

**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
«__» _____ 2024 р.

**Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою
«Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Структура та фазовий склад сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після механічного
легування»**

Виконав (-ла):

студент (-ка) IV курсу, групи ФН-01

Стежковий Владислав Максимович

Керівник:

доцент, к. т. н.,

Соловійова Тетяна Олександрівна

Консультант з економічно-організаційного розділу:

зав. каф., доцент, к. е. н.,

Нараєвський С. В.

Консультант з охорони праці:

зав. каф, професор, д. т. н.,

Левченко О. Г.

Нормоконтроль:

доцент, к. т. н., доцент,

Бірюкович Л. О.

Рецензент:

к.т.н,

Марич М. В.

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

Студент (-ка) _____

Київ – 2024 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 – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

« ____ » _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Стежковому Владиславу Максимовичу

1. Тема роботи «Структура та фазовий склад сплаву $AlCrTiNbMo_{0,5}Si_{0,5}$ після механічного легування», керівник роботи Соловйова Тетяна Олександрівна, Кандидат технічних наук, затверджені наказом по університету від «30» травня 2024 р. №2210-с
2. Термін подання студентом роботи 17.06.2024
3. Вихідні дані до роботи Сучасний стан та розвиток техніки постійно потребує нових матеріалів і технологій їх отримання. Одним з таких матеріалів є високоентропійні сплави. Інтерес до цього класу матеріалів обумовлений їх високою міцністю, стабільністю структури та властивостей, висока корозійна стійкість, а також стійкість до зносу, окиснення, що дає змогу використання матеріалу в різноманітних галузях промисловості. З них можливо виготовити покриття або повноцінний об'ємний матеріал. Покриття з такого матеріалу можна використовувати у деталях, які працюють в умовах тертя, ударних навантажень, а також в умовах високих температур.

Тому актуально проводити дослідження процесів синтезу таких сплавів, умов та особливостей формування структури і фазового складу, залежно від способів отримання. Високоентропійні сплави можливо отримувати такими самими методами, як і традиційні сплави. Але особливу увагу потрібно приділити таким методам як механічне легування, яких відносять до комбінованих методів, вони дозволяють упростити технологію отримання ВЕСів із заданими властивостями.

4. Зміст роботи Основна частина: Отримання порошку багатокомпонентного високоентропійного сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ методом механічного легування протягом різного часу; дослідження мікроструктури, морфології та фазового складу сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$. В розділі охорони праці: проведення аналізу мікроклімату, факторів небезпеки, проведення необхідних розрахунків для перевірки відповідності до установлених норм. В економічному розділі: проведення розрахунку планової кошторисної собівартості при проведенні НДР з урахуванням усіх витрат, обґрунтування економічної доцільності та актуальності теми дослідження. Висновки за результатами досліджень.

5. Перелік ілюстративного матеріалу: тема науково дослідної роботи (слайд), актуальність теми роботи (слайд), особливості високоентропійних сплавів (слайд), мета і завдання науково дослідної роботи (слайд), матеріал і методи дослідження (слайд), вибір та обґрунтування матеріалу дослідження (слайд), дослідження фазового складу сплаву після механічного легування (слайд), дослідження мікроструктури сплаву після механічного легування (слайд), висновки (слайд).

6. Консультанти розділів роботи

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

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Патентно-інформаційні дослідження за темою. Написання літературного огляду	17.04	виконано
2	Вибір та обґрунтування хімічного складу порошку для подальшого синтезу ВЕС	21.04	виконано
3	Підготовка вихідних порошків, їх суміші, розрахунок наважки, визначення вихідних параметрів порошку	24.04	виконано
4	Отримання зразків порошку ВЕС протягом різного часу МЛ	01.05	виконано
5	Дослідження фазового і хімічного складу, мікроструктури та морфології порошку	08.05	виконано
6	Обробка отриманих експериментальних даних	12.05	виконано
7	Аналіз та узагальнення отриманих результатів дослідження	15.05	виконано
8	Виконання розділу охорони праці і економічного розділу	19.05	виконано
9	Оформлення дипломної роботи	26.05	виконано

Студент

Владислав СТЕЖКОВИЙ

Керівник

Тетяна СОЛОВЙОВА

РЕФЕРАТ

Робота вміщує: 80 сторінок, 28 рисунків, 18 таблиць, 37 джерел.

ВИСКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ, ЕНТРОПІЯ, МЕХАНІЧНЕ ЛЕГУВАННЯ, МІКРОСТРУКТУРА, ПОРОШОК, ФАЗОВИЙ СКЛАД

Об'єкт дослідження – Синтез багатокомпонентних високоентропійних сплавів методом механічного легування.

Предмет дослідження: особливості структури та фазового складу багатокомпонентного високоентропійного сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ на різних етапах МЛ.

Метою роботи є дослідження особливостей формування структури, фазового складу порошку багатокомпонентного високоентропійного сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ у процесі механічного легування протягом різного проміжку часу.

Методи дослідження та апаратура: механічне легування проводилось у планетарному кульовому млині протягом 1, 2, 10 та 15 годин. Отримані проби порошку було досліджено методами рентгеноструктурного і мікроструктурного аналізу за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV, ф Rigaku та мікрорентгеноспектрального аналізу за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕММА-106И. Було досліджено мікроструктуру, морфологію, фазовий склад в $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після МЛ 1, 2, 10, 15 годин.

Методом механічного легування було отримано порошковий багатокомпонентний ВЕС складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$. Встановлено що під час механічного легування суміші утворюється 3 твердих розчина заміщення з ОЦК кристалічною структурою (Nb-Ti-Si; Mo-Nb-Ti і Al-Cr-Mo).

ABSTRACT

The work contains: 80 pages, 28 figures, 18 tables, 37 sources.

COMPOSITION, ENTROPY, HIGH ENTROPY ALLOY, MECHANICAL ALLOYING, PHASE MICROSTRUCTURE, POWDER

The object of research is the synthesis of multicomponent high-entropy alloys by the method of mechanical alloying.

The subject of the study: features of the structure and phase composition of a multicomponent high-entropy alloy of the composition $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ at different stages of MA.

The purpose of the work is to study the peculiarities of the formation of the structure, the phase composition of the powder of a multi-component high-entropy alloy of the composition $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ in the process of mechanical alloying for different periods of time.

Research methods and equipment: mechanical alloying was carried out in a planetary ball mill for 1, 2, 10 and 15 hours. The obtained powder samples were examined by the methods of X-ray structural and microstructural analysis using the X-ray diffractometer Ultima IV, f Rigaku and micro X-ray spectral analysis using the scanning electron microscope. The microstructure, morphology, and phase composition of $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ after MA of 1, 2, 10, and 15 hours were investigated.

A powder multicomponent HEA of $\text{AlCrTiNbMo}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ composition was obtained by the method of mechanical alloying. It was established that during the mechanical alloying of the mixture, 3 solid substitution solutions with bcc crystal structure (Nb-Ti-Si; Mo-Nb-Ti and Al-Cr-Mo) are formed.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Основна інформація про ВЕС.....	11
1.1.1 Високоентропійний ефект (High-Entropy Effect).....	11
1.1.2 Ефект спотвореної ґратки (Severe Lattice Distortion Effect).....	12
1.1.3 Повільний процес дифузії (Sluggish Diffusion Effect).....	13
1.1.4 Ефект коктейлю (Cocktail Effect).....	14
1.2 Умови отримання ВЕС.....	16
1.3 Технології отримання ВЕС.....	20
1.3.1 Лиття.....	21
1.3.2 Механічне легування.....	23
1.4 Вплив окремих елементів на структуру та властивості ВЕС.....	25
1.4.1 Вплив Al.....	25
1.4.2 Вплив Cr.....	26
1.4.3 Вплив Ti.....	26
1.4.4 Вплив Mo.....	27
1.4.5 Вплив Nb.....	28
1.4.6 Вплив Si.....	29
1.5 Композиційні матеріали ВЕС-неметали.....	30
1.6 Висновки та постановка завдань дослідження.....	31
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	33
2.1 Матеріал дослідження.....	33
2.2 Отримання порошку ВЕС методом механічного легування.....	34
2.3 Мікроструктурні дослідження.....	36
2.4 Розподіл за розміром частинок.....	39
2.5 Рентгенофазовий аналіз.....	42
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	47
4 РОЗДІЛ ОХОРОНИ ПРАЦІ.....	53
4.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та умови його експлуатації.....	53
4.2 Оцінка ключових небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розроблення заходів поліпшення (нормалізації) умов праці.....	57

4.2.1 Фізичні джерела небезпечних і шкідливих виробничих факторів	57
4.2.2 Запиленість повітря.....	58
4.2.3 Електробезпека	59
4.2.4 Пожежна безпека	60
4.3 Висновки з розділу охорони праці.....	61
5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ	62
5.1 Науково-технічна актуальність НДР	62
5.2 Мета та задачі науково-дослідної роботи	62
5.3 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження.....	63
5.3.1 Витрати на оплату праці	63
5.2.2 Єдиний соціальний внесок.....	64
5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень.....	65
5.2.4 Енергоносії для проведення досліджень	66
5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання	66
5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій	66
5.2.7 Витрати на службові відрядження.....	66
5.2.8 Інші прямі невраховані витрати.....	67
5.2.9 Накладні витрати.....	67
5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми.....	67
5.3 Науково-технічна ефективність НДР	68
5.4 Висновки до розділу	72
ВИСНОВКИ.....	73
CONCLUSIONS	74
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	75

ВСТУП

Новий клас матеріалів – високоентропійні сплави розроблені за новим підходом. Ця родина сплавів розроблена за зовсім новою стратегією, тобто використання п'яти або більше основних елементів у рівних або майже рівних концентраціях як легуючих елементів без різниці між розчинником і розчиненими атомами. Розширюється номенклатура елементів, які можна використовувати для створення даного типу сплавів. З іншого боку, вона створює сплави з набагато простішими структурами, ніж очікувалося для багатокомпонентних сплавів. Деякі сплави, які існували до появи концепції сплавів з високою ентропією, також можуть бути класифіковані як ВЕСи у ширшому розумінні (або сплави з багатьма основними елементами або складні концентровані сплави). Сплави з високою ентропією вперше були згадані у роботі датовані 2004-им [1] роком та були визначені як сплави з принаймні п'ятьма основними металевими елементами, кожен з яких має атомний відсоток, що змінюється від 5% до 35%. Висока ентропія була додана до назви, оскільки вважалося, що випадкові тверді розчини переважають над міжметалевими сполуками у цих сплавах, в основному через високу конфігураційну ентропію змішування порівняно з традиційними сплавами.

