

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

«__» _____ 2025 р.

Магістерська дисертація
за освітньо-професійною програмою
Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
зі спеціальності 132 Матеріалознавство
на тему: «Технологія отримання високоентропійних керамічних матеріалів на
основі силіцидів перехідних металів методом іскроплазмового спікання»

Виконав (-ла):

студент (-ка) II курсу, групи НН-41мп

Левченко Гліб Борисович _____

Керівник:

Асистент каф. ВТМ та ПМ, PhD

Тесля Сергій Юрійович _____

Консультант з економічно-організаційного розділу:

доцент, к. е. н., доцент,

Нараєвський Сергій Вікторович _____

Консультант з охорони праці та безпеки в

надзвичайних ситуаціях:

завідувач кафедри, д. т. н., професор

Левченко Олег Григорович _____

Нормоконтроль:

доцент, к. т. н., доцент,

Троснікова Ірина Юріївна _____

Рецензент:

зав. каф. ЛВ, д. т. н., професор

Ямшинський Михайло Михайлович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2025 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та
порошкової металургії

Рівень вищої освіти – другий(магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-професійна програма «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ **Юрій БОГОМОЛ**

«__» _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію магістранту

Левченко Глібу Борисовичу

1. Тема роботи «Технологія отримання високоентропійних керамічних матеріалів на основі силіцидів перехідних металів методом іскроплазмового спікання», керівник роботи Тесля Сергій Юрійович, асистент каф. ВТМ та ПМ, PhD, затверджені наказом по університету від «03» листопада 2025 р. № 4748-с.

2. Термін подання студентом роботи: 16.12.2025 р

3. Вихідні дані до роботи: Високоентропійні керамічні матеріали на основі силіцидів перехідних металів є перспективним класом матеріалів для застосування в авіаційно-космічній техніці, енергетичному машинобудуванні та тепло-навантажених елементах, що працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ. Поєднання високої температури плавлення, термічної стабільності, жаростійкості, окалиностійкості та достатніх механічних характеристик робить силіциди тугоплавких металів привабливими для використання у неоохолоджуваних вузлах газотурбінних і ракетних двигунів. Концепція високоентропійних матеріалів базується на формуванні твердого розчину

з п'яти і більше компонентів у близьких мольних співвідношеннях, що забезпечує стабілізацію фазового стану за рахунок високої конфігураційної ентропії. Застосування цієї концепції до системи силіцидів перехідних металів, зокрема (Ti, Cr, V, Mo, Nb)Si₂, дозволяє очікувати підвищення термічної стабільності, зниження швидкості дифузійних процесів, а також покращення комплексу механічних і експлуатаційних властивостей у порівнянні з бінарними силіцидами. Традиційні методи отримання силіцидних керамічних матеріалів, зокрема реакційне спікання або гаряче пресування, характеризуються високими температурами, тривалими витримками та значним ростом зерна, що негативно впливає на механічні властивості матеріалу. Перспективною альтернативою є метод іскроплазмового спікання, який забезпечує інтенсивну активацію дифузійних процесів за рахунок імпульсного електричного струму та прикладеного тиску, що дозволяє отримувати щільні матеріали за знижених температур і короткого часу спікання. Застосування методу SPS для отримання високоентропійних силіцидів потребує оптимізації хімічного складу, дисперсності вихідних порошків, режимів компактування та параметрів спікання з метою формування однорідної мікроструктури, стабільного фазового складу та підвищених механічних властивостей.

4. Зміст роботи: а) Провести літературно-патентний пошук за темою дослідження високоентропійних керамічних матеріалів на основі силіцидів перехідних металів. Здійснити вибір та обґрунтування хімічного складу системи (Ti, Cr, V, Mo, Nb)Si₂ з урахуванням критеріїв формування високоентропійного твердого розчину. Обґрунтувати вибір технології іскроплазмового спікання як основного методу консолідації порошкових матеріалів. Надати характеристики вихідних порошків силіцидів та/або елементних порошків, що використовуються для формування шихти.. Дослідити процеси ущільнення та спікання в умовах одноосьового тиску та імпульсного електричного струму. Вивчити вплив температури, тиску, швидкості нагрівання та часу витримки на щільність, фазовий склад і мікроструктуру спечених зразків. Провести аналіз фазового складу методами рентгенофазового аналізу, дослідити мікроструктуру за допомогою електронної мікроскопії. Визначити механічні властивості високоентропійних силіцидних матеріалів після спікання (твердість, міцність).

б) Охорона праці та безпека життєдіяльності. Провести аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів, що виникають під час підготовки порошкових матеріалів, пресування та іскроплазмового спікання (високі температури, електричний струм, вакуум, пилоподібні матеріали). Розробити заходи щодо забезпечення безпечних умов праці, зниження рівня ризиків та травматизму персоналу під час виконання експериментальних досліджень.

в) Організаційно-економічний розділ. Виконати розрахунок планових витрат на проведення науково-дослідної роботи, включаючи витрати на матеріали, енергоносії, амортизацію обладнання та оплату праці. Оцінити економічну ефективність запропонованої технології отримання високоентропійних силіцидних матеріалів методом іскроплазмового спікання та визначити

орієнтовний період окупності. Оформлення роботи провести відповідно до чинних норм ДСТУ 3008:2015

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): а) титульний лист; б) актуальність теми дослідження; в) мету та завдання роботи; г) характеристику вихідних матеріалів і хімічного складу системи (Ti, Cr, V, Mo, Nb)Si₂; д) дані щодо процесів компактування та іскроплазмового спікання; е) результати дослідження фазового складу та мікроструктури; є) дані щодо механічних властивостей спечених матеріалів;

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Організаційно-економічний	Доцент, к. е. н., доцент Нараєвський С.В.		
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Завідувач кафедри ОППЦБ, д. т. н., професор Левченко О. Г		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних джерел з теми дипломної роботи		
2.	Виготовлення зразків та підбір методики досліджень		
3.	Вивчення мікроструктури зразків за допомогою SEM		
4.	Дослідження механічних та теплових властивостей дослідних зразків		
5.	Аналіз отриманих експериментальних даних		
6.	Написання економічного розділу та розділу охорони праці		
7.	Оформлення дипломної роботи		
8.	Підготовка презентації		
9.	Захист дисертаційної роботи		

Студент

Гліб ЛЕВЧЕНКО

Керівник

Сергій ТЕСЛЯ

РЕФЕРАТ

Дипломна робота вміщує: 105 стор., 16 рис., 34 табл., 49 джерел.

ІСКРО-ПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ, СИЛІЦИДИ, ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНА КЕРАМІКА

Мета роботи полягала у дослідженні закономірностей ущільнення, формування мікроструктури, фазового складу та властивостей багатокомпонентних і високоентропійних дисиліцидів перехідних металів складів $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$ під час іскро-плазмового спікання в температурному діапазоні 1000–1500 °С.

Об'єкт дослідження – порошкові високоентропійні силіциди перехідних металів $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$.

Предмет дослідження – кінетика ущільнення, еволюція мікроструктури, фазовий склад, механічні та теплові властивості спечених матеріалів залежно від температури спікання та хімічного складу.

Методи дослідження та апаратура: консолідацію порошкових матеріалів проводили методом іскро-плазмового спікання (SPS); мікроструктуру та елементний розподіл досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу Axia Chemi SEM з EDS-детектором; фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі; механічні властивості (твердість та міцність на згин) вимірювали методами Віккерса та три точкового згину.

Встановлено прояви сегрегацію титану по межах зерен та в локальних областях у складі $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$, зумовлену високою дифузійною рухливістю та хімічною активністю Ti. Досліджено механічні властивості: високоентропійні дисиліциди демонструють вищу міцність на згин (350–380 МПа) та твердість (до 31,2 ГПа. Виявлено значно нижчу теплопровідність високоентропійних силіцидів (8,25–9,35 Вт/м·К) порівняно з бінарними (до 65 Вт/м·К) через інтенсивне фононне розсіяння.

ABSTRACT

The work contains: 106 p., 16 fig., 34 tab., 49 sources.

SPARK-PLASMA SINTERING, SILICIDES, THERMAL CONDUCTIVITY, HIGH ENTROPY CERAMICS

The aim of the work was to study the regularities of densification, microstructure formation, phase composition and properties of multicomponent and high-entropy disilicides of transition metals of compositions (Mo, W, Ti, Cr, Nb)Si₂ and (Ti, Mo, Cr, Nb, V)Si₂ during spark-plasma sintering in the temperature range of 1000–1500 °C.

The object of the study is powder high-entropy silicides of transition metals (Mo, W, Ti, Cr, Nb)Si₂ and (Ti, Mo, Cr, Nb, V)Si₂.

The subject of the study is the kinetics of densification, the evolution of the microstructure, the phase composition, the mechanical and thermal properties of sintered materials depending on the sintering temperature and chemical composition.

Research methods and equipment: consolidation of powder materials was carried out by the spark plasma sintering (SPS) method; the microstructure and elemental distribution were studied using an Axia Chemi SEM scanning electron microscope with an EDS detector; the phase composition was determined on an X-ray diffractometer; mechanical properties (hardness and bending strength) were measured by the Vickers and three-point bending methods.

Manifestations of titanium segregation along grain boundaries and in local regions in the composition (Ti, Mo, Cr, Nb, V)Si₂ were established, due to the high diffusion mobility and chemical activity of Ti. The mechanical properties were investigated: high-entropy disilicides demonstrate higher bending strength (350–380 MPa) and hardness (up to 31.2 GPa). The thermal conductivity of high-entropy silicides (8.25–9.35 W/m·K) was found to be significantly lower than that of binary silicides (up to 65 W/m·K) due to intense phonon scattering.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
1 ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОЇ СИЛІЦИДНОЇ КЕРАМІКИ	12
1.1 Класифікація матеріалу для виготовлення виробів з високоентропійних силіцидів.....	12
1.2 Високоентропійні матеріали	14
1.3 Технологічні особливості отримання високоентропійної кераміки	17
1.4 Властивості високоентропійної силіцидної кераміки.....	24
1.5 Висновки та постановка завдань дослідження	28
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	30
2.1 Вихідні матеріали	30
2.2 Отримання гомогенних сумішей порошків силіцидів.....	32
2.3 Синтез високоентропійних силіцидів методом іскро-плазмового спікання.....	33
2.4 Аналіз методів дослідження результатів	34
2.4.1 Дослідження мікроструктури	34
2.4.2 Дослідження фазового склад.....	35
2.4.3 Дослідження розміру частинок порошків	38
2.4.4 Дослідження механічних властивостей.....	39
2.4.5 Дослідження теплопровідності флеш методом	40
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	43
3.1 Дослідження впливу умов спікання на відносну щільність.....	43
3.2 Дослідження мікроструктури.....	45
3.3 Дослідження фазового складу.....	48

3.4 Дослідження властивостей систем (Mo, W, Ti, Cr, Nb)Si ₂ та (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si ₂	50
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	54
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів	54
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці	56
4.2.1 Аналіз параметрів приміщення	56
4.2.2 Електробезпека	58
4.2.3 Аналіз освітлення приміщення	59
4.2.4 Аналіз теплового та інфрачервоного випромінювання	60
4.2.5 Аналіз рівня шуму та вібрації	60
4.3 Розрахунок вентиляції.....	61
4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях	63
4.4.1 Пожежна безпека	63
4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях	65
5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ.....	67
5.1 Науково-технічна актуальність НДР	67
5.2 Розрахунок витрат на проведення НДР.....	68
5.2.1 Витрати на оплату праці	68
5.2.2 Єдиний соціальний внесок	70
5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень	70
5.2.4. Енергоносії для проведення дослідження.....	71
5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання.....	72
5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій.....	72
5.2.7 Витрати на службові відрядження.....	72
5.2.8 Інші прямі невраховані витрати	72
5.2.9 Накладні витрати	73

5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми	73
5.3 Науково-технічна ефективність НДР	74
6 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП – ПРОЕКТУ	79
6.1 Мета та завдання розробки стартап–проекту	79
6.2 Опис ідеї проекту.....	79
6.3 Технологічний аудит ідеї проекту	81
6.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	82
6.5 Розробка ринкової стратегії проекту	89
6.6 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	92
ВИСНОВКИ	95
CONSLUSIONS.....	97
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	99

ВСТУП

Високотемпературна кераміка є одним із найважливіших класів сучасних конструкційних матеріалів, здатних ефективно працювати в екстремальних умовах експлуатації – за високих температур, тисків, механічних навантажень і в агресивних хімічних середовищах. Її широке застосування охоплює такі стратегічно важливі галузі, як авіаційна та космічна техніка, енергетичне машинобудування, оборонна промисловість, виробництво турбін, двигунів внутрішнього згорання, а також новітніх елементів теплових бар'єрів і захисних покриттів та медицина.

До основних представників цієї групи належить оксидна технічна кераміка, до складу якої входять сполуки на основі оксидів алюмінію (Al_2O_3), цирконію (ZrO_2), магнію (MgO), та інших металів. Такі матеріали характеризуються винятково високою термостійкістю, чудовими діелектричними властивостями, хімічною інертністю, а також стабільністю при тривалій експлуатації. Їх широко застосовують для виготовлення ізоляторів, тиглів, підкладок для електроніки, а також у медичній техніці – наприклад, для імплантів завдяки їхній біосумісності з тканинами тіла людини.

Інший важливий різновид становить так звана «чорна» кераміка, або неоксидна кераміка, до якої належать матеріали на основі карбідів (SiC , TiC , B_4C), боридів (TiB_2 , ZrB_2), нітридів (Si_3N_4 , AlN) та силіцидів. Ці сполуки вирізняються надзвичайною механічною міцністю, твердістю, високою температурою плавлення, стійкістю до зношування й окислення. Саме завдяки цим властивостям «чорна» кераміка є незамінною в умовах, де звичайні метали або сплави втрачають працездатність, – наприклад, у соплах ракетних двигунів, елементах турбін, ріжучих інструментах та броньових захистах.

В останні роки значну увагу науковців привернув новий, революційний клас матеріалів – високоентропійна кераміка. Її унікальність полягає у використанні концепції ентропійної стабілізації твердих розчинів. На відміну від традиційних матеріалів, де один або два елементи домінують у кристалічній

решітці, високоентропійна кераміка формується шляхом поєднання п'яти і більше компонентів у приблизно рівних концентраціях. Такий підхід збільшує конфігураційну ентропію системи, що забезпечує утворення однофазних структур із високою термодинамічною стабільністю навіть при надвисоких температурах.

Особливо перспективними в цьому контексті є високоентропійні силіциди – сполуки, які поєднують у собі переваги кількох бінарних силіцидів одночасно. Вони демонструють виняткову жароміцність, підвищену твердість, термостабільність і стійкість до окислення, перевищуючи показники традиційних матеріалів. Це робить їх надзвичайно перспективними для створення високотемпературних структурних елементів, теплових бар'єрних покриттів, компонентів реакторів і двигунів нового покоління. Закономірності формування таких матеріалів ґрунтуються на ретельному доборі компонентів із урахуванням ентропійного ефекту, атомних радіусів, електронегативності, кристало-хімічної сумісності та фазової стабільності. Для їх отримання застосовують низку високотехнологічних методів: твердофазне спікання, реакційне гаряче пресування, іскрове плазмове спікання (SPS), а також механохімічне легування – процес, що поєднує інтенсивне подрібнення і хімічну взаємодію вихідних порошків. Високоентропійні силіциди, що виготовляють для широкого застосування, демонструють унікальну комбінацію властивостей: високу мікротвердість (до 20–25 ГПа), термічну стабільність до 1800–2000 °С, стійкість до окислення, корозії й ерозії. Це підтверджує їхній значний потенціал у застосуванні для екстремальних умов експлуатації, де від матеріалів вимагається не лише механічна міцність, а й довготривала стабільність у складних термохімічних середовищах. Таким чином, розвиток досліджень у галузі високоентропійної кераміки відкриває нові горизонти у створенні матеріалів майбутнього – здатних замінити традиційні сплави та оксидні системи в найскладніших технологічних процесах сучасної промисловості.

1 ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОЇ СИЛІЦИДНОЇ КЕРАМІКИ

1.1 Класифікація матеріалу для виготовлення виробів з високоентропійних силіцидів

Сучасна наука і техніка пред'являють дедалі вищі вимоги до матеріалів які працюють в умовах високих температур та інтенсивного ерозійного зношування. Постійний технічний прогрес часто вимагає від нових матеріалів витривалості до роботи в агресивних умовах середовища. Серед основних вимог на сьогоднішній день є здатність деталі, а відповідно і матеріалу з якого вона виготовлена – працювати за високих температур. Як один з варіантів вирішення цього питання було розроблено високотемпературні керамічні матеріали [1]–[4].

Високотемпературні керамічні матеріали – це класи керамік, призначені для експлуатації за дуже високих температур, зазвичай в діапазонах, де метали втрачають міцність або плавляться. До них відносять оксиди (Al_2O_3 , ZrO_2 тощо), карбіди (SiC , MoSi_2), нітриди (Si_3N_4), бориди (ZrB_2 , HfB_2) та силіциди, а також так звані ультра-високотемпературні кераміки (УНТС), як от дибориди перехідних металів. Ці матеріали цінують за високі температури плавлення/декомпозиції, відносно високу жорсткість і термічну стабільність у сухих інертних середовищах [5].

Серед основних вимог до матеріалів, що працюють за високих температур є термальна стабільність, а також висока температура плавлення. Матеріал має зберігати фазову та хімічну стабільність у робочому інтервалі температур. Високотемпературні керамічні матеріали зазвичай мають дуже високі температури плавлення (>3000 °С для деяких боридів). Не менш важливим є необхідність високої межі міцності при стисненні та розтягу, опір повзучості й збереження тріщиностійкості на робочих температурах [6].

Під час тривалого термічного впливу, матеріал повинен мінімально деформуватися під навантаженням при високій температурі, Матеріали повинні витримувати швидкі температурні градієнти – це вимагає комбінації термічних властивостей (низький коефіцієнт теплового розширення, достатня міцність і теплоємність). Для багатьох керамік термічний удар – ключова причина руйнування. Окисна/корозійна стійкість у робочому середовищі. У присутності кисню або агресивних газів багато керамік окислюються з утворенням непотрібних або летких продуктів; відтак необхідна здатність утворювати щільні, адгезивні та повільно зростаючі захисні оксидні шари. Також на здатність зберігати свої властивості за високої температури впливають така властивості матеріалу, як теплопровідність і теплоємність. Залежно від застосування потрібна або висока теплопровідність (щоб рівномірно розсіювати тепло), або низька (як у теплоізоляції) [7].

Часто ключовою вимогою до високотемпературної матеріалу є окисна стійкість, так, як всім відомо, що за високих температур матеріали схильні вступати в реакцію з киснем, в результаті чого це призводить до окиснення і відповідно руйнування матеріалу деталі. Окисна стійкість часто визначає придатність кераміки для служби в окиснювальних агресивних умовах (наприклад, атмосферний вхід у атмосферу, захищеність у двигунах, котлах тощо) [8]. Висока окисна стійкість може бути досягнута за умови виконання ряду умов та механізмів. Серед основних варто виділити наступні:

а) формування захисних шарів. Ідеальний механізм – утворення тонкої щільної та адгезивної оксидної плівки (наприклад, SiO_2 на основі силіцидів/ SiC або Al_2O_3 на алюмінієвих сплавах/оксидних кераміках). Така плівка гальмує подальше дифузійне проникнення кисню й уповільнює окиснення;

б) деякі матеріали (наприклад, багато карбідів) під час окиснення вивільняють газоподібні продукти (CO , CO_2), що призводить до пористих, ламких та неповноцінних шарів – це посилює руйнування та інтенсивність корозії. Інші продукти, наприклад B_2O_3 від боридів, можуть бути склоподібними, але летючість або текучість при високій температурі знижує захист;

в) окиснюваність та механізми залежать від температури: на різних діапазонах можуть домінувати різні стадії – контактне/дифузійне обмеження, сповільнене захисне склоутворення або силічні/борні леткі реакції. Оцінка кінетики окиснення – ключова для прогнозу ресурсу;

г) стратегії підвищення окисної стійкості: легування (додавання Si, Al, Cr), композитні підходи (додавання фаз, що утворюють захисні оксиди), зовнішні покриття (оксидні або силікатні шари, CVD/PSC покриття), використання багатофункціональних композитів (наприклад, ZrB_2-SiC , де SiC сприяє утворенню захисного SiO_2 шару) [9].

Важливо відмітити те, що класичні конструкційні та функціональні матеріали, такі як сплави, оксиди, нітриди та карбіди, у багатьох випадках досягли своїх меж можливостей. Це стимулювало розвиток нових класів матеріалів, серед яких важливе місце посідають саме високоентропійні матеріали. Особливий інтерес викликають високоентропійні керамічні матеріали, які мають унікальні властивості, недосяжні для традиційних керамік, про що вже частково було згадано вище.

