

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ІНЖЕНЕРНО-ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ МЕТАЛІВ**

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри
_____ Є.В. Іващенко
«___» _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 132 Матеріалознавство
на тему: «Мартенситне перетворення та непружна поведінка
інтерметалічних сполук TiZrHfCoNiCu та NiTi»**

Виконав:
студент II курсу, групи ФМ-81мп
Грубий Назар Миколайович _____

Керівник:
доцент, к.т.н.,
Лобачова Г.Г. _____

Консультант із експериментальної частини:
ст. наук. співробітник, д.ф.-м.н.,
Фірстов Г.С. _____

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:
професор, д.т.н.,
Левченко О.Г. _____

Консультант із розробки стартап-проекту:
доцент, к.е.н.,
Петренко К.В. _____

Консультант із питань нормо контролю:
асистент КФМ,
Шаповалова Н.А. _____

Рецензент:
доцент, к.т.н.,
Бобіна М.М. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2019 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ІНЖЕНЕРНО-ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ МЕТАЛІВ

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 132 Матеріалознавство («Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Є.В. Іващенко

« ____ » _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Грубому Назару Миколайовичу

1. Тема дисертації **«Мартенситне перетворення та непружна поведінка інтерметалічних сполук TiZrHfCoNiCu та NiTi»**, науковий керівник дисертації Лобачова Галина Геннадіївна, доцент КФМ, к.т.н., затверджені наказом по університету від «12» листопада 2019 р. № 3890-с

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження – високоентропійні сплави TiZrHfCoNiCu, в яких відбуваються мартенситні перетворення та сплав еталон NiTi.

4. Вихідні дані: чисті метали Zr, Hf, Cu, Ni, Co та Ti.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- 1) опрацювати літературні дані за темою дослідження;
- 2) визначити комплекс методик для проведення досліджень;
- 3) визначити ступень відновлення форми в сплавах, виміряти мікротвердість;
- 4) провести мікроструктурні дослідження та динамічний механічний аналіз;
- 5) виміряти залежність електричного опору від температури;
- 6) провести аналіз результатів та зробити висновки по роботі.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 34 рисунка та презентація.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

- 1) д.ф.-м.н. Фірстов Г.С., к.т.н., доц. Лобачова Г.Г., к.т.н., доц. Іващенко Є.В., **Грубий Н.М. (гр. ФМ-81мп)**. Пам'ять форми у багатокомпонентному інтерметаліді TiZrHfCoNiCu // Збірка тез доповідей XII Міжнародної конференції студентів,

аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». 18 квітня – 19 квітня 2019 р., м. Київ, Україна. – С. 29 – 30.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Фірстов Г.С., ст. наук. співробітник, д.ф.-м.н.		
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор, д.т.н.		
Розробка стартап-проекту	Петренко К.В., доцент, к.е.н.		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Огляд джерел, написання літогляду		
2.	Підготовка зразків для досліджень		
3.	Проведення випробовування на пам'ять форми		
4.	Мікроструктурні дослідження		
5.	Вимірювання мікротвердості та DMA		
6.	Проведення вимірювання залежності електричного опору від температури		
7.	Аналіз результатів та написання диплому		
8.	Попередній захист		
9.	Захист		

Студент

Н.М. Грубий

Науковий керівник дисертації

Г.Г. Лобачова

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 99 с., 34 рис., 28 табл., 50 джерел.

ЕФЕКТ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ, МАРТЕНСИТ, МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ТЕРМОПРУЖНИЙ МАРТЕНСИТ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ.

Об'єкт дослідження: високоентропійні сплави, в яких відбуваються мартенситні перетворення та сплав еталон NiTi.

Мета роботи: дослідження ефекту пам'яті форми в сплавах TiZrHfCoNiCu та бінарному Ni₅₀Ti₅₀ ат.% (нітінолі).

Методи дослідження: проведення визначення ступеня відновлення форми в високоентропійних сплавах та сплаві - еталоні (нітінол), проведення мікроструктурних досліджень, вимірювання механічних властивостей методом вдавлювання індентора, вимірювання залежності електричного опору від температури чотирьохзондовим методом та проведення динамічного механічного аналізу.

Було зроблений огляд літератури, де описано загальні відомості про мартенситне перетворення та ефект пам'яті форми. Також було зібрано і проаналізовано матеріали літератури, де обговорено питання відновлення форми в нітінолі. Проведений аналіз літературних даних, пов'язаних зі створенням високоентропійних сплавів, що зазнають мартенситних перетворень та здатні відновлювати форму, та запропонований склад сплаву. Зроблено висновки та обґрунтовані переваги використання високоентропійних сплавів. Досліджено новітні роботи в даній сфері.

Під час виконання роботи були визначені параметри мартенситних перетворень, ступінь відновлення форми у ВЕС та нітінолі. Проведено мікроструктурний аналіз сплавів також, було виміряно мікротвердість та модуль Юнга, проведено динамічний механічний аналіз і зроблено вимірювання залежності електричного опору від температури. Було зроблено висновок, що ВЕС цілком можуть бути кандидатами на практичне застосування і досягнути рівня використання NiTi.

ABSTRACT

Master's degree dissertation: 99 pages., 34 figures, 28 tables, 50 sources.

SHAPE MEMORY EFFECT, MARTENSITIC, MARTENSITIC TRANSFORMATION, THERMOELASTIC MARTENSITE, HIGH ENTROPY ALLOYS.

Object of research: high-entropy alloys in which martensitic transformations and alloy NiTi reference occur.

Aim of this work: estimation of shape memory effect in high entropy alloys TiZrHfCoNiCu and Ni₅₀Ti₅₀.

Methods of research: the evaluation of shape memory effects are performed by three-point bending test for high-entropy alloys and reference alloy (NiTi). Microstructures were observed using an optical microscope. Microhardness and elasticity modulus of these samples were measured by indentation technique. Conducted electrical resistance measurement for different temperatures using four-point probe. Dynamic mechanical analysis was performed.

The literature review is performed for study basic features of martensitic transformation and shape memory effect. The martensitic transformation and shape memory effect in NiTi are studied by literature and by own experiment also. On base of literature composition for HEA are suggested. HEA demonstrate MT and SME. Comparison between NiTi and HEA are carried out.

For all alloys microstructure investigations, estimation parameters of martensitic transformation and SME and micro hardness measurements were done. Dynamic mechanical analysis was performed and temperature dependence of electrical resistance was measured. The conclusion was made, that HEA may be quite good as candidates for practical use and reach NiTi utilization levels.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	10
1.1 Загальні відомості про мартенситне перетворення	10
1.2 Термопружне та нетермопружне мартенситне перетворення	21
1.3 Надпружність та надпластичність перетворення	29
1.4 Ефект пам'яті форми.....	32
1.5 Пам'ять форми у високоентропійних сплавах.....	37
1.6 Висновок до розділу 1	38
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	39
2.1 Вихідні матеріали.....	39
2.2 Методика експерименту	39
2.3 Висновок до розділу 2.....	49
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	50
3.1 Дослідження мікроструктури даних сплавів	50
3.2 Ступінь відновлення форми, визначення параметрів мартенситного перетворення	52
3.3 Дослідження мікротвердості, визначення модуля Юнга	57
3.4 Вимірювання залежності електричного опору від температури, та визначення характеристичних температур перетворення	59
3.5 Динамічний механічний аналіз.....	63
3.6 Висновки до розділу 3.....	65
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКИ В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	66
4.1 Правові та організаційні основи охорони праці на підприємстві.....	66
4.2 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів.....	67
4.2.1 Мікроклімат	67
4.2.2 Аналіз освітленості приміщення	69

4.2.3	Виробниче випромінювання	70
4.2.4	Аналіз наявності шуму в приміщенні.....	70
4.2.5	Електробезпека	71
4.2.6	Запиленість та загазованість	72
4.3	Інженерне рішення для забезпечення безпеки праці.....	73
4.3.1	Розрахунок вентиляції.....	73
4.4	Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях	75
4.4.1	Пожежна безпека	75
4.4.2	Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях	79
4.5	Висновки до розділу 4.....	79
5	РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ	80
5.1	Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології)	80
5.2	Розрахунок витрат на проведення дослідження	81
5.2.1	Витрати на основні матеріали, необхідні для проведення НДР	81
5.2.2	Витрати на спеціальне обладнання та прилади	82
5.2.3	Зарплата виконавців по темі, основна та додаткова	82
5.2.4	Відрахування на соціальні заходи	84
5.2.5	Витрати на службові відрядження.....	85
5.2.6	Витрати на послуги сторонніх організацій	85
5.2.7	Інші прямі невраховані витрати.....	85
5.2.8	Накладні витрати	85
5.2.9	Планова кошторисна вартість НДР	86
5.3	Висновки до розділу 5.....	92
	ВИСНОВКИ	93
	CONCLUSIONS	94
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	95

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЦП – аналого-цифровий перетворювач
ВЕС – високоентропійний сплав
ЕПФ – ефект пам'яті форми
МП – мартенситне перетворення
НАН – Національна академія наук
НДР – науково-дослідницька робота
ПЗ – програмне забезпечення
ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач
DMA – dynamic mechanical analysis
HEA – high-entropy alloy
MT – martensitic transformation
SME – shape memory effect

ВСТУП

Високоентропійними сплавами називають дуже складні багатоконпонентні системи, які мають високий ентропійний фактор і складаються щонайменше з п'яти елементів, концентрація жодного з яких не перевищує 35 ат.%. [1]. На відміну від традиційних сплавів, у яких є один чи два основні компоненти, а всі інші відіграють роль легуючих домішок, у високоентропійних сплавах немає «елемента-хазяїна», тобто не можна сказати, що це сплав на основі якогось конкретного елемента [1].

Мартенситне перетворення - одна з найбільш поширених і в той же час незвичайних і навіть загадкових видів фазових перетворень в твердих тілах. З цим перетворенням пов'язано зміцнення сталей при загартуванні, а також аномальні механічні властивості сплавів, в тому числі надпружність, надпластичність і ефект пам'яті форми. Вивченню феноменології мартенситних перетворень, його природи присвячена величезна кількість експериментальних і теоретичних робіт, число яких з часом не зменшується. Відкриваються все нові сторони цього явища [1].

В даній роботі буде розглянуто клас високоентропійних сплавів, що зазнають мартенситного перетворення.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Активні дослідження механізму і кінетики мартенситних перетворень тривають вже понад 60 років. Величезний вплив на розвиток цих досліджень зробила опублікована в 1948 р. видатна робота Г. В. Курдюмова [1], в якій він запропонував тепер уже всесвітньо відому теорію таких фазових переходів.

Величезним достоїнством і перевагою запропонованої теорії виявилось не тільки можливість правильно описати і зрозуміти всі відомі особливості МП в різних металах і сплавах, а й передбачити такі нові типи мартенситного перетворення, як термопружне та ізотермічне мартенситне перетворення [1].

1.1 Загальні відомості про мартенситне перетворення

Мартенситне перетворення (МП) – одне з найбільш широко досліджуваних явищ матеріалознавства. Йому присвячені монографії, численні огляди та величезна кількість статей [2].

Історично поняття «мартенситне перетворення» з'явилося при вивченні процесів, які відбуваються при швидкому охолодженні (загартуванню) сталей, попередньо нагрітих вище певної температури, і призводять до отримання високих міцнісних характеристик і певної структури. Цій структурі було присвоєно назву мартенситу (в честь німецького металурга Мартенса), а перетворенню, що відбувається при загартуванні і приводить до отримання мартенситу, - назву мартенситного. Були сформульовані основні особливості мартенситного перетворення, що відрізняють його від інших фазових перетворень [2].

Серед цих особливостей – бездифузійний, зсувний характер перетворення; ряд кінетичних ознак: швидкий розвиток перетворення при низьких температурах, загасання в ізотермічних умовах при наявності вихідної фази, залежність кількості

мартенситу від температури, поява рельєфу на попередньо полірованій поверхні і специфічна «мартенситна» структура [2].

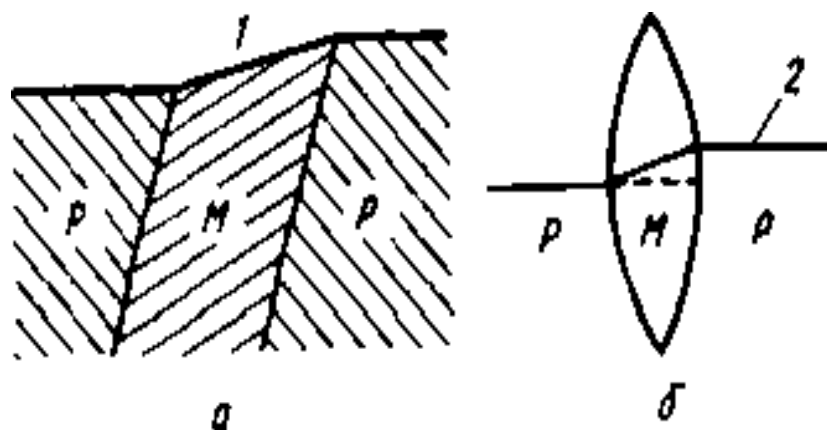
У міру розвитку досліджень виявилось, що перетворення мартенситного типу не є унікальною особливістю сталей, і спостерігається в багатьох інших матеріалах, як металевих, так і неметалевих. Виявилось, що мартенситне перетворення є досить широко поширеним явищем. Далі, виявилось, що мартенситні перетворення можуть протікати і при постійній температурі (ізотермічне мартенситне перетворення) з цілком вимірною швидкістю. При цьому швидкість росту кристалів ізотермічного мартенситу виявилася такою ж високою, як і у атермічному мартенситу [2].

Через деякий час в сплавах на основі урану було виявлено існування мартенситного перетворення, при якому зростання кристалів мартенситу відбувалося повільно. І як здавалося, характерною для мартенситних перетворень велика швидкість виявилася для них необов'язковою [2].

У міру отримання нових даних сенс поняття «мартенситне перетворення» зазнавав і продовжує зазнавати змін. Поступово при дослідженні перетворень незаірних сплавів і неметалічних матеріалів з'ясувалося, що багато ознак МП спостерігаються і при перетвореннях у всіх цих матеріалах. Виявилось, далі, що особливості, що вважалися характерними саме для мартенситних перетворень (мікроструктура, рельєф на поверхні), спостерігаються і при інших, немартенситних фазових перетвореннях [2].

Продуктами мартенситного перетворення можуть бути як термодинамічно стабільні фази (як у випадку перетворень в чистих металах), так і метастабільні фази (мартенситні фази сплавів Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn, Ti-Ni і ін.) [2].

Якщо зразок, в якому перетворення починається при температурах нижче кімнатної, відполірувати при кімнатній температурі в стані вихідної фази Р та отримати гладку поверхню, потім охолодити до температури нижче кімнатної, викликавши таким чином мартенситне перетворення, тому на поверхні виникає рельєф, обумовлений утворенням мартенситної фази М (рис. 1.1, а) [3].



1 – поверхня; 2 – надряпана лінія

Рисунок 1.1 – Виникнення поверхневого рельєфу (а) та переломлення надряпаних ліній (б) при мартенситному перетворенні [3]

Якщо на поверхні зразка надряпати лінії, то при перетворенні на кордоні між вихідною і мартенситною фазами відбувається заломлення цих ліній (рис 1.1, б). І нахил поверхні, що характеризує рельєф, і заломлення ліній мають постійні значення R , що відповідають кристалографічній орієнтації вихідної фази. Це обумовлено тим, що зміна форми, яка супроводжує перетворення, постійна. Зазначений факт пояснюється класичною теорією у зв'язку з механізмом зсувної деформації. Зміна форми при мартенситному перетворенні обумовлена, як показано нижче, механізмом деформації, що проявляється в ефекті пам'яті форми [3].

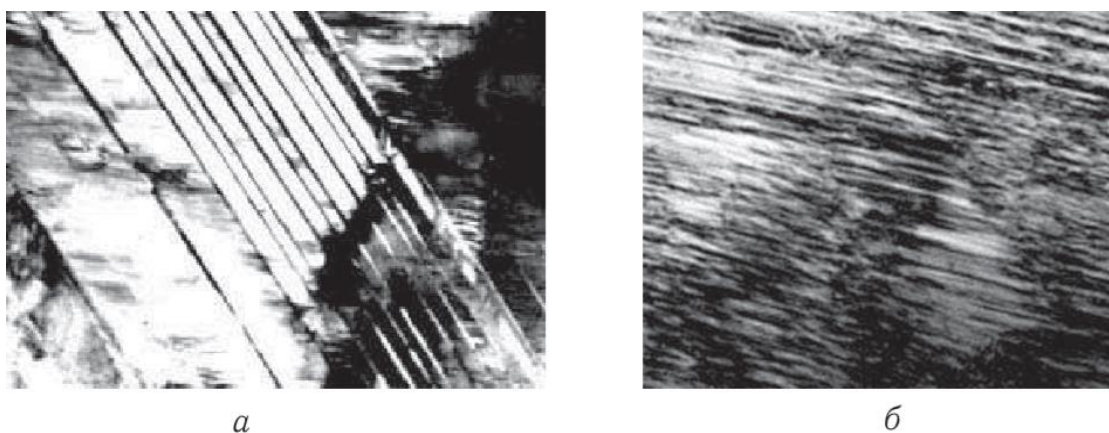
В даний час немає сумнівів в тому, що мартенситне перетворення є один з основних видів фазових перетворень в твердих тілах, головними рисами якого є відсутність зміни концентрації фаз (бездифузійний характер перетворення) і строго упорядкований колективний характер переміщення атомів в процесі перетворення на відстані, що не перевищують міжатомної (кооперативний механізм перетворення) [4].

МП можуть спостерігатися як при низьких, так і при підвищених температурах, протікати атермічно, зі швидкістю звуку, або бути термічно активованими і розвиватися з вимірною швидкістю, бути оборотними чи необоротними, приводити

до виникнення морфологічно різних структур, які визначаються кристалогеометрією і властивостями вихідної та кінцевої фаз і ступенем розвитку релаксаційних процесів. Серед МП є перетворення «майже другого роду» і яскраво виражені перетворення першого роду, що супроводжуються великими тепловими та об'ємними ефектами і значним гістерезисом між прямим і зворотним перетвореннями [4].

Основними особливостями, що об'єднують всі перетворення мартенситного типу в одну групу є закономірність переміщень атомів один щодо одного, кооперативність і спрямованість таких переміщень в процесі перебудови кристалічної структури вихідної фази в утворюючу фазу, що викликає макроскопічні зміщення і поява рельєфу на попередньо полірованій поверхні [5].

При мартенситному переході змінюються макроскопічні розміри зразка, тому МП можна уявити як якийсь деформаційний процес. Його можна вважати ще одним особливим видом деформації - деформацією по мартенситному механізму [6]. Розглядати МП як особливий вид деформації тим більше має сенс, що в мартенситній фазі завжди (обов'язково) спостерігається певна субструктура, тобто кристали мартенситу завжди містять різного типу дефекти: дислокації, їх скупчення, лінії ковзання, коміркову дислокаційну структуру, тонкі двійники, дефекти упаковки, вакансії, їх різні комбінації і ансамблі (рис. 1.2) [6].



а – тонкі двійники; б – дефекти упаковки

Рисунок 1.2 – Дефектна структура мартенситних кристалів в сплавах на основі Cu [6]

В решітці мартенситної фази завжди існують дефекти. Враховуючи тільки величину зміни форми, яка визначається експериментально, неможливо пояснити виникнення реальної решітки мартенситної фази, хоча при цьому і приймається до уваги деформація зсуву по площині габітусу решітки вихідної фази (рис.1.3, а) [7].



Рисунок 1.3 – Деформація гратки та додаткова деформація ковзанням чи двійникуванням (штриховою лінією показано реальну зміну форми) [7]

Це протиріччя усувається, якщо врахувати, що в доповнення до деформації зсуву, в результаті якої решітка вихідної фази перетворюється в решітку мартенситної фази (рис. 1.3, б), відбувається ковзання (рис. 1.3, в) або двійникування (рис. 1.3, г) [7].

Все МП за кінетикою виникнення (залежно від температури і часу) можна умовно розділити на два типи (види): атермічне (А) і ізотермічні (І). Однак виявлений ряд сплавів, в яких в довільній послідовності ($A \rightarrow I, I \rightarrow A$) спостерігаються обидві кінетики МП. Істотних відмінностей в механізмі (кристалографії, морфології, тонкій структурі) цих двох типів МП не виявлено [8].

Перетворення по атермічній кінетиці (атермічне МП) при зміні температури завжди починається і закінчується при суворо певних температурах як при прямому (M_s, M_f), так і при зворотному (A_s, A_f) переході і характеризується деяким гістерезисом (рис. 1.4). Величина гістерезису при атермічному МП може коливатися від декількох сотень градусів (перетворення з великим гістерезисом, наприклад в сплавах на основі Fe) до декількох десятків градусів (термопружне перетворення, наприклад в сплавах на основі Cu) [8].

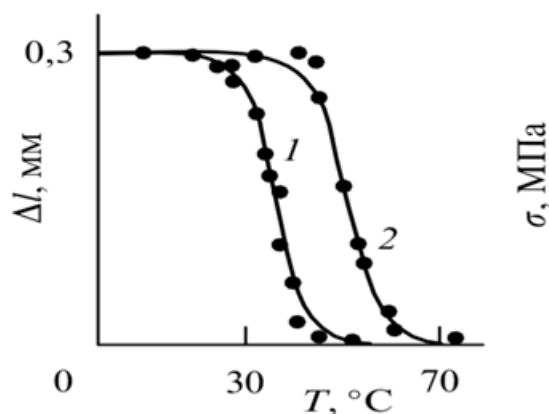


Рисунок 1.4 – Гістерезис перетворення при прямому (1) та зворотному (2) мартенситному переходу в сплаві Cu-Al-Ni [8]

У разі термопружного МП збільшення кількості мартенситної фази при зниженні температури відбувається за рахунок утворення нових кристалів мартенситу і шляхом підростання раніше виниклих. У сплавах з великим гістерезисом кристали швидко досягають своїх кінцевих розмірів (при охолодженні нижче M_s) і подальше перетворення, яке часто розтягується на значний інтервал температур, відбувається в результаті появи нових кристалів мартенситу [8].

При прямому МП з великим гістерезисом утворюються кристали мартенситу з дислокаціями, двійниками і дефектами упаковки, а після зворотного перетворення вихідна фаза містить високу щільність дислокацій, тобто початковий стан (до перетворення) не відновлюється. Це явище відоме під назвою «фазовий наклеп» [9].

Термопружне МП характеризується не тільки малим гістерезисом. Відмінною і найбільш істотною рисою цього виду МП є висока рухливість кордонів мартенситних кристалів, що є результатом їх високої когерентності з вихідною фазою і збереження утвореної пружної енергії в процесі перетворення. Для термопружного рівноваги (між вихідною фазою і мартенситною фазою) необхідно щоб існував баланс між хімічною рушійною силою і утвореною при МП пружною енергією. Цей баланс виконується для кожного мартенситного кристала, що утворюється. В [10] відзначається, що хімічна рушійна сила практично постійна по всьому хімічно од-

норідному матеріалу, в той час як енергія пружної деформації (пружна енергія) істотно неоднорідна в частково перетвореному зразку. Тому при описі МП необхідно розглядати термопружну рівновагу (з вихідної фазою) для кожного окремого мартенситного кристала. В процесі руху міжфазної межі виникають також сили тертя, які призводять до відхилення від дійсної термопружної рівноваги і деякого додаткового гістерезису перетворення [10].

Між вихідною і мартенситною фазами в реальних сплавах не можуть існувати повністю когерентні границі, так як в цих фазах не існує сполучних (на кордоні) площин, для яких міжплощинні відстані були б рівні. Тільки в цьому випадку можна говорити про повну пов'язаність (когерентність) на кордоні розділу двох фаз. Насправді існує тільки часткова когерентність. Відсутність реальної когерентності підтверджується експериментальними спостереженнями, проведеними методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності, структури міжфазних кордонів термопружних кристалів мартенситу, що виникли в сплавах Ti-Ni [10].