Розуміння високентропійних сплавів (ВЕС) відкриває перед дослідниками безмежні можливості. Кожен ВЕС має унікальну мікроструктуру та властивості, що дає значний потенціал для використання у різних галузях промисловості. Необхідно враховувати основні концепції, такі як походження високої ентропії, класифікація та основні ефекти.

Розуміння фазових діаграм та класифікації систем сплавів є ключовим для дослідження ВЕС. Вони можуть бути названі за основним елементом і мають унікальні властивості, які варто вивчати.

Важливою характеристикою ВЕС є їх високоентропійні ефекти, які спрощують мікроструктури та фази через високу ентропію змішування. Це відкриває шлях для нових матеріалів та застосувань у різних галузях, включаючи теорію та практику.

Хоча ВЕСи мають багато переваг, вони також обмежені кінетичними факторами, такими як низька дифузія в багатоконпонентних системах. Це може обмежувати кількість утворених фаз, але також може надати можливості для контролю мікроструктури та властивостей для конкретних застосувань.

Успіх у вивченні та застосуванні високентропійних сплавів може відкрити нові горизонти в різних галузях, включаючи аерокосмічну промисловість, автомобільну промисловість, електроніку, медицину та інженерію. З врахуванням розвитку технологій та росту зацікавленості у вивченні ВЕС, можна передбачити, що ця область буде триматися на передньому краї наукових досліджень і технологічного розвитку у ближчому майбутньому.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Основна інформація про ВЕС

Існує багато факторів, що впливають на мікроструктуру та властивості високоентропійних сплавів. Серед них чотири основні ефекти є найбільш базовими. Оскільки такі сплави містять принаймні п'ять основних елементів, тоді як традиційні сплави базуються на одному або двох металевих елементах, між цими двома категоріями існують різні основні ефекти. Ці чотири основні ефекти - це висока ентропія, спотворення кристалічної ґратки, повільний процес дифузії та коктейльний ефект. Щодо термодинаміки, ефект високої ентропії може перешкоджати утворенню складної фазової структури. З точки зору кінетики, ефект повільної дифузії може сповільнити перетворення фаз. Щодо структури, ефект, спотворення кристалічної ґратки може змінювати властивості в певній мірі. Щодо властивостей, ефект «коктейлю» приводить до надмірності в порівнянні з кількостями, передбаченими згідно з правилом сумішей, через взаємодії несхожих атомів та спотворення кристалічної ґратки.

1.1.1 Високоентропійний ефект (High-Entropy Effect)

Високоентропійні сплави відрізняються від традиційних сплавів у тому, що вони містять значну кількість різних хімічних елементів. Тоді як традиційні сплави зазвичай базуються на одному або двох головних металевих елементах, ВЕСи же, у свою чергу, мають принаймні п'ять головних елементів. Це створює складну хімічну структуру, яка може впливати на їхні мікроструктури і властивості.

Високоентропійний ефект полягає в тому, що введення більшої кількості елементів до сплаву забезпечує більшу кількість можливих варіантів для утворення фаз та змішування атомів у мікроструктурі. Навіть при еквімолярному співвідношенні компонентів, ВЕСи можуть утворювати прості структури, такі як тверді розчини, замість складних фаз, як очікувалося б для звичайних сплавів.

Високоентропійні сплави мають більшу ентропію змішування через багатоелементну природу, що може позитивно впливати на їхні мікроструктури та

властивості. Наприклад, створення простих твердих розчинів уникне утворення складних фаз, що може поліпшити механічні властивості та стійкість до окисдування. Такий підхід також полегшує аналіз мікроструктури та покращує обробку матеріалу.

Розуміння високоентропійного ефекту допомагає розробити нові та покращені високоентропійні сплави з унікальними мікроструктурами та властивостями для широкого спектру застосувань, від авіаційної і автомобільної промисловості до біомедичних та енергетичних застосувань [1].

1.1.2 Ефект спотвореної ґратки (Severe Lattice Distortion Effect)

У високоентропійних сплавах, кожна атомна матриця твердого розчину є матрицею, що містить усі розчинені елементи. Це означає, що кожен атом оточений різними типами атомів, що може призводити до значних напруг і деформацій у решітці. Спотворення решітки головним чином виникає через різницю у розмірах атомів, а також через різні енергії зв'язку та кристалічні структури між складовими елементами.

У порівнянні з традиційними сплавами, де більшість атомів матриці мають схожих сусідів, у високоентропійних сплавах різноманіття сусідів для кожного атома значно збільшує розмірність напруг і спотворення решітки.

Це спотворення не лише впливає на різноманітні властивості матеріалу, такі як міцність та твердість, але й зменшує термічний вплив на властивості. Збільшення міцності та твердості спричиняється значним вкладом розчинного зміцнення в решітку. На рисунку 1.1 представлена двовимірна матриця твердого розчину з 10 елементів, яка показує ефект спотвореності ґратки, а рисунок 1.2 зображує принципову діаграму, яка показує значне спотворення в п'ятикомпонентній решітці ОЦК [1].

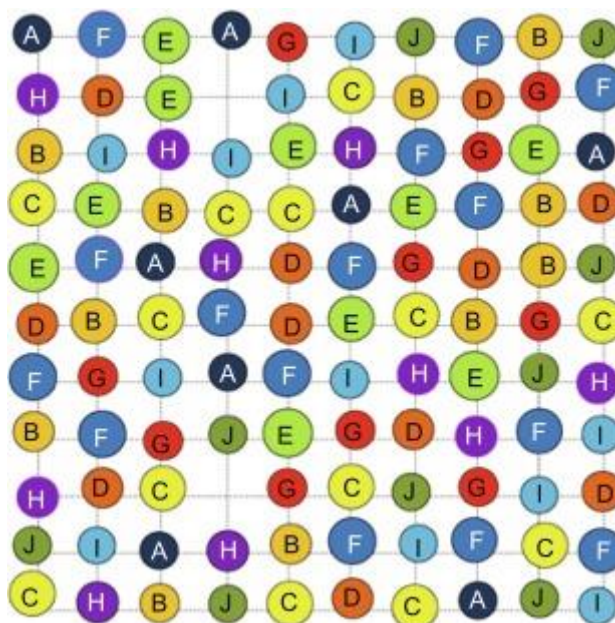


Рисунок 1.1 – Двовимірна матриця твердого розчину з 10 різними компонентами; представлені дві вакансії; середня решітка показана пунктиром [1]

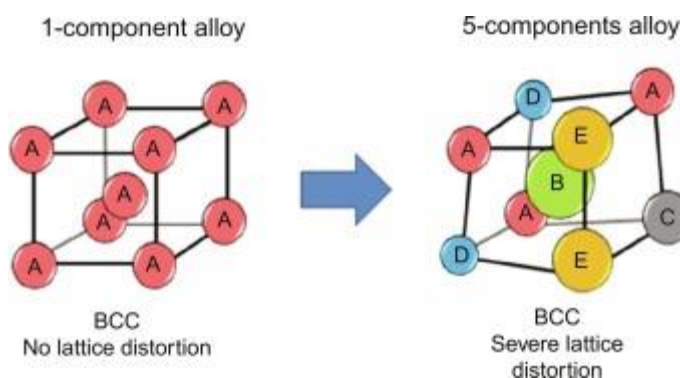


Рисунок 1.2 – Принципова діаграма, що показує велике спотворення решітки, існує в п'ятикомпонентній решітці ОЦК [1]

1.1.3 Повільний процес дифузії (Sluggish Diffusion Effect)

У високоентропійних сплавах, процеси фазоутворення, такі як ріст нових фаз, вимагають кооперативної дифузії багатьох різних типів атомів для розподілу складу. Оскільки матриця може бути визначена як матриця повного розчину, кожен атом дифундує в оточуючому середовищі, що містить різні хімічні елементи. Це створює складний процес дифузії, оскільки атомні рухи конкурують між собою за доступ до потенційних місць у решітці.

Повільний процес дифузії у ВЕС відбувається через великі флуктуації енергії потенціалу решітки між різними місцями атомів у матриці. Велика кількість низькоенергетичних місць може виступати як пастки і утримувати атоми, що ускладнює їх дифузію. Це призводить до затримки дифузійних процесів у порівнянні з тими, які відбуваються у матриці традиційних сплавів.

Дослідження, проведені на парах дифузії у системі сплаву Co-Cr-Fe-Mn-Ni, показали, що послідовність у порядку зменшення швидкості дифузії була наступною: Mn, Cr, Fe, Co і Ni. Коефіцієнти дифузії кожного елемента у сплаві були найменшими порівняно з аналогічними матрицями у сплавах Fe-Cr-Ni(-Si) та чистих металах Fe, Co та Ni.

Також важливо відзначити, що для того самого елемента ступінь повільності дифузії пов'язаний з кількістю елементів у цій матриці. Наприклад, величина Q/T_m (нормалізована за точкою плавлення) для високоентропійних сплавів є найбільшою, для аналогічних сплавів Fe-Cr-Ni(-Si) - наступною, і для чистих металів - найменшою. Це свідчить про те, що чим більше елементів у матриці, тим повільніше дифузія.

Такий повільний процес дифузії може впливати на процеси фазоутворення, розподіл фаз та морфологію новоутворених фаз у високоентропійних сплавах. Водночас, він може мати позитивний вплив на контроль мікроструктури та властивостей, забезпечуючи легкість отримання пересиченого стану та дрібних преципітатів, збільшення температури рекристалізації, уповільнення зернового росту, зменшення темпу огрубіння частинок, і підвищення опору повзучості [1].

1.1.4 Ефект коктейлю (Cocktail Effect)

У високоентропійних сплавах, кожен елемент вносить свій внесок у формування структури та властивостей матеріалу. Оскільки ВЕС можуть мати одну, дві або навіть три фази в залежності від складу і обробки, властивості матеріалу формуються завдяки внеску кожної з фаз. Це охоплює розмір, форму, розподіл фаз,

межі фаз та властивості кожної з них. Кожна фаза може розглядатися як атомно-масштабний композит.

Коктейльний ефект відображає взаємодію між складовими елементами у сплаві та структурою фаз. Ця взаємодія призводить до формування властивостей, які не можуть бути просто передбачені за правилом суміші. Кожен елемент вносить свій внесок у формування композитних властивостей, а також впливає на інші елементи у системі. Внаслідок цього, коктейльний ефект може призводити до "зайвих" кількостей фаз, порівняно з тими, які передбачені за правилом Гіббса. На рисунку 1.3 зображено ефект коктейлю, виражений залежністю твердості від вмісту алюмінію в сплаві [1].