1.2 Високоентропійні матеріали

Термін «високоентропійні матеріали» був запропонований у 2004 році. Ці матеріали характеризуються тим, що до їх складу входить велика кількість компонентів (зазвичай 5 або більше), які присутні у приблизно однакових атомних концентраціях. Така багатокомпонентність створює значну конфігураційну ентропію змішування – основну рушійну силу стабілізації однорідних твердофазних розчинів. Для керамічних матеріалів це означає, що, наприклад, оксиди, нітриди, карбіди чи силіциди можуть формувати тверді розчини з високою ентропією змішування, що дозволяє підвищити їх термічну та механічну стабільність. До основних груп високоентропійних керамічних матеріалів належать [10]:

- високоентропійні оксиди;

- високоентропійні нітриди;
- високоентропійні карбіди;
- високоентропійні бориди;
- високоентропійні силіциди.

Кожна з цих груп має свої особливості, але всіх їх об'єднує висока хімічна стабільність, стійкість до окислення, термостійкість і надзвичайно високі механічні характеристики (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Властивості основних високоентропійних керамік [11]

Матеріал	Структура	Твердість (ГПа)	Теплопровідність (Вт/м·К)	Теплове розширення ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	Термостабільність
(Mo _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2} Ti _{0,2} W _{0,2})Si ₂	Гексагональна C40	11,6 (Віккерса), 16,7 (нано)	6,9 ± 1,1	~8,5	До 1500 °C
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})B ₂	Гексагональна AlB ₂	>30	~70	7,6	До 2200 °C
(Hf _{0,2} Zr _{0,2} Ta _{0,2} Nb _{0,2} Ti _{0,2})C	NaCl-подібна	~30	6,45	~6,5	До 1850 °C

Переваги високоентропійних матеріалів [12]:

- висока температура плавлення: завдяки змішанню різних тугоплавких компонентів;
- висока твердість і модуль пружності: забезпечується за рахунок складної кристалічної структури та сильних ковалентних зв'язків;

- відмінна термостійкість: такі матеріали можуть використовуватися при температурах понад 1500°C;
- висока корозійна та окислювальна стійкість: важливо для екстремальних умов експлуатації (аерокосмічна галузь, енергетика);
- низька теплопровідність: забезпечує ефективність як теплових бар'єрів.

Так як серед усіх класів високоентропійних матеріалів особливе місце займають високоентропійні силіциди, й до того ж саме силіциди досліджуються в цій курсовій роботі, тому хотілося б про них розповісти більш детальніше – керамічні матеріали на основі силіцидів (Si-M), де M – це метали перехідної групи, такі як Mo, Nb, Ti, V, Cr тощо. Силіциди самі по собі мають високу температуру плавлення, відмінну стійкість до окислення та хорошу електропровідність, що робить їх придатними для використання у високотемпературних умовах [13].

Детальніше про переваги високотропійних матеріалів на основі силіцидів написано нижче [14]:

- а) ентропійна стабілізація фаз: у високоентропійних силіцидах утворюється одна стабільна тверда розчинна фаза замість суміші фаз, характерної для звичайних багатокомпонентних сплавів;
- б) вища температура плавлення та термостійкість: змішування тугоплавких елементів дозволяє отримувати матеріали, що витримують температури понад 2000 °C;
- в) вища твердість та модуль пружності: забезпечується завдяки комбінованому ефекту легування кількома важкими елементами;
- г) підвищена окислювальна стійкість: силіциди утворюють захисні шари SiO₂ при високих температурах, а додавання елементів (Al, Cr) посилює цей ефект;
- д) можливість оптимізації властивостей: варіювання складу дозволяє отримувати силіциди з підвищеною міцністю або більшою електропровідністю.

Серед основних областей застосування можна виокремити [15]:

- а) аерокосмічна галузь – компоненти для газових турбін, теплозахисні покриття, матеріали для гіперзвукових літальних апаратів;
- б) енергетика – покриття для теплових елементів ядерних реакторів, матеріали для високотемпературних теплообмінників;
- в) електроніка – застосування у високотемпературній електроніці, напівпровідникових приладах.

Високоентропійні керамічні матеріали, зокрема високоентропійні силіциди, представляють собою перспективний напрямок сучасної матеріалознавчої науки. Їхні унікальні властивості – висока твердість, термостійкість, стійкість до корозії та окислення – роблять їх ідеальними кандидатами для застосування в екстремальних умовах.

1.3 Технологічні особливості отримання високоентропійної кераміки

Синтез високоентропійних силіцидів передбачає формування багатоконпонентних фаз на основі кремнію шляхом комбінування декількох металів у майже рівних молярних співвідношеннях. Для досягнення стабільної структури з високою ентропією змішування застосовується низка сучасних методів, кожен з яких має свої переваги та обмеження.

Механохімічне легування – це ефективний метод твердотілого синтезу, який широко використовується для отримання наноструктурованих і високоентропійних матеріалів, зокрема силіцидів. На відміну від звичайної твердофазної реакції, де хімічна взаємодія ініціюється за рахунок температури, механохімічне легування ґрунтується на активації хімічних процесів через інтенсивну пластичну деформацію частинок під час їх багаторазового механічного удару у високошвидкісному кульовому млині.

Процес починається з ретельного дозування та змішування порошків вихідних елементів (найчастіше перехідних металів – Ti, Cr, Nb, Mo, V тощо) та кремнію у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають бажаному складу, наприклад (Ti, Zr, Nb, V, Mo)Si₂. Змішування проводиться у планетарному або вібраційному кульовому млині у присутності твердих куль (із сталі, вольфраму або карбиду вольфраму), які забезпечують механічну енергію для реакцій.

В процесі механохімічного легування відбувається безперервне подрібнення, зварювання та повторне роздрібнення частинок порошку. Це сприяє гомогенному перемішуванню компонентів на нанорівні та збільшує площу поверхні взаємодії. Одночасно з цим утворюється велика кількість дефектів кристалічної решітки – дислокацій, вакансій, міжвузлових атомів – що значно прискорює міжатомну дифузію та знижує енергію активації для реакцій.

Оскільки механічна енергія може ініціювати реакцію навіть при кімнатній температурі, у деяких випадках вже під час легування спостерігається зародження нових фаз – як аморфних, так і кристалічних. Проте для завершення синтезу високоентропійного силіциду зазвичай необхідна подальша термічна обробка, під час якої утворюється однорідна силіцидна фаза. Така обробка може бути проведена у вигляді традиційного відпалу або спікання (наприклад, методом іскрового плазмового спікання).

Однією з головних переваг механохімічного легування є можливість отримання наноструктурованих порошків із високим рівнем гомогенності та розширеними межами твердих розчинів, що важко досягти іншими методами. Це критично важливо для формування однорідної високоентропійної фази, оскільки дозволяє уникнути макроскопічного сегрегаційного поділу елементів.

Крім того, механохімічне легування дозволяє обійти проблеми, пов'язані з великою різницею в температурах плавлення компонентів (наприклад, Ta ~3000 °C, а Si ~1414 °C), адже синтез відбувається в твердому стані. Також метод придатний для масштабування, хоча вимагає контролю над

параметрами процесу (енергія млина, співвідношення маси куль до маси порошку, тривалість легування, атмосфера).

До недоліків можна віднести високе енергоспоживання, зношування куль і контейнерів, а також можливість забруднення порошку сторонніми домішками (наприклад, залізом від сталевих куль). Для зменшення таких ефектів використовують інертну атмосферу (аргон) або вакуум, а також змінюють матеріал контейнерів (наприклад, WC, ZrO₂).

Іскрове плазмове спікання, також відоме як імпульсне струмове спікання, є сучасним методом високотемпературного ущільнення порошкових матеріалів, який широко застосовується для виготовлення високоентропійних силіцидів. Ця технологія поєднує швидке нагрівання та одночасне прикладення тиску, що дає змогу отримувати щільні, однорідні та надміцні матеріали із збереженням тонкої мікроструктури.

Процес іскрового плазмового спікання полягає в наступному: попередньо синтезований порошок (наприклад, отриманий методом механохімічного легування або твердофазної реакції) поміщають у графітову матрицю. До системи прикладається тиск (зазвичай 30 – 100 МПа) і подається імпульсний струм (до кількох кА), який проходить безпосередньо через графітову пресформу й частково через сам порошок (у разі електропровідного матеріалу). Внаслідок цього відбувається дуже швидке (до 100 – 600 °C/хв) і рівномірне нагрівання зразка.

Унікальність іскрового плазмового спікання полягає у поєднанні кількох факторів, які інтенсифікують процес спікання:

- а) локальний розігрів на контактах між частинками порошку, що стимулює міжфазну дифузію;
- б) можливість ущільнення при нижчих температурах, ніж у традиційному спіканні, що запобігає росту зерен;
- в) періодичне проходження струму сприяє видаленню поверхневих оксидів і очищенню границь зерен.

Температура спікання для високоентропійних силіцидів зазвичай становить 1300 – 1600 °С, а тривалість витримки – лише кілька хвилин (5 – 10 хв). Це дозволяє зберігати наноструктуровану або субмікронну структуру, що позитивно впливає на механічні властивості.

Однією з найважливіших переваг іскрового плазмового спікання для синтезу високоентропійних силіцидів є можливість досягнення щільності понад 98 – 99 % теоретичної без тривалого відпалу, що особливо цінно при роботі з крихкими або тугоплавкими системами. Наприклад, дослідження показали, що зразки (Mo, Nb, Ta, Ti, V)Si₂, ущільнені таким методом, демонструють високу твердість (до 14,5 ГПа), високу межу міцності при згині (> 600 МПа) та стабільну термічну поведінку до 1400 °С [16], [17].

Іскрово-плазмове спікання також дає змогу уникнути утворення вторинних фаз завдяки надшвидкому проходженню через температурні області їх стабільності. Окрім того, можливе контролювати градієнти температури та тиску, що дозволяє отримувати функціонально-градієнтні матеріали або оптимізувати мікроструктуру.

До обмежень цього методу можна віднести [16]:

- високу вартість обладнання;
- обмежений розмір зразків (зазвичай до 100 мм у діаметрі);
- необхідність роботи з графітовими формами, що може призводити до вуглецевого забруднення зразка.

Проте ці недоліки є прийнятними для наукових і високотехнологічних інженерних застосувань, де іскрове плазмове спікання вже зарекомендував себе як один із найефективніших методів ущільнення високоентропійних силіцидів. Твердофазна реакція є одним із найпростіших і найдоступніших методів синтезу високоентропійних силіцидів, особливо на ранніх етапах дослідження нових композицій. Цей підхід базується на змішуванні порошків чистих елементів або попередньо синтезованих інтерметалічних сполук у необхідних стехіометричних співвідношеннях, після чого відбувається термічна обробка з метою ініціації хімічної реакції між твердими фазами [17].

Процес зазвичай включає кілька послідовних стадій. На першому етапі здійснюється ретельне змішування вихідних порошків – наприклад, металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) і кремнію. Змішування може проводитися вручну в агатній ступі або у планетарному млині для покращення гомогенності суміші. У деяких випадках використовується попередній процес легування порошків, але на відміну від механохімічного синтезу, у цьому методі реакція не ініціюється механічною енергією.

Після змішування порошок поміщається у капсулу (зазвичай з графіту або металу з високою температурою плавлення) та піддається нагріванню у вакуумній печі або в атмосфері інертного газу (аргону). Температура реакції зазвичай становить 1000 – 1500 °C і може варіювати залежно від складу системи. Витримка триває від кількох годин до десятків годин, щоб забезпечити повне протікання реакції та формування однорідної фази [17].

У ході нагрівання між твердими частинками починається дифузійний обмін атомами, що призводить до утворення нових фаз – найчастіше це багатоконпонентні дисиліциди або силіциди складу MSi_2 чи M_5Si_3 (де M – суміш перехідних металів). Одночасно з цим можливе формування проміжних фаз, тому часто використовується повторне перемішування та повторне відпалювання для досягнення рівноваги в системі.

Серед переваг цього методу варто відзначити його технологічну простоту, масштабованість та відсутність потреби у дорогому обладнанні. Він дозволяє синтезувати великі об'єми матеріалу з контрольованою стехіометрією та використовується як базовий метод для перевірки фазової стабільності нових систем. Проте твердофазна реакція має і певні недоліки: низьку швидкість дифузії в твердому стані, необхідність у тривалому нагріванні при високих температурах, можливість утворення залишкових фаз і неоднорідностей [18].

Для підвищення ефективності цього методу іноді застосовуються додаткові прийоми – наприклад, активація поверхні порошків шляхом попереднього травлення, використання надтонких частинок або поєднання з методами гарячого пресування. Також можливе поетапне синтезування – спочатку

отримуються бінарні силіциди, які потім змішуються та піддаються вторинному спіканню для формування високоентропійної фази [18].

Синтез у розплавленій солі є методом, у якому розплавлені солі (зазвичай NaCl або KCl) виконують роль середовища, що полегшує дифузію між компонентами та забезпечує однорідність синтезу. Цей метод дозволяє отримувати наноструктуровані частинки з вузьким розподілом за розміром, а також дає змогу синтезувати матеріали за нижчих температур. Основними недоліками є потреба у ретельному видаленні залишків солі після синтезу, а також потенційне забруднення продукту [18].

Самопоширюваний високотемпературний синтез – це метод, що ґрунтується на екзотермічних реакціях, які після ініціації самостійно поширюються через весь об'єм реагентів. Він забезпечує швидкий та енергоефективний синтез тугоплавких матеріалів, зокрема силіцидів. Однак контроль над реакцією є складним, а також можливе утворення побічних фаз, що обмежує його застосування для отримання високочистих матеріалів [19].

Таким чином, вибір методу синтезу високоентропійних силіцидів значною мірою залежить від бажаних властивостей кінцевого матеріалу, розмірів зразка, доступного обладнання та необхідного рівня структурної однорідності.

В роботі [20] показано, що отримання високоентропійного силіциду $(\text{Mo}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{Si}_2$ може бути здійснено шляхом спікання суміші бінарних силіцидів методом іскро-плазмового спікання за температури 1650 °C та часу ізотермічної витримки 10 хв. Було отримано високоентропійний силіцид з гексагональною ґраткою P6222 (рис. 1.1). Отримана фаза демонструє високу нанотвердість $16,7 \pm 1,9$ ГПа та твердість за Віккерсом $11,6 \pm 0,5$ ГПа. Виміряна теплопровідність становить $6,9 \pm 1,1$ Вт·м⁻¹К⁻¹, що приблизно на порядок нижче, ніж у широко використовуваного тетрагонального MoSi_2 та $\sim 1/3$ від значень, зазначених для гексагонального NbSi_2 та TaSi_2 з такою ж кристалічною структурою. Значне зниження теплопровідності можна пояснити високим розсіюванням фононів у високоентропійній кераміці.

Альтернативним підходом може бути пряме реакційне спікання металів з кремнієм методом іскро-плазмового спікання під тиском чи вільним вакуумним спіканням. Було успішно синтезовано фазу $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{Si}_2$ з відносною щільністю 90 % за температури спікання 1300 °С методом іскро-плазмового спікання (рис. 1.2). Додатково було проведено аналіз впливу температури спікання на закономірності формування фазового складу та мікроструктури. За температури 900°С відбувається утворення фази $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ та ZrSi . Прослідковуються рефлекси залишків чистих елементів Si, Ti, Nb, W. За 1100 °С відбувається формування бінарних силіцидів, проте ентропійна фаза не ідентифіковано.

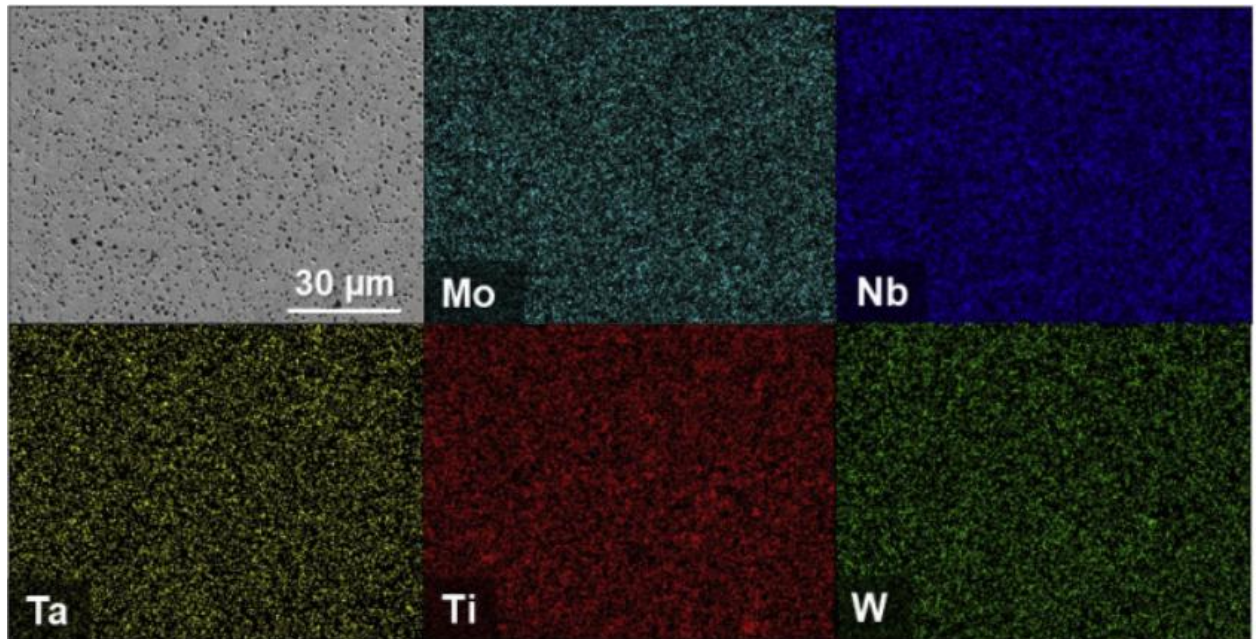


Рисунок 1.1 – Мікроструктура компактного $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ [20]

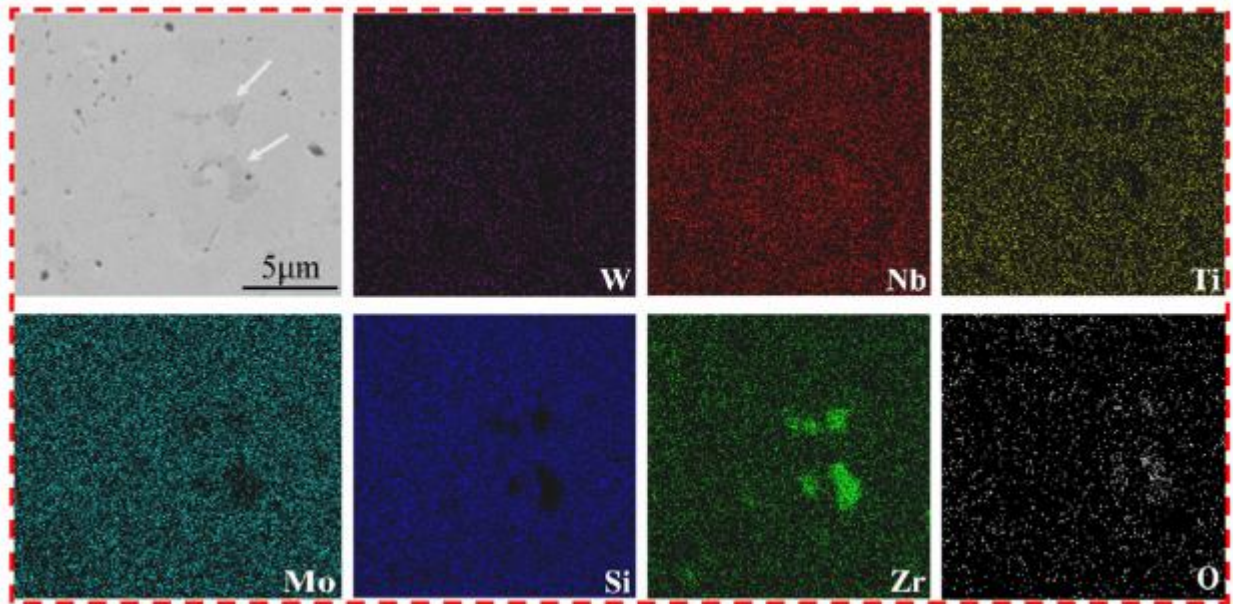


Рисунок 1.2 – Мікроструктура компактного $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{Si}_2$ отриманого спіканням чистих тугоплавких металів з кремнієм [21]

Під час синтезу високоентропійного силіциду в умовах іскро-плазмового спікання не зважаючи на введення інертного газу чи спікання у вакуумі присутні високі ризики окиснення. В роботі [22] запропоновано введення до 3 мас. % алюмінію в $(\text{TiZrNbMoW})\text{Si}_2$. Після спікання разом з високоентропійною фазою також відмічається наявність вторинних сполук Al_2O_3 та ZrSi_2 . Спечена кераміка легована Al, мала твердість за Віккером – 13,58 ГПа, що трохи вище, ніж у високоентропійного силіциду без Al. Збільшення твердості зумовлено утворенням частинок Al_2O_3 рівномірно розподілених по всій мікроструктурі. Алюміній переважно окислювався до Al_2O_3 шляхом безпосередньої реакції з газоподібним киснем або відновлювальними оксидами, що присутні на поверхнях металевих частинок.