При частковій когерентності міжфазна межа складається з когерентних ділянок, розділених дислокаціями. Однак і при частковій когерентності при термопружності МП кордони зберігають високу рухливість. При зміні температури міжфазна межа в разі термопружного МП може переміщатися в бік вихідної (при охолодженні) або мартенситної (при нагріванні) фази. Припинення охолодження призводить до зупинки кордону і, відповідно, зростання кристала. Однак достатньо невеликої, в кілька градусів, зміни температури для того, щоб границя знову почала рухатися. Схожим чином поведуться термопружні кристали мартенситу і під впливом прикладених напружень [10].

При збільшенні напруги кристали ростуть, при їх зменшенні кордони кристалів переміщуються в зворотному (по відношенні до прямому перетворенню) напрямку до повного зникнення кристалів (рис. 1.5) [10].

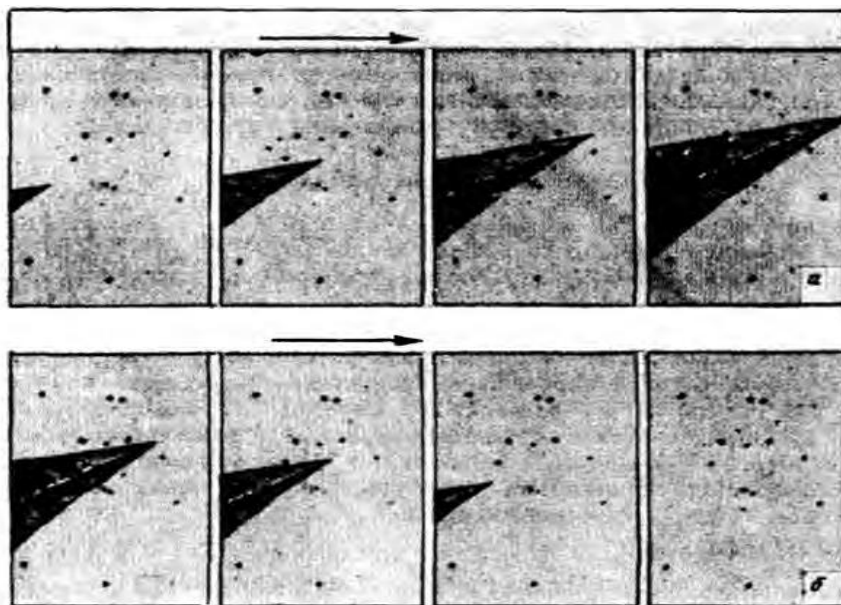


Рисунок 1.5 – Ріст (а) та зменшення (б) кристалів термопружного мартенситу в сплавах Cu-Al-Ni при охолодженні та нагріві [10]

Ця умова виконується, якщо зміна структури при перетворенні незначна і відповідно об'ємні зміни невеликі, а ступінь когерентності вихідної і мартенситної фаз на поверхні розділу вельми велика, та якщо у вихідної і мартенситної фазах виникає впорядкована структура [10].

Зміна стану вихідної фази може привести до істотного зменшення гістерезису і появи деякої термопружності [11]. Зокрема, на деяких сплавах, в яких відбувається ізоморфний розпад, показано, що в результаті старіння при температурах 650 °C і 700 °C утворюються когерентні і особливим чином розподілені в початковій фазі дисперсні частинки γ' -фази. У таких сплавах з дисперсними частинками при охолодженні виникає мартенситна α -фаза з високою тетрагональною кристалічною решіткою ($c/a = 1,12-1,017$) і спостерігається значне зменшення гістерезису перетворення [11]. Автори зазначених робіт вважають, що тетрагональна ґратка мартенситу викликана появою пружних зсувних зміщень навколо частинок, успадкованих з вихідної фази при МП, а підвищена тетрагональність покращує умови для збереження когерентності між утворюючою мартенситною і вихідною фазами і забезпечує більш високу рухливість міжфазних кордонів [11].

При збільшенні розміру частинок вони втрачають когерентність з матрицею, і тетрагональність різко зменшується, а гістерезис перетворення збільшується майже до вихідного (до старіння) значення. Однією з важливих характеристик МП, що грає, мабуть, більшу роль в ЕПФ і відновленні форми, а також і інших незвичайних властивостей, є оборотність МП [12].

У разі термопружного МП в результаті зворотного переходу може відбуватися повне відновлення початкового (до перетворення) стану високотемпературної фази або мартенситна фаза переходить у вихідну фазу, що існувала до перетворення, проте стан останньої може змінюватися в результаті успадкування з мартенситу і утворення при зворотному переході різного виду дефектів (дислокацій, їх скупчень, двійників, вакансій та ін.) [12]. Слід також зазначити, що зворотне перетворення в більшості практично важливих сплавів (з точки зору використання незвичайних механічних властивостей, обумовлених МП) відбувається в такій області температур (до 200 °С – 300 °С), де дифузійні процеси не відбуваються або загальмовані і де не протікають всякого роду концентраційні зміни, що призводять до зміни параметрів перетворення [12].

Результати мікроструктурних досліджень морфологічних особливостей мартенситу в різних металах і сплавах свідчать про їх великі різноманітності. Серед основних морфологічних форм можна виділити наступні: клиновидні, голчасті, спиноподібні кристали, тонкі і широкі пластини, різне поєднання цих форм, що забезпечує певну акомодацию і релаксацию виникають при перетворенні напруги. На морфологічні особливості виникаючих мартенситних кристалів великий вплив робить склад сплаву, вид МП, швидкість охолодження, розмір зерен вихідної фази, величина виникаючих при перетворенні або напружень (якщо перетворення відбувається під впливом напружень) [13].

При утворенні мартенситного кристала в полікристалічному матеріалі вихідна фаза перешкоджає вільному переміщенню області (яка перебудовується) і в міру збільшення розмірів кристала накопичується пружна енергія, що може призвести (і призводить) до припинення зростання даного кристала. Однак при МП в

монокристалі рухому міжфазну межу мартенситного кристала зупинити практично не можна [13].

Для подальшого росту кристалу мартенситу необхідно додаткове охолодження або збільшення прикладених напружень. Виникнення пружної енергії не тільки впливає на процес переходу, тобто припиняє, викликає, прискорює або уповільнює утворення мартенситних кристалів, але впливає також і на їх форму. Перші кристали мартенситу визначають подальший хід перетворення як в даному, так і в сусідніх зернах. На вільних поверхнях зразка зазвичай виникають кристали більш правильної форми і великих розмірів, ніж в об'ємі [13].

У середній частині мартенситного кристала, що утворився при термопружному МП, наприклад в сплавах Cu-Al-Ni (рис. 1.6), зазвичай спостерігається хребет, що виник в результаті різного макроскопічного зсуву в двох складових його частинах (половинах) [13].



Рисунок 1.6 – Клиновидний кристал мартенситу в Cu-Al-Ni [13]

Форма кристала мартенситу перестає бути клиноподібною, якщо в зразку по ширині є всього одне зерно. Мартенситні кристали можуть виглядати і як смужки (пластини) певної ширини, між якими на початкових стадіях перетворення розташовані ділянки з вихідною фазою. Кожен кристал, як правило, має дві площини зростання, на яких зберігається спряженість з вихідною фазою [13].

Клиноподібний кристал можна розглядати як деяке само акомодативне утворення, обидві частини якого утворюються одночасно при охолодженні і зникають при нагріванні також одночасно [13]. Така форма кристала з двох частин забезпечує зниження загального рівня пружної енергії і практично повну відсутність релаксації напружень. Зменшення виникає при МП пружної енергії в подвійних і потрійних сплавах на основі міді (Cu-Sn, Cu-Al-Me, Cu-Zn-Me, де Me = Ni, Co, Fe, Mn та ін.) Може відбуватися шляхом утворення само акомодативних груп мартенситних пластин (до 6 в одному зерні вихідної фази), що складаються з чотирьох варіантів, так що в одному зерні або монокристалі може з'являтися двадцять чотири варіанта мартенситних пластин [13]. Межі між окремими пластинами в групі можуть мати «габітусне» орієнтування, що спостерігається між мартенситною пластиною і вихідною фазою. Сусідні пластини часто знаходяться в двійниковому орієнтуванні одна по відношенню до іншої. У цьому випадку загальна деформація форми (сумарний макроскопічне зрушення) практично нульовий [13].

При сполученні ж по габітусній площині відбувається деформація (зрушення), спрямована в двох сусідніх пластинах в протилежних напрямках, що обумовлює деяку результуючу деформацію. Вона може бути скомпенсована шляхом освіти по сусідству іншої пари пластин. В результаті такого процесу утворюється само акомодативна система (група) мартенситних пластин з мінімальним загальним рівнем напружень, що є кращим процесом, ніж зростання окремих мартенситних кристалів. Межі між окремими пластинами в групі мають низьку енергією, і це, разом зі зменшенням загальної деформації при виникненні такої само акомодативної групи, може частково забезпечувати термопружну поведінку [13]. Само акомодативність відбувається і в разі утворення клиновидного кристала мартенситу (γ' -фаза) в сплавах Cu-Al-Ni, що складається з двох двійниково пов'язаних частин [13].

Зниження загального рівня виникаючих при МП напружень (до деякого мінімального) можливо і шляхом утворення макроскопічного мартенситного кристала

з окремих пластин, що виявили при електронно-мікроскопічному дослідженні процесу МП в сплавах Cu-Al-Ni [13]. Таким чином, вже на початкових стадіях МП відбувається само акомодация на рівні одного мартенситного кристала [13].

1.2 Термопружне та нетермопружне мартенситне перетворення

Як і будь-яке фазове перетворення, при зміні зовнішніх умов МП може відбуватися як в прямому, так і в зворотному напрямку. Ця термодинамічна оборотність перетворення може бути порушена в тому випадку, якщо мартенситна фаза є метастабільною, як це спостерігається, наприклад, в сплавах залізо-вуглець: при не дуже великих швидкостях нагріву зворотне перетворення мартенситу відбувається повільніше його розпаду (відповідно до стабільної діаграми стану) [14].

Між прямим (при охолодженні) і зворотним (при нагріванні) МП спостерігається гістерезис, вельми для нього характерний. Величина гістерезису залежить від того, наскільки відрізняються один від одного вихідна і мартенситна фази даної речовини, наскільки велика власна деформація при перетворенні ϵ_0 . Якщо ця відмінність мала і перетворення відбувається майже як фазовий перехід другого роду (перетворення в сплавах Mn-Cu і ін.), то гістерезис відповідно малий. Навпаки, якщо відмінність фаз велике, як в сплавах на основі заліза, гістерезис великий і становить сотні градусів [14].

Величина власної деформації ϵ_0 , крім гістерезиса, визначає і багато інших особливостей МП. Якщо відмінність решіток фаз невелика і пристосування (акомодация) кристалів нової фази і матриці не супроводжується необоротною пластичною релаксацією, перетворення може мати повністю оборотний характер [14]. Гістерезис між прямим і зворотним перетвореннями в цьому випадку невеликий, при зворотному перетворенні повністю відновлюється структура вихідної фази і вихідна форма зразка. Такого оборотного характеру перетворення сприяє, крім криста-

логографії перетворення і малої відмінності решіток вихідної та кінцевої фази, низький модуль пружності і висока межа пружності фаз, що забезпечує пружну акомодацию власної деформації перетворення ε_0 [14].

Оборотний характер перетворення є необхідною умовою появи оборотних ефектів при зовнішньому навантаженні – надпружності (псевдопружності), ефекту пам'яті форми. Якщо відмінність решіток фаз ε_0 велика і не може бути акомодовано пружним чином, перетворення супроводжується пластичною деформацією і виникненням структурних дефектів, що перешкоджають легкому рухові міжфазних кордонів. Це ускладнює перебудову структури [14]. Зворотне перетворення в цьому випадку відбувається зі значним гістерезисом і не стільки шляхом поступового зменшення розмірів кристалів мартенситу аж до їх зникнення, скільки шляхом зародження і росту кристалів високотемпературної фази всередині кристалів мартенситу [14].

Різких розбіжностей між термопружним і нетермопружним перетвореннями немає: в тій чи іншій мірі всі мартенситні перетворення є оборотними і питання швидше полягає в ступені оборотності перетворення, в величині гістерезису між прямим і зворотним перетворенням. У ряді випадків (сплави Cu-Sn, Fe-Pt, Fe-Co, Ni-Ti) шляхом термічної обробки можна змінювати величину гістерезису і переводити сплави з розряду термопружних в розряд нетермопружних або навпаки [15].

Розглянувши особливості мартенситних перетворень, Г.В. Курдюмов прийшов до висновку про те, що в кінетиці МП велику роль повинна грати пружна енергія, яка виникає при появі і подальшому зростанні мартенситних кристалів і обумовлена самим механізмом МП [15]. Величина пружної енергії і її накопичення в значній мірі залежать від механічних властивостей сплавів, в яких протікає МП, від вихідної і мартенситної кристалічної структури, яка визначає характер перебудови, і від ступеня когерентності на кордоні розділу фаз. Когерентність - параметр, введений Г.В. Курдюмовим для характеристики стану міжфазних кордонів між вихідної і мартенситною фазами [15].

Передбачення і подальше виявлення термопружного МП [15] багато в чому визначило напрямки досліджень цього виду фазових перетворень і призвело до величезного числа робіт, присвячених вивченню механізму і кінетики МП в різних металах і сплавах. По суті справи, термопружне МП є основою виявленого згодом ефекту пам'яті форми, ряду інших ефектів і особливих механічних властивостей, обумовлених МП [15].

У процесі росту кристалу відбувається накопичення (збільшення) пружної енергії. Потім, при певних його розмірах, величина виникаючих при перетворенні напружень значно зменшується і, відповідно, знижується величина пружної енергії. Цей процес є результатом порушення когерентності на кордоні розділу фаз і супроводжується припиненням росту даного кристала мартенситу. Це теоретичне передбачення термопружного МП і пружних кристалів мартенситу було підтверджено експериментально [15]. При дослідженні МП в сплавах $\text{Cu} - 14,5\% \text{Al}$, легуваних $1,0\% - 1,5\% \text{Ni}$, при повільному охолодженні спостерігали поступове зростання кристалів γ' -фази (рис. 1.7). Кристали виникали двох морфологічних форм: у вигляді паралельних пластин або у вигляді клина, що складається з двох кристалів [15].

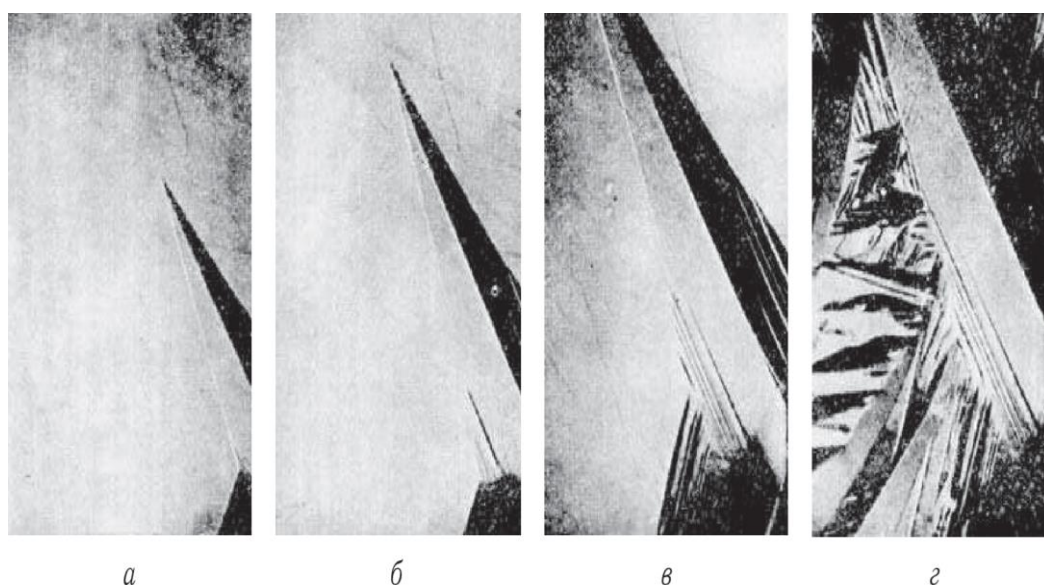


Рисунок 1.7 – Послідовні стадії росту (а-г) кристалів γ' -фази при охолодженні [15]

При зупинці охолодження кристали припиняли своє зростання, а при подальшому зниженні температури продовжували рости, поки не досягали інших кристалів або границі зерен. Повільний нагрів після зупинки охолодження приводив до поступового зменшення кристалів і до їх зникнення [15]. Були відзначені деякі особливості прямого і зворотного МП: після припинення охолодження для продовження перетворення потрібно деяке (в кілька градусів) переохолодження, при повільному нагріванні зворотне перетворення починалося завжди з тих кристалів, які виникали останніми. Процес як прямого, так і зворотного перетворення можна зупинити при будь-якій температурі в інтервалі переходу і продовжувати перетворення в будь-якому напрямку, відповідному охолодженню або нагріванню. Швидкість перетворення визначається швидкістю зміни температури. Таким чином, за будь-якої температури встановлюється термопружна рівновага між мартенситними кристалами і вихідної фазою [15].

Пружна енергія, що виникає при мартенситних перетвореннях, може бути зменшена, якщо мартенситний кристал утворюється у вигляді полі-доменної пластини, що складається з набору паралельних пластин, що розрізняються власними деформаціями, тобто мають різне орієнтування головних осей, уздовж яких відбувається деформація, або величиною зсуву [15].

Принциповим для з'ясування фізичної природи термопружного МП було вивчення впливу зовнішніх напружень на ці перетворення. Дослідження впливу пружних деформацій на протікання МП в β -латуні показали, що деформація стисненням вище температури початку прямого МП при охолодженні, M_s , викликає утворення кристалів мартенситу [15]. Підвищення напруги призводить до зростання кристалів, а зниження – до їх зменшення. Проведені на сплавах Cu-Al-Ni докладні дослідження впливу охолодження і прикладених (зовнішніх) напружень дозволили встановити, що при додатку навантаження поблизу мартенситної точки ростуть тільки ті мартенситні кристали (γ' -фаза), які сприятливо орієнтовані щодо направ-

лення прикладених напружень [15]. Поведінка кристалів є пружною: вони збільшують свої розміри при підвищенні навантаження, припиняють рости при постійних напругах і зменшують свої розміри при зниженні напруги.

При термопружному МП в результаті більш швидкого підвищення пружної енергії в порівнянні зі зменшенням вільної енергії відбувається припинення росту мартенситного кристала і встановлюється термопружна рівновага фаз, вихідної і мартенситної [15]. Для подальшого перетворення необхідне відповідне зниження температури (або збільшення прикладених напружень) [15].

Термопружні властивості зберігаються протягом усього процесу МП, навіть при досягненні кристалами мартенситу великих розмірів і спотворенні границь кристалів. Ці властивості обумовлені тільки певними характерними параметрами сплавів, в яких протікає цей тип МП.

Термопружне МП характеризується не тільки малим гістерезисом (рис. 1.8). Відмінною і найбільш істотною рисою цього типу МП є висока рухливість кордонів мартенситних кристалів, що є результатом їх хорошої спряженості (когерентності) з вихідною фазою і збереження пружної енергії в процесі перетворення.

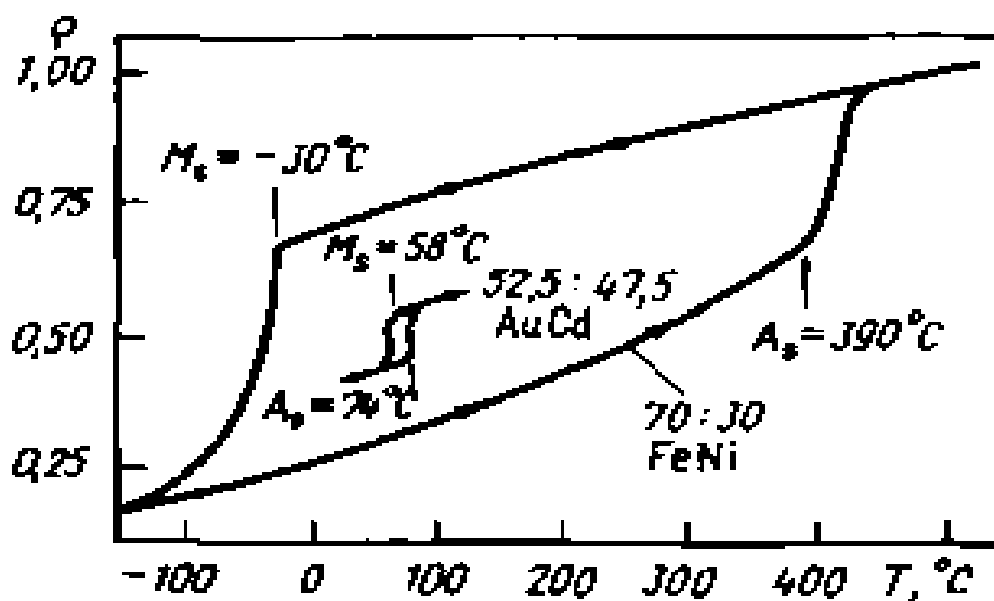


Рисунок 1.8 – Температурний гістерезис перетворення при атермічному (Fe – Ni) і термопружному (Au – Cd) мартенситному перетворенню [15]

Однак при такому переході може відбуватися тільки пружна і має бути відсутня пластична акомодация [15]. Цей висновок був зроблений на підставі розгляду зміни вільної енергії при утворенні мартенситного кристала одиничного обсягу у вигляді сплюсненої сфери.

Для термопружної рівноваги (між вихідної і мартенситної фазами) повинен існувати баланс між хімічної рушійною силою і виникаючою при МП пружною енергією. Цей баланс виконується для кожного створеного мартенситного кристала. В [15] відзначається, що хімічна рушійна сила практично постійна по всьому хімічно однорідному матеріалу, в той час як енергія пружної деформації (пружна енергія) в частково перетвореному зразку істотно неоднорідна. Таким чином, при описі МП необхідно розглядати термопружну рівновагу для кожного окремого мартенситного кристала [15].

Виникненню дислокацій і їх ковзанню (тобто незворотної пластичної деформації) можуть перешкоджати низькі пружні модулі матеріалу, в якому відбувається МП, і зміцнення за рахунок утворення далекого порядку. Тут необхідно зазначити, що повні дислокації в неупорядкованому сплаві стають частковими в упорядкованому, а, як відомо, часткові дислокації мають більш високу рухливість, ніж повні. Таким чином, на думку авторів роботи [15], необхідною і достатньою умовою появи термопружного МП є відсутність пластичної акомодации при перетворенні.

У всіх випадках термопружного мартенситного перетворення на справді потрібно говорити про часткову когерентність, тому що між вихідною і мартенситною фазами в реальних сплавах не можуть існувати дійсно когерентні кордони, для яких міжплощинні відстані були б точно рівні, а тільки в цьому випадку можна говорити про повну когерентність на кордоні розділу двох фаз [15].

Термопружні кристали мартенситу містять високу щільність дефектів (тонких двійників і дефектів упаковки), що виникли в результаті неоднорідного зсуву, обумовленого самим механізмом МП. Ці дефекти повністю оборотні і зникають при зворотному переході в вихідну фазу [15].

Дислокації в кристалах термопружного мартенситу, що виникли при охолодженні, практично відсутні. Переважна більшість сплавів з термопружним мартенситом - це сплави на основі міді та NiTi [15].

