на ливарні властивості алюмінієвих сплавів системи Al–Mg–Cu. Процеси лиття. 2020. Т. 141, № 3. С. 19–26. DOI: 10.15407/plit2020.03.019.

26. Нарівський А. В., Затуловський А. С., Фікссен О. М., **Щерецький В. О.**, Каранда О. А., Горюк М. С. Ефективність процесу електромагнітної обробки при виробництві гетерогенних ендегенних та екзогенних композитів на основі алюмінію. Процеси лиття. 2021. Т. 143, № 1. С. 3–10. DOI: 10.15407/лит2021.01.003.

27. Лобанов Л. М., Сизоненко О. М., Головки В. В., Ташев П., Липян Є. В., Присташ М. С., Торпаков А. С., Пашин М. О., Міходуй О. Л., **Щерецький В. О.** Розрядно-імпульсна обробка модифікатора системи Al–Ti–C. Автоматичне зварювання. 2021. № 5. С. 28–33. DOI: 10.37434/as2021.05.04.

28. **Щерецький В. О.** Особливості застосування нанорозмірних частинок для модифікування структури металевих сплавів. Процеси лиття. 2024. Т. 157, № 4. С. 14–24. DOI: 10.15407/plit2024.04.014.

Патент на винахід:

29. Затуловський А. С., Малявін А. Г., **Щерецький В. О.**, Кузьменко О. А., Лакєєв В. А. Кам'яне литво на основі фторфлогопіту та спосіб його одержання: пат. 122529 Україна, МПК C03C 10/16, C04B 30/00, C03B 32/02, B22D 7/06. Опубл. 25.11.2020, Бюл. № 22/2020.

Патенти на корисну модель:

30. Затуловський А. С., Щерецький О. А., **Щерецький В. О.**, Кузменко О. А., Соловійова А. В. Спосіб одержання алюмоматричних композиційних матеріалів з ультрадисперсними структурними складовими. Патент України пат. 82877 Україна, МПК В22F3/26, С22С1/10. Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 16/2013.

31. Затуловський А. С., **Щерецький В. О.**, Лакеев В. А. Литий композиційний матеріал на основі мідного сплаву: пат. 127477 Україна, МПК С22С 1/10, С22С 21/00, С22В 21/00. Опубл. 10.08.2018, Бюл. № 15/2018.

Тези доповідей міжнародних науково-технічних конференцій, які засвідчують апробацію основних матеріалів дисертації на конференціях:

32. **Щерецький В. А.**, Щерецький А. А., Затуловський А. С. Алюмоматричні композиційні матеріали триботехнічного призначення, упрочнені нанорозмерними частинками // *Металлургія : матеріали Х Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2014).* Запоріжжя, 2014. С. 258–260.

33. **Shcheretskiy V. O.**, Zatulovskyi A. S., Shcheretskiy O. A. Arming affect of aluminum alloys with nanoscale nonmetallic particles // *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014) : abstract book of International research and practice conference (Lviv, Ukraine).* Lviv, 2014. P. 264.

34. Затуловський А. С., **Щерецький В. А.** Триботехнічні алюмоматричні композиційні матеріали з ультрадисперсними карбидами і оксидами // *Литьє: Металлургія : матеріали Міжнар. конф. (м. Запоріжжя, 2015).* Запоріжжя, 2015. С. 110–112.

35. Затуловський А. С., **Щерецький В. А.** Взаємодія ультрадисперсних частинок карбидів з алюмінієвою матрицею // *Нові матеріали і технології в машинобудуванні : матеріали VII Міжнар. наук.-техн. конф. (м. Київ, 2015).* Київ, 2015. С. 61–62.

36. **Shcheretskiy V.**, Zatulovskyi A. Bulk Metal Matrix Composite Materials with Nanoscale Fillers // *6th International youth science forum “Litteris et Artibus” & 5th international academic conference “Mechanical Engineering, Materials Science, Transport 2016” (MEMST-2016) : proceedings.* (Lviv, Ukraine). Lviv, 2016. P. 322–324.

37. Затуловський А. С., **Щерецький В. А.** Исследование зоны взаимодействия двухслойных композитов Fe–Cu на основе медных

сплавов // Литье 2016 : матеріали XII Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2016). Запоріжжя, 2016. С. 96.

38.Затуловський А. С., **Щерецький В. О.** Металоматричні композиційні матеріали зміцнені нанорозмірними частинками // Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2016) : тези V Наук. конф. (м. Київ, 1–2 груд. 2016 р.). Київ, 2016. С. 88.