1.4 Властивості високоентропійної силіцидної кераміки

Високоентропійні силіциди зазвичай демонструють високу твердість і міцність за кімнатної та підвищених температур. Це обумовлено наявністю зміцнення твердого розчину, а також зерно зміцненням і обмеженою дифузією внаслідок комплексного багатоконпонентного складу.

Наприклад, твердість високоентропійного дисиліциду $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{Si}_2$, отриманого методом іскро-плазмового спікання, може перевищувати 12 – 14 ГПа, що наближає його до рівня карбідів і боридів, традиційно застосовуваних у жорстких умовах [16]. Також відзначається збереження міцності при температурах вище 1000 °С. Наприклад, для системи $(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{V})\text{Si}_2$ показано, що межа текучості при 1200 °С перевищує 300 МПа [17].

Важливою перевагою силіцидів є їх здатність утворювати захисну плівку діоксиду кремнію (SiO_2) на поверхні при високотемпературному окисленні. Це забезпечує високий опір окисленню в умовах понад 1000 °С.

Високоентропійні силіциди додатково виграють завдяки зменшенню швидкості дифузії, що робить їх ще більш стабільними у високотемпературних окислювальних середовищах. Наприклад, $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{Si}_2$ виявив стійкість до окиснення при 1300 °С впродовж 100 годин, з утворенням тонкої рівномірної оксидної плівки [23].

Теплопровідність. Через високий рівень атомного безладу високоентропійні силіциди зазвичай мають помірну або низьку теплопровідність порівняно з простими силіцидами. Це відкриває перспективу їхнього використання як високотемпературних теплових бар'єрів. Так, для зразка $(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{W})\text{Si}_2$ теплопровідність становила лише $\sim 6 - 8$ Вт/м·К (табл. 1.2), що майже вдвічі менше, ніж у традиційного MoSi_2 ($\sim 13 - 15$ Вт/м·К) [24].

Багатокомпонентний склад силіцидів ускладнює взаємодію з агресивними середовищами. Деякі високоентропійні силіциди продемонстрували стійкість до хлоридного та кисневого середовищ, а також до взаємодії з азотом. Наприклад, дослідження силіцида $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{Si}_2$ показали незначну деградацію після експозиції у середовищі кисню при 1200 °С [25].

Висока ентропія змішування стабілізує тверді розчини навіть за наявності елементів, які в рівноважних умовах не змішуються. Це дозволяє отримувати термодинамічно стабільні фази, які не розпадаються навіть після тривалої витримки при високих температурах (до 1400 °С).

Таблиця 1.2 – Властивості високоентропійного силіциду (Mo, Nb, Ta, Ti, W)Si₂ [26]

Властивість	Значення
Твердість Віккерса	11,6 ± 0,5 ГПа
Нанотвердість	16,7 ± 1,9 ГПа
Теплопровідність	6,9 ± 1,1 Вт/м·К
Структура	Гексагональна C40
Термостабільність	Стабільна до 1500°C

В роботі [27] проводили дослідження щодо визначення окисної стійкості керамічного високоентропійного силіциду (Mo_{0,2}W_{0,2}Cr_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2})Si₂. Зміна ваги матеріалу протягом процесу окислення при 500 °C дуже мала, а швидкість зміни ваги становить лише 0,00088 мг/см²год за 300 год. За аналогічних умов окислення матеріал (Mo_{0,2}W_{0,2}Cr_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2})Si₂ продемонстрував значно меншу або навіть на порядок меншу зміну ваги, ніж чисті матеріали MoSi₂ та інші оптимізовані MoSi₂ з точки зору порівняння експериментальних результатів стійкості до окислення шкідниками. Загальний вигляд поверхні після окиснення наведено на рисунку 1.3. На поверхні було розподілено кілька білих хлоп'ястих оксидів, але голкоподібних оксидів, таких як MoO₃, не спостерігалося. Результати також вказують на те, що оксиди металів, такі як MoO₃ або WO₃, не утворювалися, а натомість на поверхні утворювалася щільна та безперервна плівка оксиду SiO₂.

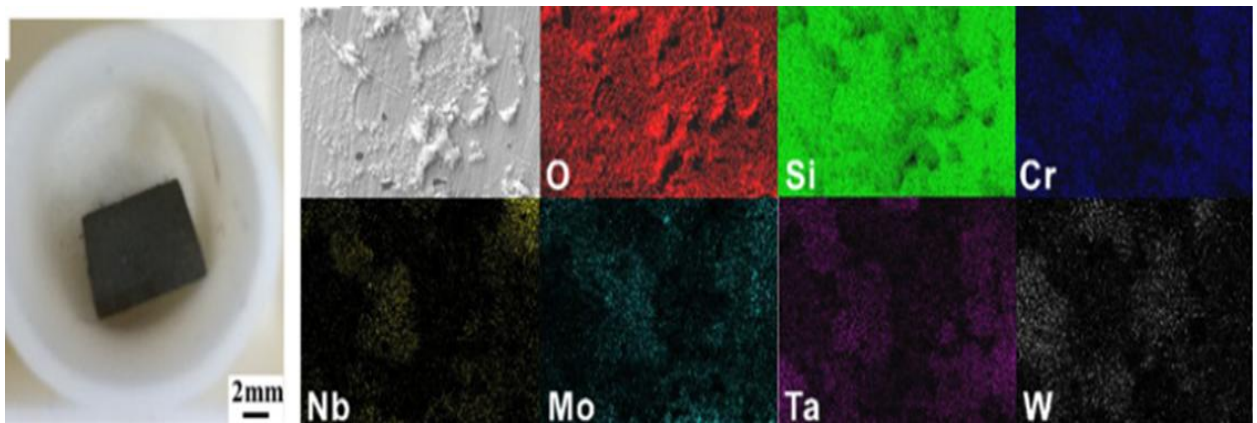


Рисунок 1.3 – Мікроструктура компактного $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{Si}_2$ отриманого спіканням чистих тугоплавких металів з кремнієм [27]

В таблиці 1.3 наведено загальну характеристику високоентропійного силіциду $(\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{Si}_2$ порівняно з бінарними силіцидами, які входять до його складу. Можна побачити, що з точки зору механічної поведінки та параметрів ґратки, високоентропійна фаза наслідує свої материнські фази. Проте, в області теплових властивостей та окисної стійкості чітко ідентифікуються різкі зміни властивостей.

Таблиця 1.3 – Порівняльні дані щодо деяких механічних властивостей та параметрів ґратки бінарних силіцидів та високоентропійного силіциду $(\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{Si}_2$

Матеріал	Модуль пружності, ГПа	Твердість, ГПа	Трицихтій-костій-костій, МПа*М ^{0,5}	Параметр ґратки, Å			Посилання
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
WSi ₂	438	13,75	3,3	3,211	3,211	7,829	[28]
MoSi ₂	414	9,69	2,63	3,205	3,205	7,845	[29]
CrSi ₂	354	11,2	2–3	4,428	4,428	6,369	[30]
TaSi ₂	361	13	2,3	4,784	4,784	6,570	[31]
NbSi ₂	364	8,76	2,5	4,797	4,797	6,592	[32]

$(\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$ $\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{Si}_2$	386,2	11,28	2,65	-	-	-	[33]
---	-------	-------	------	---	---	---	------

Поєднання властивостей, описаних вище, робить високоентропійні силіциди перспективними для [24]:

- а) високотемпературних конструкційних матеріалів (турбінні лопатки, теплові бар'єрні покриття);
- б) покриттів на інструментах;
- в) електронних та термоелектричних пристроїв;
- г) елементів теплових двигунів і реакторних конструкцій.

1.5 Висновки та постановка завдань дослідження

Аналіз літературних даних показує, що перспективним напрямком створення матеріалів для роботи в умовах надвисоких температур, інтенсивного термічного та окисного навантаження є високоентропійні керамічні матеріали, зокрема силіциди перехідних металів. Завдяки поєднанню високої температури плавлення, термічної стабільності, високої твердості та здатності утворювати захисні оксидні шари, високоентропійні силіциди розглядаються як потенційні матеріали для аерокосмічної техніки, енергетики та високотемпературних покриттів.

На сьогодні відомо, що традиційні бінарні дисиліциди (MoSi_2 , NbSi_2 , WSi_2 тощо) мають низку обмежень, пов'язаних з відносно високою теплопровідністю, крихкістю та зниженням експлуатаційних властивостей при тривалому термічному навантаженні. Використання високоентропійного підходу дозволяє стабілізувати однофазні тверді розчини типу MSi_2 з гексагональною структурою, знизити швидкість дифузійних процесів та істотно покращити термостійкість і окисну стійкість матеріалу.

З аналізу літератури випливає, що найбільш поширеними технологіями отримання високоентропійних силіцидів є механохімічне легування з подальшим спіканням, твердофазна реакція, а також реакційне іскрово-плазмове спікання. Особливо перспективним є застосування іскрово-плазмового спікання, яке дозволяє отримувати щільні матеріали за відносно низьких температур і короткого часу витримки, зберігаючи дрібнозернисту мікроструктуру.

Разом з тим, процес синтезу високоентропійних силіцидів супроводжується рядом технологічних труднощів, зокрема високою схильністю вихідних порошків до окиснення, утворенням вторинних фаз та неоднорідністю мікроструктури. Також недостатньо дослідженими залишаються закономірності формування фазового складу та властивостей у багатокомпонентних системах $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$, залежно від режимів синтезу.

У зв'язку з цим актуальним є завдання розробки та оптимізації технологічних підходів до отримання високоентропійних силіцидів дисиліцидного типу з прогнозованими структурними та експлуатаційними властивостями.

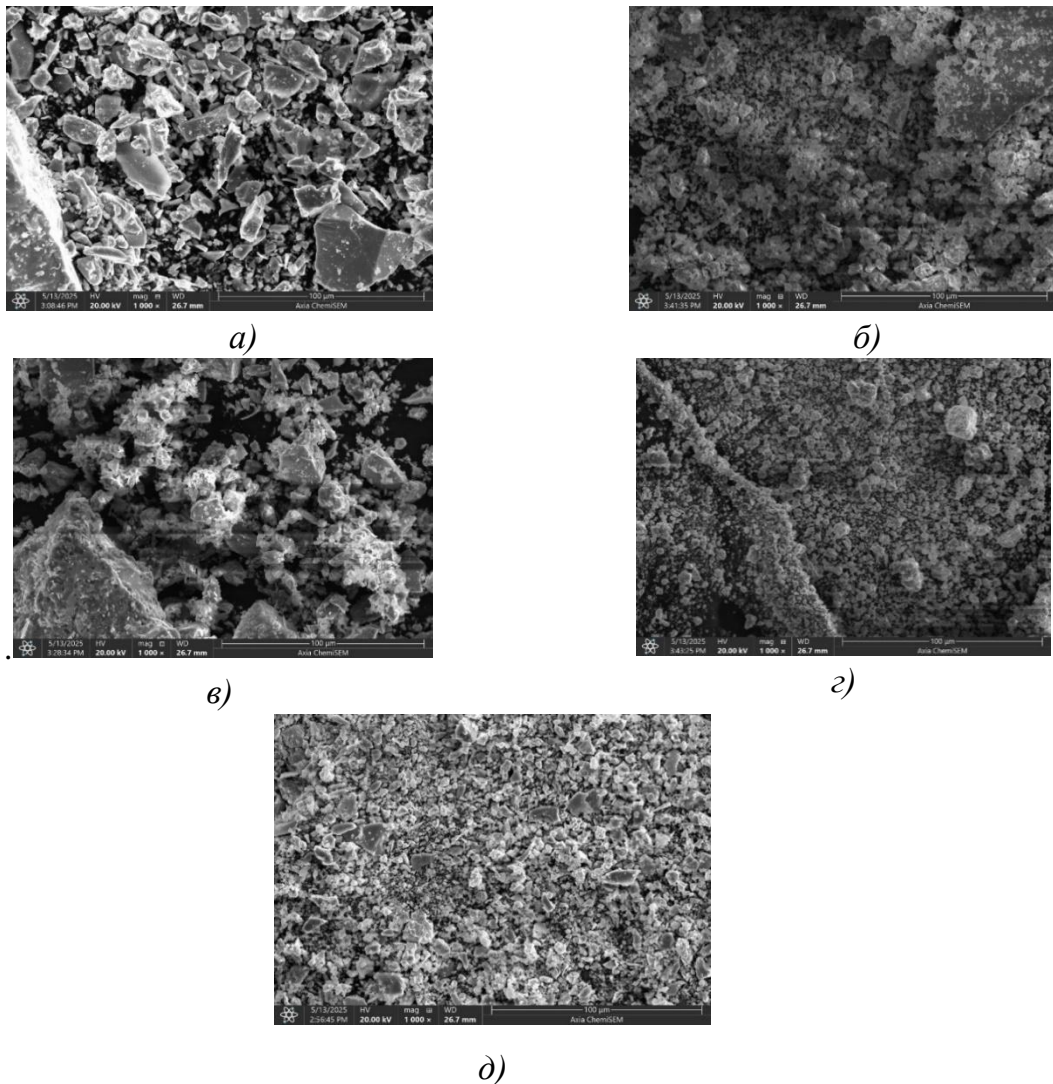
Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану досліджень у галузі високоентропійних силіцидів та методів їх синтезу;
- обрати та обґрунтувати хімічний склад високоентропійних силіцидів систем $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$
- обрати та обґрунтувати режими іскрово-плазмового спікання;
- визначити параметри вихідних порошків, їх морфологію, гранулометричний та фазовий склад;
- дослідити фазовий склад і мікроструктуру отриманих компактів;
- визначити основні фізико-механічні властивості високоентропійних силіцидів;
- провести аналіз отриманих результатів та сформулювати висновки щодо перспектив застосування досліджуваних матеріалів.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали

Дослідження процесів отримання високоентропійної силіцидної кераміки проводили шляхом прямого спікання сумішей бінарних силіцидів в еквіатомному відношенні компонентів. Дані щодо морфології порошків вихідних силіцидів наведено на рисунку 2.1 Відповідно до хімічної природи силіцидів частинки мають осколчасту форму за рахунок механічного методу отримання продуктів взаємодії тугоплавких металів з кремнієм. Хімічний склад вихідних порошків наведено в таблиці 2.1



a) TiSi_2 ; б) NbSi_2 ; в) CrSi_2 ; г) VSi_2 ; д) MoSi_2

Рисунок 2.1 – Морфологія вихідних порошків силіцидів

Таблиця 2.1 – Хімічний склад силіцидів $TiSi_2$, $NbSi_2$, $CrSi_2$, VSi_2 , $MoSi_2$, WSi_2

Матеріал	Основний елемент	Si	O	C	Fe	Al	Ca	Mg	N	Загальна чистота
$TiSi_2$	Ti – 46,5	53,5	$\leq 0,8$	$\leq 0,10$	$\leq 0,20$	$\leq 0,05$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,05$	$\geq 99,0$
$NbSi_2$	Nb – 63,1	36,9	$\leq 0,6$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,03$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,04$	$\geq 99,2$
$CrSi_2$	Cr – 52,3	47,7	$\leq 0,7$	$\leq 0,10$	$\leq 0,25$	$\leq 0,05$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,05$	$\geq 98,8$
VSi_2	V – 59,0	41,0	$\leq 0,9$	$\leq 0,12$	$\leq 0,20$	$\leq 0,05$	$\leq 0,03$	$\leq 0,02$	$\leq 0,06$	$\geq 98,5$
$MoSi_2$	Mo – 63,3	36,8	$\leq 0,4$	$\leq 0,05$	$\leq 0,10$	$\leq 0,03$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,03$	$\geq 99,5$
WSi_2	W – 68,2	31,8	$\leq 0,3$	$\leq 0,05$	$\leq 0,10$	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,02$	$\geq 99,5$

На рисунку 2.2 наведено дифрактограми вихідних порошків. Аналіз дифрактограм свідчить, що усі досліджені порошки характеризуються високим ступенем кристалічності, про що свідчать чітко виражені вузькі дифракційні піки з високою інтенсивністю та відсутність аморфного фону. Для кожного з порошків зафіксовано набір дифракційних рефлексів, характерних для відповідних бінарних дисиліцидних фаз, а саме:

- $CrSi_2$ – гексагональна кристалічна структура типу C40;
- $MoSi_2$ та WSi_2 – тетрагональна структура типу C11;
- $NbSi_2$, VSi_2 , $TiSi_2$ – гексагональна структура типу C40.

Положення основних максимумів узгоджується з еталонними картами ICDD (PDF), що підтверджує формування однофазних силіцидів без сторонніх фаз у межах чутливості методу. Сторонні піки, які могли б відповідати вільному кремнію (Si), металевим фазам (Ti, Nb, Mo, W тощо) чи оксидам (SiO_2 , MeO_2), не виявлені або знаходяться нижче межі детектування, що свідчить про високу фазову чистоту вихідних порошків. Очікується що після процесу спікання та дифузійних процесів на атомному рівні, відбудеться формування твердих розчинів на основі високоентропійної силіцидної кераміки з типовою ґраткою C40. Гексагональна кристалічна модифікація є типовою для даної

групи сполук. Варто зазначити, що наявність гексагональної ґратки може призводити до анізотропії властивостей, які детально контролювати на етапі проектування матеріалів, для уникнення дефектів в готових конструкціях.

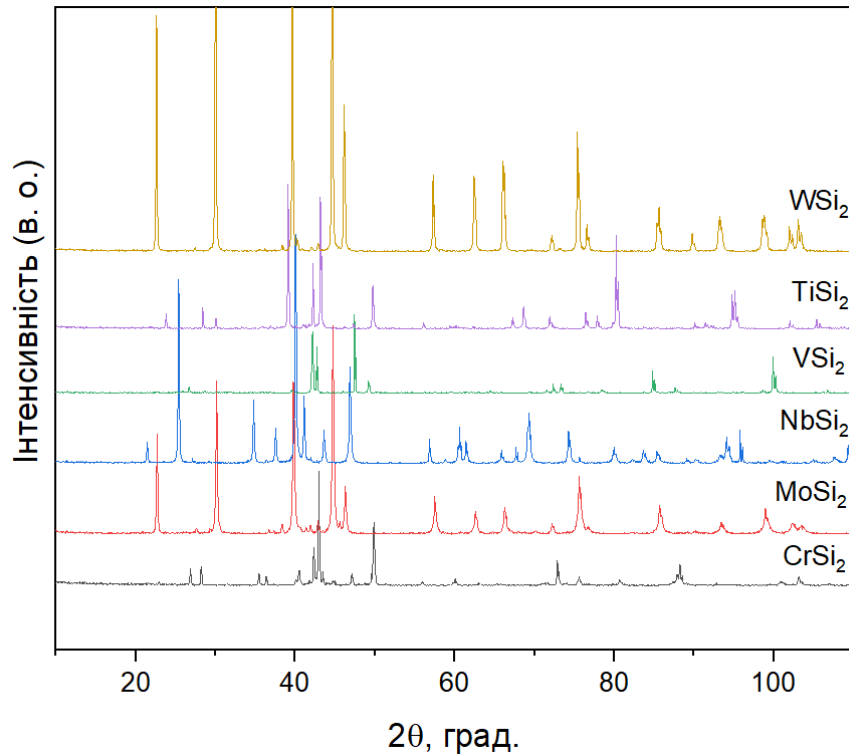


Рисунок 2.2 – Дифрактограми вихідних порошків силіцидів

2.2 Отримання гомогенних сумішей порошків силіцидів

Процес спікання тісно пов'язаний, як із природою вихідних матеріалів, так і з гранулометричним складом порошків та рівномірністю розподілу легувальних чи складових елементів композиції по об'єму. Отримання гомогенних сумішей порошків силіцидів проводили в планетарному млині протягом 8 годин в середовищі спирту. Швидкість обертання барабану складала 350 об/хв. Режим змішування був обраний таким чином, щоб поєднати процес змішування та подрібнення порошків з метою отримання дисперсних складових. Після подрібнення середній розмір частинок порошків складає 1,5 мкм. Для видалення залишкової вологи з порошків було проведено сушку за 90 °С

протягом 5 годин у вакуумній сушильній шафі. З метою видалення конгломератів в шихті було проведено просіювання через сито з розміром вічок 50 мкм.

2.3 Синтез високоентропійних силіцидів методом іскро-плазмового спікання

В межах даного дослідження отримання високоентропійної кераміки передбачається методом іскро-плазмового спікання. Отриману суміш силіцидів завантажували у графітову матрицю з внутрішнім діаметром 30 мм. Для зменшення тертя та запобігання взаємодії матеріалу з матрицею внутрішні поверхні вистилали графітовою фольгою. Цикл нагрівання та охолодження наведено на рисунку 2.3.