Як вже було сказано, мартенситне перетворення виявляється термопружним в тому випадку, якщо невідповідність, обумовлена відмінністю структур, що беруть участь в перетворенні, акомодується пружним чином, без необоротної пластичної деформації однієї або обох фаз [15].

Пружного характеру перетворення сприяють: мала власна деформація при перетворенні, низький модуль пружності і високий опір пластичної деформації (високий межа пружності) фаз, більш низька, ніж у вихідної фази, симетрія кристалічної решітки мартенситної фази. Перші три чинники полегшують пружне узгодження фаз.

Крива $\rho - T$, показана на рисунку 1.9, показує поведінку сплавів, в яких відбувається термопружне перетворення [16].

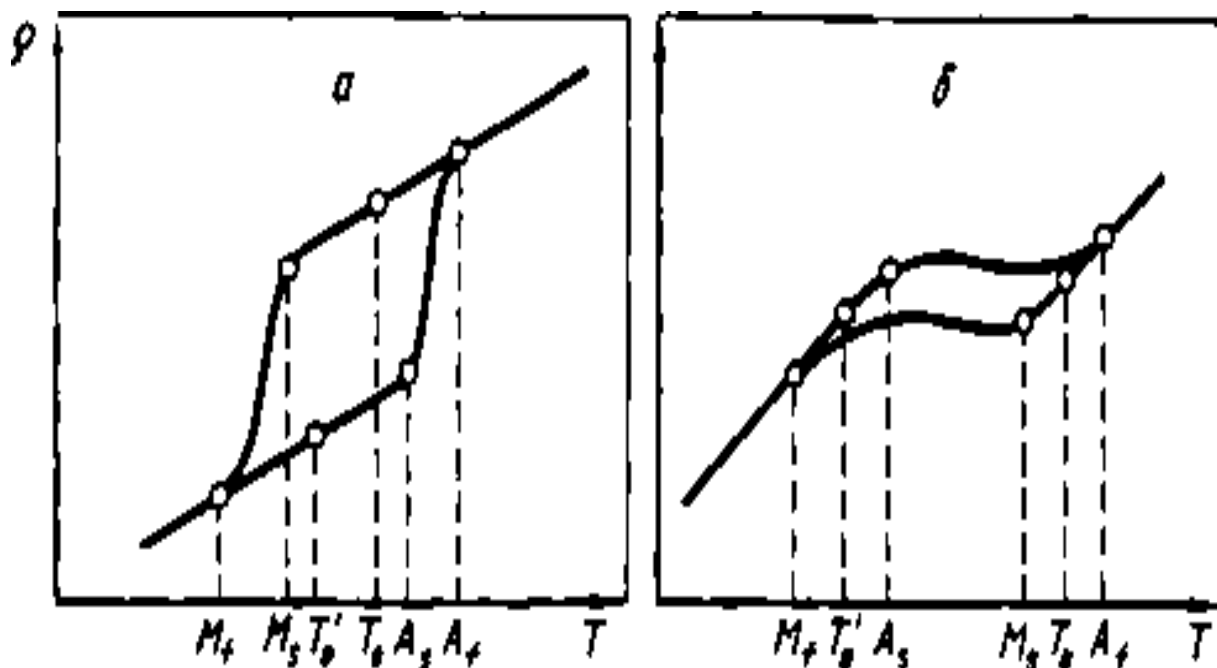


Рисунок 1.9 – Два типи кривих електроопору – температура при термопружному мартенситному перетворенні [16]

Експериментально було встановлено, що кристали мартенситу, що утворилися спочатку при M_s , в результаті термопружного перетворення відчують зворотне перетворення при A_f . Повна зміна вільної енергії при прямому перетворенні описується рівнянням:

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} = \Delta g_c^{P \rightarrow M}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s^{P \rightarrow M}. \quad (1.1)$$

При зворотному перетворенні:

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} = \Delta g_c^{M \rightarrow P}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s^{M \rightarrow P}, \quad (1.2)$$

де Δg_c – зміна хімічно вільної енергії;

$\delta(\Delta g_{nc})$ – збільшення вільної енергії нехімічної природи (з урахуванням тільки пружної енергії, накопиченої при термопружному перетворенні) [16].

Таким чином, Δg_s – енергетичний член, відповідний силі опору росту чи зменшення кристалів мартенситу або утворення і зникнення нових кристалів мартенситу [16].

На рис. 1.9, б схематично показано співвідношення між T_0 і T'_0 і M_s , M_f , A_s , A_f . Відповідно до цього:

$$A_f > T_0 > M_s > A_s > T'_0 > M_f. \quad (1.3)$$

Перетворення, при якому виконується це співвідношення, називають термопружним мартенситним перетворенням другого роду.

На рисунку 1.9, а приведена схема, що характеризується таким співвідношенням:

$$A_f > A_s > T_0 > T'_0 > M_s > M_f. \quad (1.4)$$

В цьому випадку перетворення називають термопружним мартенситним перетворенням першого роду [16].

Наприклад мартенситне перетворення в сплавах Au-Cd і Cu-Al-Ni є мартенситним перетворенням першого роду, а в сплавах Fe₃Pt, In-Tl, Cu-Zn, Ag-Cd, Au-Zn, Ni-Al – мартенситним перетворенням другого роду [16].

Таким чином, на підставі експериментальних досліджень і теоретичного розгляду особливостей термопружного МП можна зробити висновок, що основними характеристиками цього виду мартенситних перетворень є: висока рухливість кордонів мартенситних кристалів в результаті високого ступеня їх пов'язаності з вихідною фазою; малий гістерезис і невеликі об'ємні зміни при перетворенні; само акомодативний характер утворення мартенситних кристалів (їх груп) [16].

Ці особливості дозволяють значною мірою зменшити виникаючі при перетворенні пружні деформації і ступінь їх релаксації, і таким чином запобігти виникненню в мартенситі і в початковій фазі таких малорухомих дефектів, як дислокації і їх скупчення чи макроскопічні двійники, тобто необоротну деформацію.

1.3 Надпружність та надпластичність перетворення

Перетворення вище мартенситної точки може бути викликано дією зовнішніх напружень. Якщо температура M_s , при якій перетворення може бути викликано напруженнями, що не перевершують межу пружності, розташована вище температури кінця зворотного перетворення A_f , то при знятті зовнішніх напружень мартенсит, що виник під їх дією, перетворюється в вихідну фазу і перетворення виявляється механічно-пружним [17].

Таким чином, в деякому інтервалі температур, що примикає до мартенситної точки при дії зовнішнього навантаження спостерігається механічно-пружне МП і оборотна («надпружна», «псевдопружна») деформація, пов'язана з цим перетворенням [17].

Надпружність обумовлена утворенням бажаних варіантів мартенситу під впливом напружень, прикладених вище A_f , і їх зникнення при знятті навантаження.

Для надання такої дії необхідно, щоб перетворення було кристалографічно оборотним, протікало з невеликим гістерезисом і щоб напруження докладалися на кілька градусів вище температури кінця зворотного переходу [17].

Надпружна деформація становить приблизно до 10 % – 12 %. На рис. 1.10 наведено графік залежності видовження від величини прикладених напружень, отриманий на монокристалі сплаву Cu-Al-Ni [17].

Перша ділянка на цьому графіку обумовлена звичайною пружною деформацією. При збільшенні напружень (при температурі на кілька градусів вище A_f) спостерігається плато, викликане, як показали мікроструктурні дослідження, утворенням однаково орієнтованих пластин β'_1 -фази.

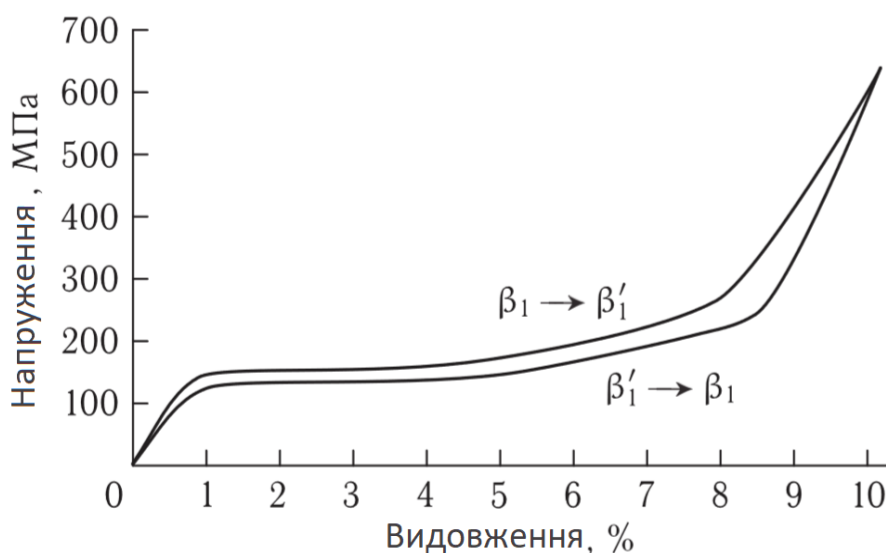


Рисунок 1.10 – Залежність видовження - напруження при перетвореннях $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ та $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$ в сплаве Cu-Al-Ni [17]

Кінець плато відповідає завершенню утворення мартенситної фази. Подальше підвищення рівня напружень викликає пружну деформацію мартенситної фази [17]. При зменшенні напруги відбувається зворотне мартенситне перетворення, повне зняття навантаження призводить до відновлення вихідного стану і розмірів. Прикладання напружень в інтервалі температур $A_s - A_f$ обумовлює як надпружність, так і ефект пам'яті форми.

Надпластичність полягає в підвищеній пластичності, обумовленої течією матеріалу за рахунок спрямованого утворення мартенситної фази під впливом напружень, прикладених в інтервалі МП [17].

Надпластичність спостерігається у всіх сплавах, в яких відбувається МП. Якщо температура деформації не перевищує температури початку зворотного перетворення мартенситу в аустеніт, при видаленні навантаження мартенсит зберігається і зберігається пов'язана з ним деформація. Ця залишкова деформація, що виникає при відносно малих напруженнях, отримала назву надпластичності або псевдопластичності [17].

У самій мартенситній точці напруження, що викликають початок перетворення і псевдопластичну деформацію, близькі до нуля.

У міру підвищення температури ці напруження, так само як і напруження, що викликають псевдопружну деформацію, збільшуються. На деякій відстані від мартенситної точки напруги, що викликають перетворення, можуть перевершити межу плинності матеріалу і поряд з перетворенням починається звичайна пластична деформація [17].

Надпластичність (псевдопластичність) при термопружному МП пов'язується з виникненням під навантаженням найбільш сприятливо орієнтованих варіантів мартенситних кристалів або переорієнтацією раніше виниклих кристалів [17].

При перетворенні під навантаженням відбираються ті варіанти орієнтування нової фази, які дають максимальну деформацію при такій схемі навантаження. Максимальна деформація зразка при проведенні циклів перетворення під навантаженням відповідає встановленню ідеальної текстури з вихідного статистичного розподілу орієнтувань. Роль цього ефекту залежить від того, якою мірою відбувається переорієнтація кристалів під дією зовнішнього навантаження [17].

У сплавах з термопружним МП переорієнтація відбувається легко, в інших випадках така переорієнтація, очевидно, затруднена.

1.4 Ефект пам'яті форми

У більшості сплавів з термопружним мартенситним перетворенням, за винятком сплавів Au-Cd і In-Tl, деформація матеріалу в мартенситному стані зберігається при знятті навантаження.

Ця деформація здійснюється перебудовою структури мартенситу (шляхом двійникування, зростання сприятливо орієнтованих щодо зовнішнього навантаження кристалів мартенситу за рахунок інших, менш сприятливо орієнтованих кристалів). При зворотному перетворенні відновлюється вихідне орієнтування і структура високотемпературної фази і вихідна форма зразка [18].

Повне відновлення форми і вихідного стану при нагріванні в розвантаженому стані відбувається і після навантаження поблизу M_s або в інтервалі температур прямого мартенситного перетворення. Цей ефект відновлення форми після псевдопластичної деформації мартенситу при зворотному його перетворенні (при нагріванні) отримав назву ефекту пам'яті форми (shape memory effect) [18].

Відновлення форми при зворотному перетворенні в тій чи іншій мірі спостерігається при всіх мартенситних перетвореннях. Сплави з термопружним перетворенням відрізняються тим, що в них ступінь відновлення форми велика і може наближатися до 100 %. Всі фактори, що сприяють термопружному характеру мартенситного перетворення, сприяють і прояву ефекту пам'яті форми. Ступінь відновлення визначається багатьма причинами [18].

У сплавах, в яких відбувається термопружний МП, відновлення форми практично повне, хоча є й винятки. Циклювання в інтервалі температур нижче M_f та вище A_s в більшості випадків не змінює ступінь відновлення. Наприклад, в сплавах Cu-Al-Ni кількість таких циклів може досягати десятків тисяч без зміни ступеня відновлення (100 %). У матеріалах з нетермопружним МП (і з великим гістерезисом) відновлення форми часткове [18].

До матеріалів, в яких відбувається повне відновлення вихідної форми при нагріванні, відносяться сплави на основі міді, леговані деякими елементами (Cu-Al – (Ni, Mn, Co, Fe), Cu-Zn-Al, Cu-Sn), сплави Ti-Ni і Ti-Ni- (Cr, Al, Fe, Cu) і деякі інші.

Неповне (часткове) відновлення спостерігається в сплавах на основі заліза (Fe-Ni, Fe-Mn – (Si, Cr, Ni), Fe-Ni-Cr), в Co-Ni і в ряді інших сплавів, в яких можливо оборотне МП [18].

Величина повністю оборотної деформації, обумовленої МП під впливом прикладеного навантаження, може становити 8 % – 10 %, а в деяких сплавах, наприклад Cu-Al, за рахунок усіх можливих видів деформації, пов'язаних з МП, – до 28 % [18]. На рис. 1.11 наведено залежності деформації (прогину, отриманого методом трьох точкового вигину при охолодженні під навантаженням, що не перевищує межу пружності вихідної фази, і нагріванні без навантаження вище A_f) від температури для сплавів Cu-Al-Mn (а), Ti-Ni (б), Cu-Sn (в) і Fe-Ni (г) [18].

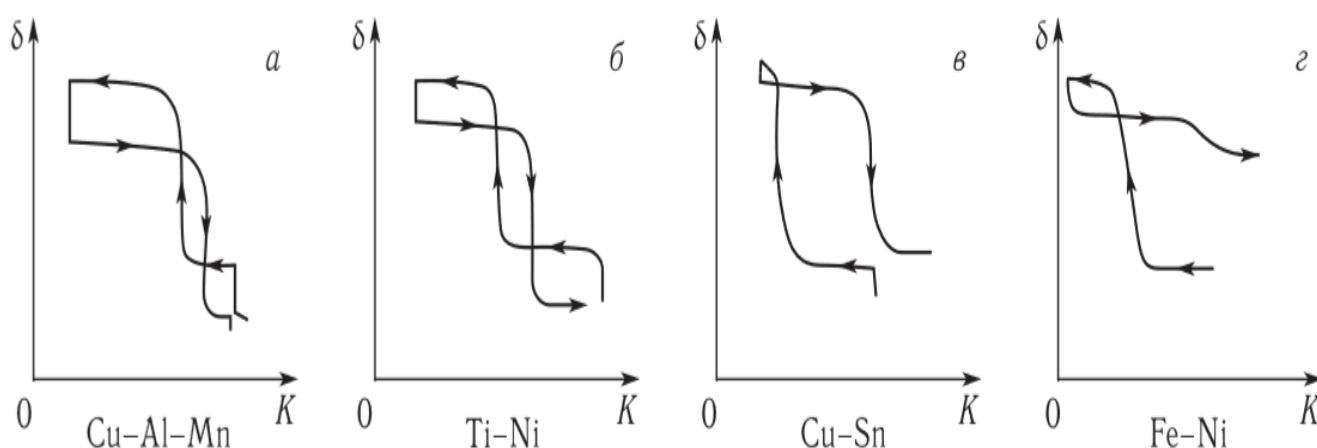


Рисунок 1.11 – Залежність прогину δ (ступеня відновлення K) від температури для сплавів Cu-Al-Mn (а), Ti-Ni (б), Cu-Sn (в) і Fe-Ni (г) [18]

Ці сплави відрізняються величиною гістерезису і температурними інтервалами прямого і зворотного перетворень, морфологією і тонкою структурою кристалів мартенситу. Як видно з рис. 1.11, в сплавах Cu-Al-Mn і Ti-Ni, в яких протікає термопружний МП, при нагріванні відбувається повне відновлення вихідної форми і у вузькому інтервалі температур, в сплавах Fe-Ni – лише часткове. У сплавах Cu-Sn, в яких МП протікає з гістерезисом до 100 °С – 150 °С, повне відновлення

спостерігається лише при збереженні пружної енергії, що виникла при прямому перетворенні, що можливо при високій швидкості нагріву для зменшення процесів релаксації напружень [18].

Під впливом зовнішнього навантаження відбувається орієнтоване зростання мартенситних кристалів, сприятливо розташованих щодо направлення діючих напружень. Переорієнтація мартенситних кристалів під впливом внутрішніх і зовнішніх напружень, що спостерігалася на сплавах Cu-Al-Ni і Cu-Al-Mn, також може викликати накопичення оборотної деформації [18].

У сплавах Cu-Al-Ni і Ti-Ni мартенситне перетворення протікає в впорядкованій початковій фазі, з якої утворюється також упорядкована мартенситна фаза, і при нагріванні відбувається повне відновлення вихідної форми [18]. Аналогічним чином поведуться при нагріванні і інші сплави, наприклад Cu-Zn і Fe₃Pt, в яких відбувається термопружний МП, а вихідна і мартенситна фази впорядковані. У цих матеріалах ОЦК гратка вихідної фази при МП перебудовується в решітку мартенситної фази з більш низькою симетрією. У всіх цих сплавах утворюються мартенситні кристали з тонкими двійниками або дефектами упаковки [18].

Стан матриці робить істотний вплив на параметри (гістерезис, інтервали і характеристичні температури) як прямого, так і зворотного МП. Більшість матеріалів, в яких відбувається МП, розпадаються. Особливо це відноситься до сплавів на основі міді. У цих сплавах вже в процесі загартування відбувається утворення частинок другої фази і, відповідно, зміна складу і температур перетворення, а також зміцнення [19].

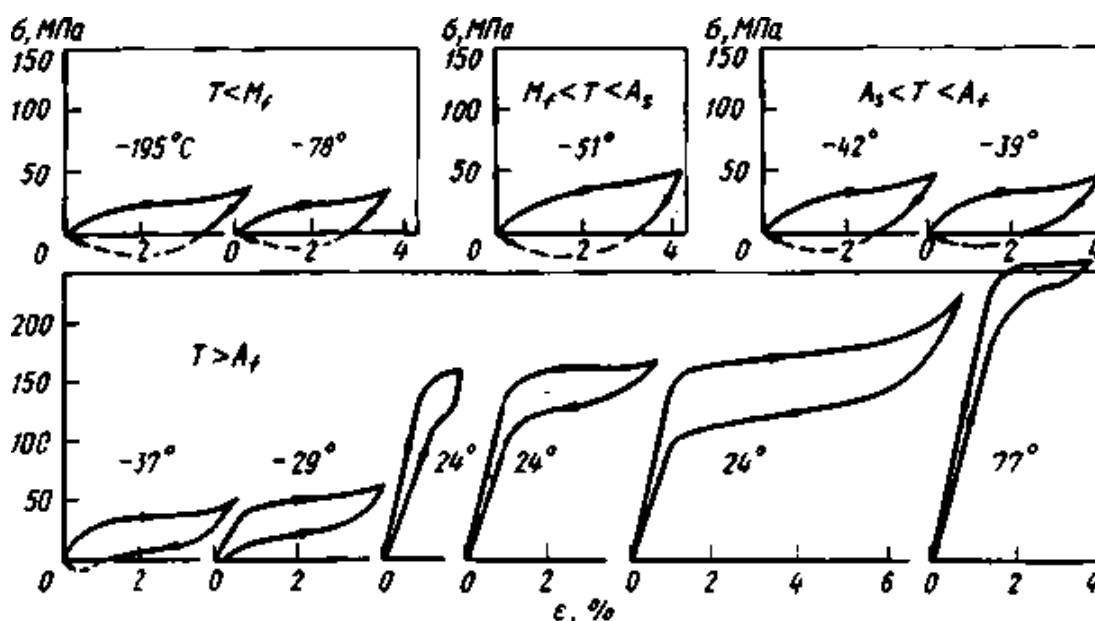
Будь-яка обробка (попередня деформація, термомеханічна обробка, термоциклювання), що викликає структурні зміни і зміна стану вихідної фази, робить істотний вплив як на характеристики МП (положення мартенситних точок, інтервали переходів, гістерезис), так і на величину оборотної деформації [20].

ЕПФ був виявлений і в сплавах, в яких МП протікає з великим гістерезисом, наприклад в сплавах на основі заліза, кобальту та ін. Однак в цих сплавах вихідна

форма при нагріванні відновлюється лише частково. Таке неповне відновлення виявлено в сплавах Fe-Ni , Fe-Mn , Co-Ni [20].

Як уже зазначено, мартенситне перетворення в макроскопічному масштабі відбувається в результаті псевдо-зсувної деформації кристалів вихідної фази. Тому в звичайних металах і сплавах під впливом напружень перетворення відбувається по одному з двох рівно можливих механізмів деформації – це деформації ковзанням або деформації двійникуванням [20]. Однак при мартенситному перетворенні можливо зворотне перетворення (рис. 1.12), що є особливістю, якої немає при деформації ковзанням або двійникуванням. Тому деформаційну поведінку сплавів, в яких відбувається мартенситне перетворення, істотно відрізняється від деформаційної поведінки звичайних металів і сплавів.

На рис. 1.12 показані криві напруження – деформація, отримані при розтягуванні при різних температурах монокристалічних зразків сплаву, % (по масі): Cu – 34,7, Zn – 3,0 Sn, в якому відбувається термопружне мартенситне перетворення.



Cu – 34,7, Zn – 3,0 Sn ($M_s = -52$ °C, $M_f = -65$ °C, $A_s = -50$ °C, $A_f = 38$ °C)

Рисунок 1.12 – Криві напруга – деформація (ϵ) сплаву з пам'яттю форми, % (по масі) [20]

Характерним є те, що форма кривих напруження – деформація істотно відрізняється в залежності від співвідношення між характеристичними температурами перетворення сплаву (M_s , M_f , A_s і A_f) і температурою випробувань T . При $A_f < T$ після пружної деформації вихідної фази відбувається пластична деформація, однак деформація майже повністю зникає при знятті навантаження.

Ця нелінійна пружність, при якій відбувається повернення уявної пластичної деформації близько 7 %, незалежно від причин називається загальним терміном псевдопружність [20].

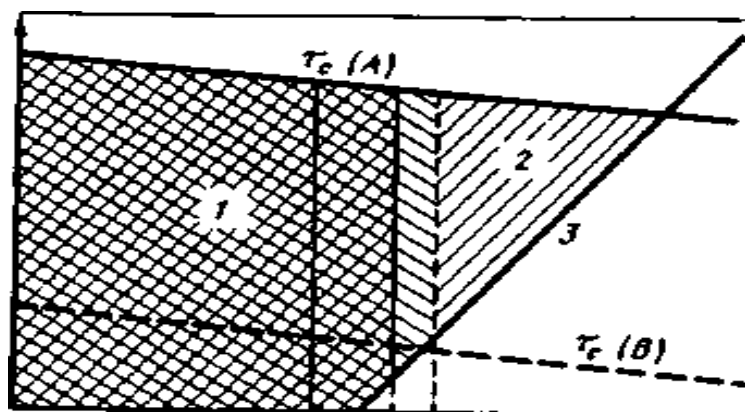
При $T < A_f$ навіть при знятті навантаження деформація, отримана зразком, повністю не усувається. Однак залишкова деформація зникає майже повністю при нагріванні зразка вище A_f . Ця деформація, показана на рис. 1.12 штриховою лінією, і характеризує ефект пам'яті форми [20].