Інший приклад можна побачити у сплавах CoNiFe(AlSi) , призначених для отримання оптимального поєднання магнітних, електричних та механічних властивостей. Тут ефективно використані еквіатомні феромагнітні елементи (Fe, Co, і Ni) для утворення пластичної фази ГЦК (щільність упаковки атомів вище, ніж у ОЦК) спільно з додаванням немагнітних елементів (Al та Si, які мають слабкий антипаралельний магнітний зв'язок з Fe, Co, і Ni) для збільшення спотворення ґратки. Це призводить до позитивного коктейльного ефекту у досягненні високого намагнічування, хорошої пластичності, високої міцності та високого опору електричному струму [1].

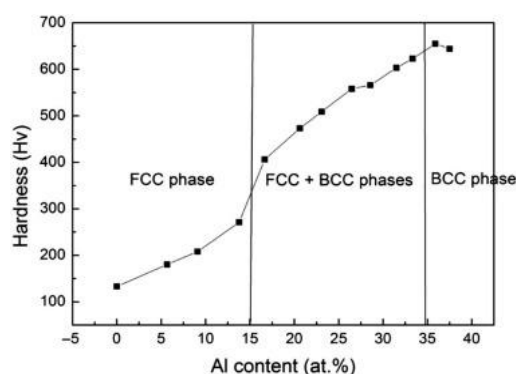


Рисунок 1.3 – Ефект коктейлю, створений взаємодією складових елементів у сплаві $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeAl}$ [1]

1.2 Умови отримання ВЕС

Оскільки ВЕС є багатокомпонентним сплавом, заснованим на концепції класичної металургії, компоненти таких сплавів по-різному взаємодіють один з одним, і можна очікувати, що вони утворюють подвійні, потрійні сполуки або окремі фази відповідно до правил фаз Гіббса (рівняння 1.1). Або, в загальному випадку, відбувається утворення аморфної фази, що викликано великою різницею в радіусах атомів. Однак на практиці прості тверді розчини зі структурами ГЦК, ОЦК або ГЦК+ОЦК зазвичай мають низький вміст або не утворюють впорядкованої структури (інтерметалічних сполук).

$$F = C - P + 2, \quad (1.1)$$

де C – кількість елементів в сплаві;

P – кількість степенів свободи.

Наприклад, в сплаві $AlCoCuFeNi$, що складається з 5 компонентів [2], відповідно до фазового правила Гіббса повинно бути утворено 6 рівноважних фаз, але насправді утворюється 1 твердий розчин зі структурою ГЦК.

Отже, очевидно, що структуру високоентропійного сплаву не можна передбачити, використовуючи ті ж закони, що і в сплавах на основі 1 або 2 компонентів.

Для оцінки структури ВЕСів було запропоновано використовувати наступні параметри [3]:

- різницю розмірів атомів, що входять в сплав (δ , %);
- ентальпію змішування (ΔH_{mix} , КДж/моль);
- ентропію змішування (ΔS_{mix} , Дж/К*моль);
- концентрацію валентних електронів (КВЕ)

Різниця розмірів атомів розраховується за формулою:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\check{r})^2}, \quad (1.2)$$

де, $\check{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i – вміст i -го компонента, атом%;

r_i – радіус i -го компонента.

Коефіцієнт 100 використовується для спрощення при роботі з цим коефіцієнтом.

Різниця в атомних радіусах елементів ВЕС впливає на стабільність неупорядкованих твердих розчинів [1]. Це пояснюється тим, що значна різниця в розмірах атомів спричиняє сильне викривлення ґратки і внесення деформаційної енергії в ентальпію змішування, що призводить до максимальної вільної енергії. Водночас існує багато структур, які утворюються переважно при великій різниці в атомних радіусах..

Ентальпія змішування визначається за формулою:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^{n=1} \Omega_{ij} c_i c_j. \quad (1.3)$$

В рівнянні 1.3, $\Omega_{ij} = 4\Delta_{mix}^{AB}$, Δ_{mix}^{AB} - представляє собою ентальпію змішування двох компонентів, тобто ентальпія багато компонентного сплаву рівна сумі попарних ентальпій, всіх компонентів сплаву помножені на їх концентрації [1].

Для чистих елементів ентропія залежить від теплового руху атомів. Проте в сплавах ентропія змішування ΔS_{mix} складається з чотирьох складових: конфігураційної $S_{конф}$, коливальної S_v , магнітної S_m та електронної S_e [4].

Тому рівняння для знаходження ентропії для багато компонентних сплавів (рівняння 1.4) має вигляд:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{конф} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e. \quad (1.4)$$

Автор роботи [5] стверджує, що для сплавів, до складу яких входить п'ять або більше елементів, конфігураційна ентропія змішування має домінуючий вплив. Конфігураційна ентропія змішування визначається за наступною формулою [5]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.5)$$

де R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/моль*К).

Для еквіатомних ВЕСів це рівняння приймає вигляд:

$$\Delta S_{mix} = R \cdot \ln(n), \quad (1.6)$$

де n – кількість елементів у сплаві.

З цього видно, що ентропія зростає зі збільшенням кількості компонентів у сплаві, причому максимальне значення досягається в еквіатомних сплавах. На рисунку 1.4 показано зміну ентропії еквіатомних сплавів у залежності від кількості компонентів.

Також можна використовувати конфігураційне рівняння ентропії змішування (рівняння 1.6) для обґрунтування обмеження кількості та співвідношення елементів у ВЕС. Нижня межа дорівнює $1,5R$, але в роботі [6] це підтверджується тим фактом, що існує мінімальна ентропія, при якій фаза твердого розчину стабілізується, а не інтерметалідна. Також у роботі [6] було висловлено припущення, що сплави з ентропією менше $1R$ вважаються низькоентропійними, а отже, сплави з ентропією

від $1R$ до $1,5 R$ є середніми за ентропією. Відповідно до верхньої межі розрахувавши ентропію еквіатомного сплаву, яка включає 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 30 і 40 елементів (табл. 1.1) можна побачити що при додаванні більше 13 елементів зміна ентропії збільшується лише на $0,07R$ з кожним доданим елементом, що є дуже малим значенням.

А це означає, що додавання більше 13 із 16 основних елементів не дає значних переваг через збільшення ентропії, а навпаки ускладнити долідження отриманого сплаву.

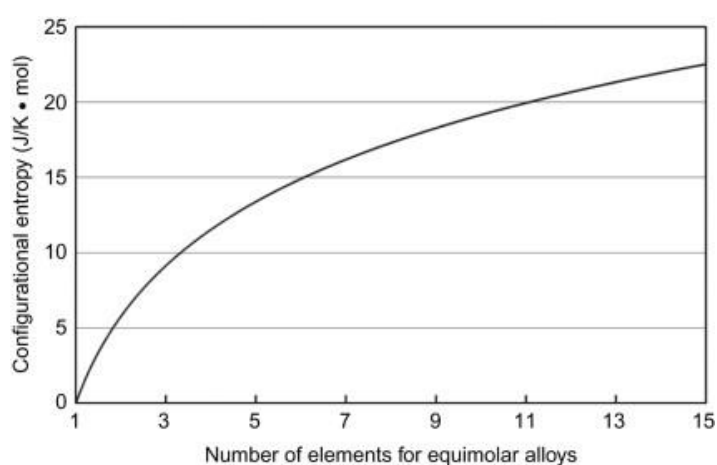


Рисунок 1.4 – Зміна ентропії змішування еквіатомних сплавів зі збільшенням компонентів n [1]

Таблиця 1.1 – Зміна ентропії змішування еквіатомних сплаву зі збільшенням компонентів n [1]

N	5	10	11	12	13	14	15	20	30	40
ΔS_{mix}	1.61R	2.3R	2.4R	2.49R	2.57R	2,64R	2,71R	3,0R	3,4R	3,69R

Щодо вмісту елементів, то вміст менше 5 %, а саме 4, 3, 2 та 1 %, вносять в загальну ентропію лише $0,129R$; $0,105R$; $0,078R$ та $0,046 R$ відповідно. Автора роботи [7] вважає що це є відносно малим вкладом, тому вміст елементів до 5 % вважаються другорядним. Максимальним вмістом одного елементу для ВЕС може становити 35 %, якщо взяти сплав, що складається з 5 компонентів, в якому один компонент буде

міститися у кількості 35 %, а інші же у рівній кількості, тобто 16,25 %, то ентропія цього сплаву буде складати $1,55R$, це показує, що даний сплав буде на межі з середньоентропійними сплавами. Тому, зі збільшенням вмісту одного компонента понад 35 %, сплав перейде в клас середньоентропійних сплавів.

Ці три параметри не можна розглядати окремо, оскільки вони діють одночасно. У роботі [8] експериментально було визначено, що для утворення твердого розчину необхідно щоб ці параметри знаходились в таких межах: $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$ КДж/моль, $12 \leq \Delta S_{mix} \leq 17,5$ Дж/К*моль та $\delta \leq 6,4\%$.

В рівнянні вільної енергії Гіббса (рівняння 1.7) перша частина складається з ΔH_{mix} , яка в основному забезпечує взаємодію між різними елементами

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix}. \quad (1.7)$$

Для системи елементів А і В у випадку, коли вони схильні до взаємодії один з одним, $\Delta H_{mix} < 0$, якщо вони не реагують, то $\Delta H_{mix} > 0$ і для двох однакових елементів $\Delta H_{mix} = 0$. Потім було використано інший термодинамічний параметр, для прогнозування утворення твердого розчину [9, 10]:

$$\Omega = \left| \frac{T_{\Pi} \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} \right|, \quad (1.8)$$

де $T_{\Pi} = \sum_i^n c_i (T_{\Pi})_i$ – це теоретична температура плавлення.

1.3 Технології отримання ВЕС

ВЕС отримують тими ж методами, що й традиційні сплави: литтям розплавів, механічним легування (МЛ), осадженням плівок, наплавленням покриттів і т.д. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки, наприклад, метод МЛ дозволяє отримувати ВЕС в твердому стані при кімнатних температурах, при тому, можливе отримання навіть з тих матеріалів які значно відрізняються температурою

плавлення, що проблематично при отриманні методом лиття. Також ВЕС, отримані методом МЛ, мають високу однорідність розподілу елементів по об'єму, в той час як отримання ВЕС методом лиття, вимагає багаторазову переплавку матеріалу для досягнення задовільної однорідності.