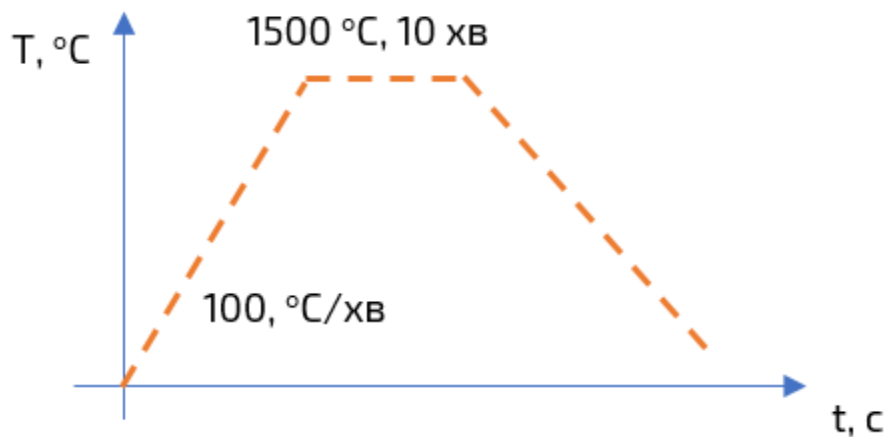


Рисунок 2.3 – Графік температур для спікання зразку.

Після встановлення матриці в камеру SPS-установки здійснювалося прикладання одновісного навантаження, що відповідало зусиллю 15 кН. На цій стадії відбувалося механічне ущільнення порошкової суміші, зменшення міжчастинкових пор та покращення контактів між зернами. Початковий тиск створював умови для ефективного протікання електричного струму через контактні ділянки між частинками. Нагрів зразка здійснювався з лінійною швидкістю $100 ^\circ\text{C}/\text{хв}$ шляхом пропускання імпульсного постійного струму через графітову матрицю та порошкову шихту. Завдяки джоулевому тепловиділенню

тепло генерувалося безпосередньо в зоні спікання, що забезпечувало мінімальні температурні градієнти та високу рівномірність нагріву. Ізотермічну витримку проводили при температурі 1500 °С протягом 10 хв. На цій стадії завершувалося формування суцільної консолідованої структури та стабілізація фазового складу матеріалу.

2.4 Аналіз методів дослідження результатів

2.4.1 Дослідження мікроструктури

Дослідження мікроструктури матеріалів проводили методом сканувальної електронної мікроскопії з використанням сканувального електронного мікроскопа Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific), який поєднує високороздільну електронну візуалізацію з інтегрованим енерго-дисперсійним рентгєнівським аналізом для одночасного дослідження морфології, фазової контрастності та локального хімічного складу.

Перед дослідженням зразки піддавали стандартній металографічній підготовці, що включала механічне шліфування з використанням абразивних матеріалів зі зменшенням зернистості та подальше полірування до отримання дзеркальної поверхні. Для забезпечення електропровідності та запобігання накопиченню заряду на поверхні неметалевих або слабо провідних зразків наносили тонкий провідний шар вуглецю або золота методом вакуумного напилення. Підготовлені зразки закріплювали на стандартних тримачах за допомогою провідного клею та встановлювали у вакуумну камеру мікроскопа.

Сканування поверхні здійснювали шляхом фокусування тонкого пучка електронів на поверхні зразка з подальшим його послідовним переміщенням по заданій області. Взаємодія первинних електронів із матеріалом супроводжувалася генерацією вторинних та відбитих електронів, а також характеристичного рентгєнівського випромінювання. Реєстрація вторинних електронів дозволяла отримувати зображення з високою роздільною здатністю, чутливі до топографії поверхні, тоді як сигнали відбитих електронів забезпечували

контраст, обумовлений відмінностями в середньому атомному номері фаз, що є особливо інформативним для багатофазних матеріалів.

Дослідження проводили за прискорювальної напруги в діапазоні 5–20 кВ залежно від завдань аналізу та розміру характерних структурних елементів. Робоча відстань та струм електронного пучка оптимізували для досягнення балансу між просторовою роздільною здатністю та інтенсивністю сигналу. Зображення отримували при різних збільшеннях, що дозволяло аналізувати як загальну морфологію зразка, так і деталі зеренної структури, міжфазних границь та пористості.

Для визначення локального хімічного складу та підтвердження фазової неоднорідності застосовували вбудовану систему ChemiSEM, яка забезпечує автоматизовану ідентифікацію фаз на основі енерго-дисперсійного рентгеновського спектрального аналізу. Картування елементного складу проводили у вибраних ділянках зразка, що дозволяло встановити просторовий розподіл основних компонентів та домішок, а також кореляцію між хімічним складом і мікроструктурними особливостями. Кількісний аналіз виконували з урахуванням матричних поправок, що забезпечувало коректне порівняння концентрацій елементів у різних фазах.

Отримані мікроструктурні дані використовували для оцінки середнього розміру зерен, характеру їх розподілу, ступеня ущільнення та наявності дефектів структури, таких як пори, тріщини та вторинні фази. Комплексне застосування режимів вторинних і відбитих електронів разом з енерго-дисперсійним аналізом забезпечувало всебічну характеристику мікроструктури матеріалу та дозволяло пов'язати структурні особливості з умовами спікання та властивостями досліджуваних зразків.

2.4.2 Дослідження фазового складу

Дослідження фазового складу матеріалів проводили методом рентгеновської дифракції, який ґрунтується на явищі когерентного розсіювання

рентгенівського випромінювання кристалічною ґраткою речовини. При опроміненні полікристалічного зразка монохроматичним рентгенівським випромінюванням відбувається дифракція хвиль на атомних площинах кристалів, унаслідок чого формується характерна дифракційна картина, що є унікальною для кожної кристалічної фази та дозволяє ідентифікувати фазовий склад матеріалу.

Фізичною основою методу є умова конструктивної інтерференції рентгенівських променів, розсіяних паралельними кристалографічними площинами, яка описується законом Брегга–Вульфа. Згідно з цим законом, максимум інтенсивності дифрагованого випромінювання спостерігається за умови виконання співвідношення

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta,$$

де n – порядок дифракції;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d_{hkl} – міжплощинна відстань для кристалографічних площин з індексами Міллера (hkl);

θ – кут падіння рентгенівського променя на відповідні площини.

Таким чином, положення дифракційних максимумів на рентгенограмі безпосередньо пов'язане з параметрами кристалічної ґратки фаз, присутніх у зразку. Під час експерименту рентгенівське випромінювання, зазвичай з анода $\text{Cu K}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, спрямовували на зразок, який обертався відносно падаючого променя. Реєстрацію інтенсивності дифрагованого випромінювання здійснювали в режимі $\theta-2\theta$ у визначеному діапазоні кутів, що дозволяло зафіксувати дифракційні рефлекси від усіх кристалічно орієнтованих зерен. Отриману рентгенограму обробляли шляхом визначення положень, інтенсивностей та ширини дифракційних піків.

Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння експериментальних дифракційних максимумів з еталонними даними міжнародних баз, зокрема PDF-2 (ICDD). Відносний вміст фаз оцінювали за інтенсивностями характерних рефлексів або з використанням повнопрофільного аналізу за методом Рітвельда, який дозволяє одночасно уточнювати параметри ґратки, фазовий склад і текстурні особливості зразка. Для якісної інтерпретації інтенсивностей дифракційних піків враховували структурний фактор, який визначається виразом:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

де f_j – атомний фактор розсіювання j -го атома,

x_j, y_j, z_j – його координати в елементарній комірці.

Аналіз ширини дифракційних піків дозволяв додатково оцінити середній розмір кристалітів та мікродеформації кристалічної ґратки. Для цього використовували рівняння Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де D – середній розмір областей когерентного розсіювання;

K – форм-фактор;

β – фізичне уширення піка;

θ – кут дифракції.

Таким чином, рентгенівський дифракційний аналіз дозволяв комплексно охарактеризувати фазовий склад, кристалічну структуру та структурну досконалість матеріалу, що є ключовим для інтерпретації властивостей спечених порошкових систем.

2.4.3 Дослідження розміру частинок порошків

Метод лазерної дифракції є одним із найбільш поширених та стандартизованих методів визначення розподілу частинок порошкових матеріалів за розмірами і ґрунтується на аналізі кутового розподілу інтенсивності світла, розсіяного ансамблем частинок при опроміненні когерентним лазерним випромінюванням. Фізичною основою методу є залежність кута розсіювання світла від характерного розміру частинок: великі частинки переважно розсіюють світло під малими кутами відносно напрямку падаючого променя, тоді як дрібні частинки формують розсіяне випромінювання під більшими кутами. Реєстрація інтенсивності розсіювання у широкому діапазоні кутів дозволяє з високою точністю відновити розподіл частинок за еквівалентним діаметром.

Під час вимірювання порошковий матеріал подається в зону вимірювання у вигляді дисперсної системи, сформованої або в рідкому середовищі, або в потоці газу, залежно від типу диспергувального модуля. Важливою умовою є забезпечення достатнього розділення окремих частинок та мінімізація агломерації, що досягається шляхом ультразвукової обробки, механічного перемішування або регулювання швидкості подачі дисперсійного середовища. Лазерний промінь з відомими довжиною хвилі та просторовими характеристиками проходить через дисперсію частинок, унаслідок чого на детекторах реєструється інтерференційна картина дифракційного розсіювання.

Отриманий сигнал обробляється за допомогою математичних моделей, що описують взаємодію світла з частинками. Для частинок розміром, значно більшим за довжину хвилі лазерного випромінювання, застосовується апроксимація Фраунгофера, тоді як для дрібнодисперсних порошків використовується більш універсальна теорія Мі, яка враховує показник заломлення та коефіцієнт поглинання матеріалу. На основі інверсії експериментально виміряного кутового розподілу інтенсивності розсіювання розраховується функція розподілу частинок за розмірами, зазвичай у вигляді об'ємного або масового розподілу.

Результати вимірювань подаються у вигляді інтегральних і диференціальних кривих розподілу, а також характерних параметрів, таких як середній діаметр частинок, медіанний розмір та значення D10, D50 і D90, що відповідають розмірам, нижче яких знаходиться відповідно 10, 50 і 90 % об'єму частинок. Завдяки високій відтворюваності, широкому діапазону вимірюваних розмірів та можливості швидкого аналізу великих статистичних вибірок метод лазерної дифракції є ефективним інструментом для контролю гранулометричного складу порошків у матеріалознавстві, порошковій металургії та технологіях отримання функціональних матеріалів.

2.4.4 Дослідження механічних властивостей

Визначення механічних властивостей матеріалів здійснювали шляхом вимірювання мікротвердості та випробувань на міцність при згині, що дозволяло комплексно оцінити опір матеріалу локальній пластичній деформації та його поведінку при дії зовнішніх навантажень.

Мікротвердість визначали методом індентування із застосуванням алмазного індентора Віккерса. Дослідження проводили на попередньо підготовленій, шліфованій та поліруваній поверхні зразків, що забезпечувало коректність формування відбитка та відтворюваність результатів. Навантаження на індентор прикладали поступово, з витримкою під навантаженням протягом встановленого часу, після чого виконували розвантаження. Розміри діагоналей відбитка вимірювали за допомогою оптичної системи мікротвердоміра, а значення мікротвердості обчислювали за класичним співвідношенням:

$$HV = \frac{1,854 F}{d^2},$$

де F – прикладене навантаження;

d – середнє значення діагоналей відбитка.

Для кожного зразка виконували серію вимірювань у різних ділянках з метою врахування можливої мікроструктурної неоднорідності, після чого результати усереднювали. Міцність на згин визначали методом триточкового згину на прямокутних зразках розмірами $2,5 \times 2 \times 20$ мм. Випробування проводили з використанням універсальної випробувальної машини з контролем навантаження та переміщення. Зразок розміщували на двох опорах із міжопорною відстанню 16 мм, після чого навантаження прикладали у центрі зразка з постійною швидкістю до моменту руйнування. Навантаження, при якому відбувалося руйнування зразка, реєстрували автоматично. Граничну міцність на згин розраховували за формулою:

$$\sigma_{зг} = \frac{3FL}{2bh^2},$$

де F – максимальне навантаження при руйнуванні,

L – відстань між опорами (16 мм),

b – ширина зразка,

h – його товщина.

Для підвищення достовірності результатів випробування проводили щонайменше на трьох зразках кожного складу, після чого обчислювали середнє значення міцності та стандартне відхилення. Застосування зазначених методик дозволяло отримати кількісну оцінку локальних механічних властивостей та несучої здатності матеріалу при згині, а також встановити зв'язок між мікроструктурою, умовами спікання та експлуатаційними характеристиками досліджуваних зразків.

2.4.5 Дослідження теплопровідності флеш методом

Метод флеш-аналізу (Laser Flash Analysis, LFA) застосовується для визначення теплопровідності твердих матеріалів і ґрунтується на вимірюванні

їхньої температуропровідності шляхом реєстрації нестационарного теплового відгуку зразка на короткий тепловий імпульс. Метод є безконтактним, високоточним і особливо придатним для дослідження керамічних та інтерметалідних матеріалів, зокрема силіцидів, у широкому температурному діапазоні.

Під час експерименту зразок, зазвичай у вигляді тонкої плоскої таблетки з відомою товщиною, розміщували у вимірювальній камері в умовах вакууму або інертної атмосфери з метою мінімізації теплових втрат за рахунок конвекції та окиснення поверхні. Лицьову поверхню зразка рівномірно опромінювали коротким лазерним або ксеноновим імпульсом тривалістю порядку мілісекунд, унаслідок чого відбувалося миттєве поглинання енергії та локальне підвищення температури. Теплова хвиля поширювалася крізь товщу зразка у напрямку до тильної поверхні.

Зміна температури тильної поверхні реєструвалася в часі за допомогою інфрачервоного детектора. Отримана крива температурного відгуку містила інформацію про швидкість поширення тепла в матеріалі. Основним параметром, який визначали експериментально, була температуропровідність α , що розраховувалася на основі моделі одновірної теплопровідності. У класичній моделі Паркера температуропровідність визначається співвідношенням:

$$\alpha = \frac{0,1388 L^2}{t_{1/2}},$$

де L – товщина зразка,

$t_{1/2}$ – час, за який температура тильної поверхні досягає половини максимального підвищення після теплового імпульсу.

Дана формула справедлива за умови миттєвого нагріву поверхні, однорідності матеріалу та відсутності теплових втрат. Для підвищення точності результатів експериментальні дані обробляли з урахуванням теплових втрат на випромінювання та неоднорідності поглинання енергії, застосовуючи

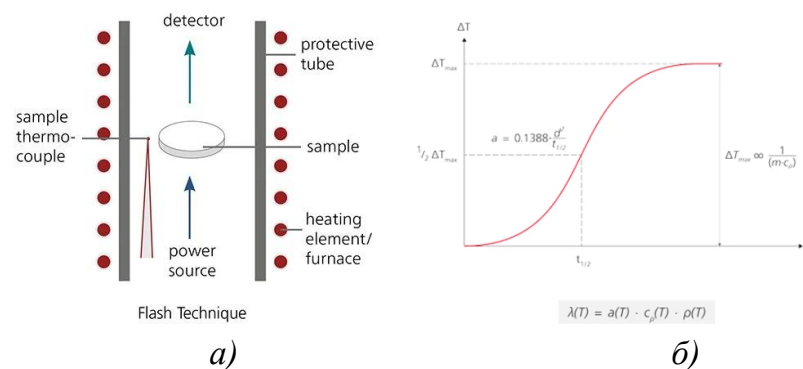
модифіковані моделі, зокрема моделі Кейплінга або Кларка–Тейлора. Після визначення температуропровідності теплопровідність матеріалу лобчислювали за співвідношенням:

$$\lambda = \alpha \rho c_p,$$

де ρ – густина матеріалу,

c_p – його питома теплоємність при постійному тиску, визначена експериментально або взята з довідкових даних.

Таким чином, метод флеш-аналізу дозволяє з високою точністю визначати теплопровідність матеріалів без прямого вимірювання теплового потоку, забезпечує високу відтворюваність результатів і широко застосовується для дослідження теплових властивостей конструкційних та функціональних матеріалів, у тому числі спечених порошкових і багатофазних систем. Типова схема приладу та її представлення даних наведено на рисунку 2.4.



а) схема вимірювання; б) типові дані після вимірювання тонких зразків

Рисунок 2.4 – Типова схема вимірювання теплопровідності флеш-методом [18]

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дослідження впливу умов спікання на відносну щільність

Вплив температури спікання на кінетику ущільнення дисиліцидів перехідних металів має визначальний характер, оскільки саме температура контролює інтенсивність дифузійних процесів, механізми масопереносу та еволюцію мікроструктури. Для багатокомпонентних систем типу $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та високоентропійного дисиліциду $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$ у температурному діапазоні 1000 – 1500 °C характер ущільнення має спільні риси, однак проявляє й суттєві відмінності, зумовлені хімічною неоднорідністю, атомними радіусами та дифузійною рухливістю компонентів.

У нижньому температурному інтервалі, близько 1000–1100 °C, процес ущільнення перебігає повільно, і відносна щільність зразків зростає незначно, зазвичай не перевищуючи 70 – 80 % від теоретичної. За цих температур домінуючим механізмом є поверхнева дифузія та дифузія вздовж міжчастинкових контактів, які сприяють формуванню шийок між зернами, проте практично не забезпечують скорочення об'єму пор. Для дисиліцидів MoSi_2 і WSi_2 , що характеризуються високими температурами плавлення та низькою дифузійною рухливістю атомів, ущільнення на цій стадії є особливо обмеженим. Наявність легших компонентів, таких як Ti, Cr або V, дещо активує процеси масопереносу, однак їх вплив у цьому температурному діапазоні є недостатнім для досягнення високої щільності.

При підвищенні температури до 1200 – 1300 °C спостерігається різке прискорення кінетики ущільнення, що проявляється суттєвим зростанням відносної щільності до 85 – 87 %. У цьому інтервалі активуються дифузія по межах зерен та об'ємна дифузія, які забезпечують ефективне скорочення пористості. Для системи $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ ущільнення відбувається дещо повільніше через наявність вольфраму, атоми якого мають великий радіус і низьку дифузійну рухливість. Натомість у високоентропійному силіциді $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr},$

$(\text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$ спостерігається більш інтенсивне зростання щільності, що пов'язано з так званим «ефектом сповільненої дифузії» у поєднанні з високою концентрацією дефектів ґратки, які сприяють формуванню короточасних дифузійних шляхів та підвищують ефективність ущільнення при середніх температурах.

У температурному інтервалі 1300 – 1400 °С відносна щільність для обох систем наближається до максимальних значень і може досягати 91 – 92 %. За цих умов реалізується інтенсивна об'ємна дифузія, відбувається закриття більшості ізолюваних пор та формування щільної міжзернової структури. Для багатоконпонентної системи $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ ущільнення супроводжується певним ростом зерен, однак він обмежується різницею у дифузійних коефіцієнтах компонентів. У високоентропійному дисиліциді зберігається більш дрібнозерниста структура, що додатково сприяє підвищенню щільності за рахунок стабілізації великої площі меж зерен.

Подальше підвищення температури до 1450 – 1500 °С не завжди приводить до пропорційного зростання відносної щільності і в окремих випадках може супроводжуватися її насиченням або навіть незначним зниженням. Це пов'язано з активним ростом зерен, коалесценцією пор та можливою появою термічно індукованих напружень. Для системи з вольфрамом ці ефекти проявляються сильніше через підвищену жорсткість ґратки та різку зміну дифузійної активності при високих температурах. У високоентропійному $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$ завдяки хімічному безладдю та різнорозмірності атомів ріст зерен частково пригнічується, тому відносна щільність зберігається на високому рівні, але її приріст стає мінімальним.

Таким чином, зі зростанням температури спікання від 1000 °С до 1500 °С відносна щільність дисиліцидів зростає не лінійно: від повільного ущільнення на початковій стадії до різкого прискорення в середньому температурному діапазоні та насичення на високих температурах. Максимальна ефективність ущільнення для обох систем досягається в інтервалі 1250 – 1400 °С, тоді як подальше підвищення температури не дає суттєвих переваг і може негативно впливати на мікроструктурну стабільність матеріалу (рис. 3.1).