Це явище вперше спостерігали на початку 50-х років на сплаві Au-Cd, потім на сплаві In-Ti, а в 1963 р. на сплаві Ti-Ni. Однак до 1970 р вважали, що розглядається явище притаманне тільки для зазначених сплавів і є для них характерним. Стало ясно, що це загальна властивість сплавів, в яких відбувається термопружне мартенситне перетворення. Дослідження явища досі тривають [20].

Ефект пам'яті форми характеризується тим, що в зразках, деформованих при температурі нижче A_s , деформація повністю зникає при нагріванні вище A_f , а ефект псевдопружності перетворення характеризується тим, що деформація, отримана зразком при температурі вище A_f , зникає при знятті напружень.

На рис. 1.13 схематично показана [21] область напружень і температур. В обох випадках відновлення форми відбувається в результаті зворотного перетворення. Тому, в обох випадках спостерігається одне і те ж явище, відрізняються тільки умови, що викликають зворотне перетворення. Дійсно, багато металів з ефектом пам'яті форми характеризуються і ефектом псевдопружності перетворення.

Отже, повне відновлення форми при псевдопружному перетворенні обумовлено кристалографічною оборотністю перетворення, так само як і при ефекті пам'яті форми [21].



1 – ефект пам'яті форми; 2 – псевдопружність перетворення; 3 – критичне напруження, що викликає утворення мартенситу

Рисунок 1.13 – Схема, що ілюструє умови виникнення ефектів пам'яті форми і псевдопружності перетворення [21]

На рис. 1.13 схематично показана [21] область напружень і температур, в якій спостерігаються обидва ефекта і показано співвідношення з критичним напруженням зсуву τ_c . З приведеної на малюнку схеми ясно, що якщо критична напруга зсуву підвищується до величини (А), то ефект псевдопружності перетворення спостерігається в області напружень і температур, позначеної косим штрихуванням. Якщо критична напруга зсуву знижується до величини (В), то зазначений ефект не спостерігається. Це співвідношення можна розглядати як кількісний аналіз явища.

І останнє, що необхідно відзначити, це досить широке використання виявлених явищ і властивостей (ЕПФ і надпружність), обумовлених оборотними мартенситними перетвореннями, в різних областях науки, техніки (зокрема в авіакосмічному, автомобільному комплексах, приладобудуванні) і медицини.

1.5 Пам'ять форми у високоентропійних сплавах

Видатні властивості високоентропійних сплавів, а саме, значний опір дифузії та пластичній деформації, є дійсно тими, яких не вистачає сучасним високотемпературним сплавам із пам'яттю форми. З'явилася ідея поєднати корисні властивості

ВЕС та сплавів з пам'яттю форми. В роботі [22] співробітниками інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України був зроблений перший крок у цьому напрямку.

Пошук мартенситного перетворення у ВЕС базувався на дещо спрощеному підході до структурної стабільності, що був розвинутий Петтіфором. Він показав для чистих перехідних металів та твердих розчинів, що зміна електронної конфігурації від 3 до 10 е/а відповідає загальним структурним змінам. Інформація щодо структури високоентропійних сплавів, зібрана у [22], показала, що в околі 7 е/а утворюються багатоконпонентні сполуки зі структурою В₂, яку власне має аустеніт TiNi. Було приготовано чотири склади високоентропійних сплавів з електронною концентрацією в межах 6,75 е/а ÷ 7,25 е/а, де можна побачити, що склади високоентропійних сплавів варіювалися від еквіатомного до таких, де серед двох типів атомів (А – Ti, Zr, Hf та В – Co, Ni, Cu) по чергово виключалися атоми В типу при збереженні стехіометрії A₅₀B₅₀. Також впадають в око значні величини твердості та модулю пружності порівняно з нітінолом (перевищують більш ніж у 2 рази) [22].

1.6 Висновок до розділу 1

Аналіз сучасної літератури дозволив показати, що вже понад десятиліття функціональні матеріали та сплави з ефектом пам'яті форми привертають до себе велику увагу дослідників у зв'язку з їхніми незвичайними властивостями та новими напрямками їх застосування.

Перетворення мартенситного типу є дуже різноманітним, можуть спостерігатися як при низьких, так і при підвищених температурах, бути оборотними чи необоротними.

Аномальні механічні властивості сплавів з термопружним МП (ЕПФ, надпружністю) вже знайшли практичне застосування в різних областях науки, техніки і медицини.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали

У якості зразків для досліджень ми використовували наступні сплави HEA 200 (Zr = 10,48 %, Hf = 38,89 %, Cu = 17,31 %, Ni = 13,13 %, Co = 9,73 %, Ti = 10,46 %), HEA 55 (Zr = 20,1 %, Hf = 34,4 %, Cu = 16,2 %, Ni = 12,8 %, Co = 7,3 %, Ti = 9,2 %) та TiNi (Ni = 50,00 %, Ti = 50,00 %), склади приведені у вагових відсотках. Після плавки (в дуговій печі в захисній атмосфері аргону) відливки були порізані на зразки прямокутної форми розмірами (28 × 4 × 0,35) мм. Вивчення зразків проводилося в литому стані та після термоциклювання. Після вивчення литого стану даних сплавів, наступним кроком буде прийнято рішення щодо дослідження зразків після термічної обробки.

2.2 Методика експерименту

Дослідження мікроструктури даних сплавів відбувалися на мікроскопі марки Axiovert 40. Виготовлення зразків проводилося шляхом механічного шліфування на наждачному папері відповідних розмірів, після чого проводилося полірування із застосуванням частинок оксиду хрому. Потім зразки ретельно промивалися і було проведено хімічне травлення поверхні в розчині азотної, сірчаної, плавикової кислот та води в рівних пропорціях.

У відділі фазових перетворень розроблено обладнання для оцінки ступеня відновлення форми. При таких дослідженнях визначається накопичена деформації при мартенситному перетворенні та величини відновлювальної деформації при зворотному перетворенні, а також визначаються температурні інтервали прямого (M_s , M_f) та зворотного (A_s , A_f) мартенситного перетворення. Зразок в стані вихідної фази піддавався деформації прогином, при цьому максимальне напруження (σ_{max}) повинні бути значно нижчі межі пропорційності [22]. При температурі початку МП

зразок піддається деформації за допомогою мартенситного механізму деформації (з'являється прогин). По мірі збільшення кількості мартенситної фази прогин збільшується, і це збільшення триває по всьому температурному інтервалі прямого перетворення. При нагріванні, в результаті зворотного мартенситного перетворення здійснюється відновлення початкової форми зразка (тобто повернення накопиченої деформації) [22]. На рис. 2.1 зображено принципову схему установки.

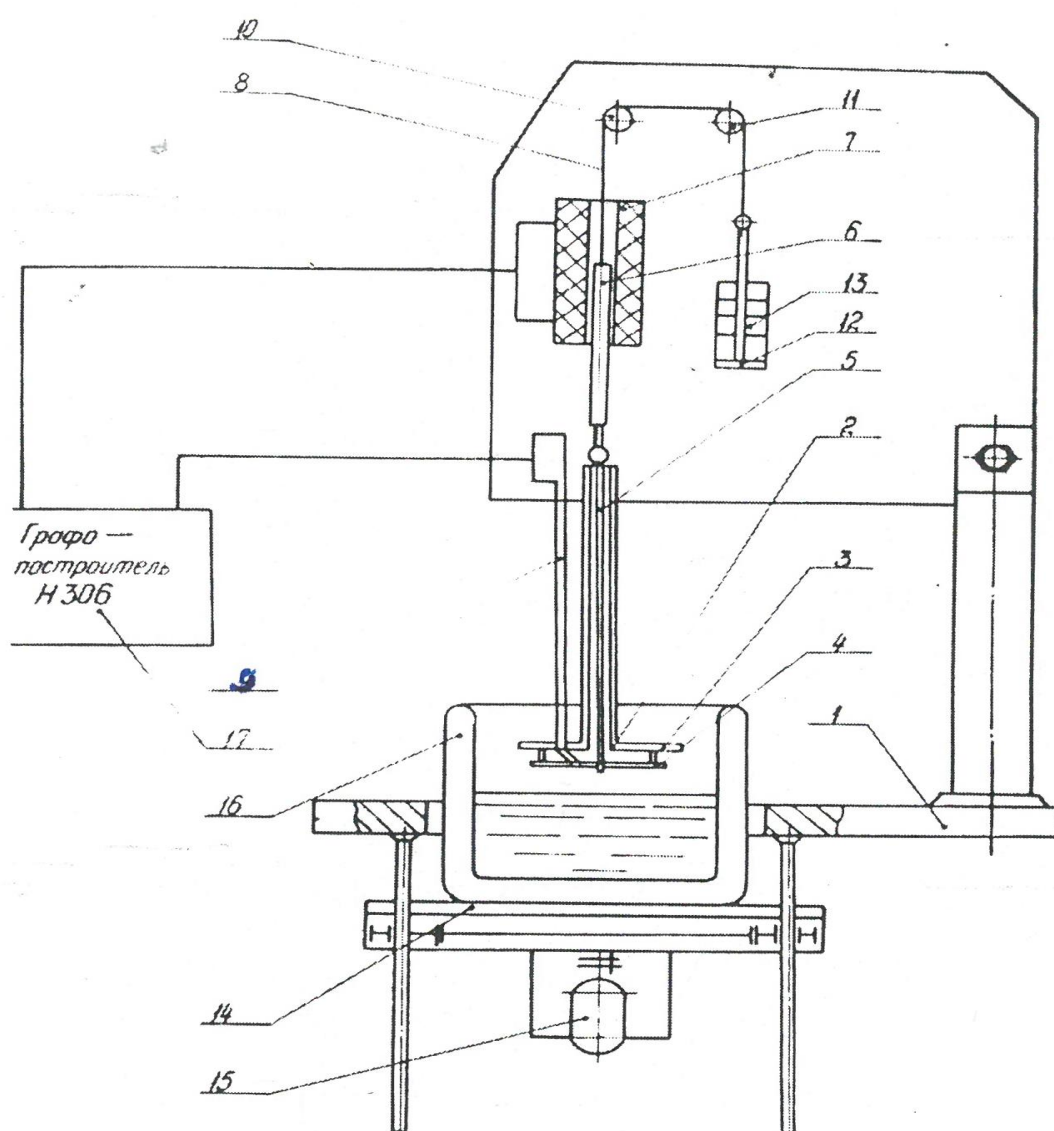


Рисунок 2.1 – Схема установки для дослідження ефекту пам'яті форми методом трьохточкового прогину [22]

Завдяки вантажу 13 через капронову нитку 8 та тяги 5, зразок 4 прижимається до опор 3, тобто навантаження відбувається за схемою трьох-точкового прогину [22].

Прикладене навантаження (σ_{max}), що зароджується у зразку в місці прикладання навантаження рівне:

$$\sigma_{max} = 3Pl / (2bh^2) , \quad (2.1)$$

де l – відстань між опорами (22 мм);

P – вага вантажу;

b, h – ширина та висота поперечного перерізу зразка.

Деформація ε виражається через прогин δ :

$$\varepsilon = 4h\delta / l^2 . \quad (2.2)$$

Зміщення середини зразка при зміні прогину δ через тягу 5 та нитку 8 передається сердечнику індукційного датчика 7. На первинну обмотку індукційного датчика посиляється опорна напруга частотою 200 Гц, що знімається зі звукового генератора. Після випрямлення та покриття постійної складової, сигнал, який пропорційний величині переміщення сердечника, поступає на вхід одної із координат двокоординатного самописця [22]. На вхід другої координати приладу подається сигнал від термопари 9, привареної точковим зварюванням безпосередньо до зразка. Час пробігу кареткою самописця всієї шкали складає 1 секунда, що дозволяє фіксувати зміну форми при швидкості зміни температури до 50 град/сек. Нагрів чи охолодження здійснювали насуваючи на зразок електропіч чи посудину Дьюара 16 із рідким азотом, яку встановлювали на рухому підставку 14, що приводиться в рух реверсивним двигуном [22].

Багатофункціональний прилад, «Мікрон-гамма» (рис. 2.2), призначений для дослідження фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалів методами безперервного вдавлювання індентора, сканування, металографії і топографії [23].

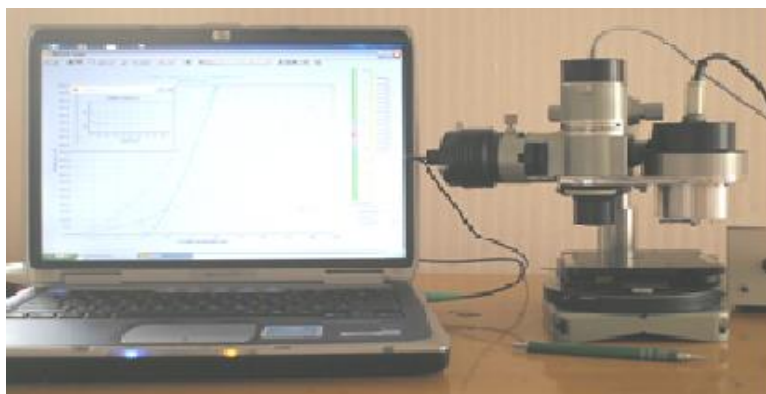


Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд «Мікрон-гамма» [23]

Основні технічні характеристики: максимальне навантаження 500 гр, діапазон вимірюваних переміщень (0,01 – 200) мкм. Швидкість навантаження індентора (0,01 – 100) гр/с, кількість реєстрованих значень в режимі мікро-вдавлювання 2000, діапазон переміщення столика (25 × 25) мм, похибка позиціонування столика 10 мкм, максимальне збільшення мікроскопа × 400, можливість нанесення прицільного уколу [23].

Метод безперервного вдавлювання індентора заснований на автоматичній реєстрації в процесі випробувань навантаження (P) на індентор і глибини (h) його впровадження в поверхню випробуваного матеріалу у вигляді діаграми навантаження $P = f(h)$ (див. рис. 2.3) [23].

Розшифрування такої діаграми дозволяє отримувати не тільки більш широку, але також і принципово нову, в порівнянні зі стандартним методом випробувань на мікротвердість, інформацію. Метод дозволяє фіксувати цінну інформацію про сам процес вдавлювання індентора, враховуючи процеси, що відбуваються внаслідок

релаксації напружень, зміни форм матеріалу під індентором в процесі вдавлювання, при витримці під навантаженням, при навантаженні [23].

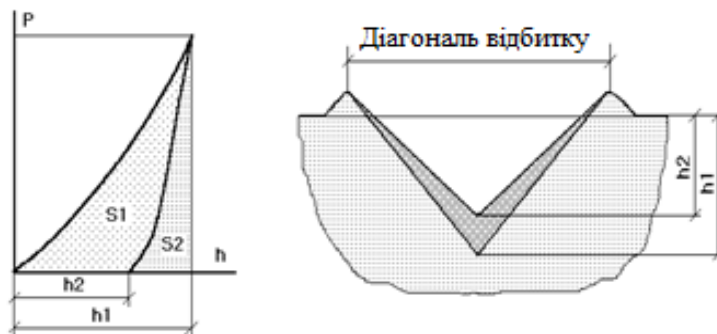


Рисунок 2.3 – Діаграма навантаження і січення відбитку [23]

Метод безперервного вдавлювання дозволяє: проводити випробування на мікротвердість в діапазоні малих і надмалих навантажень; вивчати особливості мікрордеформації матеріалів з кінетики впровадження індентора; вимірювати градієнт властивостей по глибині впровадження; відчувати матеріали з поганою здатністю, що відображає (зокрема полімерні матеріали), а також матеріали, у яких відбиток сильно змінює розміри після зняття навантаження; вимірювати крихкість матеріалів по діаграмі впровадження; вимірювати пружність матеріалів [23].

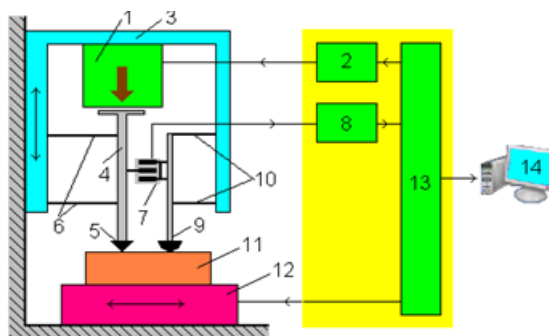
Діаграма являє собою роботу, витрачену індентором на подолання опору матеріалу (площа під гілкою навантаження S_1) і роботу витрачену матеріалом на відновлення своїх властивостей (площа під гілкою розвантаження S_2) [23].

Прилад працює в такий спосіб (див. рис. 2.4 блок-схема приладу). Шток 4 з індентором 5 і щуп 9 закріплені до корпусу блоку навантаження 3 за допомогою плоских пружин 6 і 10 відповідно. Пружини дозволяють переміщатися штоку 4 і щупу 9 в строго вертикальному напрямку в межах 0,5 мм [23].

Плавню опускаючи корпус блоку навантаження 3, встановлюють індентор 5 і щуп 9 на поверхню зразка 11. Запустивши ПЗ і вибравши необхідне навантаження

і швидкість навантаження, навантажують індентор за допомогою електромагнітного навантажувача 1, за допомогою цифро-аналогового перетворювача (ЦАП), що під номером 2 [23].

В процесі навантаження індентора 5 відбувається реєстрація глибини його впровадження щодо щупа 9 (щодо поверхні зразка).



1 - електромагнітний навантажувач, 2 - ЦАП, 3 - корпус блоку навантаження, 4 - шток, 5 - індентор, 6 - плоскі пружини індентора, 7 - датчик малих переміщень, 8 - АЦП, 9 - щуп, 10 - плоскі пружини щупа, 11 - зразок, 12 - предметний стіл, 13 - мікропроцесор, 14 - комп'ютер

Рисунок 2.4 – Блок-схема приладу [23]

Глибина впровадження реєструється датчиком малих переміщень 7 за допомогою аналого-цифрового перетворювача (АЦП) 8. Корпус датчика 7 закріплений до щупа 9, а якір (рухома частина) до штоку 4 з індентором 5. Таким чином, датчик 7 завжди вимірює переміщення штока 4 з індентором 5 щодо щупа 9. Мікропроцесор 13 служить для управління АЦП, ЦАП, двохкоординатним предметним столом 12 і формує протоколи обміну з комп'ютером. Всі дані виводяться на екран у вигляді таблиці з розрахованими значеннями [23]. Застосування щупа (диференціального методу вимірювання) дозволяє в десятки разів зменшити вплив вібрацій і жорсткості конструкції приладу на показання, так як вимірюється глибина впровадження індентора щодо щупа, тобто поверхні, а не прогину предметного столу і стійки приладу [23].

Методичні засади визначення твердості і модуля пружності по діаграмах впровадження базуються на методі Олівера-Фара [24] і прийнятого в якості міжнародного стандарту.

Діаграма впровадження індентора і схематичне уявлення невідновленого і відновленого відбитків наведені на рис. 2.5: h - максимальна глибина впровадження; h_r - глибина відновленого відбитка; h_c - контактна глибина; h_s - зміщення контактної поверхні при вдавлюванні; h_e - пружне відновлення відбитка; $2a$ - розмір відбитка на поверхні після зняття навантаження; α і α_1 - кути між віссю і гранню при навантаженні і після зняття навантаження, відповідно [24].

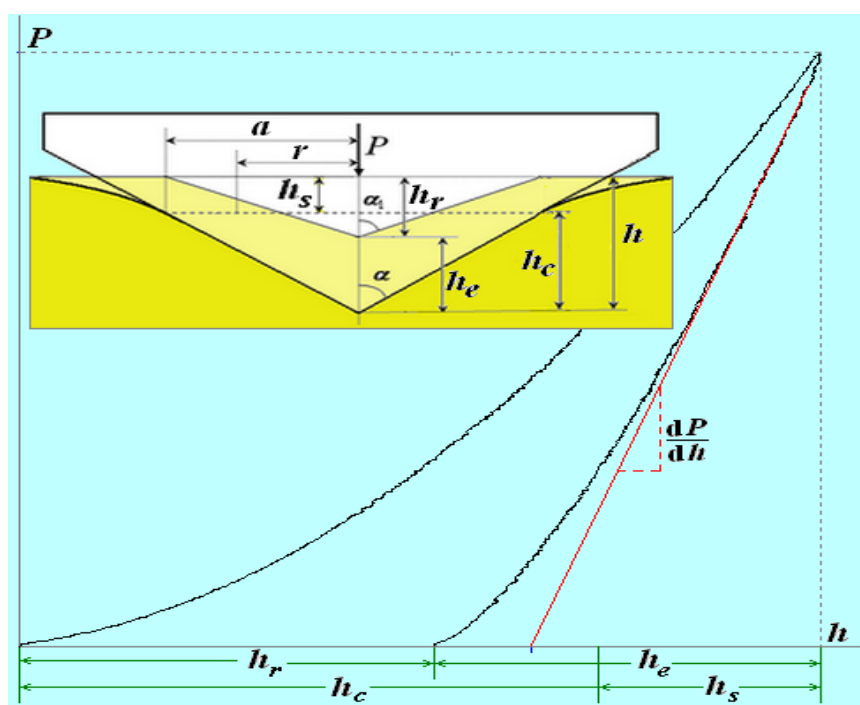


Рисунок 2.5 – Діаграма впровадження індентора і схематичне уявлення невідновленого і відновленого відбитків [24]

Зі схеми відбитка контактна глибина дорівнюватиме:

$$h_c = h - h_s, \quad (2.3)$$

де h_c – зміщення контактної поверхні при вдавлюванні або пружне відновлення відбитка в точці $r = a$ [24].

Зазвичай записують:

$$h_c = h - \varepsilon (P / S), \quad (2.4)$$

де $S = dP / dh$ - контактна жорсткість, яка визначається при лінійної апроксимації приблизно 30 % кривої розвантаження, починаючи від P , або як похідна до кривої розвантаження в точці h ;

ε – коефіцієнт, що залежить від форми профілю індентора [24].

За контактної глибини h_c розраховується значення проекції контактної площі:

$$A = 24,5 \times h_c^2. \quad (2.5)$$

Мікротвердість визначається за формулою:

$$H = P / A = P / 24,5 \times h_c^2. \quad (2.6)$$

Модуль пружності визначається за формулою:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (2.7)$$

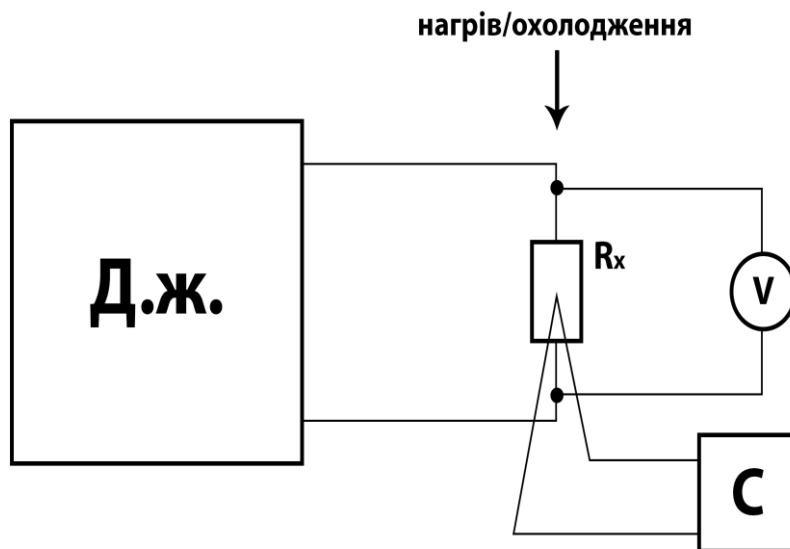
де β – поправочний коефіцієнт, $\beta = 1,0124$ для індентора Віккерса;

$\beta = 1,034$ для індентора Берковича [24].