1.3.1 Лиття

ВЕС можна отримувати всіма методами лиття, які використовуються для традиційних сплавів. Одним з таких методів, є вакуумно дугове плавлення, який вважається одним з найпопулярніших. Цей метод є найкращим для отримання таких сплавів, так як дозволяє досягнути дуже високих температур, достатніх для плавлення більшості металів, які використовуються при отриманні ВЕС. Високоентропійні сплави, отримані таким методом, мають різноманітний склад [11]–[14]. Проте недоліком такого методу є випаровування зі сплаву компонентів і тим самим ускладнюючи процес контролю над хімічним складом сплаву.

Неоднорідність мікроструктури – одна з основних проблем з якою зіштовхуються у процесі лиття. Це викликано повільним охолодженням матеріалу. Саме тому необхідно збільшувати кількість процесів плавок для збільшення гомогенності, а також ретельний контроль над швидкістю охолодження сплаву при кристалізації, оскільки це може привести до утворення додаткових фаз та грубості структури, що є небажаним. В свою чергу, якщо пришвидшити процес охолодження у матеріалі виникають дещо інші процеси. Цей метод отримав назву – гартування розплаву.

Цей метод полягає в тому, що розплав швидко охолоджують, зберігаючи структуру частково або повністю, яка є характерною для структури матеріалу при підвищених температурах. Гартування розплаву дозволяє отримувати матеріал з малою дисперсністю, при нерівноважній хімічній та фазовій структурі [15].

Гартування, на відміну від звичайного лиття, дає можливість значно розширити спектр сплавів, які можна отримати в однофазному стані. Цьому сприяє висока швидкість гартування, яка відіграє ключову роль. Завдяки їй досягається

переохолодження, що, в свою чергу, призводить до подрібнення мікроструктури та уповільнення процесу розпаду при фазовому переході в твердій фазі [16].

При звичайному литті швидкість охолодження металу сягає від 0,001 град./с до 1 град./с. Це призводить до формування нерівноважної дрібнодисперсної структури в широкому діапазоні швидкостей охолодження: від 10 град./с до 106 град./с за тонкостінного лиття.

Натомість, завданням гартування в твердому стані є швидке проходження меж фазових перетворень, щоб мінімізувати або повністю уникнути переходу в рівноважний стан.

На відміну від гартування твердих тіл, де границями служать критичні точки, при гартуванні розплавів межами виступають лінії ліквідусу та солідусу. Це пов'язано з тим, що швидкість дифузії в рідинах значно вища, ніж у твердих тілах. Тому, щоб суттєво вплинути на процес затвердіння, швидкість охолодження має значно перевищувати значення, необхідні для подальших фазових перетворень.

Через це звичайні методи гартування не підходять для розплавів. Тому були розроблені спеціальні способи переохолодження розплаву з використанням підкладок, які піддаються інтенсивному охолодженню [17].

Щоб розпочати процес кристалізації, розплав повинен переохолодитися нижче рівноважної температури кристалізації. Це пов'язано з існуванням енергетичного бар'єру, який перешкоджає утворенню центрів кристалізації. Якщо швидкість відведення тепла від розплаву в процесі охолодження буде недостатньою, то кристалізація відбуватиметься майже як при звичайному литті, без значних змін в структурі. Проте, якщо охолодження розплаву буде достатньо швидким, з необхідним тепловідводом, то вплив центрів кристалізації значно зменшиться. Це призведе до зміни формування структури в процесі охолодження. В результаті, подрібнюється зерно, а в залежності від складу сплаву, може зрости розчинність в твердому розчині та сформуватися метастабільна фаза. Якщо ж швидкість охолодження буде ще вищою, то центри кристалізації не будуть відігравати жодної ролі в процесі кристалізації, а в структурі сформується аморфна фаза [18].

Сплави, отримані методом гартування розплавів, володіють характеристиками, які важко або неможливо отримати за допомогою звичайного лиття.: зменшення розміру зерна, більший інтервал утворення твердих розчинів.

1.3.2 Механічне легування

Останнім часом значна увага приділяється дослідженню та розробці нанокристалічних матеріалів (НК) та методів їх отримання. До НК прийнято відносити матеріали, середній розмір зерен/кристалітів яких менший за 100 нм. Відмінною рисою нанокристалічних матеріалів є мале зерно та, відповідно, велика питома площа поверхні на межі розділу між ними. Завдяки цьому НК володіють унікальними властивостями, які значно відрізняються від властивостей звичайних крупнокристалічних матеріалів [19].

Метод механічного легування (МЛ) є одним з перспективних методів отримання порошкових сплавів у наноструктурному стані [20]. Суть методу МЛ полягає в розмелюванні та інтенсивній пластичній деформації частинок порошку під дією кульок у спеціальних млинах. Схематично процес взаємодії кульок з порошком в процесі МЛ зображено на рисунку 1.5.

Внаслідок безперервного механічного подрібнення та наступного холодного зварювання суттєво зростають інтенсивність дифузії, швидкість розчинення та розширюються межі розчинності компонентів один в одному, навіть тих, що за звичайних умов не розчиняються один в одному [21].

Для створення сплавів методом механічного легування застосовуються високоенергетичні методи розмелу порошкоподібних вихідних компонентів. Цей процес може відбуватися в артриторних, вібраційних або планетарних млинах. В результаті розмелу отримують порошки з середнім розміром частинок від 5-10 нм до 200 нм. Наступним етапом є пресування та спікання отриманого порошку, що дозволяє отримати готові вироби [21].

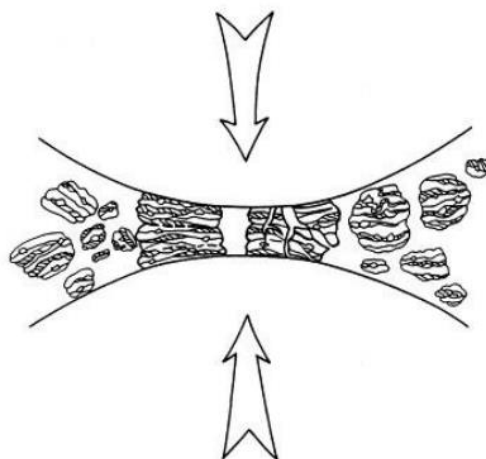


Рисунок 1.5 – Процеси що відбуваються з матеріалом що потрапляють між двома кульками що рухаються на зустріч один одному [21]

МЛ вигідно відрізняється від інших методів синтезу порошків ВЕСів з нанокристалічною структурою простотою реалізації. Це пов'язано з тим, що процес потребує мінімального набору обладнання та може проводитися за кімнатної температури.

В дослідженні [22] автори провели порівняльний аналіз структури та механічних властивостей сплаву $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$, отриманого двома методами: механічним легуванням та литтям.

Сплав, отриманий методом механічного легування, мав гетерогенну структуру, що складалася з матричного твердого розчину з ГЦК-структурою (89%), невеликої частки твердого розчину з ОЦК-структурою (8%) та незначної кількості TiC , поява якого зумовлена специфікою методу. Натомість структура литого сплаву відрізнялась більшою однорідністю, включаючи два твердих розчини з ГЦК-структурою (48%) та ОЦК-структурою (10%), а також суміш інтерметалідних фаз (42%).

Важливо зазначити, що механічні властивості сплаву, отриманого механічним легуванням, значно перевершували показники литого зразка. Границя міцності становила 2018 МПа проти 1101 МПа, модуль Юнга – 258 ГПа проти 210 ГПа, а твердість – 712 HV проти 682 HV, відповідно.

Таким чином, метод механічного легування дозволив отримати сплав $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ з кращими механічними характеристиками, порівняно з литим сплавом.

1.4 Вплив окремих елементів на структуру та властивості ВЕС

ВЕС відрізняються багатокомпонентним складом, що включає не менше п'яти елементів. Кожен з цих елементів робить свій внесок у структуру та властивості сплаву. Це обумовлює значний інтерес до досліджень, спрямованих на вивчення впливу окремих компонентів на ВЕС [23]–[30].

1.4.1 Вплив Al

В роботі [23] автори дослідили вплив алюмінію (Al) на структуру та механічні властивості високоентропійних сплавів (ВЕС) складу $\text{Ni}_{1.5}\text{CoFeCu}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{0.5}$, де $x = 0,1; 0,2$ та $0,3$ моль.

ВЕС $\text{Ni}_{1.5}\text{CoFeCu}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{0.5}$ отримували методом механічного легування з подальшим спіканням методом SPS. Після механічного легування сплави склалися з двох фаз: твердого розчину з ГЦК-структурою та твердого розчину з ОЦК-структурою. Зі збільшенням вмісту Al частка фази з ГЦК-структурою зменшувалась, а частка фази з ОЦК-структурою - зростала. Також спостерігалось подрібнення зерна, що підтверджується розширенням дифракційних піків.

Після SPS консолідовані ВЕС в основному склалися з фази твердого розчину з ГЦК-структурою, з невеликими включеннями оксиду алюмінію та карбиду ванадію, що виникли через забруднення порошку під час механічного легування. Зі збільшенням вмісту Al карбід ванадію трансформувався в карбід алюмінію.

Зменшення розміру зерна зі збільшенням вмісту Al призвело до зростання впливу границь зерен, що зумовило значне збільшення границі текучості. Крім

того, зі збільшенням вмісту Al спостерігалось зменшення загальної деформації при випробуванні на стиск.

1.4.2 Вплив Cr

В роботі [24] автори дослідили вплив вмісту хрому (Cr) на структуру та механічні властивості високоентропійних сплавів (ВЕС) складу $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}_2$, де x = від 1,0 до 2,4 моль з кроком 0,2 моль.

Встановлено, що всі ВЕС цієї системи складаються з двох твердих розчинів з ГЦК та ОЦК структурами. Зі збільшенням вмісту Cr частка фази з ГЦК-структурою спочатку зростає, досягаючи 79% (сплав Cr1,6), а потім поступово знижується до 25% (сплав Cr2,4). Цікаво зазначити, що границя текучості сплавів спочатку знижується, а потім зростає до максимального значення. Відносне видовження також демонструє немонотонну залежність, спочатку зростаючи, а потім падаючи і знову зростаючи.

В роботі [25] автори також дослідили вплив вмісту Cr на структуру та механічні властивості ВЕС складу $\text{Mo}_{0,5}\text{VNbTiCr}_x$, де x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 моль.

Було виявлено, що сплави з вмістом Cr 0,75 моль і менше складаються з одного твердого розчину з ОЦК-структурою. При вмісті Cr 1,0 моль і більше, окрім ОЦК-твердого розчину, в структурі з'являється фаза Лавеса, вміст якої зростає зі збільшенням вмісту Cr. Зі збільшенням Cr твердість сплавів суттєво зростає, з 370 HV (Cr0) до 668 HV (Cr2,0). Границя текучості також демонструє зростання, від 1135 МПа (Cr0) до 2311 МПа (Cr2,0). Однак, важливо зазначити, що при вмісті Cr більше 0,5 моль пластичність сплавів значно знижується.