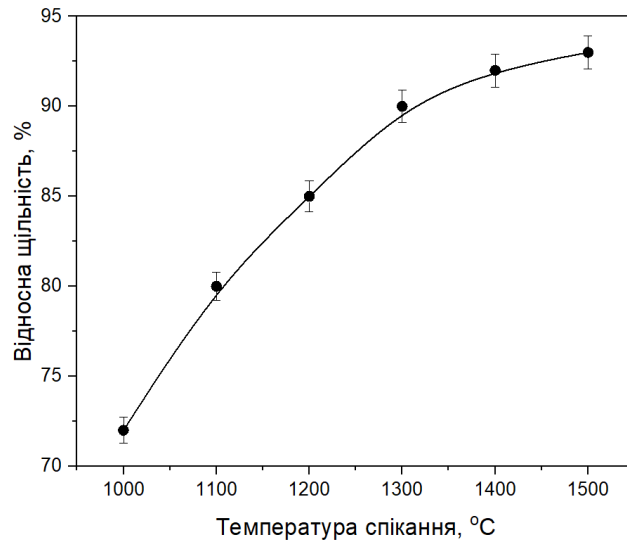
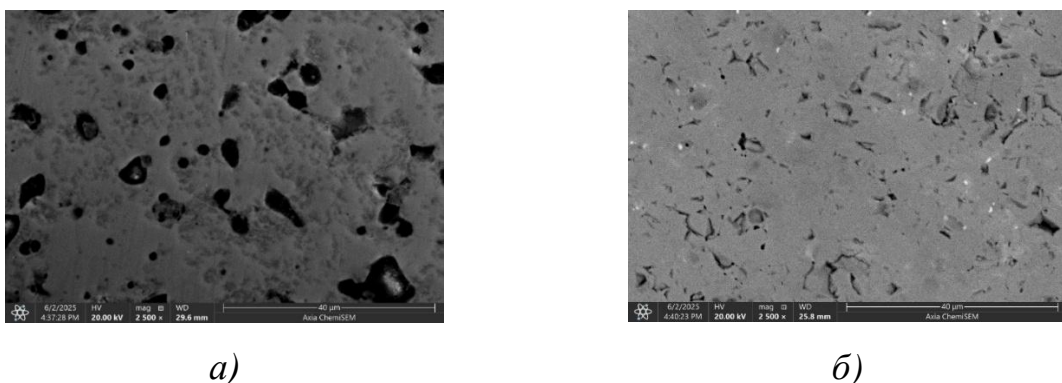


Рисунок 3.1 – Зміна щільності $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti, Mo, Cr, Nb, V})\text{Si}_2$ від температури спікання

3.2 Дослідження мікроструктури

Першим етапом дослідження зразків, було вивчення їх структури. Для цього при збільшенні у дві тисячі п'ятсот разів, було зроблено знімки високо-ентропійних силіцидів отриманих за різних температур спікання (рис. 3.2).



a) – 1200 °C; *б)* – 1500 °C

Рисунок 3.2 – Структура $(\text{Ti, Nb, Cr, V, Mo})\text{Si}_2$ після спікання

Як можна побачити на першому рисунку, температура спікання в 1200 °C – недостатня для того, аби зразок став однорідним, в результаті чого

утворилися пори. Це й не дивно, адже загалом високоентропійна кераміка $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo})\text{Si}_2$ зберігає свою стабільність при температурах до $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Тому використовувати такий зразок не є доцільним, адже його фізичні властивості будуть сильно занижені саме через такі пори, і відповідно неоднорідність структури. Зовсім іншу картинку можна побачити при спіканні такого ж зразка, але вже при температурі в $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Так, все ще досі видно пори, але вони в набагато меншій кількості, ніж в першому зразку, і по розміру також дуже відрізняються в кращий бік. Але знову ж таки, такий результат ми отримали, тому що $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo})\text{Si}_2$ зберігає свою стабільність при температурах до $1500\text{ }^\circ\text{C}$, і саме ця температура використовувалася для спікання.

На рисунку 3.3 та рисунку 3.4 наведено мікроструктуру $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo})\text{Si}_2$ після спікання за $1500\text{ }^\circ\text{C}$ та відповідний розподіл елементів по площині. Для складу $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo})\text{Si}_2$ (рис. 3.4) чітко прослідковується сегрегація атомів титану по площині. По-перше, титан має найвищу хімічну активність до кремнію серед компонентів системи $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo})\text{Si}_2$. У фазових діаграмах систем Ti–Si стабільні силіциди (зокрема TiSi_2) формуються при нижчих температурах і мають вищу дифузійну рухливість порівняно з MoSi_2 або WSi_2 . У процесі SPS це призводить до того, що титан починає реагувати та перерозподілятися раніше за інші елементи, формуючи локальні області, збагачені Ti.

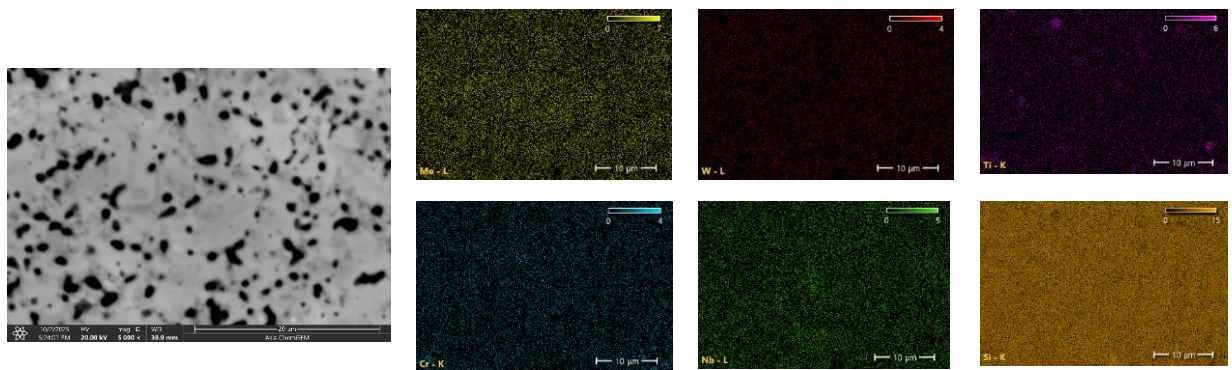


Рисунок 3.2 – Мікроструктура (Mo, W, Ti, Cr, Nb)Si₂ після спікання за 1500 °С методом іскро-плазмового спікання, та розподіл хімічних елементів по площині

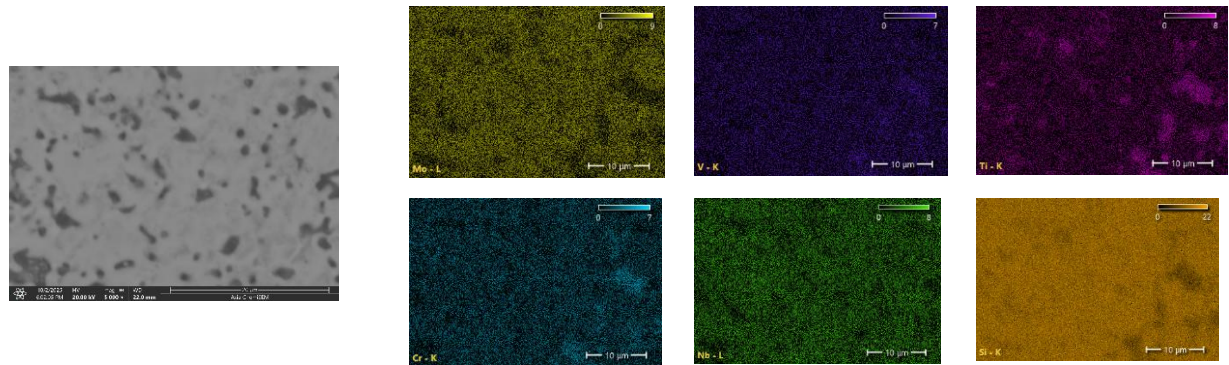


Рисунок 3.2 – Мікроструктура (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ після спікання за 1500 °С методом іскро-плазмового спікання, та розподіл хімічних елементів по площині

По-друге, титан характеризується вищим коефіцієнтом об'ємної та міжзеренної дифузії у порівнянні з Mo, W і Nb. За температури 1500 °С, особливо в умовах електричного струму SPS, дифузія Ti є значно інтенсивнішою, що сприяє його міграції до енергетично вигідних ділянок – меж зерен, залишкових пор або локальних областей з дефектною ґраткою. Саме ці ділянки і фіксуються на EDS-мапі як зони підвищеної концентрації титану.

По-третє, у складі (Mo, W, Ti, Cr, Nb)Si₂ присутність вольфраму відіграє критичну роль. W має дуже низьку дифузійну рухливість і високу температуру плавлення, що кінетично “гальмує” гомогенізацію всієї системи. У результаті формується дифузійна асиметрія: Ti та Cr встигають частково перерозподілитися, тоді як Mo і особливо W залишаються більш рівномірно зафіксованими у ґратці. Це створює умови для локального збагачення титану, яке не встигає вирівнятися за час витримки.

По-четверте, сегрегація Ti може бути пов'язана з частковим формуванням вторинних фаз або Ti-збагачених областей твердого розчину. Навіть якщо на рентгенограмах не фіксуються чіткі піки окремої фази TiSi₂, на мікрорівні можливе існування нанорозмірних або когерентних включень, які добре

проявляються саме в EDS-картуванні, але “розмиваються” у рентгенівському аналізі.

Важливо підкреслити, що для складу $(\text{Ti, Nb, Cr, V, Mo})\text{Si}_2$ така сегрегація проявляється значно слабше або відсутня. Це пояснюється відсутністю W та наявністю V, який має близьку до Ti дифузійну рухливість і сприяє більш рівномірному розподілу компонентів. У такій системі реалізується класичний високоентропійний ефект стабілізації твердого розчину, де хімічний безлад зменшує схильність окремих елементів до макроскопічної сегрегації.

3.3 Дослідження фазового складу

На рисунку 3.3 наведено дифрактограми компактних високоентропійних силіцидів $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti, Mo, Cr, Nb, V})\text{Si}_2$. Показано, що структура після спікання високоентропійних силіцидів складає гексагональну структуру C40 (або прототипна структура CrSi_2 з просторовою групою P6222 та точковою групою D6), що відповідає наявним літературним даним синтезу даних матеріалів методом реакційного спікання сумішей силіцидів. Рентгенофазовий аналіз спечених зразків дисиліцидів складів $(\text{Ti, Mo, Cr, Nb, V})\text{Si}_2$ та $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$, отриманих методом іскро-плазмового спікання, свідчить про формування переважно однофазної кристалічної структури з характерними особливостями, зумовленими багатоконпонентним складом та умовами консолідації.

На поданих дифрактограмах для обох матеріалів спостерігається система інтенсивних та добре сформованих дифракційних максимумів, положення яких відповідає структурі дисиліциду з гексагональною кристалічною ґраткою типу CrSi_2 , що кристалізується у просторовій групі $\text{P6}_2\text{22}$. Наявність саме цієї прототипної структури є характерною для високоентропійних та багатоконпонентних силіцидів, у яких різні перехідні метали статистично займають металеві вузли ґратки, формуючи твердий розчин заміщення.

Для складу $(\text{TiMoCrNbV})\text{Si}_2$ (червона крива) дифракційні піки мають дещо зменшену інтенсивність та помітніше уширення порівняно зі зразком, що містить вольфрам. Це свідчить про підвищений рівень мікродеформацій ґратки та зменшений середній розмір областей когерентного розсіювання, що є типовим для високоентропійних систем. Значне уширення піків зумовлене сильними спотвореннями кристалічної ґратки, які виникають через відмінності в атомних радіусах і масах елементів Ti, Mo, Cr, Nb та V. Такі спотворення підтверджують формування справжнього високоентропійного твердого розчину без чітко вираженої фазової сегрегації на рівні, чутливому до рентгеновського аналізу.

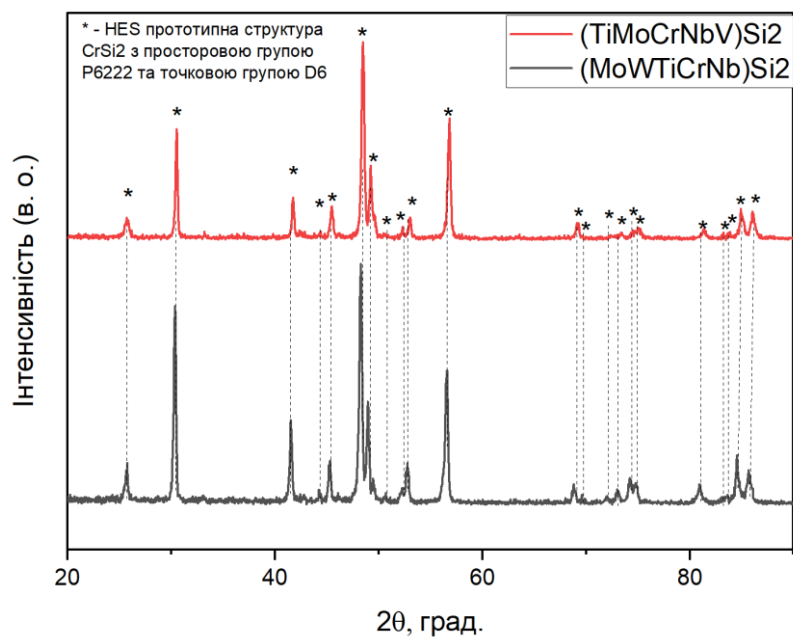


Рисунок 3.3 – Рентгено-фазовий аналіз $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti, Mo, Cr, Nb, V})\text{Si}_2$

Для складу $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$ дифракційні максимуми є вузькими та інтенсивнішими, що вказує на вищу структурну впорядкованість та більший середній розмір кристалітів. Присутність вольфраму, який має високий модуль пружності та низьку дифузійну рухливість, сприяє стабілізації ґратки та зменшенню рівня мікродеформацій, що відображається у більш чіткій

дифракційній картині. Разом з тим, незначні зсуви положень піків відносно еталонних положень для бінарного CrSi_2 свідчать про зміну параметрів елементарної комірки внаслідок заміщення атомів Cr на атоми з більшими та меншими атомними радіусами (Mo, W, Ti, Nb).

На обох дифрактограмах не зафіксовано виразних додаткових піків, які можна було б однозначно віднести до окремих бінарних силіцидів типу MoSi_2 , WSi_2 або TiSi_2 . Це вказує на відсутність макроскопічних вторинних фаз і підтверджує, що процес іскро-плазмового спікання при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ забезпечив достатній рівень взаємної дифузії компонентів для формування квазіоднорідної фази. Наявність слабких плечей або маловиражених максимумів, позначених на дифрактограмі, може бути пов'язана з локальними композиційними флуктуаціями або нанорозмірними областями з відхиленням складом, які добре проявляються у SEM/EDS-аналізі, але не формують окремої рентгеноактивної фази.

Таким чином, результати рентгенофазового аналізу свідчать, що обидва спечені матеріали характеризуються формуванням дисиліцидної фази з прототипною структурою CrSi_2 . Високоентропійний склад $(\text{TiMoCrNbV})\text{Si}_2$ демонструє вищий рівень ґраткових спотворень і мікроструктурної неупорядкованості, тоді як введення вольфраму у систему $(\text{MoWTiCrNb})\text{Si}_2$ приводить до часткової стабілізації кристалічної структури та зменшення дефектності. Отримані результати добре корелюють з даними мікроструктурного аналізу та пояснюють відмінності у механічних і теплових властивостях досліджуваних матеріалів.

3.4 Дослідження властивостей систем $(\text{Mo, W, Ti, Cr, Nb})\text{Si}_2$ та $(\text{Ti, Nb, Cr, V, Mo})\text{Si}_2$

В таблиці 3.1 наведено зведені дані щодо твердості та міцності на згин керамічних високоентропійних силіцидів після спікання. Високоентропійні

силіциди демонструють більшу міцність на згин порівняно з бінарними дисиліцидами через кілька взаємопов'язаних механізмів зміцнення. По-перше, у них спостерігається ефект твердо-розчинного зміцнення: різні атоми металів із різною атомною радіусом і електронною структурою створюють локальні напруження в кристалічній решітці, що перешкоджає руху дислокацій і зменшує пластичну деформацію. По-друге, високий хімічний безлад у підґрунті металів формує «ефект локальних бар'єрів» для розтріскування, тобто тріщини повинні долати неоднорідну енергію зв'язків у різних частинах решітки, що підвищує опір зламу. По-третє, багатокомпонентна природа цих систем сприяє утворенню дрібнозернистої мікроструктури після спікання, що також підсилює механічні властивості за принципом «ефекту зміцнення за рахунок меж зерен». Нарешті, присутність компонентів з високою міцністю та тугоплавкістю (Mo, W, Nb, Ti, V, Cr) підвищує опір матеріалу до локальних деформацій і термічного ослаблення, що робить високоентропійні силіциди більш стійкими на згин, навіть при високих температурах, порівняно з однокомпонентними чи бінарними дисиліцидами.

Таблиця 3.1 – Механічні властивості бінарних та високоентропійних силіцидів

Склад	Твердість, ГПа	Міцність на згин, МПа
MoSi ₂	9 – 14	250
NbSi ₂	5,2	130
TiSi ₂	8 – 10	200
CrSi ₂	34,9	261
VSi ₂	20,1	240
(Mo _{0.2} Nb _{0.2} V _{0.2} Ti _{0.2} Cr _{0.2})Si ₂	15,3	350
(Mo _{0.2} Nb _{0.2} W _{0.2} Ti _{0.2} Cr _{0.2})Si ₂	31,2	380

На рисунку 3.5 наведено типову поверхню руйнування матеріалу після дослідження на трьох точковий згин. Поверхня має нерівний, горбистий рельєф з численними витягнутими гребенями, западинками та характерними "чашоподібними" заглибленнями. Присутні чіткі фасетками сколу, які виглядають як гладкі площини з річковим малюнком – паралельними лініями, що розходяться від джерела руйнування. Прослідковуються сходинки сколу, гострі краї та меншу кількість пластичної деформації. У деяких ділянках помітні вторинні тріщини та дрібні частинки, що може вказувати на крихкий міжзерновий розлом або скол по певних кристалографічних площинах.

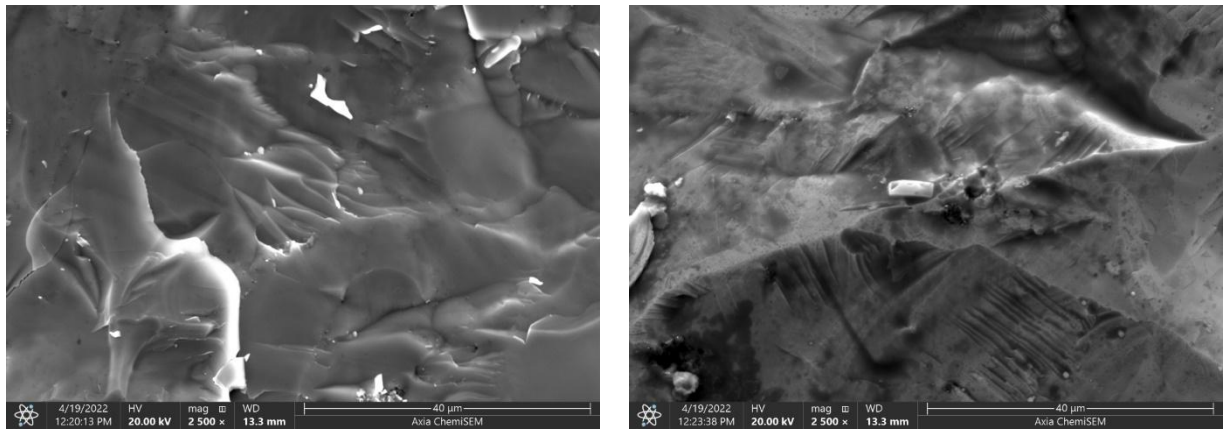


Рисунок 3.4 – Фрактографія поверхонь руйнування

У високоентропійних силіцидів типу $(\text{Mo}_{0.2} \text{Nb}_{0.2} \text{V}_{0.2} \text{Ti}_{0.2} \text{Cr}_{0.2})\text{Si}_2$ та $(\text{Mo}_{0.2} \text{Nb}_{0.2} \text{W}_{0.2} \text{Ti}_{0.2} \text{Cr}_{0.2})\text{Si}_2$ теплопровідність значно нижча, ніж у традиційних бінарних силіцидів (табл. 3.2), через комплексний ефект сильного фононного розсіяння. Основною причиною цього є висока ступінь хімічного та масового безпорядку в кристалічній решітці, що зумовлює різні атомні маси та радіуси компонентів металевого підґрунтя. Такий безлад порушує регулярність кристалічної решітки, що значно збільшує розсіяння фононів — основних носіїв тепла у кераміках типу дисиліцидів. Крім того, відмінності у зв'язках Si–Me (де Me = Mo, Nb, V, Ti, Cr, W) створюють локальні коливальні стани та нерівномірний потенціальний ландшафт, що додатково пригнічує довжину вільного пробігу фононів. Як результат, тепловий потік гальмується, і

теплопровідність падає майже на порядок порівняно з бінарними дисиліцидами, де атомний склад однорідний і фононне розсіяння обмежене в основному дефектами та межами зерен. Тобто у високоентропійних системах панує сильний фононний ефект «масового та хімічного безладу», що формує високий термальний опір і низьку теплопровідність, навіть при високій термічній стабільності матеріалу.

Таблиця 3.2 – Теплові властивості бінарних та високоентропійних силіцидів

Склад	Теплопровідність, Вт/м*К
TiSi ₂	45,9
NbSi ₂	19,1
CrSi ₂	10,6
MoSi ₂	65
VSi ₂	11,9
(Mo _{0,2} Nb _{0,2} V _{0,2} Ti _{0,2} Cr _{0,2})Si ₂	8,25
(Mo _{0,2} Nb _{0,2} W _{0,2} Ti _{0,2} Cr _{0,2})Si ₂	9,35

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Основною метою магістерської дисертації було провести спікання і дослідження двох зразків високоентропійної кераміки з хімічним складом $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{Si}_2$ і $(\text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{V})\text{Si}_2$, та на основі вивчення наявної літератури і проведених досліджень, зробити висновки про переваги та недоліки використання даних високоентропійних керамік в різних галузях.