Для вимірювання залежності електричного опору від температури було обрано схему, при якій зразок під'єднується до джерела живлення в якості навантаження (дана схема зображена на рис. 2.6) [24].

Головною метою даного дослідження було визначити характеристичні температури перетворення. Ці температури визначалися за допомогою дослідження

зміни опору зразків від зміни температури, а саме визначалися аномальні ділянки залежності опір-температура.



Д.ж. - джерело живлення, R_x - зразок, V - вольтметр, С - самописець

Рисунок 2.6 – Схема установки для виміру залежності електричного опору від температури

Процес дослідження відбувався таким чином, зразок встановлювали у вимірювальний прилад. Вимірювання температури здійснювалося за допомогою термопари хромель-алюмель, яку необхідно приварити до зразка, її вільні кінці під'єднувалися до самописця. Потім здійснювався непрямий нагрів, за допомогою пічки, куди поміщали зразок, а далі охолодження, яке відбувалося за рахунок занурення зразка до рідкого азоту. Після чого залежність зміни опору від температури реєстрував самописець.

І ще один метод дослідження, який має назву динамічний механічний аналіз (з англ. «dynamic mechanical analysis», DMA 242). Це метод визначення механічних властивостей матеріалів, як функція від часу, температури та частоти коливання. В нашому випадку, ми зосереджуємося на вимірюванні модулю Юнга та залежності зміни прогину зразка від температури. На рис. 2.7 зображено схему, на якій виконувалося дослідження.

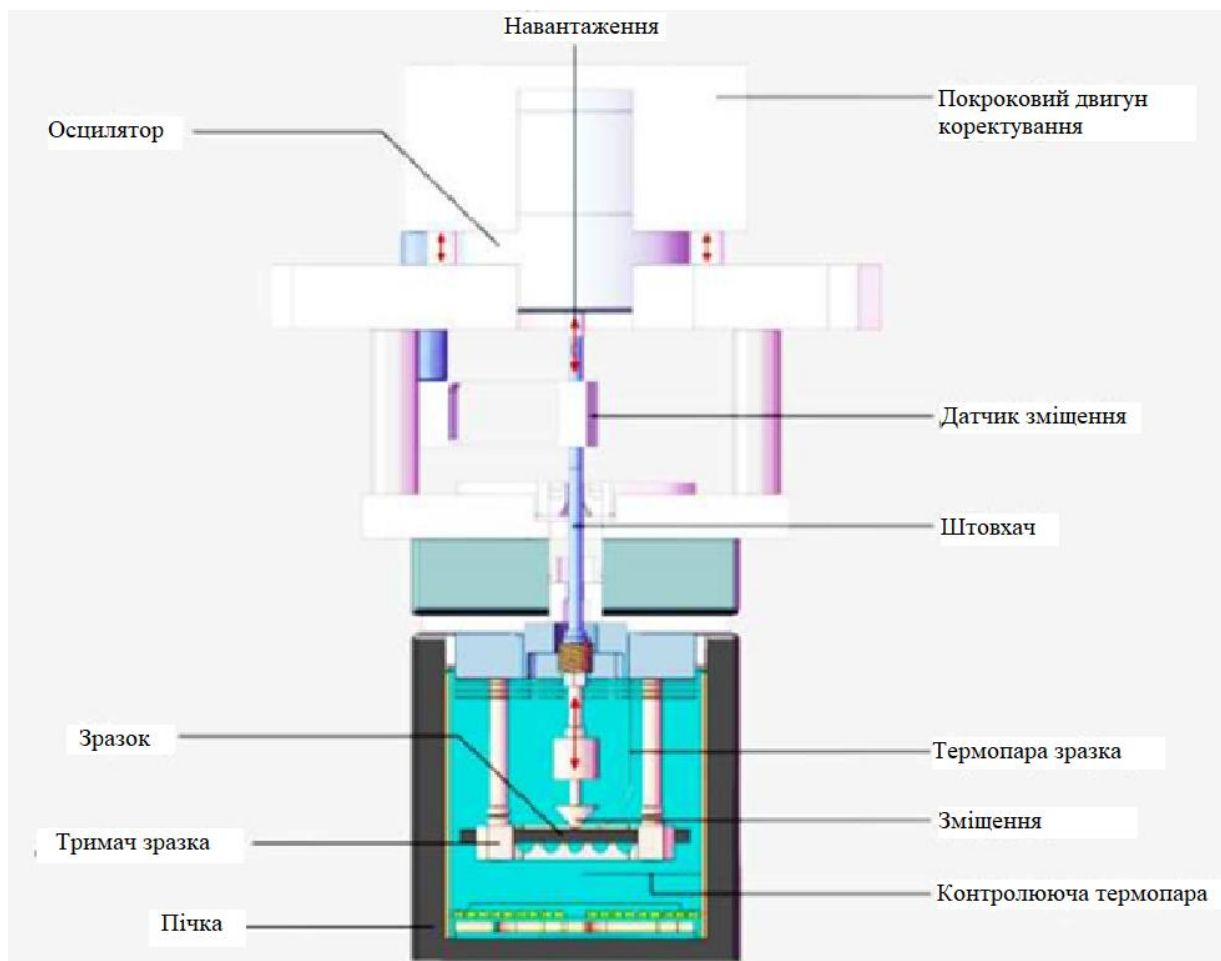


Рисунок 2.7 – Схема приладу DMA 242 E Artemis

Зразок розміщується між двома затискачами. Потім до зразка додається коливальні (динамічне) зусилля, яке викликають за допомогою електродвигуна з обертовими рухами (зазвичай назад-вперед) і лінійними рухами (зазвичай вгору-вниз), які також характеризуються частотою (швидкістю коливань) і зусиллям (енергія, що додається до зразка).

Отримана в результаті деформація (переміщення) зазвичай вимірюється за допомогою датчика лінійного переміщення, а потім його аналоговий сигнал перетворюється в цифровий сигнал.

Наявність датчиків сили і зміщення дозволяє обмежитися проведенням експерименту в області лінійних залежностей деформації від прикладеного навантаження. Це забезпечує найбільш коректне вимірювання модуля пружності для досліджуваної системи.

Поки модуль пружності має максимальні значення експеримент проходить в режимі контролю за навантаженням. У момент фазового переходу, коли модуль пружності починає різко знижуватися, експеримент перемикається в режим контролю за зміщенням. Для найбільш коректного вимірювання модуля пружності необхідно, щоб жорсткість випробуваного зразка була нижче жорсткості тримачів зразка в приладі. Єдиний спосіб знизити жорсткість зразка - змінити його геометричні розміри: або зменшити товщину (не завжди можливо), або збільшити довжину, тому проводилася серія попередніх дослідів для підбору вимірювальних параметрів як зразка, так і приладу.

Далі за допомогою програмного забезпечення будується графік залежності зміни прогину зразка від температури та залежність динамічного модуля пружності від температури.

2.3 Висновок до розділу 2

Наш вибір об'єктів дослідження є цілком обґрунтованим, оскільки було підібрано серію ВЕС, в яких структура подібна до вихідної структури нітінолу, що дає можливість нам порівнювати дані сплави.

Схема установки, побудована на принципі трьохточкового згину, для дослідження ефекту пам'яті форми є найоптимальнішою для забезпечення точного результату. Визначення мікротвердості по Мейеру дозволяє отримати значення механічного модуля (Юнга) та працювати з крихкими і надміцними матеріалами, та матеріалами, що складно обробляються. Це є важливим, оскільки нітінол та ВЕС дуже важко обробляються різанням, та існує можливість дослідити механічні властивості окремих ділянок зразка.

Застосований комплекс методик дозволяє отримати важливі нам дані, що характеризують мікроструктуру наших сплавів, характеристичні параметри перетворення, ступінь відновлення форми та механічні властивості, що дозволить повноцінно порівняти наші сплави з нітінолом.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дослідження мікроструктури даних сплавів

Вивчення високоентропійних сплавів відбувалося в п'ять етапів, спочатку приводилися мікроструктурні дослідження, оскільки можна сказати, що рельєф це основна ознака мартенситного перетворення. В даному випадку дослідження проводилися в прямому і косому світлі (приведені фотографії мікроструктури зроблені в косому світлі).

На рисунку 3.1 показано мікроструктуру сплаву HEA 200. Розмір зерна приблизно сягає в 110 мкм. При дослідженні мартенситного рельєфу не було виявлено, оскільки температура утворення мартенситних кристалів нижча за кімнатну температуру, при якій відбувалося дослідження.

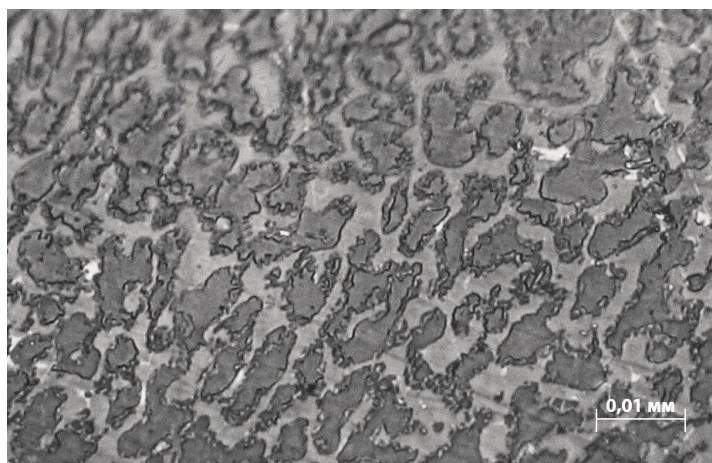


Рисунок 3.1 – Мікроструктура сплаву HEA 200

На рис 3.2 приведена фотографія мікроструктури сплаву HEA 55. Розміри зерен коливаються в межах (50-100) мкм.

У зв'язку з невідповідністю температур (мається на увазі температури утворення мартенситу та температури при якій відбувалися мікроструктурі дослідження) мартенситних кристалів в даному сплаві теж не спостерігається.

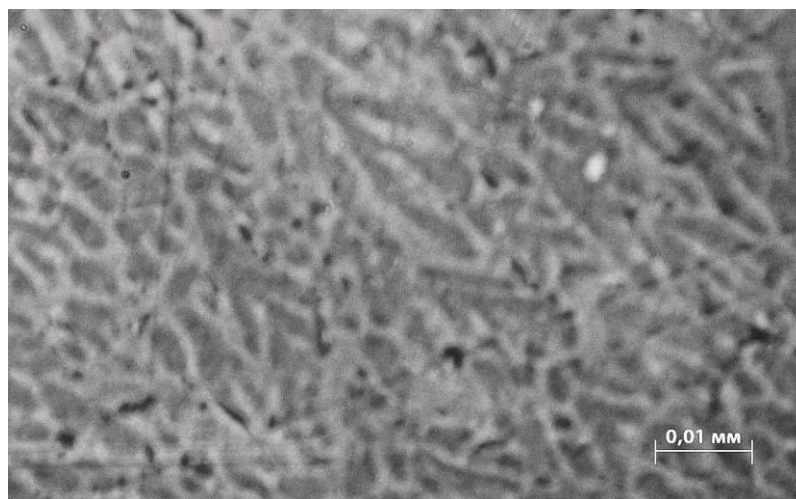


Рисунок 3.2 – Мікроструктура сплаву HEA 55

Мікроструктурні дослідження нітінолу приведені на рисунку 3.3.

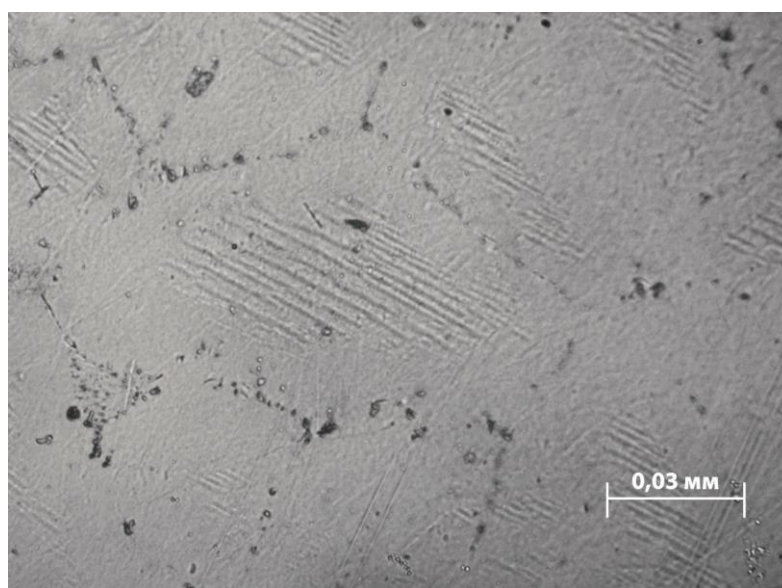


Рисунок 3.3 – Мікроструктура сплаву TiNi

Можна спостерігати характерний для мартенситних кристалів рельєф. Розмір зерен в даному зразку становить приблизно (280 - 320) мкм.

При аналізі даних мікроструктур видно, що розмір зерна у високоентропійних сплавах значно менший ніж в нітінолі (приблизно втричі менший).

Присутність мартенситного рельєфу спостерігали тільки в нітінолі тому, що розрахована температура M_s була практично рівна кімнатній температурі (тобто температурі при якій проводився дослід).

3.2 Ступінь відновлення форми, визначення параметрів мартенситного перетворення

На обладнанні, створеному у відділі фазових перетворень Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова, було проведено дослідження пам'яті форми у сплавах HEA 200, HEA 55 та TiNi.

Нижче приведено результати, у вигляді залежності прогину від температури для сплавів, що досліджуються. На рисунку 3.4 показано один із циклів TiNi.

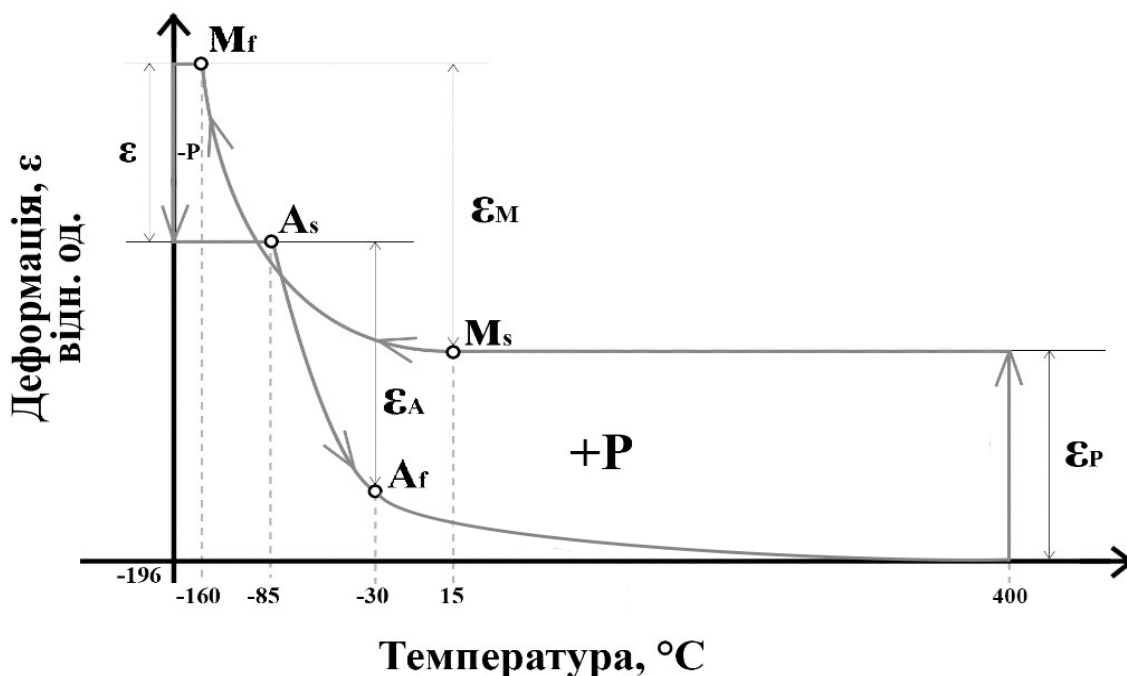


Рисунок 3.4 – Графік залежності прогин – температура для TiNi

На рисунку 3.5 та рисунку 3.6 показано графіки залежностей для сплавів HEA 55 та HEA 200 відповідно.

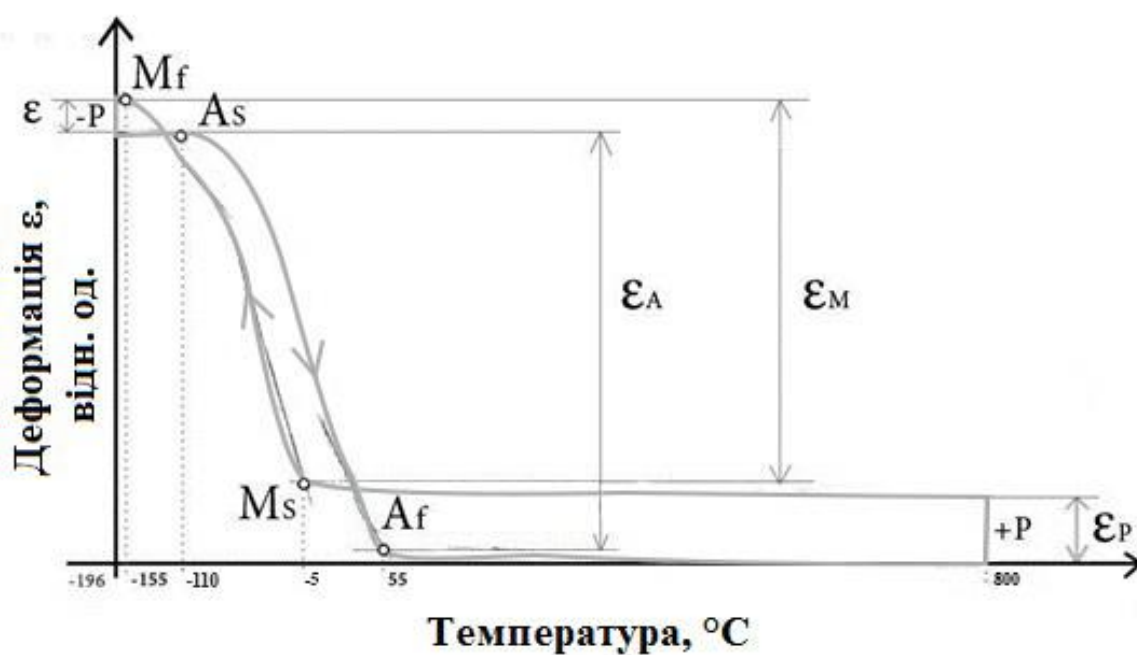


Рисунок 3.5 – Графік залежності прогин – температура для сплаву HEA 55

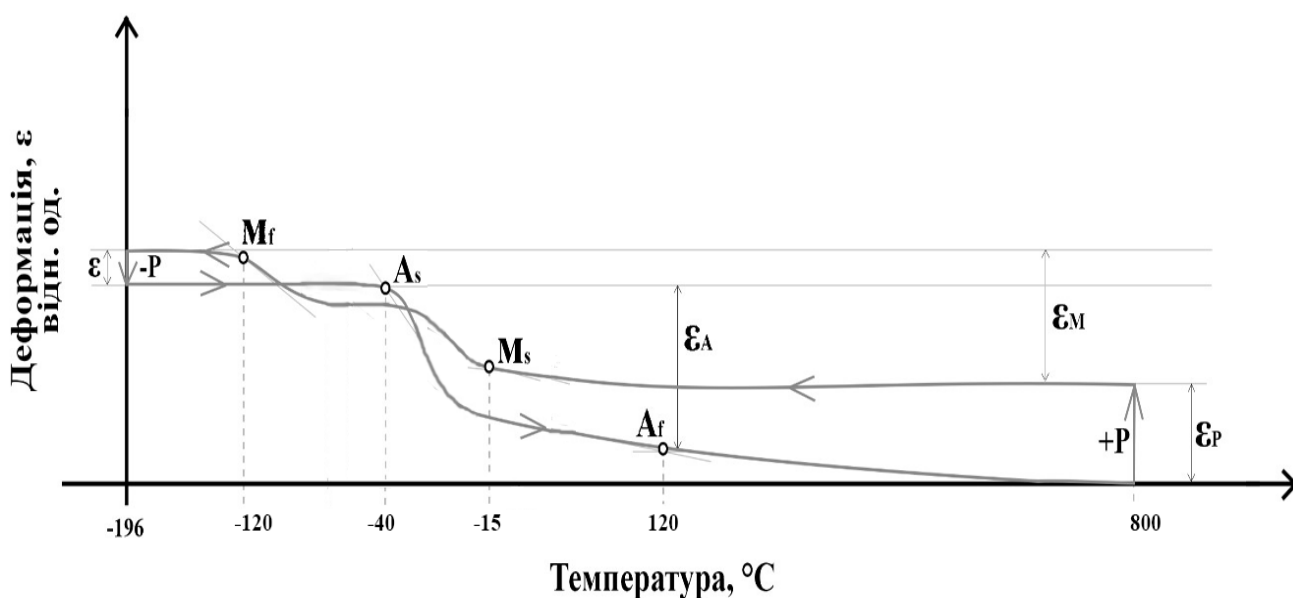


Рисунок 3.6 – Графік залежності прогин – температура для HEA 200

Із графіків можна побачити, що сплав TiNi, HEA 200 та HEA 55 повністю відновили свою форму. Однак слід зауважити, що не у всіх циклах дані сплави відновлювали форму на 100 %.

Дослідження відновлення форми однозначно вказали на те, що ми маємо справу з термопружним МП.

Головною метою даної роботи є визначення параметрів мартенситного перетворення та ступеня відновлення форми [18].

Безпосередньо для їх визначення спочатку необхідно провести експеримент з визначення ступеня відновлення форми сплавів, що досліджуємо. Для цього отримуємо залежності деформації від температури і за допомогою теоретичних розрахунків отримуємо параметри мартенситного перетворення.

Відновлення форми зразку можна розрахувати за формулою 3.1 :

$$K = \frac{100(\varepsilon_P + \varepsilon_M) - \varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon_P + \varepsilon_M}, \quad (3.1)$$

де ε_P – деформація при навантаженні;

ε_M – деформація при прямому МП;

ε – деформація при розвантаженні;

ε_A – деформація при зворотному МП.

В таблиці 3.1 представлено параметри мартенситного перетворення для сплаву HEA 200.

Варто сказати, що дані ВЕС є новим класом сплавів, які ще малодосліджені, тому при відносно невеликій кількості температурного циклювання можливий розкид температур, як прямого так і зворотного мартенситного перетворення. І одразу запевнити, що є причиною такої поведінки не можна, оскільки для цього потрібно більш детальне вивчення даних сплавів.

Як припущення, можливий розкид температур відбувся внаслідок дефектів лиття (з утворенням дефектної структури), що впливають на мартенситне перетворення, чи з проходженням пластичної деформації в зразку.