1.4.3 Вплив Ti

В дослідженні [26] вивчали вплив титану (Ti) на структуру та властивості сплаву FeCoCrAlNiTi .

Встановлено, що при вмісті Ti 0,5 та 1,0 моль структура сплаву складається з ГЦК та ОЦК твердих розчинів. Зі збільшенням вмісту Ti до 1,5 моль структура стає більш складною, до твердих розчинів додається інтерметалідна сполука Ti_2Ni . При вмісті Ti 2,0 моль структура сплаву складається з ГЦК, ОЦК твердих розчинів, Ti_2Ni та впорядкованого ОЦК твердого розчину. Зростання вмісту Ti в $FeCoCrAlNiTi_x$ сплаві призводить до збільшення його твердості з 615 НВ до 730 НВ. Найкращою стійкістю до корозії володіє сплав з вмістом Ti 2,0 моль.

В роботі [27] вивчали вплив титану (Ti) на структуру та механічні властивості сплаву $CoCr_{2,5}FeNi_2Ti_x$ з різним вмістом Ti: 0, 0,5, 1 та 1,5 моль. Встановлено, що при відсутності Ti (Ti_0) в сплаві утворюється лише один твердий розчин з ОЦК структурою. З додаванням Ti в структурі з'являється твердий розчин з ГЦК структурою, і його частка зростає зі збільшенням вмісту титану. Це призводить до збільшення твердості та зносостійкості сплаву. Твердість становить 360 НВ, 400 НВ, 450 НВ та 460 НВ для Ti_0 ; $Ti_{0,5}$; Ti_1 та $Ti_{1,5}$; відповідно.

1.4.4 Вплив Мо

В роботі [28] досліджували вплив молібдену (Mo) на властивості плівок $CoCrFeNiMo_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ і 20 ат.%). Плівки отримували методом імпульсного магнетронного розпилення. Встановлено, що мікроструктура плівок складається з стовпчастих зерен з високою щільністю дефектів упаковки та нанодвійників. Зі збільшенням вмісту Mo кристалічна структура змінюється з однієї гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази на подвійну структуру: ГЦК + об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) фаза. Це призводить до зменшення розміру зерен через більшу щільність міжфазових меж.

З подальшим збільшенням вмісту Mo спостерігалось утворення сильно дезорганізованої/аморфної фази. Вимірювання залишкових напруг показали, що спочатку вони зростали (стискаючі) зі збільшенням вмісту Mo, що, ймовірно, було пов'язано зі зміцненням твердого розчину. Однак, з подальшим збільшенням Mo,

напруги знижувалися, ймовірно, через утворення ОЦК-фази. Що стосується механічних властивостей, то твердість плівок зростала зі збільшенням вмісту Мо.

Найвищу твердість, що перевищує 11 ГПа, продемонструвала плівка Mo_{20} . Це, ймовірно, обумовлено трьома факторами: зміцненням твердого розчину, утворенням твердої ОЦК-фази та подрібненням зерен. Варто зазначити, що твердість плівок CoCrFeNiMox значно вища, ніж у інших матеріалів з подібним складом. Це, ймовірно, пов'язано з тонкою стовпчастою структурою зерен, великою кількістю площинних дефектів та стискувачим станом залишкових напруг. З іншого боку, спостерігалось зниження модуля пружності при вмісті Мо понад 9,2 ат.%. Це, ймовірно, пояснюється утворенням аморфної фази.

1.4.5 Вплив Nb

В роботі [29] покриття $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}\text{Nb}_x$ наносили на підкладку з литої сталі ZG25MnNi методом лазерного наплавлення з додаванням різної кількості Nb. На основі результатів вищеописаного обговорення можна зробити наступні висновки: Лазерне наплавлення покриття високоентропійного сплаву $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}$ утворювало однофазну структуру з гранецентрованою кубічною (ГЦК) фазою, а мікроструктура являла собою типову однофазну стовпчасту кристалічну структуру.

З додаванням Nb у покритті сплаву формувалася мережоподібна евтектична структура, у якій поперемінно зростали фаза ГЦК і фаза Лавеса. Зі збільшенням вмісту Nb кількість фази Лавеса поступово зростала, і основна фаза також змінювалася з фази ГЦК на фазу Лавеса. Зі збільшенням вмісту Nb мікротвердість і зносостійкість покриттів $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}\text{Nb}_x$ поступово зростали. При вмісті Nb $x = 1,2$ мікротвердість покриття такого сплаву становила 631,1 HV, що було приблизно в 2 рази і в 4 рази більше, ніж у покриття $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}$ і підкладки з литої сталі, відповідно, а зносостійкість покриття була в 9 разів і 14,2 разів вищою за відповідні показники литої сталі. Корозійна стійкість покриття $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}\text{Nb}_x$ у розчині NaCl масовою часткою 3,5% була кращою, ніж у

литої сталі ZG25MnNi і покриття $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}$. Зі збільшенням вмісту Nb корозійна стійкість покриттів спочатку зростала, а потім знижувалася. При вмісті Nb $x = 0,8$ покриття $\text{FeCoNi}_2\text{CrMnV}_{0,5}\text{Nb}_x$ мали найкращу корозійну стійкість.

1.4.6 Вплив Si

Ця робота [30] використовує технологію магнетронного співрозпилення для нанесення серії плівок TiAlMoNbWSi_x ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$) на підкладку з чистої міді. Досліджено вплив вмісту Si на мікроструктуру плівок ВЕС. Крім того, було виявлено взаємозв'язок між структурою, механічними властивостями та стійкістю до високотемпературної корозії. Було зроблено кілька важливих висновків: додавання Si до плівки TiAlMoNbW , яка має тенденцію формувати об'ємноцентровано-кубічну (ОЦК) твердофазну розчинну структуру, збільшує спотворення кристалічної решітки та знижує ентальпію змішування, сприяючи поступовому переходу плівки до аморфної структури. Структура плівки TiAlMoNbWSi_x змінюється від фази ВСС (плівки Si_0 і Si_3) до аморфної та ВСС співіснуючої фази (плівка Si_5), і зрештою до чисто аморфної структури (плівка Si_7).

Під час окислення при $450\text{ }^\circ\text{C}$ плівки Si_0 і Si_3 утворюють на поверхні пухкий і непроникний змішаний оксидний шар, що призводить до недостатньої стійкості до окислення. Зі збільшенням вмісту Si аморфна структура плівки може ефективно знижувати швидкість дифузії кисню при високій температурі, і плівки Si_5 і Si_7 можуть повільно формувати щільний захисний оксидний шар на поверхні, забезпечуючи відмінну стійкість до високотемпературного окислення. Низький тиск кисню в рідкому цинку призводить до незначного споживання плівок TiAlMoNbWSi_x , і характерний ефект затриманої дифузії плівок у сплаві дозволив усім плівкам TiAlMoNbWSi_x успішно блокувати дифузії між Zn і Cu.

Введення Si сприяє зміцненню за рахунок дрібнозернистої структури та зміцнення твердого розчину, що значно збільшує твердість плівки. Перехід до аморфної структури плівок Si_5 і Si_7 призводить до зменшення твердості плівки. Завдяки механізму зносу, що домінує при окисленні всіх чотирьох плівок, а також

виникненню абразивного зносу на плівці Si_7 , швидкість зносу плівок $TiAlMoNbWSi_x$ безперервно знижується зі збільшенням вмісту Si .

1.5 Композиційні матеріали ВЕС-неметали

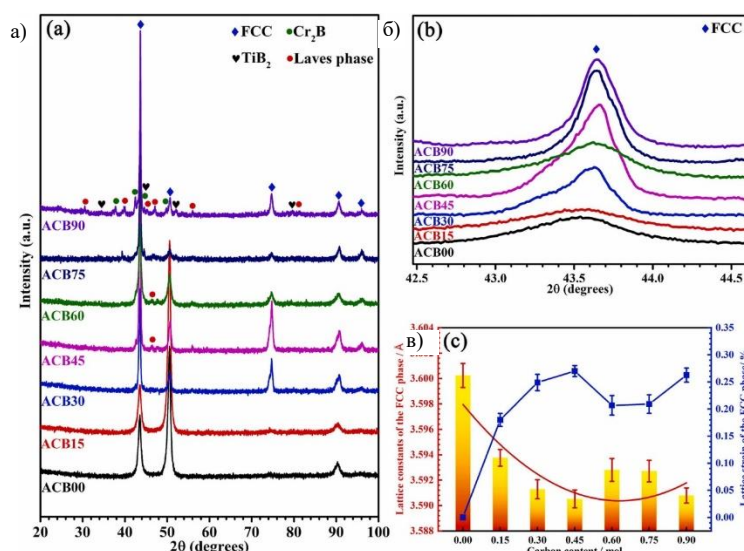
У роботі [31] сплави $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}B_x$ ($x = 0-0,9$, молярне співвідношення) були підготовлені методом вакуумного дугового плавлення. Систематично досліджено вплив легування бором на фазову еволюцію, структурні перетворення та механічні властивості ВЕСів.

Легування невеликою кількістю бору ($x \leq 0,15$) не змінило фазовий склад ВЕСів, які склалися з однофазної гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази. Однак при вмісті бору вище 0,3 мольного співвідношення фазовий склад легованих бором ВЕСу включав фазу ГЦК, бориди (TiB_2 і Cr_2B) та фазу Лавеса.

Мікроструктура змінювалася від повної дендритної структури до дендритів, нерегулярних за формою TiB_2 , голкоподібних TiB_2 та евтектичної структури, яка складалася з шарів фаз ГЦК і Лавеса зі збільшенням молярного вмісту бору від 0 до 0,9. Крім того, легування бором значно зменшувало розмір зерен сплаву.

Леговані бором ВЕСи продемонстрували відмінні комплексні механічні властивості, які були значно кращими порівняно з ВЕСами без бору. Зі збільшенням мольного вмісту бору середня мікротвердість ВЕСів зростала монотонно. Середня межа текучості і міцність на стискання ВЕСу АСВ90 склали 2212 МПа і 2253 МПа, що в 2,5 і 1,3 рази вище, ніж у ВЕСу АСВ00. Тріщиностійкість АСВ15 була найбільшою і становила $71,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, тоді як при збільшенні мольного вмісту бору до 0,9 вона зменшилася до $18,57 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Зміцнення ВЕСів, легованих бором, головним чином пояснювалося синергетичним ефектом між міжвузловим твердорозчинним зміцненням, зміцненням другою фазою, дислокаційним зміцненням, дрібнозернистим зміцненням і гетероструктурним зміцненням.