Натомість головним завданням розділу охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях є попередження, запобігання та унеможливлення травм під час роботи в лабораторії, шляхом дотримування правил безпеки праці та використанням захисного спорядження і засобів індивідуального захисту. Також необхідно знати план евакуації та місце знаходження укриття.

Серед основних параметрів, що розглядаються у даному розділі, можна виокремити: електробезпеку, захист від теплового випромінювання, електромагнітні поля, шкідливі і небезпечні фактори, вимоги до застосування засобів індивідуального захисту і безпеки у надзвичайних ситуаціях, а також загальні вимоги до безпеки праці [34].

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

Під час проведення наукових досліджень у лабораторії, серед основних процесів, що можуть зашкодити здоров'ю є:

- зваження та змішування компонентів порошку;
- подрібнення;
- сушка суміші порошків;
- спікання порошку для утворення монолітного зразка;
- механічна обробка.

Так, як для виготовлення дослідних зразків використовується дрібнодисперсні порошки силіцидів, то робоче місце, де було проведено зваження необхідної

кількості кожного з компонентів, і змішування являється епіцентром такого шкідливого фактору, як запилення. У результаті цього всі найближчі поверхні, такі як робочий стіл, одяг, інструменти, шкіра, слизові оболонки очей, носу, рота та горла, особисті речі можуть бути місцем осідання дрібних частинок пилу. Окрім цього під час того, як пил з порошку забруднює довколишнє повітря, існує загроза його вдихання, в результаті чого порошок може осісти в легенях і верхніх дихальних шляхах. Також варто зазначити, що велика кількість порошоків є токсичними, в результаті чого навіть невелика кількість може призвести до серйозного отруєння. В свою чергу будь-які дрібнодисперсні порошки можуть викликати бронхіт, астму, пневмонію, хронічне обструктивне захворювання, мати вплив на серцево-судинну систему ба навіть алергічні реакції, якщо в людини алергії раніше не було. При контакті порошку з поверхнею ока є загроза важких захворювання, які в результаті можуть призвести до повної втрати зору.

З огляду на написане вище, при проведенні змішування важливо використовувати засоби індивідуального захисту, захисні костюми, респіратори високого рівня захисту, та захисні окуляри [35]. Також, незважаючи на те, що процес змішування є доволі безпечним, так як основні дії проходять в захисному середовищі, важливо використовувати потужну витяжку, і прибирання робочих місць. При роботі з небезпечними речовинами варто зважати на тривалість робочої зміни, аби усунути можливість довгого знаходження працівника в небезпечній зоні, що в свою чергу не вплине на погіршення його стану здоров'я [36], [37].

До факторів, що можуть нанести великої шкоди, також варто віднести вібрацію і шум. Їх джерелами є іскро-плазмова установка, а також установка для змішування планетарний млин Retsch PM 200. Постійний вплив вібрації і шуму може призвести до порушення гостроти слуху, когнітивних функцій головного мозку, плинати на якість сну, настрої, апетит, спричинити розвинення кардіологічних захворювань або невралгії. Задля цього важливо дотримуватися віброізоляції подібних приладів і амортизацією. А також робити

необхідні перерви, та слідкувати за тривалістю роботи поруч з подібним обладнанням.

Згідно з ДСН 3.3.6.037-99 [38] для проведення роботи, де необхідна увага і концентрація, варто дотримуватися рівня шуму, що не перевищує 75дБА. Сушка проводиться в сушильній шафі СВ-30, спікання ж в установці іскро-плазмового спікання. Як один, так і інший прилад під час роботи є джерелом інфрачервоного випромінювання і відповідно високих температур. Для цього два цих прилади обладнані системою блокування, що блокує роботу апаратів, поки вони не закриті. Також додатково встановлено захисні оболонки. Витягування готових зразків проводиться в захисному костюмі, окулярах, термостійких рукавицях, та за допомогою спеціальних інструментів, що забезпечують мінімальний ризик отримати опіки. Під час роботи з усіма приладами важливо дотримуватися правил експлуатації.

Фінальним етапом є механічна обробка досліджуваних зразків, а саме шліфування і полірування. Потрібно розуміти, що під час цих процесів також утворюється пил і можливий відкол дрібних уламків. Тому для запобігання травм і вдихання мікро частинок варто не нехтувати правилами безпеки. Використання маски, окулярів або щитка та робочого одягу забезпечить безпеку життя і здоров'я.

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

4.2.1 Аналіз параметрів приміщення

Виготовлення зразків високоентропійних силіцидів, та їх подальше вивчення відбувалося в корпусі КПІ, інституту ІМЗ імені Є. О. Патона, в лабораторії. Нижче вказано розміри кабінету, в таблиці 4.1, та схему кабінету на рисунку 4.1. Схема робочого приміщення науково-дослідної лабораторії повинна відповідати ДБН В.2.2-28:2010 [39].

Таблиця 4.1 – Розміри науково-дослідної лабораторії

Довжина, м	6
Ширина, м	5
Висота, м	4,5
Площа, м ²	30
Об'єм, м ³	135

Так, як під час виконання робіт по виготовленню і дослідженню зразків високоентропійної кераміки на основі силіцидів, в приміщенні лабораторії знаходилося 3-є осіб, виходить, що робоча площа лабораторії, яка припадає на одну особу, складає:

$$S = \frac{30}{3} = 10 \text{ м}^2.$$

Робочий об'єм же, що припадає на одну людину дорівнює:

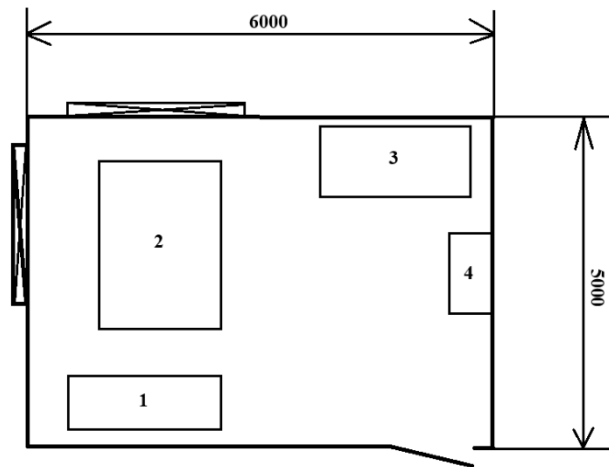
$$V = \frac{135}{3} = 45 \text{ м}^3.$$

Порівняльні значення реальних і нормативних площ і об'ємів на одну людину вказано в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Реальні та нормативні значення приміщення [40]

№	Характеристика приміщення	Реальне значення	Нормативне значення
1	Площа на 1 працюючого, м ²	18	4,5
2	Об'єм на одного працюючого, м ³	81	15

Схематичний план приміщення наведено на рисунку 4.1.



1 – чіллер, 2 – установка SPS KCE-FCT HP D 25-SD, 3 – 3Д принтер,
4 – шафи

Рисунок 4.1 – План кабінету 019

Відповідно до наведених розрахунків вище, приміщення науково-дослідної лабораторії повністю задовольняє вимоги санітарних норм і правил.

4.2.2 Електробезпека

В науково-дослідній лабораторії, що знаходиться в 019 кабінеті, прилади, за допомогою яких проводилося дослідження, знаходяться під напругою в 230 В. При роботі з електроприладами, важливо чітко дотримуватися техніки безпеки і звертати увагу на можливі несправності, такі як оголені дроти, в яких пошкоджена ізоляція, несправні розетки, та елементи дослідної техніки і апаратури, що нагріваються.

Для того, аби унеможливити ураження струмом працівників лабораторії і операторів приладів, в кабінеті вжито необхідні заходи безпеки. Здійснюється заземлення всього обладнання, корпусів та нагрівальних елементів, щоб уникнути появи небезпечних електричних потенціалів. Для прокладання ліній використовуються ізольовані й механічно захищені кабелі по всій їхній

довжині. Ізоляція витримує підвищені температури та має підвищену стійкість до механічних впливів. Періодично проводять вимірювання опору ізоляції силових і освітлювальних мереж. Згідно з вимогами, значення опору має бути щонайменше 0,5 МОм.

Працюючи з обладнанням, необхідно суворо дотримуватися таких правил:

- не торкатися проводів і контактів, що перебувають під напругою;
- застосовувати захисні засоби (діелектричні рукавички, килимки) під час роботи з електроустановками;
- не виконувати ремонти чи технічне обслуговування електрообладнання без відповідного дозволу;
- усі струмопровідні елементи мають бути закриті огороженнями або бар'єрами.

Для підвищення рівня безпеки в лабораторії встановлено пристрій захисного вимкнення, який оперативно реагує на небезпечні відхилення. Усі працівники проходять інструктаж з правил користування електрообладнанням. Заходи з охорони праці в лабораторії відповідають вимогам ПУЕ [41], що забезпечує безпечну й надійну експлуатацію електроустановок.

4.2.3 Аналіз освітлення приміщення

Існує три типи освітлення: комбіноване, штучне та природне. Неналежний рівень освітленості, - як надто низький, так і надмірний, а також нерівномірний розподіл світла в полі зору спричиняють втому очей, зниження працездатності й підвищення ризику помилок та нещасних випадків. Занадто висока яскравість світильників може викликати головний біль, подразнення очей, погіршення зору або сліпучі відблиски, що тимчасово засліплюють.

Згідно з ДБН В.2.5.28-2006 [42] у цій лабораторії немає необхідності у використанні спеціальних світлотехнічних приладів. Для зручної та безпечної

роботи достатньо комбінованого освітлення, яке поєднує природне та штучне джерела світла. Штучне освітлення реалізоване за допомогою газорозрядних ламп і ламп розжарювання.

4.2.4 Аналіз теплового та інфрачервоного випромінювання

У лабораторії можливий вплив теплового випромінювання. Основними його джерелами є сушильна шафа та установка іскро-плазмового спікання, що нагрівається до 1500 °С. Крім того, це обладнання є джерелом інфрачервоного випромінювання. Інтенсивність теплового впливу та температура поверхонь обладнання належать до регламентованих параметрів виробничого мікроклімату й визначаються нормами ДСН 3.3.6.042-99 [43].

Для підтримання безпечних умов праці необхідно застосовувати заходи з обмеження теплового навантаження: теплоізоляцію та екрани для поверхонь, що випромінюють тепло, а також індивідуальні засоби захисту [44]. Щоб убезпечити очі та шкіру від інфрачервоного випромінювання, використовують окуляри зі світлофільтрами та спеціальний термостійкий одяг. Серед засобів індивідуального захисту можуть застосовуватися спеціальні костюми з матеріалів, стійких до теплового випромінювання, рукавиці, захисне взуття, окуляри зі світлофільтрами, каски та інші засоби [45], [46].

4.2.5 Аналіз рівня шуму та вібрації

Під час роботи обладнання неминуче виникають коливання, вібрації і шуму. У лабораторних приміщеннях, призначених для проведення експериментів, допустимий рівень шуму становить 75 дБА, і під час виконання досліджень цей показник не перевищував установлених норм. Основними джерелами шуму та вібрації в цій лабораторії є змішувальне обладнання, система вентиляції та установка іскро-плазмового спікання.

Для захисту працівників від надмірної вібрації впроваджуються організаційно-технічні та лікувально-профілактичні заходи. Зокрема, здійснюється модернізація обладнання конструктивними й технологічними методами, а також використовуються засоби віброзахисту – вібропоглиначі, віброізолюючі опори, пружини або інші амортизуючі підкладки.

Лікувально-профілактичні заходи передбачають періодичні медичні огляди, раціональне планування відпочинку, оптимізацію режиму праці та застосування індивідуальних засобів захисту, таких як рукавиці та спеціальне взуття з віброгасними вставками для протидії локальній високочастотній вібрації. Шум, який присутній на багатьох виробництвах і в окремих лабораторіях, є значним шкідливим фактором. Він негативно позначається на здоров'ї та працездатності працівників: може спричиняти зниження слуху, втрату уваги, уповільнення реакції, запаморочення, погіршення зору, підвищену дратівливість, зміни артеріального тиску і частоти дихання, що, у свою чергу, зменшує продуктивність праці та погіршує самопочуття.

Для зменшення негативного впливу шуму застосовують технічні та організаційні методи: звукоізоляцію приміщень і окремих робочих зон за допомогою екранів і перегородок, створення шумозахисних зон, раціональне розміщення обладнання та робочих місць. У разі роботи в умовах підвищеного шуму використовуються засоби індивідуального захисту – протишумові навушники, вкладиші, шоломи, захисні костюми тощо.

4.3 Розрахунок вентиляції

Лабораторні витяжки, а саме їх потужність та ефективність на одиницю об'єму приміщення залежить від того, з чим ми будемо працювати, та в яких об'ємах. Вентиляція має забезпечувати висмоктування шкідливих речовин з приміщення, при цьому не заважати проведенню лабораторного дослідження. Для проведення розрахунків об'єму забрудненого повітря, яке має витягнути з приміщення система вентиляції L_m , потрібно врахувати швидкість

всмоктування самою витяжкою, а також наявність об'єктів чи поверхонь, що заважають потокам повітря. Для цього використаємо формулу 4.1:

$$L_m = 3600 \cdot F_0 \cdot V_0, \quad (4.1)$$

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

V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому перерізі, m/c .

Значення F_0 знаходять з даних характеристик, що вказуються для кожного типу систем вентиляції. V_0 розраховують за формулою 4.2:

$$V_0 = 16 \cdot V_x \cdot \left(\frac{x}{d}\right)^2, \quad (4.2)$$

де d – діаметр вентиляційного засмоктуючого отвору, m ;

V_x – швидкість повітря, яка задається не меншою ніж $0,5 m/c$.

На рисунку 4.2 зображено схему вентиляційної системи яка необхідна для роботи з порошками при їх подрібненні, змішуванні та спіканні.

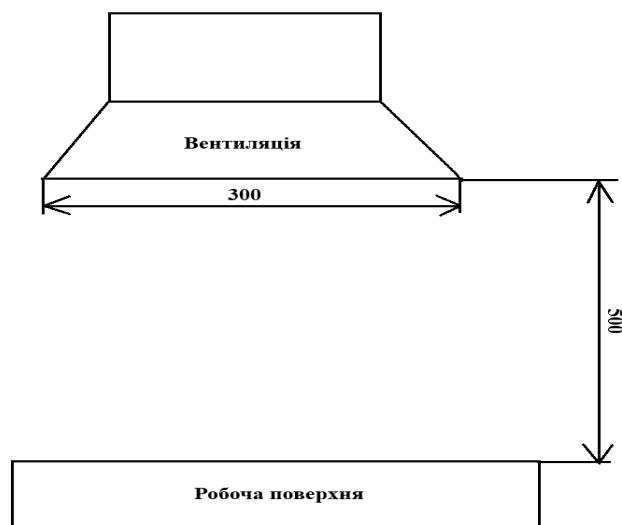


Рисунок 4.2 – Схема вентиляційної системи

Виходячи з розрахунків, швидкість, з якою повітря буде витягатися з кімнати через заданий переріз, дорівнює $V_0 = 22,2$ м/с, і відповідно об'єм забрудненого повітря, що необхідно витягнути з лабораторного приміщення, аби забезпечити її працівників від шкідливих речовин, становить $L_M = 7200$ м³.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

4.4.1 Пожежна безпека

Головною метою забезпечення пожежної безпеки є недопущення займання, а в разі виникнення пожежі – стримування її поширення, оперативне виявлення загоряння, його ліквідація та захист людей і майна. Для розроблення комплексу організаційних і технічних заходів, спрямованих на підтримання належного рівня протипожежного захисту, встановлюють ступінь пожежної та вибухопожежної небезпеки об'єкта. Класифікація виробничих приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпекою, залежно від кількості та властивостей горючих і вибухонебезпечних речовин, здійснюється відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [47].

Згідно з цим стандартом лабораторію, в якій проводилося виготовлення дослідних зразків, було віднесено до категорії Г, тобто до помірно пожежонебезпечних об'єктів, адже процес спікання відбувається за високих температур, а графітові форми при контакті з повітрям можуть займатися.

Основні чинники, що можуть спричинити пожежу:

- несправна електропроводка чи обладнання;
- порушення працівниками вимог пожежної безпеки;
- неправильна експлуатація електроустаткування (зокрема його перевантаження);
- використання відкритого вогню (куріння, спалювання відходів тощо);
- надмірне накопичення пилу на робочих місцях;
- відсутність або недостатня кількість протипожежного інвентарю та обладнання;

– брак автоматичних систем пожежогасіння.

Комплекс протипожежних заходів охоплює монтаж систем виявлення пожежі та оповіщення, заземлення обладнання, автоматизацію та контроль технологічних процесів, які можуть призвести до займання, а також підтримання робочих температур у межах допустимих норм. Під час проведення кожного технологічного процесу, необхідною є наявність протипожежного інвентарю: вогнегасників, ящиків з піском, ломів, сокир, лопат, пожежних відер, негорючого полотна. Важливою частиною протипожежного режиму є також розробка та впровадження алгоритму дій у разі виникнення пожежі. Загальний план евакуації з дослідної лабораторії 019 кабінету, зображено на рисунку 4.3.

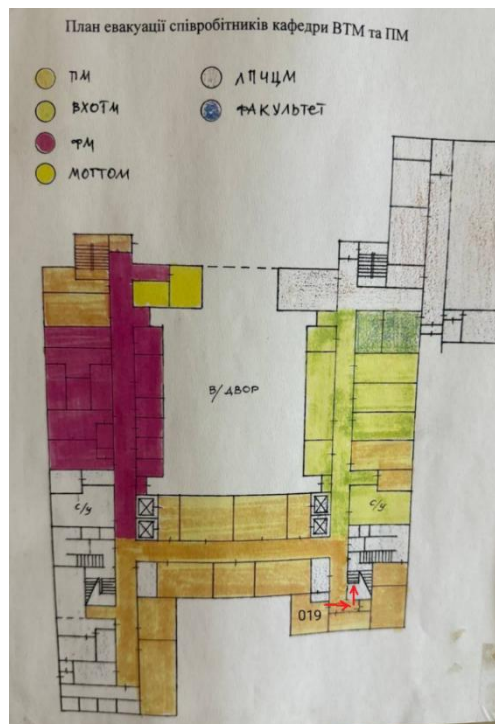


Рисунок 4.3 – План евакуації з дослідної лабораторії 019 кабінету.

Повинен бути підготовлений план евакуації та інструкції щодо правильної послідовності вимкнення обладнання й дій персоналу під час надзвичайної ситуації. Окремо встановлюються правила роботи з відкритим вогнем і горючими матеріалами, графіки інструктажів із пожежної безпеки та порядок перевірки знань пожежно-технічного мінімуму. Під час проектування плану

евакуації відповідно до вимог ДБН В.1.1-7:2016 [48] важливо врахувати, що ширина евакуаційних шляхів і дверних прорізів не може бути меншою за 0,8 м. У деяких випадках допускається наявність лише одного евакуаційного виходу.

В 019 кабінеті, присутня пожежна сигналізація, яка в результаті займання сповістить персонал про небезпеку. Датчики сигналізації реагують на температуру, і при перетині позначки в 75 градусів за Цельсієм. Поруч з кабінетом знаходиться пожежний кран з доступом до води.

4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Для забезпечення безпеки під час аварійних ситуацій на виробництві необхідно дотримуватися чіткої послідовності дій, спрямованої на зменшення можливих наслідків та захист персоналу й обладнання. Згідно з вимогами ДНАОП 0.00-1.07-94 [49], балони з воднем, який застосовується під час синтезу порошків, повинні зберігатися у вертикальному положенні, надійно закріпленими в одноповерховому складі. Ті балони, що безпосередньо під'єднані до печей, розташовуються зовні будівлі та мають бути захищені від атмосферних опадів і прямого сонячного проміння.

У разі пробоя електричної напруги на корпус обладнання (сушарок, установок іскро-плазмового спікання та іншої техніки) необхідно негайно вимкнути живлення за допомогою рубильника або кнопки. Після цього потрібно повідомити про подію відповідальну особу або керівника підрозділу.

Якщо працівник потрапив під дію електричного струму, слід:

- знеструмити обладнання;
- покласти потерпілого на дерев'яну або іншу діелектричну поверхню;
- підкласти під голову м'який предмет, щоб запобігти можливим травмам;
- викликати швидку медичну допомогу за номером 103;

– за відсутності дихання розпочати надання домедичної допомоги (штучне дихання, непрямий масаж серця).

У разі займання техніки чи кабельних мереж слід:

- відключити електроживлення, щоб зменшити ризик короткого замикання та подальшого поширення вогню;
- використовувати доступні первинні засоби пожежогасіння – вогнегасник, пісок, пожежну ковдру;
- повідомити службу порятунку за номером 101 та сповістити відповідальних осіб.

Працівник, який першим помітив пожежу, зобов'язаний організувати оповіщення та, за можливості, почати гасіння вогню до прибуття пожежних.

У випадку травмування працівника необхідно негайно поінформувати керівника чи майстра, надати потерпілому домедичну допомогу і, за потреби, доставити його до медпункту або супроводити до лікарні. Дотримання цих правил забезпечує своєчасну та ефективну реакцію на небезпечні ситуації, що мінімізує ризики для життя персоналу та сприяє збереженню виробничого обладнання.