Таблиця 3.1 – Параметри мартенситного перетворення НЕА 200

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП	Деформація при навантаженні	Максимальна температура нагріву	Деформація при прямому МП	Деформація при розвантаженні	Деформація при оберненому МП	Коеф. відновлення форми зразку
		M _S , °C	M _F , °C	A _S , °C	A _F , °C	ε _P , мм	T _P , °C	ε _M , мм	ε, мм	ε _A , мм	K, %
НЕА 200	1	-20	-110	-45	110	0,005	800	0,0042	0,001	0,0065	98,99
	2	-10	-115	-40	120	0,0075	800	0,002	0,003	0,009	98,73
	3	-15	-125	-50	115	0,0065	800	0,002	0,0017	0,0055	99,68
	4	-25	-130	-35	140	0,0052	800	0,004	0,0015	0,007	100
	5	-5	-115	-40	135	0,0045	800	0,004	0,0017	0,016	99,91
	6	-25	-120	-45	125	0,0032	800	0,0047	0,001	0,012	98,35
	7	-10	-130	-25	150	0,0025	800	0,0032	0,0015	0,0095	99,01
	8	-15	-125	-35	120	0,0027	800	0,0075	0,0021	0,010	97,03
	9	-15	-110	-55	115	0,004	800	0,008	0,0001	0,013	96,08
	10	-10	-115	-50	120	0,0025	800	0,007	0,003	0,011	98,97
	11	-15	-130	-55	125	0,003	800	0,011	0,0002	0,0127	100
	12	-20	-115	-60	120	0,0025	800	0,01	0,0012	0,0145	99,74
	13	-25	-135	-50	150	0,0042	800	0,0075	0,003	0,0115	98,03
	14	-20	-125	-25	145	0,003	800	0,0012	0,001	0,007	97,09
	15	-15	-125	-15	140	0,0037	800	0,003	0,0015	0,0092	98,93
	16	-25	-145	-20	135	0,005	800	0,005	0,001	0,0085	98,67
	17	-10	-150	-25	120	0,005	800	0,005	0,0015	0,01	98,85
	18	-5	-140	-30	130	0,005	800	0,005	0,0005	0,011	98,85
	19	-20	-145	-20	140	0,0045	800	0,006	0,0005	0,0095	100
	20	-10	-135	-35	125	0,004	800	0,0042	0,001	0,011	99,13
	21	-20	-130	-35	110	0,0015	800	0,005	0,0007	0,0065	98,89
	22	-15	-120	-40	120	0,004	800	0,005	0,002	0,01	100
	23	-30	-115	-35	115	0,0055	800	0,0075	0,003	0,008	98,66
	24	-25	-140	-20	110	0,006	800	0,007	0,001	0,011	98,93
	25	-35	-130	-25	110	0,0055	800	0,0067	0,0022	0,013	99,75

Із результатів, що маємо в таблиці 3.1, можна побачити, що зразок НЕА 200 має на певних циклах повне відновлення форми. Також, було пораховано прикладене навантаження для сплаву НЕА 200, що становило 28,45 МПа.

В таблиці 3.2 приведено параметри мартенситного перетворення для сплаву НЕА 55.

Таблиця 3.2 – Параметри мартенситного перетворення для НЕА 55

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП	Деформація при навантаженні	Максимальна температура нагріву	Деформація при прямому МП	Деформація при розвантаженні	Деформація при оберненому МП	Коеф. відновлення форми зразку
		M_s , °C	M_F , °C	A_s , °C	A_F , °C	ϵ_P , мм	T_P , °C	ϵ_M , мм	ϵ , мм	ϵ_A , мм	K , × 100 %
НЕА 55	1	-5	-120	-50	80	0,0025	800	0,018	0,0019	0,016	0,87
	2	-10	-110	-80	65	0,0034	800	0,019	0,0015	0,019	0,92
	3	-5	-110	-70	50	0,0028	800	0,018	0,0009	0,019	0,96
	4	-10	-150	-70	40	0,0022	800	0,018	0,0018	0,018	0,98
	5	-10	-160	-110	60	0,0028	800	0,018	0,0006	0,021	0,99
	6	-5	-155	-110	55	0,0031	800	0,019	0,0019	0,021	1
	7	-15	-150	-95	40	0,0028	800	0,019	0,0023	0,020	1
	8	-10	-145	-100	40	0,0037	800	0,022	0,0029	0,018	0,96
	9	-15	-160	-110	65	0,0037	800	0,017	0,0020	0,018	0,97
	10	-15	-160	-90	45	0,0021	800	0,016	0,0013	0,017	1

З отриманих результатів, що приведено в таблиці 3.2, можна побачити, що зразок НЕА 55 має на 6, 7 та 10 циклах повне відновлення форми. Враховуючи вагу навантаження P , було пораховано прикладене навантаження σ_{\max} для сплаву НЕА 55, що становить 27,55 МПа.

В таблиці 3.3 показано параметри МП для сплаву NiTi.

Таблиця 3.3 – Параметри мартенситного перетворення для NiTi

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП	Деформація при навантаженні	Максимальна температура нагріву	Деформація при прямому МП	Деформація при розвантаженні	Деформація при оберненому МП	Коеф. відновлення форми зразку
		M _S , °C	M _F , °C	A _S , °C	A _F , °C	ε _P , мм	T _P , °C	ε _M , мм	ε, мм	ε _A , мм	K, %
NiTi	1	20	-150	-80	-25	0,01909	400	0,04364	0,00318	0,06136	98,97
	2	20	-160	-80	-30	0,00273	400	0,06818	0,00455	0,06636	99,01
	3	15	-160	-85	-30	0,0028	400	0,0189	0,0006	0,0121	100
	4	15	-155	-85	-35	0,00409	400	0,09682	0,01136	0,09273	98,96
	5	20	-150	-85	-20	0,00955	400	0,06636	0,00455	0,07727	98,92
	6	15	-155	-80	-25	0,00091	400	0,01636	0,00045	0,0152	99,10
	7	20	-160	-90	-30	0,00069	400	0,03621	0,00034	0,03483	99,04
	8	15	-160	-80	-25	0,00207	400	0,03621	0,00103	0,03655	100
	9	15	-155	-85	-30	0,00517	400	0,02483	0,00138	0,0342	98,95
	10	20	-160	-80	-30	0,00069	400	0,02517	0,00345	0,02724	98,81

Після аналізу результатів, які приведені в таблиці 3.3, можна побачити що зразок NiTi також має на певних циклах повне відновлення форми, зокрема на 3 та 8 циклі. Пораховане прикладене навантаження для даного сплаву становить 14,7 МПа. Ступінь відновлення форми в нітінолі на 1 – 2 % вищий ніж у високоентропійних сплавах.

3.3 Дослідження мікротвердості, визначення модуля Юнга

У табл. 3.4 та табл. 3.5 наводяться дані мікротвердості отримані в різних ділянках поверхні, також визначення мікротвердості по Мейеру дозволяє розрахувати механічний модуль (Юнга).

У таблиці відображені такі значення мікротвердості: $H_{\text{Мейер}}$ - мікротвердість по Мейеру, та розрахований модуль Юнга, для всіх вимірів.

Таблиця 3.4 – Результат дослідження мікротвердості для NiTi

Номер виміру №	Вага навантаження Р, гр.	Швидкість навантаження V, гр/с	Час витримки Т, сек.	Значення мікротвердості, ГПа	Модуль Юнга Е, ГПа
				$H_{\text{Мейер}}$	
1	20	2,0	10	5,881	48,3
2	20	2,0	10	6,138	58,1
3	20	2,0	10	7,455	44,4
4	20	2,0	10	6,621	38,2
5	20	2,0	10	8,344	57,4
6	20	2,0	10	7,321	49,8

Середнє значення мікротвердості для NiTi становить: $H_{\text{Мейер}} = 6,96$ ГПа. Із результатів, що показано в табл. 3.5, розраховане середнє значення мікротвердості для НЕА 200 становить: $H_{\text{Мейер}} = 9,98$ ГПа.

Таблиця 3.5 – Результат дослідження мікротвердості для НЕА 200

Номер виміру №	Вага навантаження Р, гр.	Швидкість навантаження V, гр/с	Час витримки Т, сек.	Значення мікротвердості, ГПа	Модуль Юнга Е, ГПа
				$H_{\text{Мейер}}$	
1	20	2,0	10	9,710	42,3
2	20	2,0	10	8,213	42,6
3	20	2,0	10	9,812	50,4
4	20	2,0	10	13,419	50,1
5	20	2,0	10	9,623	48,6
6	20	2,0	10	9,118	45,7

Із даних, що в табл. 3.6 було розраховано середнє значення мікротвердості для НЕА 55 становить: $H_{\text{Мейер}} = 9,21$ ГПа.

Таблиця 3.6 – Результат дослідження мікротвердості для НЕА 55

Номер ви-міру №	Вага навантаження Р, гр.	Швидкість навантаження V, гр/с	Час витримки Т, сек.	Значення мікротвердості, ГПа	Модуль Юнга Е, ГПа
				H _{Мейер}	
1	20	2,0	10	8,410	40,3
2	20	2,0	10	8,313	44,2
3	20	2,0	10	9,709	48,2
4	20	2,0	10	11,409	54,2
5	20	2,0	10	8,740	48,6
6	20	2,0	10	8,668	45,9

Підрахувавши та порівнявши середні значення модуля пружності для всіх трьох сплавів, маємо: NiTi (E = 49,36 ГПа), НЕА 55 (E = 46,9 ГПа) та для НЕА 200 (E = 46,6 ГПа). Можна сказати, що ці три сплави мають порівнювальні механічні властивості.

3.4 Вимірювання залежності електричного опору від температури, та визначення характеристичних температур перетворення

Головною метою даного дослідження було отримати характеристичні температури перетворення, а не зміну опору. Обладнання на якому відбувалося дослідження, теж було створено у відділі фазових перетворень Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова. Після проведення даного досліду, було отримано і проаналізовано графіки залежностей електричного опору від температури, та відповідно визначено температури прямого і зворотного мартенситного перетворення для сплавів НЕА 200, НЕА 55 та TiNi.

В табл. 3.7 показано розраховані характеристичні температури для сплаву NiTi, можна спостерігати їх подібність до температур, що були визначені при дослідженні сплаву на пам'ять форми.

Таблиця 3.7 – Характеристичні температури, визначені при вимірювання залежності електричного опору від температури для сплаву NiTi

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП
		M_s , °C	M_F , °C	A_s , °C	A_F , °C
NiTi	1	20	-155	-80	-25
	2	25	-155	-85	-20
	3	20	-150	-80	-25
	4	20	-150	-80	-20
	5	25	-160	-85	-20
	6	20	-155	-85	-25
	7	15	-150	-80	-20
	8	25	-155	-80	-25
	9	25	-155	-85	-20
	10	20	-150	-85	-20

На рис. 3.7 показано залежність електричного опору від температури в 3 циклі дослідження.

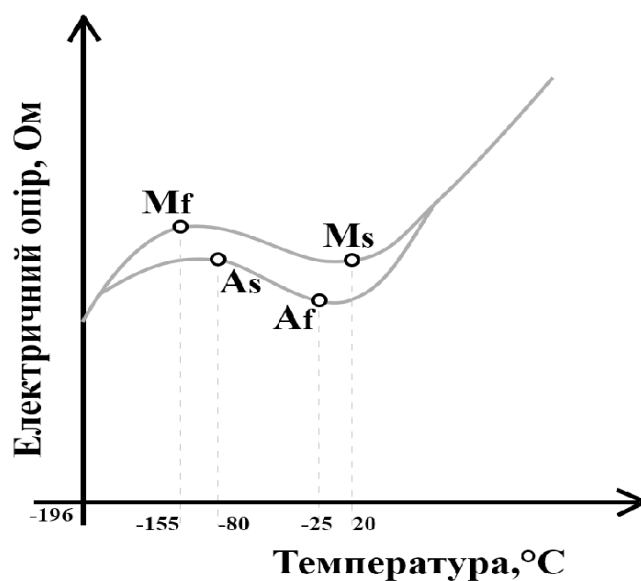


Рисунок 3.7 – Залежність електричного опору від температури в NiTi

В табл. 3.8 показано розраховані характеристичні температури для сплаву HEA 200.

Таблиця 3.8 – Характеристичні температури, визначені при вимірювання залежності електричного опору від температури для зразку HEA 200

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП
		M_s , °C	M_F , °C	A_s , °C	A_F , °C
HEA 200	1	10	-90	-50	95
	2	0	-80	-45	80
	3	-5	-85	-55	90
	4	-10	-90	-50	95
	5	-5	-95	-45	95
	6	-5	-95	-40	95
	7	-5	-95	-45	95
	8	-5	-95	-40	95
	9	-10	-90	-40	90
	10	-5	-95	-45	90

З таблиці видно, температура початку перетворення в першому циклі найвища, а потім поступово падає і в п'ятому циклі приходить до стабільного значення і майже таким же лишається. Певна розбіжність також спостерігається при аналізі температур закінчення прямого перетворення, але також є тенденція до стабілізації.

На рис. 3.8 показано залежність електричного опору від температури в одному з циклів дослідження сплаву HEA 200.

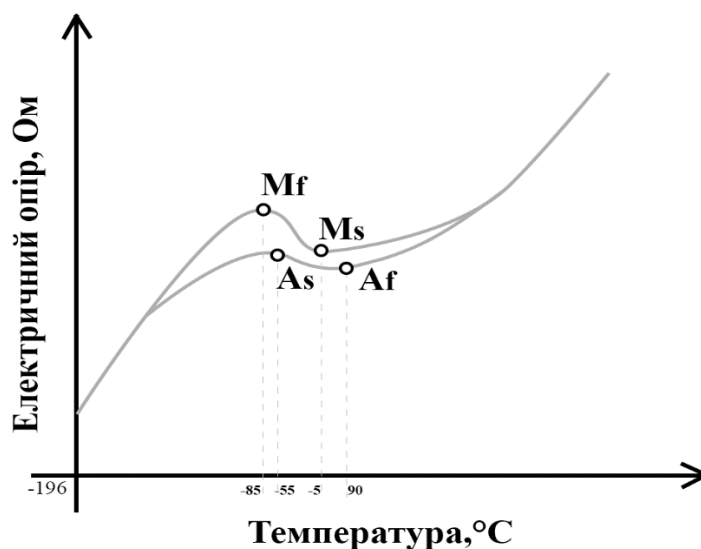


Рисунок 3.8 – Залежність електричного опору від температури сплаву HEA 200

В табл. 3.9 показано розраховані характеристичні температури для HEA 55.

Таблиця 3.9 Характеристичні температури, визначені при вимірювання залежності електричного опору від температури для зразку HEA 55

Зразок	Цикли дослідів	Температура початку прямого МП	Температура кінця прямого МП	Температура початку оберненого МП	Температура кінця оберненого МП
		M_s , °C	M_f , °C	A_s , °C	A_f , °C
HEA 55	1	-10	-150	-110	30
	2	-5	-145	-90	40
	3	-10	-140	-100	35
	4	-10	-155	-105	40
	5	-5	-155	-110	40
	6	-10	-150	-110	55
	7	-15	-155	-105	55
	8	-10	-155	-100	50
	9	-10	-150	-105	55
	10	-10	-155	-105	50

В сплаві НЕА 55 характеристичні температури мають більш сталу залежність від кількості циклів.

На рис. 3.9 показано залежність електричного опору від температури в 3 циклі дослідження сплаву НЕА 55.

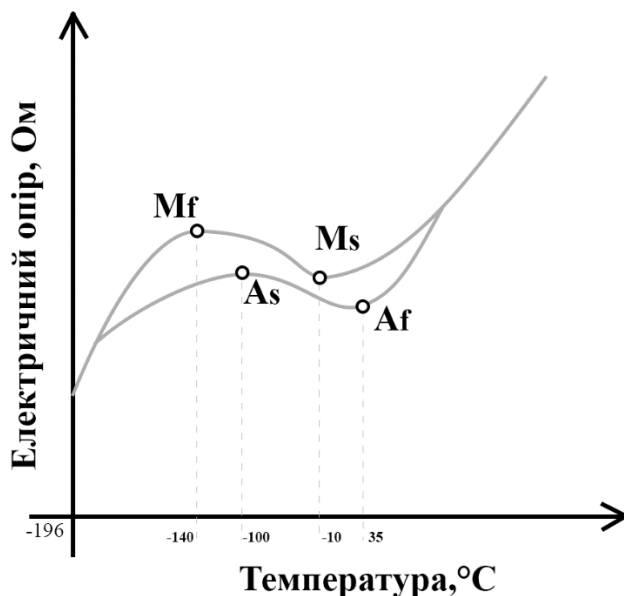


Рисунок 3.9 – Залежність електричного опору від температури сплаву НЕА 55

Із рисунка видно, що зі збільшенням температури опір зразка збільшується, а також спостерігається аномальна ділянка у вигляді структурного перетворення (проходження мартенситного перетворення).

3.5 Динамічний механічний аналіз

Дане дослідження проводилися у центрі колективного користування Фізико-технологічного інституту НАН України, для визначення значення модуля Юнга, та залежності зміни прогину зразка від температури. За допомогою динамічного механічного аналізу визначення модуля Юнга проводиться більш точно, якщо потрібно знати модуль всього зразка (як інтегральну характеристику матеріалу).

Оскільки в даному випадку DMA дає інтегральну характеристику, тобто не прив'язаний до місцевості вдавлювання, то значення модуля Юнга розраховується для всього зразка, а не локально, за рахунок чого і є більш точнішим методом.

На рисунку 3.10 показано зміну модуля (зміна прогину зразка) від температури. Спостерігаються характерні ділянки, що вказують на пряме та зворотне перетворення, та видно що модуль змінюється від приблизно 50000 МПа (аустеніт) до 3000 МПа мартенсит.

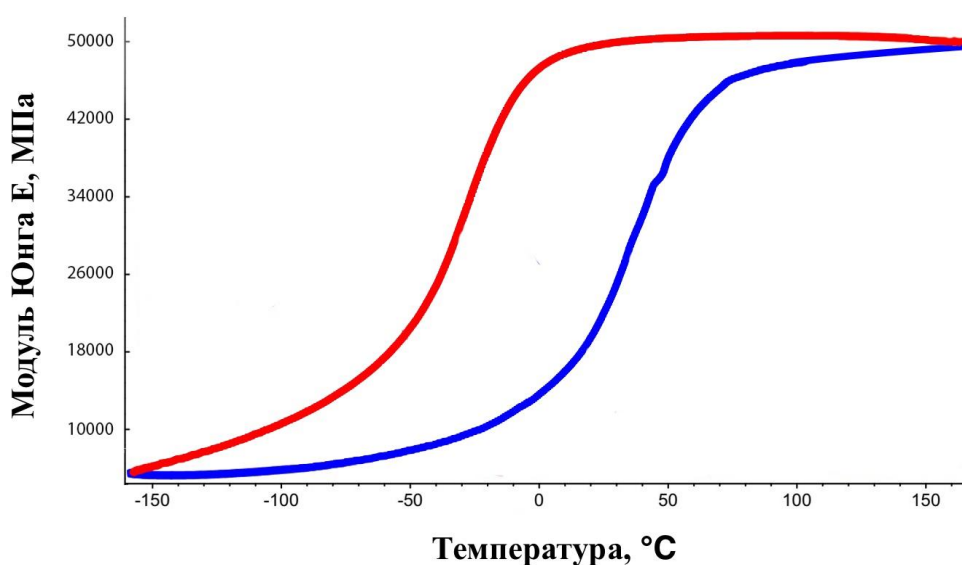


Рисунок 3.10 – Механічна поведінка литого сплаву HEA 55 при трьохточковому згині (перший цикл – 300 МПа)

На рис. 3.11 показано залежність зміни прогину зразка від температури (а), та залежність зміни ступеня відновлення форми та прикладеної і відновленої деформацій від кількості циклів (б).

Видно, що матеріал показав стабільні характеристики на протязі 4 циклів, починаючи вже з другого циклу.

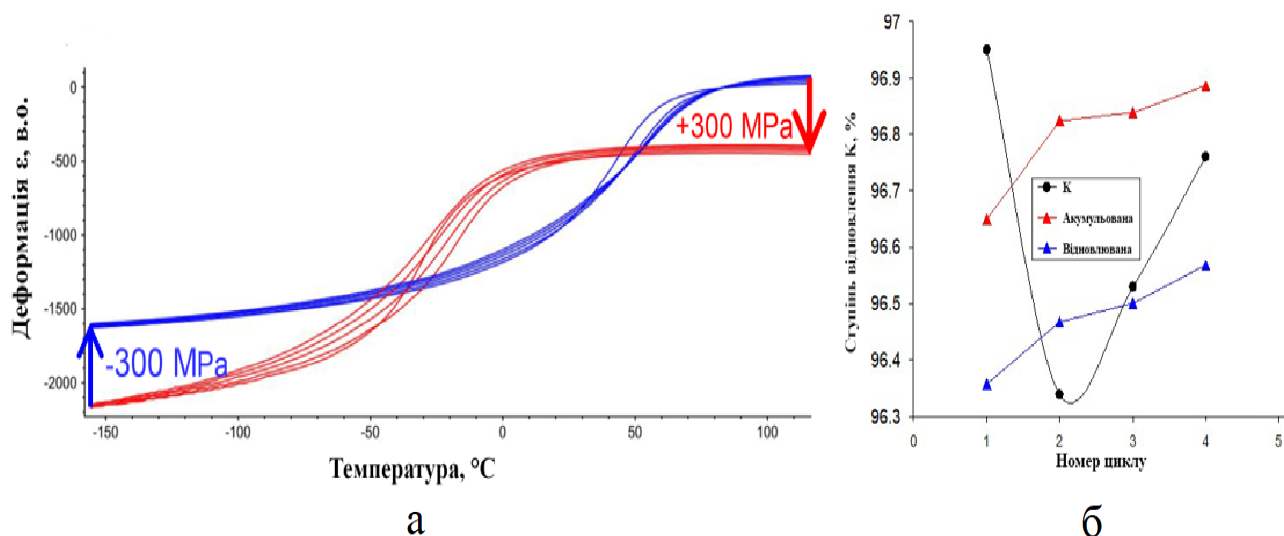


Рисунок 3.11 – Залежність зміни прогину зразка від температури (а), та залежність зміни ступеня відновлення форми та прикладеної і відновленої деформацій від кількості циклів (б)

Ступінь відновлення форми був максимальний на першому 96,95 %, а далі впав до 96,3 %, а потім почав зростати до 96,7 %.

3.6 Висновки до розділу 3

Встановлено, що нітінол, НЕА 200 та НЕА 55 зазнавали майже повного відновлення (а в деяких циклах спостерігалось 100 % відновлення) форми на певних циклах випробовування.

Було виявлено рельєф мартенситу в нітінолі, що можна спостерігати на приведених вище рисунках. Рельєф (мартенситний) не спостерігався в НЕА 200 та НЕА 55 тому, що температура при якій відбувалися досліди була вище температури, яка необхідна для мартенситного перетворення.

Досліджено, що всі сплави зазнають МП та демонструють відновлення форми. Встановлено, що характеристичні температури перетворення вищі в нітінолі ($M_H = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), ніж в високоентропійних сплавах (для НЕА 55 ($M_H = -10 \text{ }^\circ\text{C}$) та для НЕА 200 ($M_H = -5 \text{ }^\circ\text{C}$)).

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКИ В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Умови та безпека праці, їх стан та покращення – самостійна і важлива задача соціальної політики будь-якої сучасної промислово розвинутої держави.

Охорона праці – це система законодавчих актів і відповідних їм соціально-економічних, технічних, санітарно-гігієнічних і організаційних заходів, що забезпечують безпеку, збереження здоров'я і працездатності людини в процесі трудової діяльності [25].

Метою цього розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, за яких виникає небезпека ураження організму, умов, що можуть призвести до травмування в процесі дослідження пам'яті форми даних сплавів, а також розробка заходів спрямованих на усунення цих факторів та безпеку у надзвичайних ситуаціях.

У даному розділі розглянуто засоби охорони праці під час виконання досліджень, що проводилася на установці для вимірювання пам'яті форми.

Для вирішення поставлених завдань необхідно розглянути такі питання як: мікроклімат; склад повітря робочої зони; шум; вібрації; освітлення; електричний струм; випромінювання від комп'ютера [26].