На рисунку 1.6 зображені дифрактограми променів литих $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}B_x$, а також детальне сканування та параметри решітки ГЦК.



а – рентгенофазовий аналіз сплаву $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}B_x$; б – детальне сканування в діапазоні від 36.3° до 56.3° ; в – параметри кристалічної решітки і деформація решітки фази ГЦК

Рисунок 1.6 – Результати рентгенофазового аналізу сплаву та параметрів ґратки $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}B_x$ [31]

1.6 Висновки та постановка завдань дослідження

Високоентропійні сплави (ВЕС) – це новий клас матеріалів, що характеризуються унікальними властивостями та широким спектром потенційних застосувань. Їх головною відмінною рисою є багатокомпонентний склад, який може включати від 5 до 13 елементів, взятих у рівних мольних співвідношеннях, з концентрацією кожного з них у діапазоні 5-35 ат. %.

Завдяки високій ентропії, ці матеріали зберігають стійкість структури та фазового складу. Їхні виняткові характеристики, такі як висока термічна стабільність, твердість, міцність, зносостійкість та корозійна стійкість, відкривають широкі можливості для застосування в різних галузях.

Окрім того, завдяки високій електропровідності, вони можуть використовуватися в електронних приладах. Їх можна застосовувати як у вигляді об'ємних матеріалів, так і у вигляді покриттів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі задачі:

- дослідити етапи формування структури, хімічного і фазового складу із суміші компонентів системи $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ під час механічного легування протягом 1, 2, 10 та 15 годин в планетарному млині;
- дослідження мікроструктури, морфології та фазового складу порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після кожного етапу процесу.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріал дослідження

Для дослідження обрано систему сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$. Вміст кожного елемента в мас.% наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад досліджуваного сплаву, мас. %

Елемент Сплав	Al	Cr	Ti	Nb	Mo	Si
$\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	9,58	18,45	16,99	32,97	17,02	4,98

Елементи, які входять до складу даних ВЕС, були обрані з врахуванням утворення в них стабільних твердих розчинів, а саме, за такими параметрами та умовами [21]: ентропія змішування ΔS_{mix} повинна бути більше 12 Дж/К моль, ентальпія змішування ΔH_{mix} повинна бути в межах $-15 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$, різниця атомних радіусів δ повинна бути менше 6,4%, які визначали за формулами (1.2), (1.3) та (1.6), відповідно, з врахуванням даних таблиць 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2 – Фізичні властивості вихідних елементів

Параметри	Елементи					
	Al	Cr	Ti	Nb	Mo	Si
Атомний радіус, пм	26,98	51,996	47,88	92,91	95,94	28,09
Концентрація валентних електронів (КВЕ), ел/ат	3	7	5	9	10	2
Електронегативність	2,7	7,18	4,54	8,57	10,22	2,33

Таблиця 2.3 – Ентальпія змішування різних атомних пар, КДж/моль

Елемент	Al	Cr	Ti	Nb	Mo	Si
Al	0	-10	-30	-18	-5	-19
Cr	-10	0	-7	-7	0	-37
Ti	-30	-7	0	2	-4	-66
Nb	-18	-7	2	0	-6	-56
Mo	-5	0	-4	-6	0	-35
Si	-19	-37	-66	-56	-35	0

Для визначення типу кристалічної решітки твердих розчинів розраховували концентрацію валентних електронів (КВЕ) за рівнянням (1.9).

Всі наведені вище величини для сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ занесені до таблиці 2.4

Таблиця 2.4 – Значення ентропії змішування ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів (КВЕ) для сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$

Сплав	ΔS_{mix} , Дж/К*моль	ΔH_{mix} , КДж/моль	$\delta, \%$	КВЕ, ел/ат
$\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$	28,04	-14,534	4,792	4,6

2.2 Отримання порошку ВЕС методом механічного легування

Як метод отримання ВЕС було обрано механічне легування (МЛ), тому що воно дозволяє формувати сплави в наноструктурному стані, що сприяє покращенню їх механічних властивостей, порівняно з іншими методами. Також, для МЛ не потрібно складного обладнання, а саме, використовують високоенергетичні кульові млини, такі як планетарний та атриторний. Попередні дослідження показали, що найефективніше процес МЛ проходить в планетарному млині в середовищі бензину.

В планетарних млинах, барабани рухаються навколо основної осі та навколо власної осі в протилежному напрямку. Зображення планетарного млина, який був використаний для отримання ВЕС наведено на рисунку 2.1. В барабани завантажують порошок та розмельні тіла (зазвичай це сталеві кульки). Ефективність планетарних млинів обумовлена за рахунок високої кінетичної енергії, зумовленою високою швидкістю та складною траєкторією розмельних тіл.



Рисунок 2.1 – Планетарний млин Retsch PM100

Механічне легування проходить в 5 стадій:

а) на першій стадії, проходить утворення мілкої фракції порошку, під час подрібнення крихкої складової, та утворення грубої фракції порошку, в результаті спаювання пластичної складової;

б) на другій стадії, проходить спаювання частинок, в результаті якого, розмір більш крупної та пластичної фракції збільшується, з утворенням шаруватої структури порошку;

в) на третій стадії, утворюються рівно вісні частинки порошку з одночасним зменшенням кількості крупних пластинчатих частинок;

г) на четвертій стадії, проходить процес утворення конгломерату при зварюванні композиційних частинок в хаотичному порядку;

д) на п'ятій стадії, відбувається формування нанокристалічної структури, в результаті чого значно зростають коефіцієнти дифузії і проходить процес механічного легування.

Процес МЛ суміші порошків проводився в планетарному млині зі швидкістю обертання розмольної камери 300 об/хв. Для запобігання окисленню, надмірному холодному зварюванню та агломерації порошків підчас МЛ, розмелювання проводили в середовищі бензину. Процес МЛ проводили протягом 15 год., в проміжках, після 1, 2 та 10 год., проводився відбір проб для встановлення особливостей формування структури та фазового складу. В зв'язку з високою інтенсивністю нагріву барабанів, провести всі 15 год. МЛ за один раз неможливо, тому процес проводили протягом 15 хв. з 15 хвилинними проміжками для охолодження барабану.

2.3 Мікроструктурні дослідження

Аналіз мікроструктури зразків проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопа Axia ChemiSEM від компанії Thermo Scientific, зображеного на рисунку 2.2. Цей мікроскоп застосовує метод тривимірної візуалізації зображень з високою роздільною здатністю шляхом сканування зразка фокусованим променем електронів. Після цього зображення автоматично або вручну забарвлюється в залежності від елементного складу досліджуваного зразка.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) досягла значних успіхів у цій галузі. Цей мікроскоп дозволяє в режимі реального часу відображати морфологію та кількісний елементний склад зразка. Він постійно обробляє дані у фоновому режимі, надаючи найсвіжіші оновлення щодо зразка. Елементи у зразку можна вмикати та вимикати, що дозволяє виокремлювати області інтересу для кращого вивчення мікроструктури на границях зерен та в матриці.

Як вже було описано, принцип роботи скануючого електронного мікроскопа полягає у спрямуванні електронного пучка з різною енергією на досліджуваний зразок.

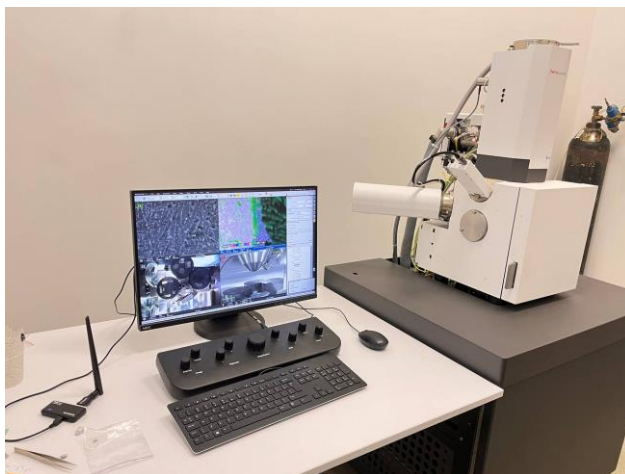


Рисунок 2.2 – Скануючий електронний мікроскоп Axia ChemiSEM, компанії Thermo Scientific

На рисунку 2.3 наведено SEM зображення мікроструктури порошку високоентропійного сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$, який було отримано після 15 годин механічного легування, в середовищі бензину за швидкості обертання 300 об/хв.

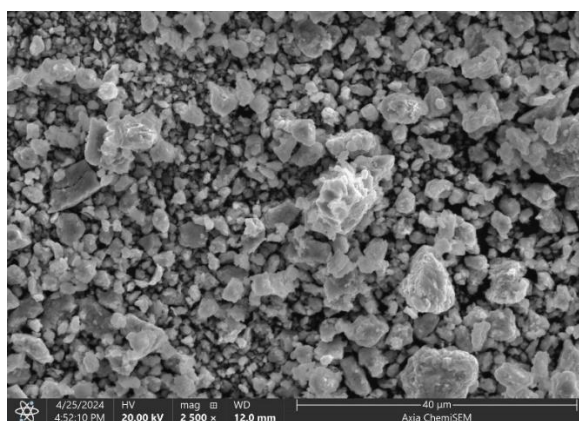


Рисунок 2.3 – SEM зображення частинок готового порошку ВЕС $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$

На рисунку 2.4 представлено SEM зображення мікроструктуру шліфу порошку ВЕС $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 год подрібнення.

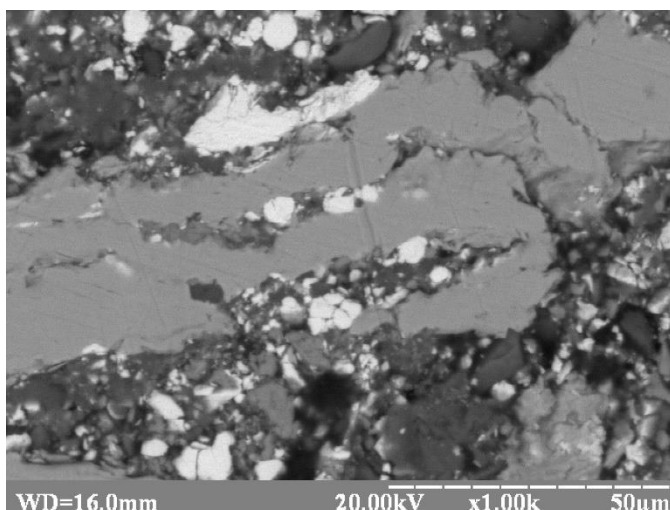


Рисунок 2.4 – СЕМ зображення шліфу порошку ВЕС $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 години подрібнення

Мікроструктура порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 год МЛ та локальний мікрорентгеноспектральний аналіз представлені на рисунку 2.5.