5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

5.1 Науково-технічна актуальність НДР

В останні роки значну увагу науковців привернув новий, революційний клас матеріалів – високоентропійна кераміка. Її унікальність полягає у використанні концепції ентропійної стабілізації твердих розчинів. На відміну від традиційних матеріалів, де один або два елементи домінують у кристалічній решітці, високоентропійна кераміка формується шляхом поєднання п'яти і більше компонентів у приблизно рівних концентраціях. Такий підхід збільшує конфігураційну ентропію системи, що забезпечує утворення однофазних структур із високою термодинамічною стабільністю навіть при надвисоких температурах.

Особливо перспективними в цьому контексті є високоентропійні силіциди – сполуки, які поєднують у собі переваги кількох бінарних силіцидів одночасно. Вони демонструють виняткову жароміцність, підвищену твердість, термостабільність і стійкість до окислення, перевищуючи показники традиційних матеріалів. Це робить їх надзвичайно перспективними для створення високотемпературних структурних елементів, теплових бар'єрних покриттів, компонентів реакторів і двигунів нового покоління.

Високоентропійні силіциди, що виготовляють для широкого застосування, демонструють унікальну комбінацію властивостей: високу мікротвердість (до 20–25 ГПа), термічну стабільність до 1800 – 2000 °С, стійкість до окислення, корозії й ерозії. Це підтверджує їхній значний потенціал у застосуванні для екстремальних умов експлуатації, де від матеріалів вимагається не лише механічна міцність, а й довготривала стабільність у складних термохімічних середовищах.

Таким чином, розвиток досліджень у галузі високоентропійної кераміки відкриває нові горизонти у створенні матеріалів майбутнього – здатних

замінити традиційні сплави та оксидні системи в найскладніших технологічних процесах сучасної промисловості.

5.2 Розрахунок витрат на проведення НДР

Встановлення повного обсягу витрат, які організація-виконавець НДР здійснює під час виконання певної теми, дає змогу визначити її фактичну або кошторисну вартість. Кошторис складається виконавцем на основі календарного плану проведення досліджень і затверджується замовником або установою, що забезпечує фінансування. Оскільки його формують до старту робіт, його вважають плановим. Нижче подано методичні вказівки щодо розрахунку витрат на виконання теми відповідно до типових статей кошторисної вартості (калькуляції собівартості) НДР.

5.2.1 Витрати на оплату праці

В цьому розділі визначаються витрати на працівників, що є виконавцями цієї науково-дослідної роботи. В той самий час для адміністративно-управлінського персоналу, та працівників дослідних виробництв заробітні плати входять в кошторисну вартість теми через «Накладні витрати».

Для проведення виготовлення необхідних зразків і їх подальшого дослідження нам потрібен провідний фахівець, провідний інженер, і старший лаборант.

Основне завдання старшого лаборанта – допомогти в проведенні експеримента, провідний інженер в основному відповідає за виготовлення зразків, та їх дослідження, а провідний фахівець допомагає на всіх етапах проведення дослідної роботи.

Нижче буде наведено таблицю 5.2, де буде визначено розрахунок витрат на оплату праці, де середньоденна заробітна плата за категоріями виконавців рахують, поділивши посадовий місячний оклад на 21,2 – середнє число робочих днів за один місяць.

Таблиця 5.1 – Трудомісткість роботи по темі

Найменування робіт по темі дослідження	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів		
	Провідний фахівець	Провідний інженер	Старший лаборант
Підготовка до проведення дослідження	1	3	4
Виготовлення зразків	16	22	12
Проведення вивчення дослідних зразків	9	5	2
Аналіз та оформлення результатів дослідження	5	5	–
Разом за виконавцями теми	31	35	18

Таблиця 5.2 – Розрахунок витрат на оплату праці

Посада виконавців теми	Планова трудомісткість, люд-днів	Заробітна плата, грн		
		Посадовий місячний оклад	Середньоденна зарплата	Усього за виконавцями
1	2	3	4	5

Провідний фахівець	31	10932,00	515,66	15985,46
--------------------	----	----------	--------	----------

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5
Провідний інженер	35	11630,00	548,58	19200,30
Старший лаборант	18	8038,00	379,15	6824,70
Разом оплата праці з теми				42010,46

5.2.2 Єдиний соціальний внесок

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов’язковий платіж, який спрямовується на загальнообов’язкове державне соціальне страхування. Починаючи з 1 січня 2016 року, розмір ставки ЄСВ становить 22 %. Нарахування ЄСВ здійснюється на загальний фонд оплати праці за відповідною темою.

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} \cdot 0,22 = 42010,46 \cdot 0,22 = 9242,30 \text{ грн.}$$

5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

В цьому пункті в таблицю вносяться такі параметри, як вид матеріалу, стандарт або його технічні умови, кількість в кілограмах, ринкова ціна і вартість за кількість необхідну для експерименту кількість порошку чи компоненту.

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо на рівні 10 % від планової вартості загальних витрат на матеріали. Звідси впливає, що вартість складатиме:

$$T_v = 1265,20 \cdot 0,1 = 126,52 \text{ грн.}$$

В такому випадку загальні витрати на матеріали і транспортування до-
рівнюють:

$$V_m = 1265,20 + 126,52 = 1291,72 \text{ грн.}$$

Таблиця 5.3 – Розрахунки витрат на матеріали

Наймену- вання матері- алу	Стандарт, технічні умови	Одиниці виміру	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
1. Порошок MoSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,06	6000,00	360,00
2. Порошок WSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,03	2420,00	72,60
3. Порошок TiSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,04	1815,00	72,60
4. Порошок CrSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,04	8000,00	320,00
5. Порошок NbSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,06	5000,00	300,00
6. Порошок VSi ₂	99,5% чи- стоти	кг	0,02	7000,00	140,00
Загальні витрати на матеріали					1265,20

5.2.4. Енергоносії для проведення дослідження

Так, як дослідження зразків було проведено в лабораторії Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут ім. Ігоря Сікорського», тому витрати на енергію та енергоносії не обчислюються.

5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання

Так, як дослідження і виготовлення зразків проводилося в спеціально облаштованій лабораторії університету, наявного обладнання було достатньо, і потреби в покупці додаткового обладнання не було. Тому витрати по цьому пункту не передбачені.

5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій

Ця робота не вимагала додаткових послуг від сторонніх організацій, наприклад таких, як оренда обладнання, інструментів чи приладів, тому кошти на цей пункт не витрачалися.

5.2.7 Витрати на службові відрядження

Так, як при виготовленні дослідних зразків, і їх вивченні, а також при ознайомленні з корисною літературою, не було необхідності для відряджень – відповідно кошти на це не виділялися, і не витрачалися.

5.2.8 Інші прямі невраховані витрати

В цьому пункті сумуються всі можливі витрати на НДР, які не були зазначені в минулих статтях. Для підрахунку подібних витрат, приймаємо, що ця сума складатиме 10% від врахованих витрат на виконання НДР.

$$I_B = (ЗП + ЄСВ + V_M) \cdot 0,1.$$

Звідси випливає, що I_B дорівнює:

$$I_B = (42010,46 + 9242,30 + 1291,72) \cdot 0,1 = 5254,45 \text{ грн.}$$

5.2.9 Накладні витрати

Цей пункт включають до калькуляції кошторисної вартості теми пропорційно обсягам витрат на оплату праці основних виконавців або пропорційно сумі прямих витрат на виконання теми досліджень по нормативам організації-виконавця цього дослідження. Вважаємо накладні витрати пропорційними сумі прямих витрат на рівні 20%.

$$H_B = (ЗП + ЄСВ + V_M + I_B) \cdot 0,2$$

H_B буде дорівнювати:

$$H_B = (42010,46 + 11137,87 + 1291,72 + 6305,63) \cdot 0,2 = 11600,00 \text{ грн.}$$

5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Таблиця 5.4 в якій зазначено планову калькуляцію кошторисної вартості проведення виготовлення зразків, і їх подальше дослідження за темою виготовлення кераміки на основі високоентропійних силіцидів (Mo, W, Ti, Cr, Nb) Si₂, та (Ti, Mo, Cr, Nb, V) Si₂, роблять врахувавши проведені розрахунки вище, а також нормативні дані.

Таблиця 5.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
----------------------------	-----------	---------------

1	2	3
1.Витрати на оплату праці	42010,46	Відповідно до розрахунків

Продовження таблиці 5.4

2.Єдиний соціальний внесок	9242,30	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3.Матеріали для проведення досліджень	1291,72	Відповідно до розрахунків
4.Енергоносії для проведення досліджень	–	Включено у статтю накладні витрати
5.Спецобладнання для наукових цілей	–	Включено у статтю накладні витрати
6.Вартість послуг сторонніх організацій	–	Включено у статтю накладні витрати
7.Витрати на службові відрядження	–	Не передбачено
8.Інші невраховані прямі витрати по темі	5254,45	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі
9.Накладні витрати	11600,00	20 % від суми прямих витрат
10.Усього витрат по темі	69398,93	Сума попередніх статей

5.3 Науково-технічна ефективність НДР

Розрахунок очікуваного економічного ефекту НДР необхідно для визначення доцільності проведення даної роботи. Проте він може бути розрахований лише по НДР, які безпосередньо спрямовані на створення нових

матеріалів, покращення параметрів якості продукції, а також створення нових конструкцій.

Для визначення річного економічного ефекту скористаємося бальною системою оцінювання економічної ефективності за наступними показниками:

- важливість розробки (K_1);
- можливість використання результатів розробки (K_2);
- теоретичне значення та рівень новизни (K_3);
- складність дослідження (K_4).

Коефіцієнт K_1 може приймати наступні значення:

- а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- в) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;
- г) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- д) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт K_2 може приймати такі значення:

- а) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;
- б) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;
- в) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.
- г) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;
- д) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт K_3 може приймати такі значення:

а) робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;

б) під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо – 6 балів;

д) отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт K_4 може приймати такі значення:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200 000 гривень – 9 балів.

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів.

$$B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно табл. 1.5 становить:

$$B = 3 \cdot 10 \cdot 5 \cdot 5 = 750$$

Таблиця 5.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1. Важливість розробки	K_1	Робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво	3
2. Можливість використання результатів розробки	K_2	Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі	10
3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки	K_3	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	5
4. Складність дослідження	K_4	Робота виконується одним підрозділом, витрати від 50 000 до 100 000 гривень	5

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot B - E_n \cdot V_{\text{НДР}},$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

E_H – нормативний коефіцієнт економічної ефективності (може бути в межах 0,1 – 0,3);

$V_{НДР}$ – сумарні витрати на виконання НДР (підсумок табл. 5.4);

У нашому прикладі умовний ефект виконання НДР буде становити:

$$E_{НДР} = 500 \cdot 750 - 0,2 \cdot 69398,93 = 361120,21 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e . Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{НДР}}{V_{НДР}}$$

У нашому прикладі E_e буде становити:

$$x = \frac{361120,21}{69398,93} = 5,203$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 5,203 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

6 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП – ПРОЕКТУ

6.1 Мета та завдання розробки стартап–проекту

Головна мета цього розділу є вивчення і впровадження заходів, що допоможуть у введенні на ринок нової високоентропійної кераміки, яка володіє властивостями, які можна використовувати в машинобудуванні, аерокосмічній галузі, медицині, а також оборонній промисловості, що критично необхідно в наш час. Завдання розділу полягає в аналізі всіх можливих аспектів маркетингу для впровадження даного зразку високоентропійної кераміки.

6.2 Опис ідеї проекту

Основна ідея полягає (табл. 6.1 – 6.2) у виготовленні високоентропійної кераміки на основі силіцидів, в які складаються з таких хімічних компонентів, як $(Mo\ W\ Ti\ Cr\ Nb)Si_2$, та $(Ti\ Mo\ Cr\ Nb\ V)Si_2$. Завдяки своїм властивостям, а саме низькій теплопровідності, що вказує на чудові теплоізоляційні якості, високій міцності на згин, завдяки чому матеріал може працювати при великих навантаженнях, і агресивних умовах, стійкості до високих температур, і малій вазі, такі матеріали варто використовувати в галузях, де використовуються високотемпературні матеріали, а також важлива вага матеріалу, наприклад літакобудування, ракетобудування, машинобудування.

Таблиця 6.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка, виготовлення і впровадження	1. Аерокосмічна галузь	Низька теплопровідність, висока
	2. Автомобілебудування	

високоентропійної кераміки , що забезпечує стабільні властивості, вище за 1500 °С	3. Оборонна промисловість	міцність на згин, здатність роботи при високих температурах
	4. Медицина	

Таблиця 6.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	Товари/концепції конкурентів		W	N	S
		Мій проект	Конкурент			
1	Низька теплопровідність, що дає можливість використовувати матеріал, як теплоізолятор	Володіє низькими теплопровідними властивостям	Зазвичай володіють середніми теплопровідними властивостями			+
2	Здатність витримувати високі температури	Витримує високі температури	Також характеризуються стійкістю до високих температур		+	
3	Висока твердість	Володіє високою твердістю	Аналоги зазвичай також мають високу твердість		+	
4	Ціна	Ціна для подібного типу матеріалу знаходиться в середньому діапазоні	Подібні матеріали являються дорогими			+

W – слабка характеристика виробу;

N – нейтральна характеристика виробу;

S – сильна характеристика виробу.

Відповідно до таблиці 6.2, наш виріб має в основному позитивні і нейтральні сторони, в порівнянні з матеріалами конкурентів. Зазвичай високоентропійна кераміка не є токсичною, тому загалом також її можна використовувати і в медицині, в якості матеріалу для імплантування, або в інструментах, проте для цього потрібні додаткові дослідження їх сумісності з людським тілом. Тому такий тип кераміки має всі шанси зайняти свою нішу в даних галузях промисловості.

6.3 Технологічний аудит ідеї проекту

В межах даного розділу, проводиться аудит технології, завдяки якій можна реалізувати проект. Визначення ідеологічної здійсненності ідеї проекту передбачає такі питання, як доступність такої технології авторами проекту, існування таких технологій, або їх треба розробляти, і сама технологія, якою буде виготовлено товар. Результати цього аналізу внесено до таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Спінання компонентів високоентропійної кераміки на основі силіцидів зв допомогою іскроплазмової установки	Іскро-плазмове спікання	Технологія наявна	Так, технологія доступна

Технологія іскро-плазмового спікання доступна і наявна, і для такого типу роботи, являється найкращим варіантом.

6.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Для визначення ринкових можливостей та ринкових загроз, які дозволяють врахувати і спланувати напрями розвитку проекту з урахуванням ринкового середовища. Для цього проводиться аналіз попиту, обсяг і динаміка розвитку ринку. Це наведено в таблиці 6.4

Таблиця 6.4 – Попередня характеристика потенційного ринку

№ п/п	Показники стану ринку	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	Близько п'яти, є тенденція до появи нових
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	1,676 млрд. ум. од.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	зростає
4	Наявність обмежень для входу	Присутні високі обмеження
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Присутні
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	15 – 25 %

Ринок привабливий, проте для входження в нього потрібні великі вкладення, а також дотримуватися високих стандартів якості, так як саме якість іде основною характеристикою продукції, після її властивостей. Потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та орієнтований перелік вимог до продукції вказано в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	2	3	4	5
1	Пошук матеріалу, що забезпечить	Аерокосмічна галузь,	Висока якість матеріалу, його властивості, вага виробу, ціна.	Здатність витримувати високі температури,

Продовження таблиці 6.6.

1	2	3	4	5
	кращі властивості, з нижчою ціною виробу	машинобудування, оборонна промисловість		міцність на згин, окисна стійкість.

Далі необхідно провести аналіз фактору загроз, можливостей. Фактори загроз вказано в таблиці 6.6

Таблиця 6.6 – Фактор загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	2	3	4
1	Конкуренція	На даному ринку з'являється все більше гравців, що ускладнює можливість бути лідером	Контракти з замовниками, покращення властивостей, зменшення ціни продукції.

2	Масштабування виробництва	Дороговизна обладнання, і його обслуговування	Оренда обладнання, або співпраця з подібними гравцями для взаємної вигоди
3	Вартість продукції	Висока вартість продукції на ринку, відносно іншого ринку,	Домовленості з партнерами для взаємовигоди
4	Наявність сировини	Можливість видобутку сировини в достатній кількості, і її транспортування	Мати декілька постачальників продукції на випадок різних ситуацій.

Продовження таблиці 6.6

1	2	4	5
5	Високі вимоги до продукції	Необхідна відмінна якість продукції, так як матеріал використовується в тих галузях виробництва, де брак - недопустимий	Особлива увага до сировини, обладнання та кваліфікації персоналу, що займається виготовленням продукції

Нижче наведено таблицю можливостей 6.7.

Таблиця 6.7 – Фактор можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливостей	Можлива реакція компанії
1	Покращення якості продукції	Пошук можливостей покращити якість продукції відносно конкурентної продукції	Проведення нових досліджень, для знаходження кращих видів термічної обробки, або сировини

2	Зменшення ціни виробництва	Пошук можливостей зменшення ціни виробництва матеріалу для виходу в лідери ринку	Знаходження нових джерел надходження сировини, відкриття власного видобутку сировини
3	Пошук нових ринків збуту	Збільшення замовників продукції	Пошук нових покупців, та сфер застосування даного матеріалу

Далі необхідно визначити загальні риси конкуренції на ринку. Проведемо аналіз пропозиції в таблиці 6.8

Таблиця 6.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції (олігополія)	Немає монополістів, і кожна компанія може впливати на іншу, змінивши ціну чи якість товару	Покращувати товар, його кількість, якість, властивості, швидкість доставки, аби виглядати краще на фоні інших
2. За рівнем конкурентної боротьби (глобальний)	Будь хто, в кого є можливості, може зайти на ринок	Роблячи товар, задавати планку, аби зменшити кількість майбутніх конкурентів
3. За галузевою ознакою (внутрішньогалузева)	Всі виготовляють один той самий тип товару	Робити все для того, аби стати лідером на даному ринку
4. Конкуренція за видами товарів: (товарно-видова)	Всі продають один і той самий вид товару, але конкурують завдяки відмінностям у ціні, якості,	Боротися за покупців, покращуючи свою продукцію

	кількості, швидкості доставки	
5. За характером конкурентних переваг (змішана)	Боротьба за покупців йде шляхом маніпуляцій цінами і інших факторах, таких як якість	Важливо покращувати всі фактори продукції, аби покупець обрав мій товар
6. За інтенсивністю (марочна)	Боротьба між компаніями, що намагаються стати лідерами на ринку серед якихось певних покупців, в певній галузі.	Чесна боротьба, в якій важливо зберігати конкурентоспроможність, і працювати над покращеннями продукції.

Далі проведемо більш детальний аналіз умов конкуренції в галузі в таблиці 6.9

Таблиця 6.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портретом

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари - замітники
	Allegheny Technologies, Incorporated Carpenter Technology Corporation, Haynes International, Inc., Hitachi Metals, Ltd.	Високий рівень капіталовкладень, дотримання високої якості виробу, Кількість сировини	Кількість поставок продукції, змінні витрати на постачання товару, кількість постачальників	Доступність товару, і його кількість, доступність аналогової продукції, витрати на товар і доходи, Обізнаність про товар, контроль якості продукції	Краща ціна, кращі властивості матеріалу, краща якість.

Висновки:	Загалом на ринку панує паритет між компаніями	Це доволі новий ринок, тому очікується значне збільшення кількості конкуруючих компаній	Чим більше постачальників подібної продукції, тим важче бути лідером на ринку	Клієнти дуже вимогливі до властивостей продукції, якості, і ціни	На ринку існують товарозамінники, проте їх властивості не ідеальні. Десь кращі, десь гірші
-----------	---	---	---	--	--

Можна вважати, що при високій якості товару, і кращим властивостям, ніж у конкурентів, та ціні, можна вдало конкурувати з іншими виробниками продукції, і отримувати великий прибуток.

Враховуючи аналіз конкуренції, а також з урахування характеристик ідеї і вимог споживачів, та маркетингового середовища, в таблиці 6.10 визначається перелік факторів конкурентоспроможності.

Таблиця 6.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактори конкурентоспроможності	Обґрунтування
1	Якість виробу	Якість має як мінімум відповідати стандартам, а як максимум – бути кращою на ринку
2	Кількість продукції	Чим більша кількість продукції, тим більше замовників може бути, і тим більший прибуток
3	Ціна виробництва	Ціна виробництва повинна бути якомога меншою, проте це не повинно впливати на якість продукції

4	Відомість торгівельної марки	Чим відоміша марка, тим більше буде довіри до продукції, тим більше буде замовлень
5	Властивості продукції	Покращення властивостей матеріалу забезпечить високу конкурентоспроможність

У висновку можна сказати, що товар може бути конкурентоспроможним, коли має якісь привабливі сторони для замовника. За визначеними факторами конкурентоспроможності, проведемо аналіз слабких і сильних сторін стартап-проєкту в таблиці 6.11.