39.**Щерецький В. А.**, Затуловський А. С., Щерецький А. А. К вопросу о стабильности ультрадисперсных частиц оксидов и карбидов в металломатричных композитах // Нові матеріали і технології в машинобудуванні : матеріали IX Міжнар. наук.-техн. конф. (м. Київ, 2017). Київ, 2017. С. 204–206.

40.Затуловський А. С., **Щерецький В. А.** Переходные зоны в биметаллических деталях с плакирующим слоем из медноматричного композита // Литво. Металургія. 2017 : матеріали XIII Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя). Запоріжжя, 2017. С. 96–98.

41.Zatulovskiy A. S., **Shcheretskiy V. O.**, Shcheretskiy O. A. Study of thermal stability of nanosized tungsten carbides and oxides in copper matrix // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017) : book of abstracts of International research and practice conference (Chemivtsi). 2017. P. 280.

42.**Щерецький В. А.**, Затуловський А. С., Набока Е. А. Сравнительный анализ остаточных напряжений в биметаллических втулках с монометаллическим и композиционным плакирующим слоями // Литье. Металлургия 2018 : матеріали XIV Міжнар. спеціаліз. конф. (м. Запоріжжя, 2018). Запоріжжя, 2018. С. 211–212.

43.Затуловський А. С., **Щерецький В. А.**, Ивашина М. И. Технологические и физико-механические свойства литых алюмоматричных композиционных материалов // Литье. Металлургия 2018 : матеріали XIV Міжнар. спеціаліз. конф. (м. Запоріжжя, 2018). Запоріжжя, 2018. С. 97–98.

44.**Щерецький В. О.**, Щерецький О. А., Затуловський А. С. Дослідження міжфазної взаємодії нанодисперсних порошків із сплавами на основі міді // Нові матеріали і технології в машинобудуванні : матеріали X Міжнар. наук.-техн. конф. (м. Київ, 2018). Київ, 2018. С. 190–191.

45.**Shcheretskiy V. O.**, Zatulovskiy A. S., Shcheretskiy O. O. Formation of tribotechnical composite layer on the base of Cu-Al-Fe system reinforced with nanosized particles by liquid phase metallization method // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) : book of abstracts of

International research conference. (Lviv, Ukraine). Lviv, 2018. P. 212. ISBN 978-966-97694-0-4.

46.Затуловський А. С., Лакеев В. А., **Щерецький В. А.** Литые гетерогенные композиты, армированные макро- элементами и эндогенными частицами, синтезированными в процессе жидкотвердой консолидации // Литво. Металургія. 2019 : матеріали XV Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2019). Запоріжжя, 2019. С. 93–97.

47.**Щерецький В. О.**, Затуловський А. С. Одержання щільних нанокompозитів на основі бронз зміцнених дисперсними оксидами і карбідами // Литво. Металургія. 2019 : матеріали XV Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2019). Запоріжжя, 2019. С. 229–231.

48.**Щерецький В. О.**, Затуловський А. С. Технологічні аспекти одержання щільних шаруватих нанокompозитів на основі мідних сплавів шляхом консолидації порошкових компонентів та пічної наплавки // Нові матеріали і технології в машинобудуванні : матеріали XI Міжнар. наук.-техн. конф., присвяченої 75-річчю Інженерно-фізичного факультету (м. Київ, 2019). Київ, 2019. С. 220–221. ISSN 2524-0544.

49.**Щерецький В. О.**, Затуловський А. С., Щерецький О. А. Рациональні режими формування композиційних шарів на основі мідних сплавів зміцнених нанодисперсними оксидами і карбідами // Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019) : тези VI Наук. конф. (м. Київ, 4–6 груд. 2019 р.). Київ, 2019. С. 138. ISBN 978-966-02-9004-4.

50.Демьянов А. И., Jianglong Yi, **Щерецький В. А.** Применение наноразмерных карбидов для получения сварочных проволок на основе алюминия // Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019) : тези VI Наук. конф. (м. Київ, 4–6 груд. 2019 р.). Київ, 2019. С. 120. ISBN 978-966-02-9004-4.

51.**Shcheretskyi V. O.**, Zatulovskyi A. S., Shcheretskyi O. A. Regimes for solid bulk composite layers production of Cu alloy-based nanocomposites with the disperse oxides and carbides // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019) : book of abstracts of International research conference. (Lviv, Ukraine). Lviv, 2019. P. 209. ISBN 978-966-97587-3-6.