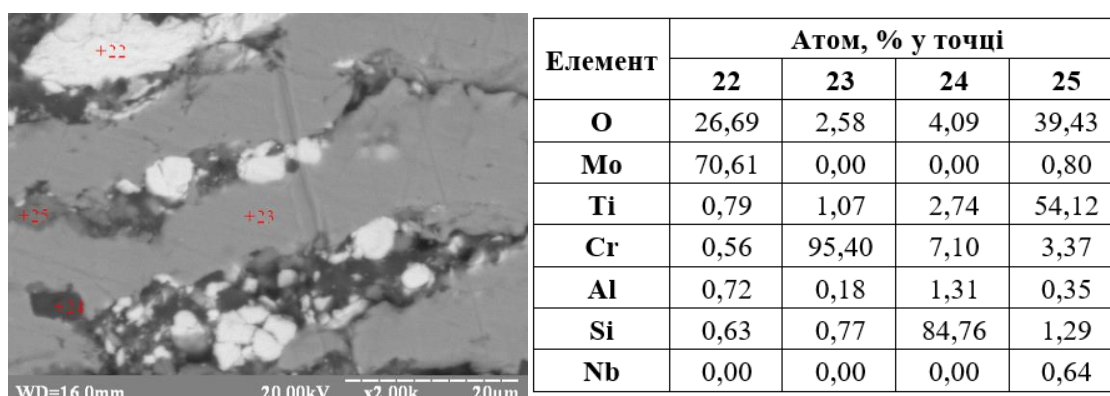


Рисунок 2.5 – Мікроструктура порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 год МЛ та результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу

На рисунку 2.6 зображена мікроструктура шліфу порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 годин .

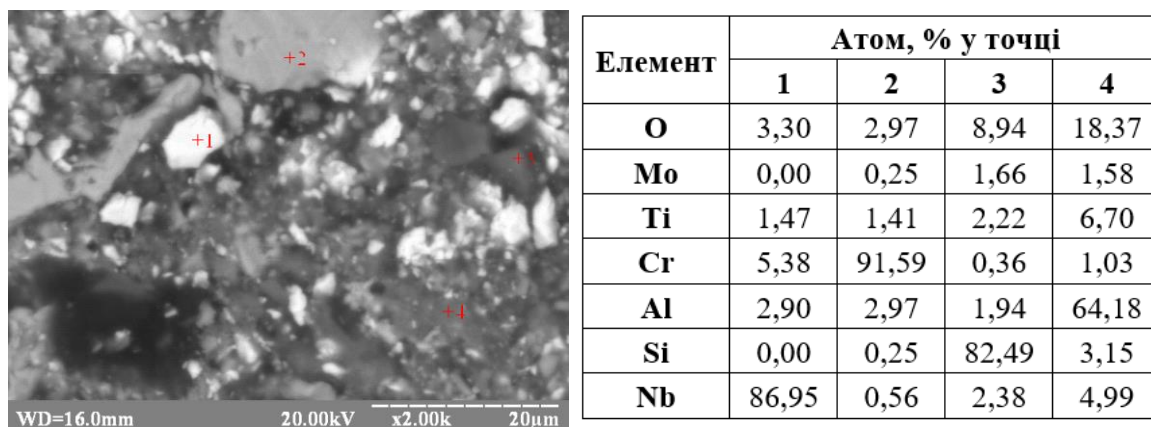


Рисунок 2.6 – Мікроструктура порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 год МЛ та результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу

На рисунку 2.7 представлена мікроструктура порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 год МЛ та результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу.

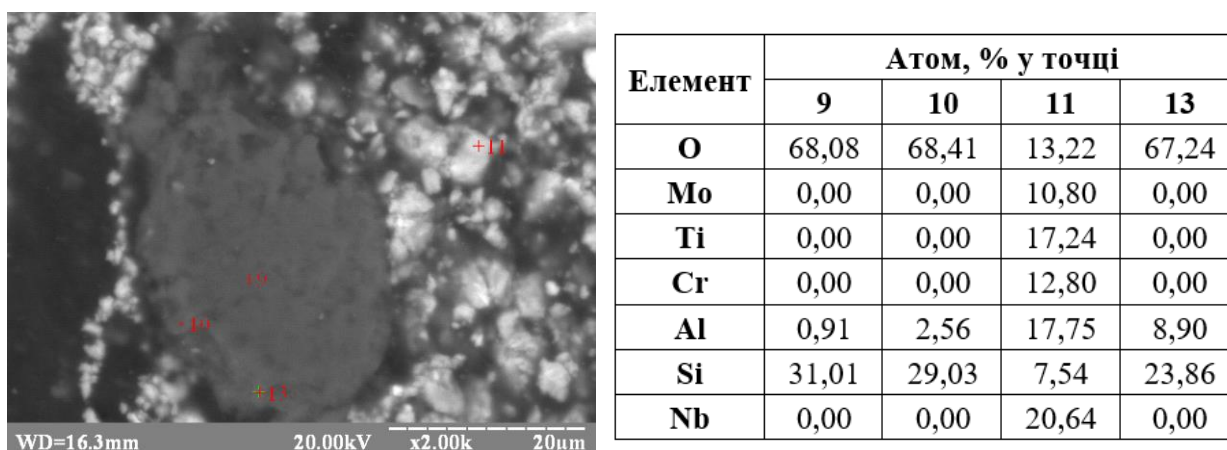


Рисунок 2.7 – Мікроструктура порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 год МЛ та результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу

2.4 Розподіл за розміром частинок

На рисунку 2.8 представлено графік розподілу частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 години МЛ.

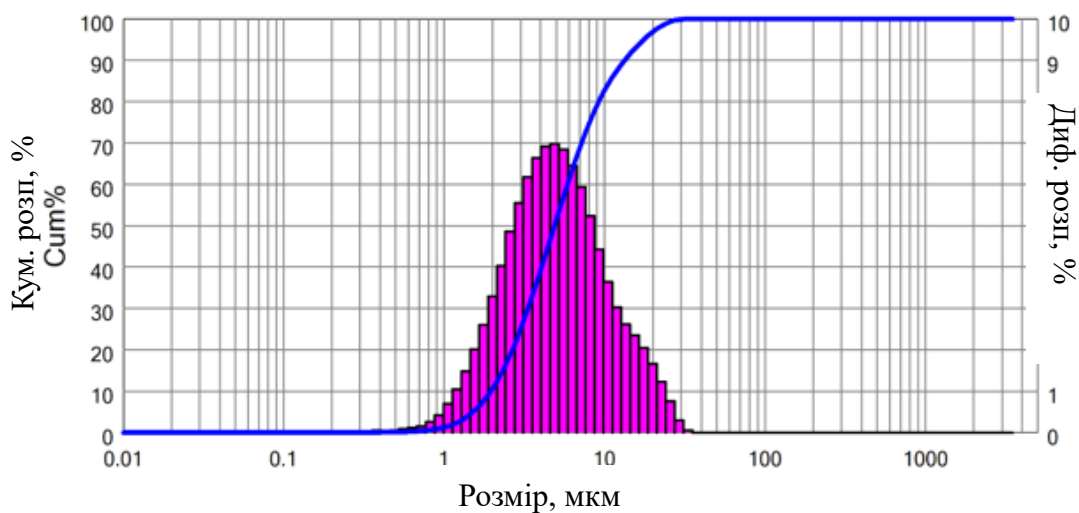


Рисунок 2.8 – Розподіл за розміром частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 години МЛ

На рисунку 2.9 представлено розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 годин МЛ.

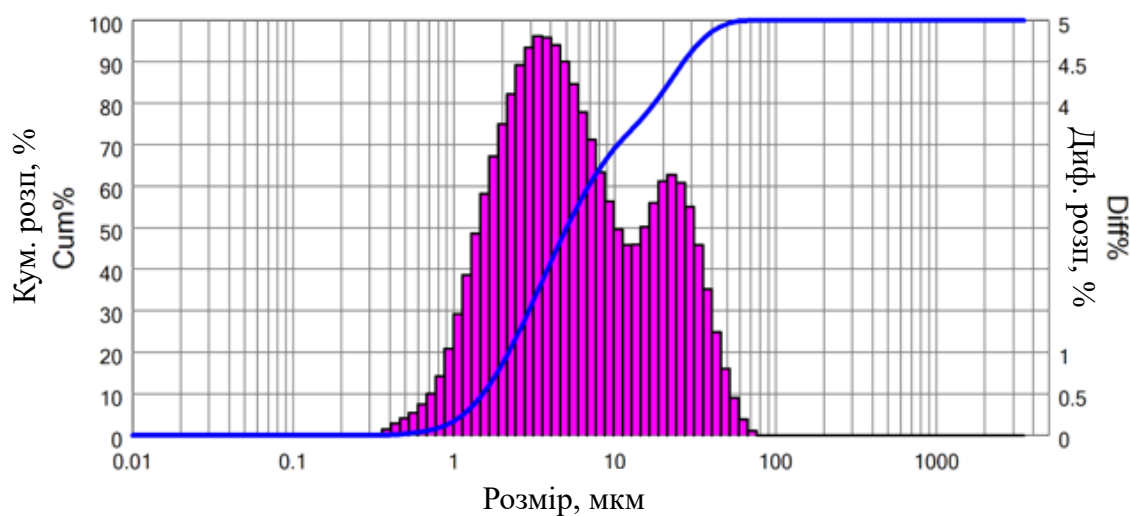


Рисунок 2.9 – Розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 годин МЛ

На рисунку 2.10 представлено розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 10 годин МЛ.