4.1 Правові та організаційні основи охорони праці на підприємстві

Правові та організаційні основи охорони праці – це комплекс взаємопов'язаних законів та інших нормативно - правових актів, соціально - економічних та організаційних заходів, спрямованих на правильну і безпечну організацію праці, забезпечення працюючих засобами захисту, регламентацію відповідальності та відшкодування збитків у разі ушкодження здоров'я працівника або його смерті [27].

Начальником відділу охорони праці в інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова є Гончаренко Тетяна Юріївна. Цей відділ підпорядковується директору ін-

ституті Івасишину О.М. Відповідальним за охорону праці у відділі фазових перетворень № 57, лабораторного корпусу є Левченко В.М.

У кабінеті де виконувалась наша робота відповідальним за охорону праці є Односум В.В.

4.2 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

У даному розділі наведено класифікацію ШНВФ, аналіз яких виконують у відповідності до конкретних технологічних процесів, що досліджуються в магістерській дисертації (за своїм походженням та природою дії на організм людини ШНВФ поділяють на фізичні, хімічні, психофізіологічні, біологічні та соціальні) [28].

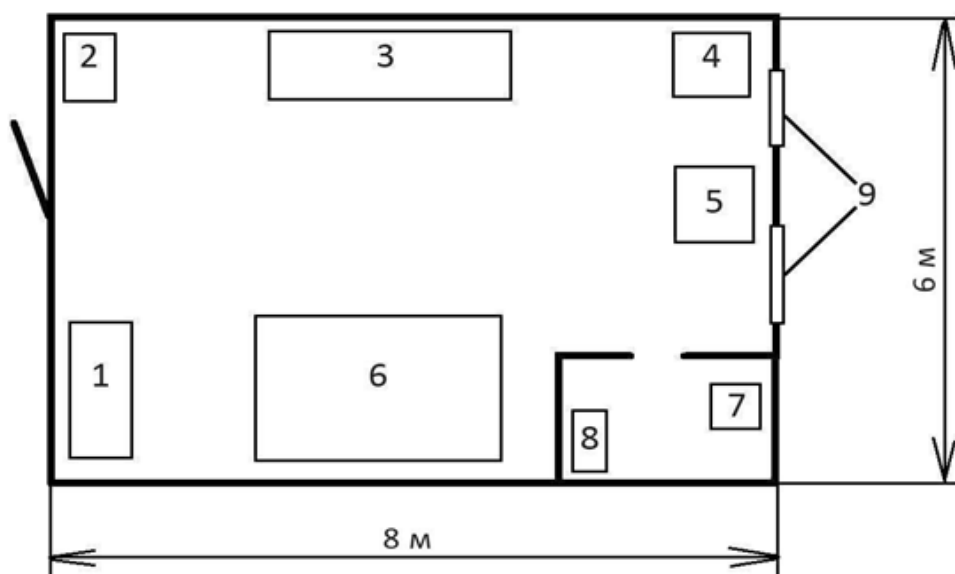
4.2.1 Мікроклімат

Для нормальної працездатності людини суттєве значення має чистота повітря, необхідний хімічний склад, оптимальність його (повітря) температури, вологості та швидкості руху [29].

Тому аналіз мікроклімату у лабораторіях має важливе значення. Дослідження мікроклімату звертають увагу на такі показники: температура, рухливість повітря у робочій зоні, вологість повітря. Отримані дані спів-ставляють з встановленими нормами [29].

Науково-дослідницька робота виконувалась в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова у відділі фазових перетворень № 57, лабораторного корпусу.

Схематичне зображення лабораторії, а також розташування всіх елементів представлено на рис. 4.1.



1 – шафа для одягу, 2 – шафа для інструментів, 3 – установка по опору з прямим нагрівом, 4, 5, 6 – установки для ЕПФ (з різними навантаженнями), 7 – комп'ютер, 8 – шафа для зразків, 9 – вікна

Рисунок 4.1 – Схема лабораторії, в якій виконувалася НДР

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 категорія важкості робіт – I б. Ця категорія містить легкі фізичні роботи до 150 Ккал/год, які супроводжуються деякою фізичною напруженою та виконуються сидячи, стоячи і роботи пов'язані з ходьбою [29].

Оптимальні та допустимі мікрокліматичні умови наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Оптимальні та допустимі мікрокліматичні умови

Період року	Категорія робіт	Температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.	Факт.	Допуст.
Холодний	Легка I б	20	17-25	70	<75	0,1	<0,2
Теплий		23	19-30	55	<65	0,2	0,1-0,3

За результатами дослідження виявлено, що у робочій зоні лабораторії фактична температура у холодний період року становить $+ 20$ °С, фактична швидкість руху повітря – $0,1$ м/с та фактична відносна вологість 70 %. В теплий період року фактична температура становить $+ 23$ °С, фактична швидкість руху повітря – $0,2$ м/с та фактична відносна вологість – 55 % [29].

На основі вище згаданого робимо висновок, що мікроклімат в лабораторії відповідає наведеним у табл. 4.1 оптимальним умовам.

4.2.2 Аналіз освітленості приміщення

Правильно підібране освітлення надає нормальні умови для організації робочого процесу. Освітлення буває трьох видів: суміщене, штучне і природне. Природне у свою чергу поділяється на верхнє, бічне та комбіноване. Штучне буває місцеве і загальне [30]. Недостатня або надмірна освітленість, нерівномірність освітлення в полі зору втомлює очі, призводить до зниження продуктивності праці; при цьому зростає потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків. Надмірна яскравість джерел світла може спричинити головний біль, різь в очах, розлад гостроти зору; світлові відблиски – тимчасове засліплення [30].

У лабораторії здійснюється природне бокове освітлення (вікна з південного боку) та штучне загальне освітлення, що являє собою люмінесцентні лампи ЛБ-40 (27 одиниць у лабораторії), для місцевого освітлення використовуються лампи розжарювання. Відстань від вікна до місця основної роботи складає порядку 2 м.

Освітлення, що забезпечує нормальні зорові роботи, є важливим чинником в організації і проведенні НДР, тому що при поганому освітленні підвищується втоменість, а це негативно впливає на здоров'я людини [30]. Для забезпечення нормованих значень освітленості в приміщенні потрібно проводити очищення скла, віконних рам і світильників не рідше двох разів у рік, а також проводити своєчасну заміну перегорілих ламп [30].

Завдяки перерахованим заходам освітлення у лабораторіях відповідає вимогам ДБН В.2.5-28-2006 [30].

4.2.3 Виробниче випромінювання

Дані про виробничі випромінювання нормуються документом: Санітарні правила і норми «Гігієнічні вимоги до відео-дисплейних терміналів, ПЕОМ і організації роботи» ДСанПіН 3.3.2-007-98 [31]. При роботі з ПЕОМ, яка входить в устаткування, виникає небезпека впливу на організм робітника: електростатичного поля, ультрафіолетового випромінювання, невикористаного рентгенівського випромінювання. Функціональні зміни проявляються у вигляді головного болю, порушення сну, підвищеної стомливості, дратівливості. Теплова дія характеризується загальним підвищенням температури тіла або локалізованим нагріванням тканин, що є досить небезпечним для нашого здоров'я [31].

Для попередження соматичних та генетичних наслідків у відповідності з СП 1960-79 для побутової радіоелектронної апаратури (РЕА) встановлені норми потужності експозиційної дози рентгенівського випромінювання, яке не повинно перевищувати $2,78 \times 10^{12}$ мкР/с (100 мкР/год) в будь-якій точці на відстані 5 см від зовнішньої поверхні, яка обернена до оператора [31].

Потужність експозиційної дози НРВ в будь-якій точці простору на відстані 0,05 м від корпусу установки не повинна перевищувати 0,07 мкР/с при робочому тижні 41 година [31].

4.2.4 Аналіз наявності шуму в приміщенні

Магістерська робота виконувалась на спеціальному обладнанні для дослідження ефекту пам'яті форми методом трьохточкового прогину розробленому у відділі фазових перетворень Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова, що видає певний

незначний шум під час роботи, також шум надходив у процесі дослідження мікроструктури зразків [32].

Шум може викликати різні загально біологічні подразнення, патологічні зміни, функціональні розлади та механічні ушкодження. Під час роботи в шумних умовах продуктивність ручної роботи може знизитись на 40 %, а при розрахунках на 50 %. При тривалій роботі в шумних умовах перш за все уражається нервова та серцево-судинна системи та органи дихання [32].

Граничні величини шуму на робочих місцях регламентуються безпосередньо у ГОСТ 12.1.003-86. У ньому закладено принцип встановлення певних параметрів шуму, виходячи з класифікації приміщень за їх використанням для трудової діяльності різних видів ДСН 3.3.6.037-99 [32].

У даному випадку був наявний механічний шум (механічні коливання конструкцій або їх частин). Так як робота на установках, які викликають шум, проводилась не досить часто, тому для захисту від шуму використовували засоби індивідуального захисту – протишумні навушники ВЦНПОТ-2.

4.2.5 Електробезпека

Відповідно правилам побудови установки електроустановок ПУЕ-97, установка для тесту на пам'ять форми та приладу для виміру мікротвердості, що є в приміщенні лабораторії, з точки зору небезпеки враження людини електричним струмом відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки електротравм [33].

Це сухі приміщення (відносна вологість в яких не перевищує 60 %) з температурою повітря 18 °С – 25 °С, хімічно не агресивним середовищем та струмо - непровідною підлогою. Електроустановки, що використовуються при виконанні даної НДР, живляться напругою 220 В змінного струму частотою 50 Гц [33]. Причинами враження електричним струмом під час виконання трудового процесу з електрообладнанням є: випадковий дотик до струмоведучих частин, які перебувають під напругою, через відсутність засобів недоступності; пошкодження ізоляції

та, як наслідок, доступність до струмоведучих частин обладнання, та невиконання або неправильне виконання вимог техніки електробезпеки, неухважність при роботі [33]. При розробці захисних заходів, вважають небезпечним струм у 25 мА, при якому важко самотійно відірватись від провідника, а струм величиною 100 мА може призвести до смертельного результату [33].

Основними технічними заходами щодо попередження електротравм при замиканнях на корпус є: періодична перевірка стану ізоляції (пропускання в двічі більшу напругу струму по ізоляційним проводам) та недоступністю струмоведучих частин; правильно виконане захисне заземлення, занулення [33].

У лабораторії, де проводилися дослідження, є наступні електроприлади: ПЕОМ, прилад для проведення ефекту пам'яті форми, електронний мікроскоп, полірувальні круги, прилад для вимірювання мікротвердості.

У відділі правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Розташування робочих місць таке, що виключається можливість дотику до корпусів, електроустаткування і приладів [33].

4.2.6 Запиленість та загазованість

В процесі приготування шліфів на механічному верстаті утворюється неорганічний пил з сполукою кремнію та оксиди хрому Cr_2O_3 при поліруванні пастою "ДОІ" у мокрому середовищі, ГОСТ 12.1.005-88 передбачає гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин в повітрі робочої зони: пил з діоксидом кремнію до 4 % – ГДК = 4 мг/м³ клас 3; для оксиду хрому ГДК = 1 мг/м³ це клас номер 2 [34].

В таблицю 4.2 занесені виміряні та допустимі значення концентрації речовин, що виділяються при приготуванні шліфів.

Таблиця 4.2 – Концентрація речовин при приготуванні шліфів

Речовина	Концентрація речовини, мг/м ³	
	Виміряна	Допустима за нормами (ГДК)
Пил з діоксидом кремнію до 4 %	8	4
Оксид хрому	0,25	1
Сірчана кислота	0,5	1
Азотна кислота	3	5

Процес приготування шліфів завершується їх травленням. В цій процедурі застосовувалися розчини азотної та сірчаної кислоти.

З таблиці 4.2 видно, що фактичні значення концентрації речовини для пилу з діоксидом кремнію до 4 % та окислу хрому перевищують гранично допустимі концентрації.

Враховуючи коротку тривалість шліфування та поліровки, для забезпечення безпечної роботи достатньо використовувати засоби індивідуального захисту – ШБ1 «Лепесток 5». Для травників допустимі норми не перевищуються, тому ніяких засобів захисту використовувати не потрібно [34].

4.3 Інженерне рішення для забезпечення безпеки праці

4.3.1 Розрахунок вентиляції

Розрахунок об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією L_m , визначають, виходячи з заданої швидкості всмоктування біля джерела виділення шкідливих речовин, характеристики спектру швидкостей всмоктування для певної конструкції всмоктувального отвору та наявності поверхонь, що огорожують зону всмоктування.

У цьому випадку маємо [35]:

$$L_M = 3600 \times F_0 \times V_0, \quad (4.1)$$

де F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, м^2 ;

V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі, м/с .

Площу F_0 визначають конструктивними особливостями технологічного обладнання та вибраного витяжного пристрою (в даному випадку $0,054 \text{ м}^2$) [35].

Значення V_0 розраховується на підставі забезпечення заданої швидкості повітря V_x ($1,0 \text{ м/с}$) у зоні обробки на відстані x (в метрах) від центра отвору, що всмоктує повітря [35]:

$$V_0 = 16 \times V_x \times (x/d)^2 \quad (4.2)$$

де d – діаметр отвору, м .

На рис. 4.2 наведено принципову схему місцевої вентиляції необхідної для проведення досліджень.

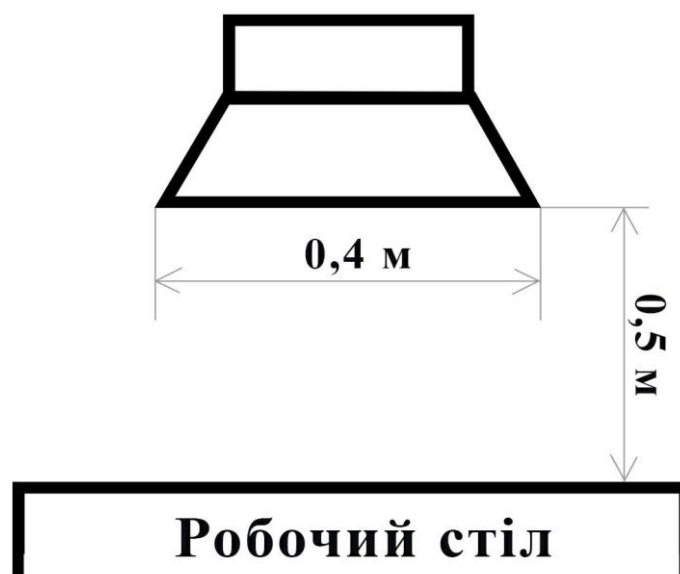


Рисунок 4.2 – Схема місцевої вентиляції

У результаті розрахунків встановлено, що швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі V_0 має становити 10,24 м/с, а об'єм повітря, що повинно бути видалене місцевою вентиляцією $L_M - 2011 \text{ м}^3/\text{год}$.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

До видів небезпеки, що можуть статися на виробництві, належать: пожежа; вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі); розрив або зруйнування обладнання; викид шкідливих речовин; сполучення перелічених видів небезпеки [36]. З метою запобігання виникненню та ліквідації надзвичайних (аварійних) ситуацій на підприємстві має бути план локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій у відповідності до положення [36].

Під час аналізу небезпеки підприємства (об'єкта) потрібно визначити всі можливі аварійні ситуації і аварії, в тому числі й малоймовірні, з катастрофічними наслідками, які можуть виникати на підприємстві, розглянути сценарії їхнього розвитку і оцінити наслідки [37].

Виявлення можливостей і умов виникнення аварій має виконуватись на основі аналізу особливостей роботи як окремого обладнання (апаратів, машин тощо), так і їх групи (технологічних блоків), а також з урахуванням небезпечних властивостей речовин і матеріалів (вибухопожежонебезпечних та шкідливих), що використовуються у виробництві [37].

4.4.1 Пожежна безпека

Категорія пожежної небезпеки приміщення (будівлі) - це класифікаційна характеристика пожежної небезпеки об'єкта, що визначається кількістю і пожежонебезпечними властивостями речовин і матеріалів, які знаходяться в них з урахуванням особливостей технологічних процесів, розміщених у виробництві [38].

Відповідно до НАПБ Б.03.002-2007 [38], приміщення за вибухопожежною та пожежною небезпекою поділяють на п'ять категорій (А, Б, В, Г, Д). Якісним критерієм вибухопожежної небезпеки приміщень (будівель) є наявність в них речовин з певними показниками вибухопожежної небезпеки [38].

Категорії пожежної небезпеки приміщення: клас А (вибухонебезпечна) – горіння твердих речовин, що супроводжується або не супроводжується тлінням; клас Б (вибухопожежонебезпечна) – горіння рідких речовин, що не розчиняються у воді; клас В (пожежонебезпечна) – горіння газів; клас Г – негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному або розплавленому стані; клас Д – негорючі речовини та матеріали в холодному стані [38].

Відповідно до НАПБ Б.03.002-2007 [38] лабораторія за пожежною безпекою належить до категорії В, тому що вона одночасно не належить до категорій А, Б та в ній знаходяться тверді та важко горючі матеріали.

У випадку пожежі у лабораторії може горіти: електроустановки та їхня проводка; штори та паркет; шафи та все що знаходяться в них (одяг, паперові документи). Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами: несправність електроустаткування чи необережне звертання з вогнем [38].

Система пожежної сигналізації – сукупність установок пожежної сигналізації, зібраних на одному об'єкті і які є під контролем з загального пожежного посту. Їх мета це швидко виявляти місця де виникла пожежа і надійно передавати сигнал про це [38].

На випадок пожежі в лабораторії є водопровід, вуглекислотно-бромтилові вогнегасники ВВБ - 3, а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники ОХП - 10, ОП - 1Б. Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії, яка автоматично подає сигнал тривоги при виникненні одного або кількох ознак пожежі: підвищенні температури, появи диму або полум'я [38].

План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рисунку 4.3.

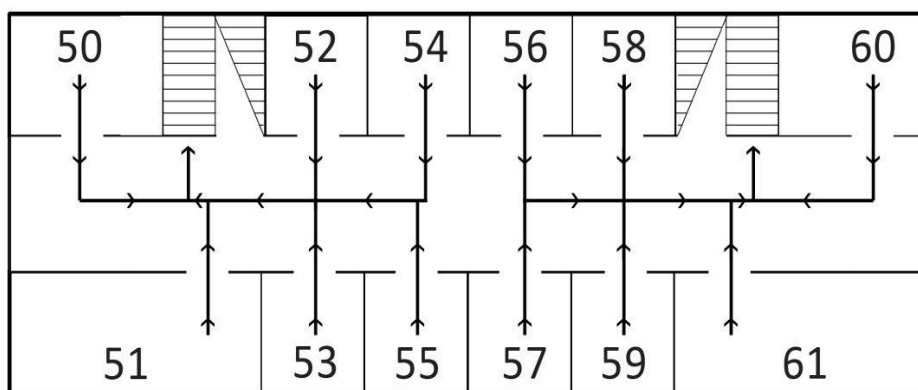


Рисунок 4.3 – План евакуації

Основними заходами по пожежній безпеці є регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем пожежної сигналізації, обережне відношення з легкоплавкими речовинами, перевірка справності електричної проводки, щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500 В [39].

Згідно з НАПБ Б.03.002-2007 [38] приміщення, у яких виконуються роботи з електродугової металізації, газополуменевого напилювання, плазмового напилювання, детонаційно-газового напилювання та газодинамічного напилювання, за вимогами вибухопожежної небезпеки належить до категорії Г (негорючі речовини й матеріали в гарячому, розжареному, розплавленому станах, процеси обробки яких супроводжуються виділенням променистої теплоти, іскор та полум'я; горючі гази, рідини, тверді речовини, які спалюються чи утилізуються у вигляді палива) [39].

Згідно з ДНАОП 0.00-1.21-98 [40] у приміщенні виділяється зона II – Па, де обертаються тверді горючі речовини. Категорія за БЕМЗ (безпечний експериментальний зазор між фланцями оболонки, мм) – ПА (> 0,9 мм). Група вибухобезпеки сумішей (за температурою самозапалювання) – ТІ (ТС) В > 450 °С [39].

Ступінь вогнестійкості будівлі – I (не допускається поширення вогню на основні будівельні конструкції), мінімально допустиме обмеження вогнестійкості – 2,5 год, максимально допустиме обмеження поширення вогню для внутрішніх стін – 25 см [39]. Клас пожежі – Е (пов'язаний з аваріями електроустановок) наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Клас пожежі, пов'язаний з аваріями електроустановок [39]

	Клас пожежі				
	А	В	С	Д	Е
Характеристика горючого середовища	Тверді горючі речовини (деревина, папір, текстиль тощо)	ГР та плавильні матеріали (мазут, гас, спирти, лаки, синтетичні матеріали)	ГГ (H_2 , C_2H_2 , інші вуглеводні тощо)	Метали та їх сплави (К, Na, Mg)	Електроустановки
Вогнегасні засоби	Усі види (передусім H_2O)	Розпилена H_2O , піни, галоїдні вуглеводні (хладони), порошки	Газові сполуки: інертні – N_2 , CO_2 , галоїдовуглеводні, порошки	Порошки (спокійна подача на поверхню горіння)	CO_2 , порошки, галоїдовуглеводні

Пожежна безпека (ГОСТ 12.1.004-91) забезпечується: запобіганням спалаху ізоляції при КЗ за рахунок максимального струменевого захисту; обмеженням застосування і зберігання горючих та вибухонебезпечних речовин; застосування пожежної сигналізації з датчиком (ИДФ-І, ДППД та інші); використанням вогнегасників (клас пожежі В): ОХП-10, ОХВП-10, ОВП-7, ОХ-7, ОП-10А; для класу пожежі Е вогнегасники типу УО, ОП-10А (вибирати тип і кількість треба відповідно до НАПБ Б.03.002-2007) [38].

Приміщення обладнується засобами колективного та індивідуального захисту людей від небезпечних факторів пожежі та проти димного захисту.

Тип виконання електрообладнання в приміщенні повинен відповідати класу зони пожежо- та вибухобезпечності [39].

Біля щитів передбачаємо наявність ящиків з піском, сухість якого регулярно перевіряється. Для гасіння можливих пожеж передбачаємо також використання азбестових покривал [40].

4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

У випадку пробною електричної напруги на корпус електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і довести до відома про це майстра або начальника дільниці. У випадку потрапляння кого-небудь під напругу, необхідно відключити електродуговий агрегат від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову ватник, викликати лікаря за телефоном 103 і, якщо це необхідно, зробити постраждалому штучне дихання. У випадку загорання електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загорання, зобов'язаний: негайно сповістити про це в заводську пожежну охорону за телефоном 101; приступити до гасіння вогню пожежі наявними в цеху (на дільниці) засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо); викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, дільниці).

4.5 Висновки до розділу 4

В даній роботі дослідження, які проводилися згідно плану, є екологічно чистими і не є джерелом забруднення навколишнього середовища.

Було розглянуто правові та організаційні основи охорони праці на підприємстві, де проходила НДР та основні шкідливі фактори, що є у лабораторіях та місці проведення науково-дослідної роботи. Зважаючи на основні документи, що встановлюють необхідні для безпечної роботи параметри, було визначено, що лабораторія в якій проводилася робота відповідає всім зазначеним нормам.

На основі вище зазначеного можна зробити висновок, що параметри мікроклімату, освітлення в лабораторії та організація робочого місця відповідають вимогам санітарних норм. Аналізуючи рівень шуму та виробниче випромінювання слід сказати, що все відповідає допустимим нормам.

5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ

Метою розділу є формування інноваційного мислення, підприємницького духу та формування здібностей щодо оцінювання ринкових перспектив і можливостей комерціалізації основних науково-технічних розробок, у вигляді розроблення концепції стартап-проекту.

Завдання розділу полягає в маркетинговому аналізі перспектив реалізації запропонованого матеріалу, науково-технічних рішень та пропозицій, оцінювання можливостей його ринкового впровадження.