52.Лакеев В. А., Затуловський А. С., **Щерецький В. О.** Фізичне моделювання утворення структури композиційного матеріалу // Литво. Металургія. 2020 : матеріали XVI Міжнар. наук.-практ. конф. / за ред. О. І. Пономаренка. (м. Запоріжжя, 2020). Запоріжжя, 2020. С. 79–80.

53. **Shcheretskyi V. O.**, Demjanov O. I., Jianglong Yi. Compatibility of the non-metallic structure modifiers nanoscale particles with common filler alloys of aluminum welding // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020) : book of abstracts of International research conference. (Lviv, Ukraine). Lviv, 2020. P. 82. ISBN 978-966-97587-3-6.

54. Дем'янов О. І., Коржик В. М., Jianglong Yi, **Щерецький В. О.** Застосування нанорозмірних компонентів в присаджувальних матеріалах для зварки алюмінієвих сплавів // Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020 : тези конф. НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». (м. Київ, 2020). Київ, 2020. С. 52–53. URL: <http://metalcasting.kpi.ua/2020/paper/view/21364>.

55. Затуловський А. С., **Щерецький В. О.**, Каранда О. А. Використання ливарних методів для виробництва алюмоматричних композитів триботехнічного призначення // Литво 2021. Металургія 2021 : матеріали XVII Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Запоріжжя, 2021). Запоріжжя, 2021. С. 76–79. ISBN 978-966-488-169-9.

56. Затуловський А. С., **Щерецький В. О.** Триботехнічні властивості шаруватих матеріалів системи сталь-антифрикційний композит // Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2021 : матеріали XIII Міжнар. наук.-техн. конф. (м. Київ, 2020). Київ, 2021. С. 87–89. ISSN 2524-0544.

57. **Shcheretskyi V. O.**, Demianov O. I., Grynyuk A. A., Voitenko O. M., Strohonov D. V., Korzhyk V. M. Nano-scale non-metallic microstructure modifiers in materials for aluminum welding and 3D printing // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2021) : abstract book of International research and practice conference (Lviv, 25–27 August 2021). Kyiv : LLC «Computer-publishing, information center», 2021. P. 159.

58. Коржик В. М., **Щерецький В. О.**, Строгонов Д. В., Пашин М. О. Дослідження закономірностей впливу нанорозмірних та ультрадисперсних модифікаторів із металів та тугоплавких сполук на кристалізацію алюмінієвих сплавів для моделювання структури зварних з'єднань в умовах зварювання плавленням // Зварювання та споріднені технології: перспективи розвитку : матеріали V Міжнар. наук.-техн. конф. (м. Краматорськ, 19–20 жовт. 2021 р.). Краматорськ, 2021. С. 40–43. ISBN 978-966-379-999-5.

59. **Щерецький В. О.** Застосування нанопорошків для модифікування структури сплавів на основі алюмінію // Литво.

Металургія. 2022 : матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Харків – м. Київ, 2022). Київ, 2022. С. 166–167.

60. Нарівський А. В., Смірнов О. М., Затуловський А. С., **Щерецький В. О.**, Горюк М. С., Скоробагатько Ю. П., Яценко О. В., Бабюк В. Д., Жидков Є. А. Технологічні основи одержання литих конструкційних матеріалів на основі алюмінію, зміцнених тугоплавкими дисперсними реагентами, введеними у розплав в умовах комплексної МГД-плазмової дії // Литво. Металургія. 2022 : матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Харків – м. Київ, 2022). Київ, 2022. С. 96–97.

61. Korzhyk V. M., **Shcheretskyi V. O.**, Strohonov D. V., Demianov O. I., Konoreva O. V. Thermodynamic and kinetic compatibility of nanoscale nonmetallic particles with metallic materials in casting and welding technologies // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2022): International research and practice conference (Lviv/ Kyiv, 25–27 August 2022). Kyiv, 2022. P. 60.

АНОТАЦІЯ

Щерецький В.О. Теоретичні та прикладні основи використання дисперсних частинок для керування структурою та властивостями сплавів і композиційних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.04 «Ливарне виробництво». Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена: встановленню механізмів впливу дисперсних частинок різної природи і типу на структуроутворення в металевих сплавах та композиційних матеріалах; процесам одержання ультрадисперсних частинок; їх поєднанню та взаємодії з металевою матрицею; впливу на механічні і спеціальні властивості сплавів на основі алюмінію та міді; еволюції структури *in-situ* фаз в результаті додаткових впливів і деформаційного оброблення.