Таблиця 6.11 – Порівняльний аналіз сильних і слабких сторін стартап-проєкту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з стартап-проєктом						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1	Якість виробу	12				+			
2	Кількість продукції	7					+		
3	Ціна виробництва	18	+						
4	Відомість торгівельної марки	10				+			
5	Властивості продукції	16		+					

На основі порівняння аналізу слабких і сильних сторін стартап-проєкту, проведемо SWOT-аналіз, який наведено в таблиці 6.12

Таблиця 6.12 – SWOT-аналіз стартап-проєкту

<p>Сильні сторони:</p> <p>Зниження вартості виробу;</p> <p>Покращення властивостей продукції;</p> <p>Популяризація і рекламування своєї продукції на іоні невеликої кількості конкурентів</p>	<p>Слабкі сторони:</p> <p>Важко виготовити одразу велику кількість продукції, яка б могла конкурувати з великими виробниками;</p> <p>Важко постійно підтримувати високу якість продукції, на це йде багато кладень</p>
<p>Можливості:</p> <p>Об'єднання з іншими виробниками для спільної вигоди;</p> <p>Дослідження і постійне удосконалення продукції</p>	<p>Загрози:</p> <p>Збільшення конкуренції;</p> <p>Дороговизна обладнання, і збільшення ціни на сировину, що за собою збільшує ціну товару</p>

На основі проведення SWOT-аналізу, розробимо альтернативні варіанти для ринкової поведінки в таблиці 6.13, для введення стартап-проекту на ринок, та орієнтування оптимального часу його ринкової реалізації, базуючись на потенційних проектах конкурентів, що можуть бути виведені на ринок.

Таблиця 6.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Пошук кращих методів виготовлення продукції, удосконалення і виготовлення нових матеріалів з кращими властивостями	Висока	Від 1 до 2 років

6.5 Розробка ринкової стратегії проекту

Розроблення ринкової стратегії передбачає визначення стратегії охоплення ринку: опис цільових груп потенційних споживачів – таблиця 6.14.

Таблиця 6.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтований попит в межах цільової групи	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу в сегмент
1	2	3	4	5	6
1	Аерокосмічна галузь	Великий запит на дану продукцію	90 %	Середня конкурентність	Важко, високі вимоги

Продовження таблиці 6.14

1	2	3	4	5	6
2	Оборонна галузь	Середній попит, зазвичай матеріал використовується в двигунах	35%	Середня конкурентність	Важко, існують високі вимоги до якості продукції
3	Машинобудування	Невеликі потреби	15 – 20%	Низька конкурентність	Середньо
4	Енергетичний сектор	Великий запит на товар з подібними властивостями	75%	Середня конкурентність	Середньо
Які цільові групи обрано: аерокосмічна галузь. Особливо виготовлення двигунів.					

Для того, аби почати працювати в обраному сегменті, в таблиці 6.15 сформувано базову стратегію ринку.

Таблиця 6.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкуренто-спроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1	Співпраця з науково-дослідними інститутами (НДІ) в розробці і покращенні високоентропійної кераміки	Диференційований маркетинг	Робота з передовими технологіями	Впровадження інновацій, і нових матеріалів

В таблиці 6.16 було обрано стратегію конкурентної поведінки.

Таблиця 6.16 – 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, вже існують подібні проекти і компанії	Компанія буде як шукати нових споживачів, так і конкурувати з іншими компаніями за вже наявних	Після проведення дослідження, буде визначено недоліки і переваги товарів конкурентів, та зроблено акцент саме на перевагах	Стратегія базуватиметься на постійному покращенні і удосконаленні продукції

На основі вимог споживачів з обраних сегментів до постачальника та до продукту, а також в залежності від обраної стратегії розвитку та стратегії

конкурентної поведінки, в таблиці 6.17 було розроблено стратегію позиціонування.

Таблиця 6.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	Якість, ціна, властивості	Покращення властивостей товару, його ціни	Унікальні властивості товару	Якість, унікальність, масовість

При вході на ринок, компанія зробить пріоритет на виготовлення матеріалу для двигунів та обладнання, що працює при високих температурах, і основним замовником буде закордонний покупець.

6.6 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

В таблиці 6.18 підсумовано результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару.

Таблиця 6.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами
1	Надійність	Висока якість товару	Висока якість продукції
2	Витривалість	Покращені властивості висоентропійної кераміки в порівнянні з іншими	Кращі властивості товару
3	Дешевизна	Менша ціна на виготовлення товару	Менші витрати на виробництво

В таблиці 6.19 розроблено тривірневу маркетингову модель товару.

Таблиця 6.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
1. Товар за задумом	Листовий прокат, або прокат будь якого іншого виду, під потреби замовника, яку дозволяють можливості зробити		
2. Товар в реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх/Тл/Е/Ор
	1. Низька теплопровідність	Нм	Вр/Тх/Тл
	2. Висока міцність на згин	Нм	Вр/Тх/Тл
	3. Достатня твердість	Нм	Вр/Тх/Тл

Продовження таблиці 6.19

2. Товар в реальному виконанні	Якість: ГОСТ 473.1-81 Вироби хімічно і термостійкі керамічні
	Пакування: Поліетиленовий пакет, перемотаний металевією стрічкою вздовж листів. На упаковці міститься загальна інформація про товар: 1. загальна назва продукту; 2. кількість одиниць товару в упаковці; 3. площина в товщина листів; 4. вага товару; 5. умови зберігання; 6. позначення ГОСТ 473.1-81; 7. найменування та адреса виробника і місце виготовлення; 8. товарний знак;
	Марка: «ПРОГРЕСМЕТАЛІК» Назва товару: Високоентропійна кераміка на основі силіцидів (Mo W Ti Cr Nb) Si ₂ , та (Ti Mo Cr Nb V) Si ₂

3. Товар із підкріпленням	Ціна залежатиме від кількості замовленого товару. Чим більше товару, тим менша ціна за одиницю товару. Також для постійних замовників будуть існувати певні бонуси.
Товар буде захищений патентом на технологію виробництва.	

В таблиці 6.20 визначено цінові межі, якими необхідно керуватися при встановленні цін на потенційний товар (остаточне визначення ціни відбувається під час фінансово – економічного аналізу проекту), яке передбачає аналіз цін на товари-аналоги або товари субститути, а також аналіз рівня доходів цільової групи споживачів.

Таблиця 6.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін за товари-замінники	Рівень цін за товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	50 000 – 120 000 грн.	100 000 – 200 000 грн.	Від пів мільйона, до сотень мільйонів гривень	40 000 – 100 000 грн.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено процеси ущільнення суміші порошків (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ методом іскро-плазмового спікання. Показано, що за температури 1250 °C залишкова пористість в спечених матеріалах складає 30 %. Збільшення температури спікання до 1500 °C інтенсифікує процеси ущільнення, залишкова пористість коливається в межах 10 %.

2. Встановлено що фазовий склад спеченого (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ відповідає кристалічній структурі типу CrSi₂. Мікроструктура спечених матеріалів гомогенна без залишкових включень не прореагованих фаз силіцидів.

3. Встановлено, що твердість та міцність на згин високоентропійного силіциду (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ складають 31 ГПа та 380 Мпа відповідно. Отримані механічні характеристики на порядок перевищують показники бінарних силіцидів, що зумовлено ефектом високої ентропії, значними спотвореннями кристалічної ґратки, твердорозчинним зміцненням, а також гальмуванням руху дислокацій унаслідок різнорідності атомних радіусів та модулів пружності складових елементів. Сукупність зазначених факторів забезпечує підвищений опір пластичній деформації та руйнуванню матеріалу.

4. Встановлено, що теплопровідність високоентропійного силіциду (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ складає 8,25 Вт/м*К. Аномально низькі значення теплопровідності зумовлені інтенсивним розсіюванням фононів унаслідок значних спотворень кристалічної ґратки та різниці атомних мас і радіусів складових елементів. Додатковий внесок у зменшення теплопереносу вносить твердорозчинне зміцнення та наявність локальних напружень, що обмежують довжину вільного пробігу фононів.

5. Під час проведення досліджень, для забезпечення здоров'я працівників, необхідно дотримуватися правил поведінки з електроприладами, одягати захисне спорядження, що захистить від дрібних частинок і пилу, і теплового випромінювання. А сама лабораторія має бути оснащена сучасною системою вентиляції.

6. Так, як ринок високоентропійної кераміки активно розвивається, робота має високий потенціал, проте потребує великих стартових вкладень і співпраці з партнерами, а коефіцієнт економічної ефективності складає 5,203, що підтверджує доцільність виконання науково-дослідної роботи.

CONSLUSIONS

1. The processes of densification of a mixture of powders (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ by the method of spark-plasma sintering were investigated. It was shown that at a temperature of 1250 °C the residual porosity in sintered materials is 30%. Increasing the sintering temperature to 1500 °C intensifies the densification processes, the residual porosity fluctuates within 10 %.

2. It was established that the phase composition of sintered (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ corresponds to the crystal structure of the CrSi₂ type. The microstructure of sintered materials is homogeneous without residual inclusions of unreacted silicide phases.

3. It was established that the hardness and bending strength of high-entropy silicide (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ are 31 GPa and

380 MPa, respectively. The obtained mechanical characteristics are an order of magnitude higher than those of binary silicides, which is due to the effect of high entropy, significant distortions of the crystal lattice, solid solution strengthening, as well as inhibition of dislocation motion due to the heterogeneity of atomic radii and elastic moduli of the constituent elements. The combination of these factors provides increased resistance to plastic deformation and fracture of the material.

4. It was established that the thermal conductivity of high-entropy silicide (Ti, Nb, Cr, V, Mo)Si₂ is 8.25 W/m*K. Abnormally low values of thermal conductivity are due to intensive phonon scattering due to significant distortions of the crystal lattice and the difference in atomic masses and radii of the constituent elements. An additional contribution to the reduction of heat transfer is made by solid-solution strengthening and the presence of local stresses that limit the free path of phonons.

5. During research, to protect the health of workers, it is necessary to follow the rules for handling electrical appliances, wear protective equipment that will protect against small particles and dust, and thermal radiation. And the laboratory itself must be equipped with a modern ventilation system.

6. Since the market for high-entropy ceramics is actively developing, the work has high potential, but requires large initial investments and cooperation with partners, and the cost-effectiveness coefficient is 5.203, which confirms the feasibility of carrying out research work.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Preparation of High-Entropy Silicide Coating on Tantalum Substrate by Silicon Infiltration Method and Its Antioxidant Performance [Electronic resource] / Xinli Liu, Dexiang Tian, Jiali Mao [et al.] // *Coatings*. – 2025. – Vol. 15, № 4. – P. 476. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/coatings15040476>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.
2. High entropy silicides: CALPHAD-guided prediction and thin film fabrication [Electronic resource] / A. L. Vyatskikh, B. E. MacDonald, A. D. Dupuy [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2021. – Vol. 201. – P. 113914. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113914>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.
3. Development and oxidation behavior of high entropy silicide (NbMoTaWV)Si₂ coatings on NbMoTaWV alloy [Electronic resource] / Guoming Yi, Yi Ding, Yanhai Chenget [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – P. 165384. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165384>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.
4. High-entropy silicide superconductors with W₅Si₃ -type structure [Electronic resource] / Bin Liu, Wuzhang Yang, Guorui Xiao [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2023. – Vol. 7, № 1. – P. 15. – Mode of access: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.7.014805>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.
5. A review on high entropy silicides and silicates: Fundamental aspects, synthesis, properties [Electronic resource] / A. Salián, P. Sengupta, I. Aswath [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2023. – P. 30. – Mode of access: <https://doi.org/10.1111/ijac.14422>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.
6. Zhang S. High Temperature Ceramic Materials [Electronic resource] / S. Zhang // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 8. – P. 2031. – Mode of access:

<https://doi.org/10.3390/ma14082031>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

7. Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Thermal Protection Materials Considering Different Operating Environments [Electronic resource] / Weiguo Li, Dingyu Li, Ruzhuan Wang [et al.]// The Scientific World Journal. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–7. – Mode of access: <https://doi.org/10.1155/2013/324186>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

8. Oxidation of ultrahigh temperature ceramics: kinetics, mechanisms, and applications [Electronic resource] / K. A. Kane, B. A. Pint, D. Mitchell [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, № 13. – P. 6130 – 6150. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.055>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

9. Comparative Analysis of the Structure, Phase Composition and Properties of High-Entropy Cermets of Ti–Cr–Fe–Ni–C System Obtained by Powder Metallurgy and Arc Remelting Methods [Electronic resource] / H. A. Bagliuk, M. V. Marich, S. F. Kirilyuk [et al.] // Metallofizika I Noveishie Teckhnologii. – 2023. – Vol. 45, № 4. – P. 537 – 553. – Mode of access: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.04.0537>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

10. Zhang R.-Z. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties [Electronic resource] / R.-Z. Zhang, M. J. Reece // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7, №. 39. – P. 22148 – 22162. – Mode of access: <https://doi.org/10.1039/c9ta05698j>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

11. An Adaptive Machine Learning Approach to Sustainable Traffic Planning: High-Fidelity Pattern Recognition in Smart Transportation Systems [Electronic resource] / V. Pavlyshyn, E. Manziuk, O. Barmak [et al.] // Future Transportation. – 2025. Vol. 5, №. 4. – P. 152. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/futuretransp5040152>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

12. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes [Electronic resource] / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6, №. 5. – P. 299 – 303. – Mode of access: URL: <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

13. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts [Electronic resource] / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

14. High-entropy disilicide ceramics: Synthesis, properties, and thermal stability [Electronic resource] / Y. Wang, J. Gild, T. Harrington [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, №. 13. – P. 3945–3953. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.011>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

15. High-entropy silicides: A new class of high-temperature materials [Electronic resource] / C. Liu, J. Wang, Y. Qin [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 62. – P. 124–133. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.004>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

16. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a Platform for Examining Sintering Behavior of High-Entropy Ceramics [Electronic resource] / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 37946. – Mode of access: <https://doi.org/10.1038/srep37946>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

17. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [Electronic resource] / C. Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46, №. 1–2. – P. 1–184. – Mode of access: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9). – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

18. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering [Electronic resource] / R. Orrù, R. Licheri, A. Locci [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Vol. 63, №. 4–6. – P. 127–287. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

19. Growth kinetics of apatite layer evolved from calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) hot corrosion reaction of $(Y1-Yb)_2SiO_5$ ceramics at elevated temperatures of 1673 K and 1773 K [Electronic resource] / G. Cao, Y. Zhang, H. Li [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.003>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

20. A high-entropy silicide: $(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si_2$ [Electronic resource] / J. Gild, Y. Qin, J. Harrington [et al.] // Journal of Materiomics. – 2019. – Vol. 5, №. 3. – P. 337–343. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

21. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering [Electronic resource] / Y. Qin, J. Gild, T. Harrington [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2019. – Vol. 8, №. 1. – P. 148–152. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0319-3>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

22. High-entropy silicide ceramics developed from $(TiZrNbMoW)Si_2$ formulation doped with aluminum [Electronic resource] / Y. Qin, J. Gild, H. Wang [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, №. 8. – P. 2752–2759. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc./2020.02.059>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

23. Merzhanov A. SHS in microgravity / A. Merzhanov, A. Sytshev // Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. – 2002. – Vol. 5. – P. 301–322.

24. Alloying behavior and thermal stability of mechanically alloyed nano AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy – CORRIGENDUM [Electronic resource] / V. Shivam, R. S. Mishra, S. Suwas [et al.] // Journal of Materials Research. – 2019. –

Vol. 35, №. 2. – P. 215. – Mode of access: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.314>. – Title from screen. – Date of access: 28.10.2025.

25. In Situ Transmission Electron Microscopy Investigation of Novel High-Entropy Silicide (CrFeCoNi)Si Formation at Atomic Scale [Electronic resource] / C.-L. Chiu, A.-Y. Hou, C.-H. Wang [et al.] // Small Structures. – 2025. – doi:10.1002/ssstr.202400589. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/ssstr.202400589>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

26. Ink-Extrusion 3D Printing and Silicide Coating of HfNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloy for Extreme Temperature Applications [Electronic resource] / D. Zhang, Y.-C. Hsu, D. C. Dunand [et al.] // Advanced Science. – 2024. – Vol. 11, №. 17. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/advs.202309693>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

27. Liu L. Complete elimination of pest oxidation by high entropy refractory metallic silicide (Mo_{0.2}W_{0.2}Cr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})Si₂ [Electronic resource] / L. Liu, L. Zhang, D. Liu // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 189. – P. 25–29. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.059>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

28. Nakamura M. Elastic constants of MoSi₂ and WSi₂ single crystals [Electronic resource] / M. Nakamura, S. Matsumoto, T. Hirano // Journal of Materials Science. – 1990. – Vol. 25, №. 7. – P. 3309–3313. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/BF00587691>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

29. Dasgupta T. Improved ductility and oxidation resistance in Nb and Al co-substituted MoSi₂ [Electronic resource] / T. Dasgupta, A. M. Umarji // Intermetallics. – 2008. – Vol. 16, №. 6. – P. 739–744. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.01.006>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

30. Nakamura M. Elastic constants of some transition-metal disilicide single crystals [Electronic resource] / M. Nakamura // Metallurgical and Materials

Transactions A. – 1994. – Vol. 25, №. 2. – P. 331–340. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/BF02647978>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

31. Elastic properties of C40 transition metal disilicides [Electronic resource] / F. Chu, D. J. Thoma, K. J. McClellan [et al.] // Acta Materialia. – 1996. – Vol. 44, №. 8. – P. 3035–3048. – Mode of access: [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00442-4](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00442-4). – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

32. Pulsed current activated combustion synthesis and consolidation of ultrafine NbSi₂ from mechanically activated powders [Electronic resource] / I.-Y. Ko, S.-W. Lee, J.-H. Park [et al.] // Metals and Materials International. – 2009. – Vol. 15, №. 3. – P. 399–403. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s12540-009-0399-7>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

33. A novel MSi₂ high-entropy silicide: Expected to improve mechanical properties of MoSi₂ [Electronic resource] / D. Liu, L. Liu, Y. Zhang [et al.] // Materials Letters. – 2020. – Vol. 268. – P. 127629. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127629>. – Title from screen. – Date of access: 24.12.2025.

34. Охорона праці та цивільний захист [Текст] : навч. посіб. / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний [та ін.] ; [за ред. О. Г. Левченка]. – Київ : Основа, 2019. – 472 с.

35. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація [Текст] : (EN 133:2001, idt) : ДСТУ EN 133:2005. – [Чинний з 2006-01-07]. – Київ : ДСТУ, 2005. – 25 с.

36. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : від 14.07.2020, № 1596 / Міністерство охорони здоров'я України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text>. – Заголовок з екрану. – Дата запити: 25.12.2025.

37. Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин [Електронний ресурс] : наказ від 22.03.2012, № 627 / Міністерство надзвичайних ситуацій України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0521-12#Text>. – Заголовок з екрану. – Дата запити: 25.12.2025.

38. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку. [Текст] : ДСН 3.3.6.037-99. – Чинний з 1999-12-01. – Київ : Міністерство охорони здоров'я, 1999. – 34 с.

39. Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення [Текст] : ДБН В.2.2-28:2010. – [Чинний з 2011-10-01]. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. – 52 с.

40. Розділ з охорони праці в дипломних роботах: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О.Г. Левченко, Г.В. Демчук. – Електронні текстові дані (1 файл: 90,9 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 142 16 с. – Режим доступу : [https://opcb.kpi.ua/wp-content/uploads/2015/05/02- Розділ-з-охорони-праці-бакалавр-ІФФ.pdf](https://opcb.kpi.ua/wp-content/uploads/2015/05/02-Розділ-з-охорони-праці-бакалавр-ІФФ.pdf)

41. Правила улаштування електроустановок [Текст]. ПУЕ-2017. – Київ : Держстандарт України, 2017. – 617 с.

42. Державні будівельні норми природного та штучного освітлення [Текст]: ДБН В 2.5-28-2006. – [Чинний від 2006- 10-01]. – К. : Держстандарт України, 2008. – 79 с.

43. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] : ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 24 с.

44. Дементій Л. В. Безпека життєдіяльності й охорона праці: розрахунки: посібник [Текст] / Л. В. Дементій, Г. Л. Юсіна, Г. О. Санталова. – Краматорськ : ДГМА, 2011. – 296 с.

45. Рукавички захисні. Загальні вимоги та методи випробування [Текст] : (EN 420:2003+A1:2009, idt) : ДСТУ EN 420:2017. – [Чинний з 2019-01-01]. – Київ : ДСТУ, 2017. – 11 с.

46. Каски захисні промислові [Текст] : (EN 397:2012 + A1:2012, idt) : ДСТУ EN 397:2017. – [Чинний з 2018-02-01]. – Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2017. – 10 с.

47. Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою [Текст] : ДСТУ Б В.1.1-36:2016. – [Чинний з 2017-01-01]. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2016. – 61 с.

48. Пожежна безпека об'єктів будівництва [Текст] : ДБН В.1.1-7:2016. – [Чинний з 2017-01.06]. – Київ : Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2016. – 35 с.

49. Документація. Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском [Текст]: НПАОП 0.00-1.81-18.– Чинний від 2018-04-10. – Київ : Міністерство соціально політики України, 2018. – 4 с.