5.1 Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології)

Ідея проекту направлена на створення нового високоентропійного сплаву (ВЕС) з пам'яттю форми $TiZrHfCoNiCu$, що за своїми властивостями буде мати кращі характеристики, ніж його головний конкурент $NiTi$.

Дослідження даного сплаву перебувають на стадії активного розвитку, тому неможливо провести повну оцінку ринкової спроможності.

В таблиці 5.1 описано ідею даного проекту [41].

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Новий сплав з пам'яттю форми з покращеними механічними властивостями для різноманітного використання	1. Медицина	Надійніші ортопедичні імпланти
	2. Теплова сигналізація	Регулятори температури із більшою чутливістю
	3. Герметизація корпусів мікросхем	Триваліший час застосування

Аналіз даних представлених у табл. 5.1 дає більш ширше уявлення про зміст ідеї стартапу та можливості базового потенціалу ринку, в межах яких слід шукати групи потенційних клієнтів.

5.2 Розрахунок витрат на проведення дослідження

Розрахунок усіх витрат, пов'язаних з виконанням теми, дає можливість встановити її собівартість. Основне завдання цього розділу довести, що тема досліджень має економічну значущість.

Планова собівартість визначається за наступними видатковими статтями [42]:

- 1) витрати на основні матеріали;
- 2) витрати на спецобладнання, необхідне для проведення експерименту;
- 3) витрати на заробітну платню персоналу;
- 4) відрахування в соцстрах;
- 5) витрати на службові відрядження;
- 6) витрати на послуги сторонніх організацій;
- 7) інші невраховані прямі витрати по темі;
- 8) накладні витрати.

5.2.1 Витрати на основні матеріали, необхідні для проведення НДР

Витрати за цією статтею включають витрати на матеріали, які необхідні для проведення експерименту, проводяться виходячи із вартості та необхідної кількості матеріалів, а також слід врахувати транспортно-заготівельні витрати, якщо вони присутні [42]. Дані про основні матеріали, які необхідні для проведення експерименту наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Вартість основних матеріалів

Найменування матеріалів	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн.	Сума, грн.
1. Чистий Ti (марка Т)	кг	0,04	550	22
2. Чистий Ni(марка Н-1)	кг	0,04	380	15,20
3. Чистий Со(марка К-1)	кг	0,04	1310	52,40
4. Чистий Hf(марка ГФ)	літр	0,04	980	39,20
5. Чистий Zr	літр	0,04	735	29,40
6. Чистий Cu(марка М-1)	кг	0,04	155	6,20
7.Наждачний папір	шт	26	15	390
8.Відрізнi круги	шт	4	13,80	55,20
В цілому				609,60

Транспортні витрати приймаємо в розмірі 10 % від ринкової вартості:
 $609,60 \times 0,1 = 60,96$ грн.

Повна сума витрат на матеріали: $609,60 + 60,96 = 670,56$ грн.

5.2.2 Витрати на спеціальне обладнання та прилади

Всі роботи виконуються на вже наявному обладнанні. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання відносяться до накладних витрат.

5.2.3 Зарплата виконавців по темі, основна та додаткова

Витрати за цією статтею складаються з основного та додаткового фонду заробітної плати.

Розрахунок витрат основної заробітної платні ведеться на основі даних по трудомісткості виконання окремих етапів НДР та денної заробітної платні

виконавців показано в табл. 5.3, а тривалість різних етапів виконання НДР наведено в табл. 5.4 [43].

Таблиця 5.3 – Розрахунок денної заробітної платні виконавців теми

Виконавець	Місячний оклад, грн	Денна ЗП, грн.
Відповідальний виконавець теми, провідний науковий співробітник	10200	463,63
Інженер-дослідник	7100	322,72
Лаборант	4200	190,90

Таблиця 5.4 – Трудомісткість різних етапів виконання НДР

Етапи НДР	Трудомісткість, людино/день		
	Відповідальний виконавець теми	Інженер- дослідник	Лаборант
1. Постановка задачі та визначення напрямів дослідження	2	4	-
2. Вивчення літератури	-	17	-
3. Розробка методики проведення робіт	6	10	12
4. Підготування зразків	-	-	9
5. Підготовка обладнання	-	4	4
6. Плавка відливок зразків сплавів	-	6	6
7. Підготовка зразків для конкретних досліджень	-	14	9

Продовження таблиці 5.4

Етапи НДР	Трудомісткість, людино/день		
	Відповідальний виконавець теми	Інженер-дослідник	Лаборант
8. Проведення дослідження ЕПФ, мікроструктурних досліджень, досліджень на опір зразків та мікротвердість	-	20	18
9. Обробка експериментальних результатів	-	24	10
10. Обговорення результатів	3	6	6
11. Оформлення результатів	2	11	7
Разом	13	116	81

Величина прямого фонду заробітної платні (ПФЗП) визначається як добуток трудомісткості на денну заробітну платню виконавця, тому маємо:

$$\text{ПФЗП} = 13 \times 463,63 + 116 \times 322,72 + 81 \times 190,90 = 58925,61 \text{ грн.}$$

Отже, ПФЗП = 58925,61 грн.

Додатковий фонд заробітної платні (ДФЗП) складає 30 % від прямого фонду і дорівнює $\text{ДФЗП} = \text{ПФЗП} \times 0,3 = 17677,68 \text{ грн [43]}$.

Сума прямого та додаткового фондів заробітної платні $\text{ПФЗП} + \text{ДФЗП} = 58925,61 + 17677,68 = 76603,29 \text{ грн.}$

5.2.4 Відрахування на соціальні заходи

На сьогоднішній день відрахування на соціальні заходи у відсотках від суми прямого та додаткового фондів заробітної плати, тобто від повного фонду заробітної плати, складають 22 % [44].

Таким чином, відрахування на соціальні заходи складуть: $V_c = (\text{ПФЗП} + \text{ДФЗП}) \times 0,22 = 80252,47 \times 0,22 = 16852,72$ грн.

5.2.5 Витрати на службові відрядження

Згідно з планом даної науково дослідницької роботи службові відрядження не передбачаються.

5.2.6 Витрати на послуги сторонніх організацій

Згідно з планом даної НДР послуги сторонніх організацій не передбачаються.

5.2.7 Інші прямі невраховані витрати

Витрати по цій статті визначаються у розмірі 10 % від суми всіх врахованих планових прямих витрат по темі: $P_n = 9434,99$ грн.

5.2.8 Накладні витрати

До накладних витрат відносять: адміністративну заробітну плату, витрати на придбання експериментального обладнання та приладів та витрати по охороні праці та на техніку безпеки; амортизація приладів, устаткування та установок; витрати на воєнізовану охорону [45].

За нормативами для Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова величина накладних витрат складає 20 % від основної заробітної платні персоналу науково дослідної роботи: $H_b = 58925,61 \times 0,20 = 11785,12$ грн.

5.2.9 Планова кошторисна вартість НДР

Зроблені розрахунки дозволяють визначити загальну планову кошторисну вартість виконання НДР. Плановий кошторис витрат по темі досліджень наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Планова кошторисна вартість НДР

Назви калькуляційних статей	Позначення	Сума		Примітки
		грн.	% до загального	
Пряма та додаткова зарплатня персоналу	З _{пд}	76603,29	66,41 %	За розрахунком
Відрахування на соціальні заходи	В _с	16852,72	14,62 %	22 % від ЗП
Витрати на матеріали	С _м	670,56	0,58 %	За розрахунком
Витрати на обладнання	С _{об}	-	-	Не планується
Витрати на службові відрядження	С _в	-	-	Не планується
Роботи та послуги сторонніх організацій	С _і	-	-	Не планується
Інші невраховані прямі витрати по темі	П _н	9434,99	8,18 %	10 % від врахованих прямих витрат
Накладні витрати	Н _в	11785,12	10,21 %	20 % від затрат
Разом	З	115346,68	100 %	За розрахунком

Доцільно, що наступним кроком буде визначити перелік слабких (W), сильних (S), та нейтральних (S) характеристик і властивостей ідеї потенційного товару (табл. 5.6), адже це є підґрунтям для формування його конкурентоспроможності [46].

Таблиця 5.6 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	Власний проект	Головний конкурент
		TiZrHfCoNiCu	NiTi
1.	Вартість створення	S (≈ 110 у.о.)	N (≈ 150 у.о.)
2.	Довговічність, безвідмовність	N (≈ 75 циклів)	S (≈ 100 циклів)
3.	Компактність	S (≈ 15 мкм)	S (≈ 15 мкм)
4.	Мікротвердість	S (9,98 ГПа)	N (6,96 ГПа)

Наступним етапом буде визначення технологічної здійсненності ідеї проекту (табл. 5.7), що передбачає аналіз таких складових: за якою технологією буде виготовлено товар згідно ідеї проекту; чи існують такі технології; чи доступні такі технології авторам проекту [46].

Таблиця 5.7 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Отримання сплавів з пам'яттю форми методом лиття багатокomпонентних виливок	Застосовується дугова плавка в захисній атмосфері аргону	Вже наявна технологія, можлива певна доробка	Доступні
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: для виготовлення сплаву металеві заготовки плавлять в атмосфері очищеного аргону електродуговим способом з невитратним вольфрамовим електродом в мідному водоохолоджуваному стакані, що має форму напівсфери.				

Після аналізу таблиці 5.7, можна сказати про те, що зазначену ідею технологічно можливо реалізувати на виробництві.

Визначення ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження проекту, та ринкових загроз, які можуть перешкодити реалізації проекту, дозволяє спланувати напрями розвитку проекту (табл. 5.8) [47].

Таблиця 5.8 – Попередня характеристика потенційного ринку проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	1
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	13,5 млн євро
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Відсутні
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Відсутні
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	4

Надалі потрібно визначити потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформулювати орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 5.9) [47].

Таблиця 5.9 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Збільшення експлуатаційного строку матеріалу	Медичні заклади, клієнти з високими вимогами до даних сплавів	Цінова політика технічні стандарти та обсяги виробництва	Вартість кінцевого продукту, час експлуатації, надійність
2	Підвищення механічних характеристик			

Після визначення потенційних груп клієнтів проводився аналіз ринкового середовища: було складено таблиці факторів, що йому перешкоджають (табл. 5.10) та факторів, що сприяють ринковому впровадженню проекту (табл. 5.11) [47].

Також, варто зазначити, що фактори в таблиці було подано в порядку зменшення їх значущості.

Таблиця 5.10 – Фактори загрози стартап-проекту по розробці високоентропійного сплаву

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестача фінансування	Ідея може бути реалізована шляхом значного фінансування	Залучення інвесторів
2	Поява інших конкурентів	Можливість розробки кращого за механічними характеристиками матеріалу	Модифікація власних технологій

Таблиця 5.11 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Підвищення характеристик даного сплаву, та його екологічності	Застосування іншого виду створення чи обробки матеріалу	Збільшення виробництва, вихід на міжнародний ринок
2	Збільшення фінансування даного проекту	Підвищення фінансування дозволить швидше освоїти ринок	Розвиток технологій та залучення нових клієнтів

Аналіз зовнішнього середовища служить інструментом, за допомогою якого розробники стратегії контролюють зовнішні по відношенню до організації чинники з метою передбачати фактори загрози та фактори можливостей [48].

На основі аналізу складових моделі М. Портера [49] розробляється перелік факторів конкурентоспроможності для певного ринку (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямий конкурент	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Сплав з пам'яттю форми NiTi	Відсутні	М & T(Taiwan) Corporation	Медичні заклади	Відсутні
Висновки:	Інтенсивність конкуренції досить висока	Є можливість входу в ринок та можливі потенційні конкуренти	Постачальник диктує умови роботи на ринку	Клієнти диктують умови роботи на ринку	Є обмеження для роботи на ринку через цінову політику

На основі аналізу конкуренції визначається та обґрунтовується перелік факторів конкурентоспроможності (табл. 5.13) [49].

Таблиця 5.13 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування фактору
1	Тривалість використання	Значно довший період застосування
2	Компактність	Широкий діапазон використання матеріалу
3	Екологічність	Безпечний для організму людини

За визначеними факторами конкурентоспроможності (табл. 5.13) проводиться аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту (табл. 5.14) [50].

Таблиця 5.14 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товару - конкурента у порівнянні з ВЕС TiZrHfCoNiCu						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Тривалість використання	17	-3						
2	Компактність	12		-2					
3	Екологічність	18	-3						

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) (табл. 5.15) [50].

Таблиця 5.15 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: Збільшення терміну експлуатації даних матеріалів, розширення галузі застосування, екологічність та економічність.	Слабкі сторони: Необхідне додаткове фінансування для створення та покращення матеріалу (за підрахунками приблизно понад 5 млн. грн.).
Можливості: Контроль якості, захоплення ринку, як результат збільшення попиту	Загрози: Поява на ринку нових конкурентів, лояльність споживачів

Таблиця 5.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1	Ні	Буде шукати нових	Ні	Стратегія лідера

Дослідження даного сплаву з пам'яттю форми ще триває, тому неможливо дати вичерпну інформацію стосовно ринкової спроможності та створити маркетингову модель товару. Магістерська робота була спрямована на дослідження фізико-механічних властивостей даного матеріалу, наступними кроками будуть покращення цих властивостей для успішного проходження на ринок.

5.3 Висновки до розділу 5

Аналіз ринкової спроможності показав, що проект має можливість ринкової комерціалізації, наявна позитивна динаміка ринку та зростання попиту на схожу продукцію.

Незважаючи на наявність конкурентів конкуренція є не досить високою, однак в перспективі продукт є конкурентоспроможним, а подальша імплементація товару є доцільною. Також позитивним моментом є те, що головні конкуренти є потенційними клієнтами, що значно підвищує імовірність співпраці з компаніями.

ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження дозволили встановити, що HEA 200 та HEA 55 зазнають мартенситного перетворення та демонструють відновлення форми. При термоциклуванні відновлення форми стає повним. Схожа ситуація спостерігається в TiNi. Порівняння результатів виміру мікротвердості та модуля Юнга, вказує, що HEA 200 та HEA 55 мають більшу міцність ніж NiTi.

2. Порівняння пам'яті форми у TiNi та ВЕС при прикладенні 300 МПа дозволяє стверджувати, що ВЕС стабільно відновлюють не менше 1% мартенситної деформації, в той час як TiNi зазнає необоротної пластичної деформації і не відновлює форму.

3. ВЕС цілком можуть бути кандидатами на практичне застосування і досягнути рівня використання NiTi.

4. В даній роботі дослідження, які проводилися згідно плану, є екологічно чистими і не є джерелом забруднення навколишнього середовища.

5. Аналіз ринкової спроможності показав, що проект має можливість ринкової комерціалізації, наявна позитивна динаміка ринку та зростання попиту на схожу продукцію.

CONCLUSIONS

1. Studies have shown that the HEA 200 and HEA 55 undergoes a martensitic transformation and demonstrates shape memory effect. In some cycles the restoration of the form is complete. A similar situation is observed in the NiTi. Comparison of micro hardness measurement results indicates that HEA 200 and HEA 55 have more toughness than NiTi.

2. Comparison of shape memory in NiTi and the HEA when 300 MPa applying, allows to say that HEA stably recovers at least 1% martensitic deformation, at that moment NiTi undergoes permanent plastic deformation and does not recover shape.

3. HEA may be quite good as candidates for practical use and reach NiTi utilization levels.

4. Conducted in accordance with the work plan, the studies are environmentally friendly and are not a source of environmental pollution.

5. An analysis of market capacity has shown that the project has the potential for market commercialization, similar products show positive market dynamics and growing demand.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Курдюмов Г.В. Изв. АН СССР. Сер. Химическая : в 2 т. Т. 2 / Г.В. Курдюмов. – М. : Сов.радио, 1936. – С. 271.
2. Эстрин Э.И. Фазовые превращения мартенситного типа : сб. / Э.И. Эстрин; под. ред. В.В. Немошкаленко. — Киев: Наукова думка, 1993. — С. 110.
3. Хачин В. Н. Деформационные эффекты и энергия материалов с термоупругим мартенситным превращением / В. Н. Хачин, В. Э. Гюнтер, Л. А. Соловьёв // Физ. мет. и металловед. – 1975. – Т. 40. – № 5. – С. 1013-1019.
4. Курдюмов Г. В. О природе бездиффузных мартенситных превращений / Г. В. Курдюмов // ДАН СССР. – 1948. – Т. 60. – № 9. – С. 1543-1546.
5. Кузьмин С. Л. Пластичность превращения в материалах с обратимыми мартенситными превращениями / С. Л. Кузьмин, В. А. Лихачёв // Физика и электроника твёрдого тела. – 1977. – Вып. 2. – С. 53-80.
6. Савинов А. С. Мартенситные превращения в В2-соединениях на основе никелида титана / А. С. Савинов, В. П. Сивоха, В. Н. Хачин // Металлофизика. – 1983. – Т. 5. – № 6. – С. 30-36.
7. Лободюк В.А. Фазовые превращения мартенситного типа / В.А. Лободюк // Сб. статей / Отв. ред. В.В. Немошкаленко. — Киев: Наукова думка, 1993. — С. 140.
8. Haus G. On the reversible martensitic transformations of ordered and disordered Fe₃Pt / G. Haus, E. Torok, N. Warlimont // Мартенситные превращения: докл. Международной конференции «ICOMAT – 77» (16-20 мая 1977 г.) – К. : 1978. – С. 185-189.
9. Pettifor D.G. Theory of the crystal structure of transition metals / D.G. Pettifor // J. Phys. C: Solid State Phys. 1970. 3: 367.

10. Коваль Ю.Н. Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов / Ю.Н. Коваль // Сб. статей / Под ред. В.С. Ивановой. — М. : Наука, 1976. — С. 140
11. Likhachev A.A. On the Alternative Possibilities of LGD-Theory Application for Description of Martensitic Transformation / A.A. Likhachev, Yu. N. Koval // Proceed. of ICOMAT-86. – 1987. – P. 61-64.
12. Kim H.Y. Martensitic transformation behavior in Ni-Al and Ni-Al-Re melt-spun ribbons / H.Y. Kim, S. Myazaki // Scripta Met. et. Mat. 2004. Vol. 50. P. 237-241.
13. Коваль Ю.Н. Гистерезис и необратимые процессы в сплавах с эффектом памяти формы / Ю.Н. Коваль, А.А. Лихачев // Сб. трудов Института металлофизики НАН Украины. Отв редактор В.В. Немошкаленко. “ Фазовые превращения мартенситного типа”. – Киев: Наук. думка. 1993. - С.53-72.
14. Хачин В. Н. Деформационные эффекты и энергия материалов с термоупругим мартенситным превращением / В. Н. Хачин, В. Э. Гюнтер, Л. А. Соловьёв // Физ. мет. и металловед. – 1975. – Т. 40. – № 5. – С. 1013-1019.
15. Коваль Ю.Н. Деформационные и релаксационные явления при превращениях мартенситного типа / Ю.Н. Коваль, В.А. Лободюк // К.: Наукова думка, 2010. С.287.
16. Лободюк В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин // М.: Физматлит, 2009. С. 352.
17. Кокорин В.В. // Фазовые превращения мартенситного типа: Сб. статей / Отв. ред. В.В. Немошкаленко. — Киев: Наукова думка, 1993. — С. 179.
18. Some physical principles of high temperature shape memory alloys design, in: Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / G. Firstov, Yu. Koval, J. Van Humbeeck, A. Timoshevskii, T. Kosorukova, Verhovlyuk P. etc.; Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2015, P. 207-232.
19. Otsuka Ed. K. Shape memory materials / Ed. K. Otsuka, C. M. Wayman // Cambridge University Press, 1999. – 284 p.

20. Koval Yu.N. High Temperature Shape Memory Effect in Some Alloys and Compounds / Yu.N. Koval // Materials Science Forum. 2000. Vol. 327-328. P. 271-278.
21. Firstov G. High entropy shape memory alloys / G. S. Firstov, T.A. Kosorukova, Yu. N. Koval, V.V. Odnosum // Materials Today: Proceedings. 2015. 2S: 499.
22. Фірстов Г. С. Високотемпературні сплави з пам'яттю форми / Георгій Сергійович Фірстов. – Київ : Наукова думка, 2019. – 175 с.
23. Игнатович С.Р. Универсальный микро/нано-индентометр «Микронгамма». / С.Р. Игнатович, И.М. Закиев // Заводская лаборатория. – 2011. – Т. 77, №1. – С. 61-67.
24. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation measurements / W. C. Oliver, G. M. Pharr. // J. Mater. Res. – 1992. – №6. – P. 1563–1583.
25. Гандзюк М.П. Основи охорони праці: Підручник. – 5-те вид. / М.П. Гандзюк, Є.П. Желібо, М.О. Халімовський // К.: Каравела, 2011. – 384 с.
26. Охорона праці та промислова безпека: навч.-посіб. / [К. Н. Ткачук, В. В. Зацарний, С.Ф. Каштанов та ін.]. – Київ : Лібра, 2010. – 559 с.
27. Закон України "Про охорону праці", затверджений Постановою Верховної Ради України від 21.11.2002 р. № 229-IV.
28. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
29. ДСН 3.3.6.042-99. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
30. ДБН В.2.5-28-2006 Природне і штучне освітлення.
31. ДСанПІН 3.3.2.007-98 Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин.
32. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

33. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок. – К.: Міненерговугілля України, 2017. – 617 с.
34. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно - гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
35. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування.
36. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій, № 424/3717 від 30.06.1999 р.
37. ДСТУ 3273-95. Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги.
38. НАПБ Б.03.002-2007. Визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою
39. ДСТУ 2272 – 2006 Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять.
40. ДНАОП 0.00-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів.
41. Бланк С. Стартап. Настольная книга основателя / С. Бланк, Б. Дорф; пер. с англ. Т. Гутман, И. Окунькова, Е. Бакушева. – 2-е изд. – Москва : Альпина Пабlishер, 2014. – 614 с.
42. Йохна М.А. Економіка і організація інноваційної діяльності: Навч. посіб / М.А. Йохна, В.В. Стадник – К.: Видавничий центр «Академія», 2005. – 400 с.
43. Петрович Й.М. Організація виробництва: Підпр. / Й.М. Петрович, Г.М. Захарчин – Львів: «Магнолія плюс», 2005. – 400 с.
44. Економіка та організація виробництва: підр. / [В.Г. Герасимчука, А.Е. Розенпленера, В.І. Кривда та ін.]. – Київ : Знання, 2007. - 678 с.
45. Микитюк П.П. Інноваційна діяльність. Навч. посіб. / За ред. П.П. Микитюка, Б.Г.Сеніва. – К.: ЦУЛ. 2009. – 392 с.
46. Коэн Д. Стартап в Сети : мастер-классы успешных предпринимателей / Д. Коэн, Б Фелд ; пер. с англ. М. Иутина. – 2-е изд. – Москва : Альпина Пабlishер, 2013. – 337 с.

47. Маллинс Дж. Поиск бизнес-модели : как спасти стартап, вовремя сменить план / Дж. Маллинс, Р. Комисар ; пер. с англ. М. Пуксант и Е. Бакушевой. – Москва : Манн, Иванов и Фербер, 2012. – 329 с.

48. Джоан Магретта Ключевые идеи. Майкл Портер. Руководство по разработке стратегии / Магретта Джоан; — М. : «Манн, Иванов и Фербер» , 2013. – 272 с.

49. Тиль П. От нуля к единице : как создать стартап, который изменит будущее / П. Тиль, Б. Мастерс; перевод с англ. – Москва : Альпина паблишер, 2015. – 188 с.

50. Харниш В. Правила прибыльных стартапов : как расти и зарабатывать деньги / В. Харниш ; пер. с англ. В. Хозинского. – Москва : Манн, Иванов и Фербер, 2012. – 279 с.