В роботі визначено області термодинамічної та кінетичної стабільності субмікро- нанорозмірних частинок різної природи та типу (WO_3 , MoO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WC , MoC , ZrC тощо) в сплавах алюмінію і міді та системах на їх основі. Досліджено особливості формування композиційних матеріалів на основі ливарних і деформівних сплавів

алюмінію та міді шляхом твердофазної прямої екструзії, рідкофазного спікання, твердо-рідинної обробки.

Встановлено інтегрований вплив різних зміцнюючих фаз та деформаційної обробки на структуру та властивості алюмінієвих і мідних сплавів, виявлено специфічні механізми зміцнення.

Показано ефективність використання дисперсних частинок як для виготовлення композиційних матеріалів, так і для модифікування сплавів на основі алюмінію та міді з метою підвищення їх механічних і функціональних властивостей.

Ключові слова: алюмінієві сплави, мідні сплави, металоматричні композиційні матеріали, екзогенні частинки, ендогенні частинки, синхронний термічний аналіз, метод CALPHAD.

ABSTRACT

Shcheretskyi V.O. **Theoretical and applied foundations of using dispersed particles to control the processes of structure and property formation in alloys and composite materials.** – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the scientific degree of Doctor of Technical Sciences on the specialty 05.16.04 “Foundry”. Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The study is devoted to the research of the influence of dispersed particles of different nature and type on structure formation in metal alloys (composite materials), processes of obtaining ultrafine particles and their incorporation into a metal matrix, their impact on the mechanical and special properties of aluminum- and copper-based alloys, as well as their evolution during additional treatments and deformation processing.

The work is structurally composed of 5 main parts, which include 9 chapters:

- Theoretical justification for the use of non-metallic particles of different types (exogenous and endogenous) to influence the structure and properties of metal alloys and the theoretical rationale for selecting an ultrafine particle - metal alloy pair (Chapter 1);
- Description of original and standard methods used to investigate structure formation processes, microstructure, interfacial interactions, mechanical and functional properties, and techniques for processing and generalizing experimental data (Chapter 2);

- Investigation of processes for obtaining submicron and nanoscale exogenous (in-vitro) particles, development of methods for their introduction into the metal matrix using casting and hybrid techniques, study of their thermodynamic stability by theoretical calculations and kinetic stability by thermal analysis methods, establishment of patterns of their influence on structure formation, physical-mechanical and special properties of metallic alloys (Chapters 3, 4, 5, 6, 7);

- Development of technologies for obtaining submicron and nanoscale endogenous (in-situ) particles during melting and liquid melt treatment, establishment of patterns of their influence on structure formation, physical-mechanical and special properties of metallic alloys (Chapter 8);

- Development of technological solutions for implementing the created technologies in real industrial processes, modification of metal alloys, creation of alloys (composite materials) with a structure stable to high-temperature exposures (preservation of structure and properties when using high-energy sources) required for material joining technologies and additive manufacturing (Chapter 9).

The work discusses the results of calculations of phase equilibria in the thermodynamic systems "metal melt-dispersed particle". In particular, for the first time, in the temperature range from 100 to 700-1500 °C, based on CALPHAD calculations and thermal analysis data, the regions of thermodynamic and kinetic stability of submicron- and nanoscale particles of different nature and type (WO_3 , MoO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , WC, MoC, ZrC) in melts of aluminum and copper and standard alloy systems based on them have been determined. It is shown that these regions are characterized by the stability of nanoscale particles, or the formation of secondary submicron and nanoscale intermetallic compounds that have a high ability to modify the microstructure of aluminum and copper alloys. The features of formation, physical properties and characteristics of composite materials based on aluminum casting and welding alloys, copper alloys produced by solid-phase direct extrusion, liquid-phase sintering, and solid-state processing have been investigated.

The integrated influence of various strengthening phases, additional treatments, and deformation processing on the structure and properties of composites has been established, and specific mechanisms of tribological and high-temperature strengthening have been identified, confirming the possibility of controlled changes in deformation and wear mechanisms of composite materials with endogenous and exogenous strengthening phases.

The effectiveness of using dispersed particles has been demonstrated both for manufacturing composite materials and for modifying aluminum- and copper-based alloys in order to enhance their mechanical and functional properties.

Keywords: aluminum alloys, copper alloys, metal matrix composites, exogenous particles, endogenous particles, simultaneous thermal analysis, CALPHAD method.