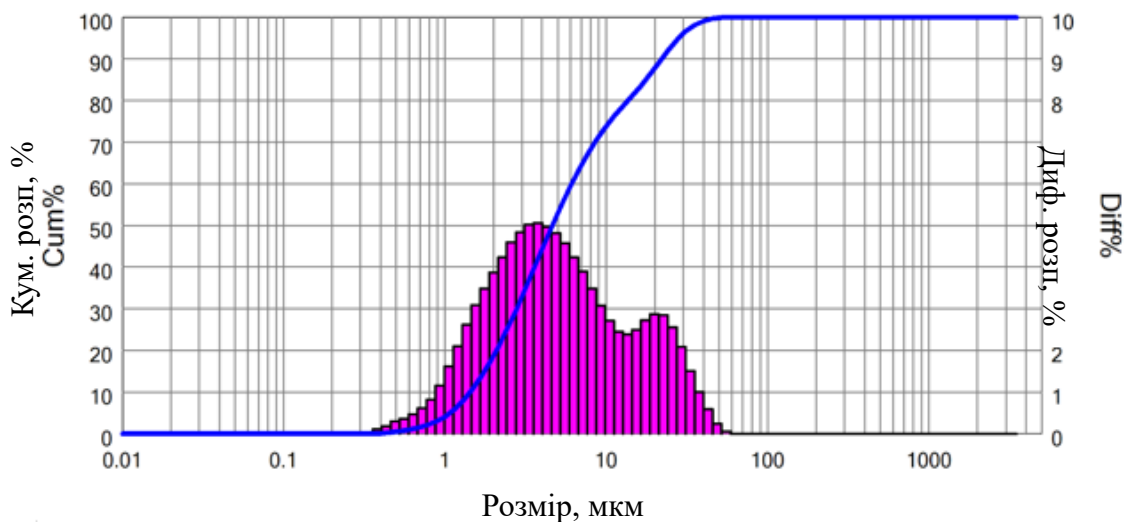


Рисунок 2.10 – Розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 10 годин МЛ

На рисунку 2.11 представлено розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 годин МЛ.

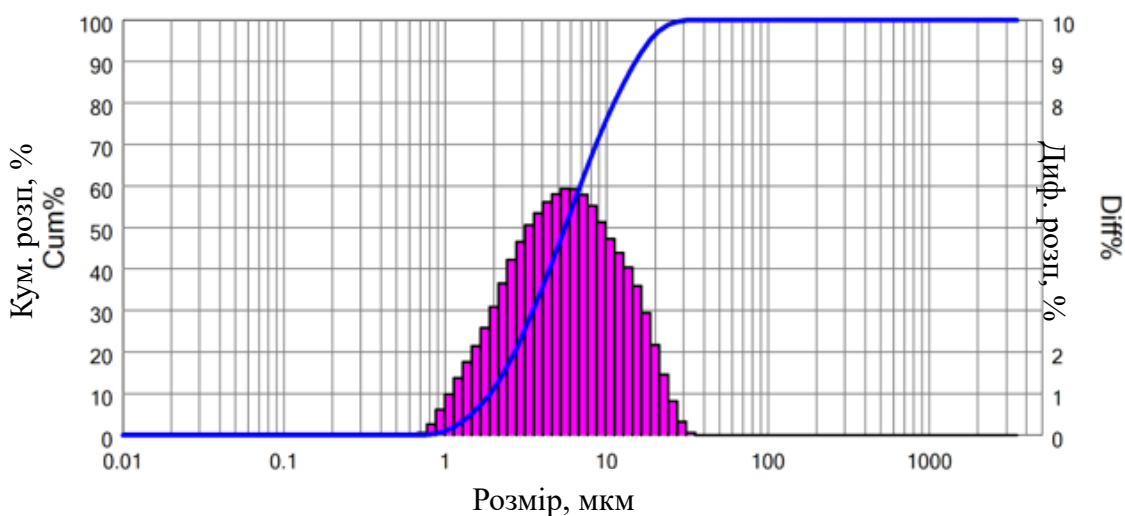


Рисунок 2.11 – Розподіл частинок порошку сплаву складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 годин МЛ

Залежність розміру частинок порошків $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ від часу МЛ наведено у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Залежність розміру частинок порошків $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ від часу МЛ

Харктерні діаметри	Час			
	1 год	2 год	10 год	15 год
D_{10} , мкм	1,956	1,512	1,433	1,893
D_{50} , мкм	4,898	5,039	4,653	5,541
D_{90} , мкм	13,310	26,810	21,990	15,070
D_{cp} , мкм	7,335	11,38	9,478	8,176

2.5 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз – це немов рентген для матеріалів, що дозволяє зазирнути їм всередину та розкрити секрети їх будови. Завдяки цьому методу дослідники можуть визначити, з яких кристалічних фаз складається матеріал, та в яких пропорціях вони присутні. Це дає цінну інформацію про його властивості та поведінку.

Рентгенівська трубка складається з катода, який випромінює електрони під дією нагріву, анода, в який б'ють електрони, і джерела живлення, що створює електричне поле для їх прискорення. Цей процес призводить до виникнення рентгенівських променів.

Рентгенофазовий аналіз використовується для виявлення змін фазового складу композиту, дослідження параметрів кристалічної структури та фазових перетворень. У нашому дослідженні рентгенографічний фазовий аналіз проводився на установці Rigaku Ultima IV (Японія), зображений на рисунку 2.13.

Були використані такі значення для проведення зйомки: крок 0,04 град/хв, інтервал 10-120 град швидкість зйомки 2 град/хв. На рисунку 2.14 зображено рентгенограму порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 години МЛ.



а



б

а – зовнішній вигляд установки для проведення рентгенофазового аналізу Rigaku

Ultima IV; б – зовнішній вигляд рентгенівської трубки

Рисунок 2.13 – Вигляд установки та рентгенівської трубки

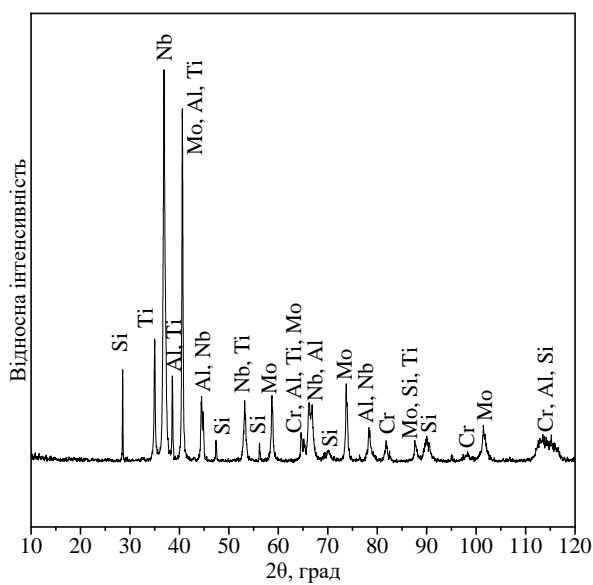


Рисунок 2.14 – Спектри рентгенівської дифракції $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 1 години

МЛ

На рисунку 2.15 представлені спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 годин МЛ

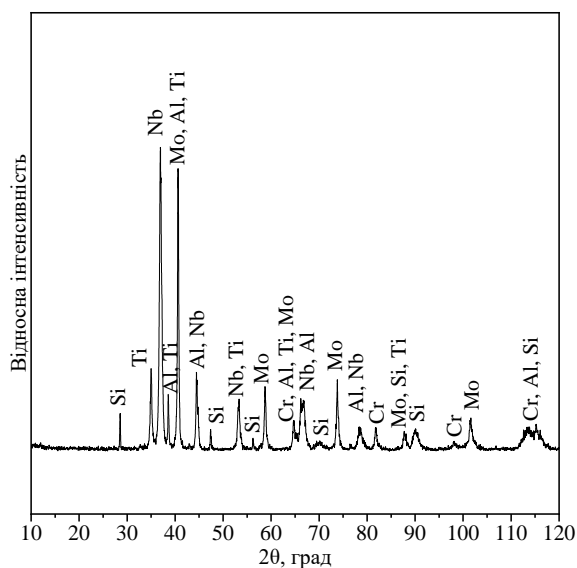


Рисунок 2.15 – Спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 2 годин МЛ

На рисунку 2.16 представлені спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 10 годин МЛ

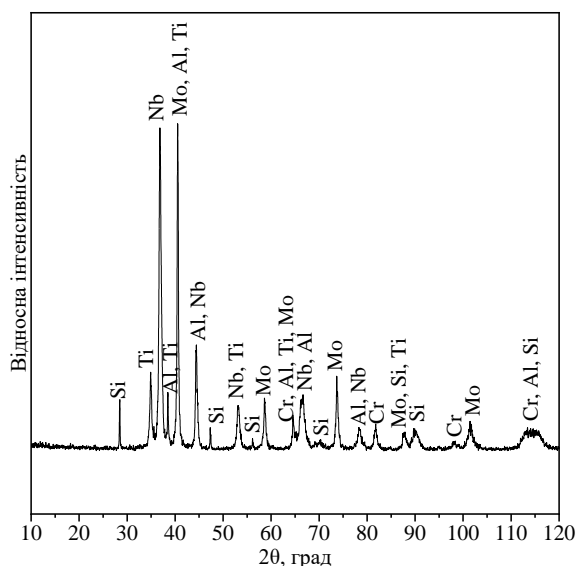


Рисунок 2.16 – Спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 10 годин МЛ

На рисунку 2.17 представлені спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 годин МЛ

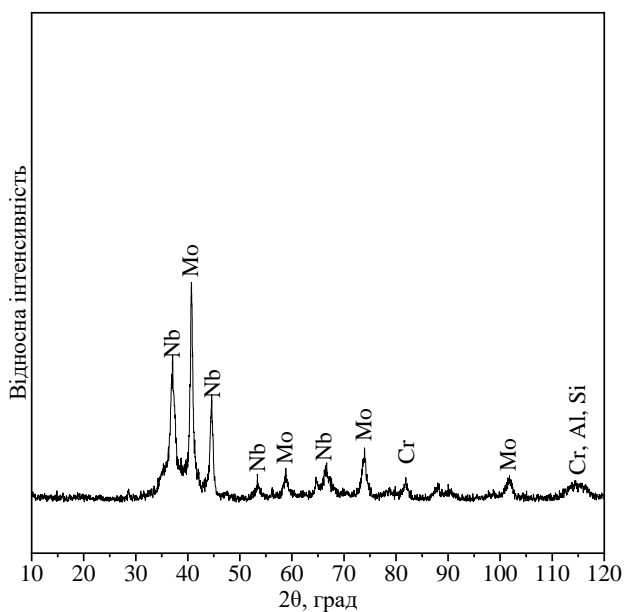


Рисунок 2.17 – Спектри рентгенівської дифракції порошку сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після 15 годин МЛ

Параметри кристалічної ґратки твердого розчину розраховували за формулою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного спектру (Cu – $1,5418 \text{ \AA}$);

θ – кут дифракції;

h, k, l – індекси інтерференції кожної лінії дифрактограми.

Розрахунок типу кристалічної ґратки твердого розчину в порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ показує утворення розчину з ОЦК ґраткою у процесі МЛ.

У таблиці 2.7 наведені дані для розрахунку параметрів ґратки твердих розчинів порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ у процесі МЛ після 1, 2, 10, 15 год.

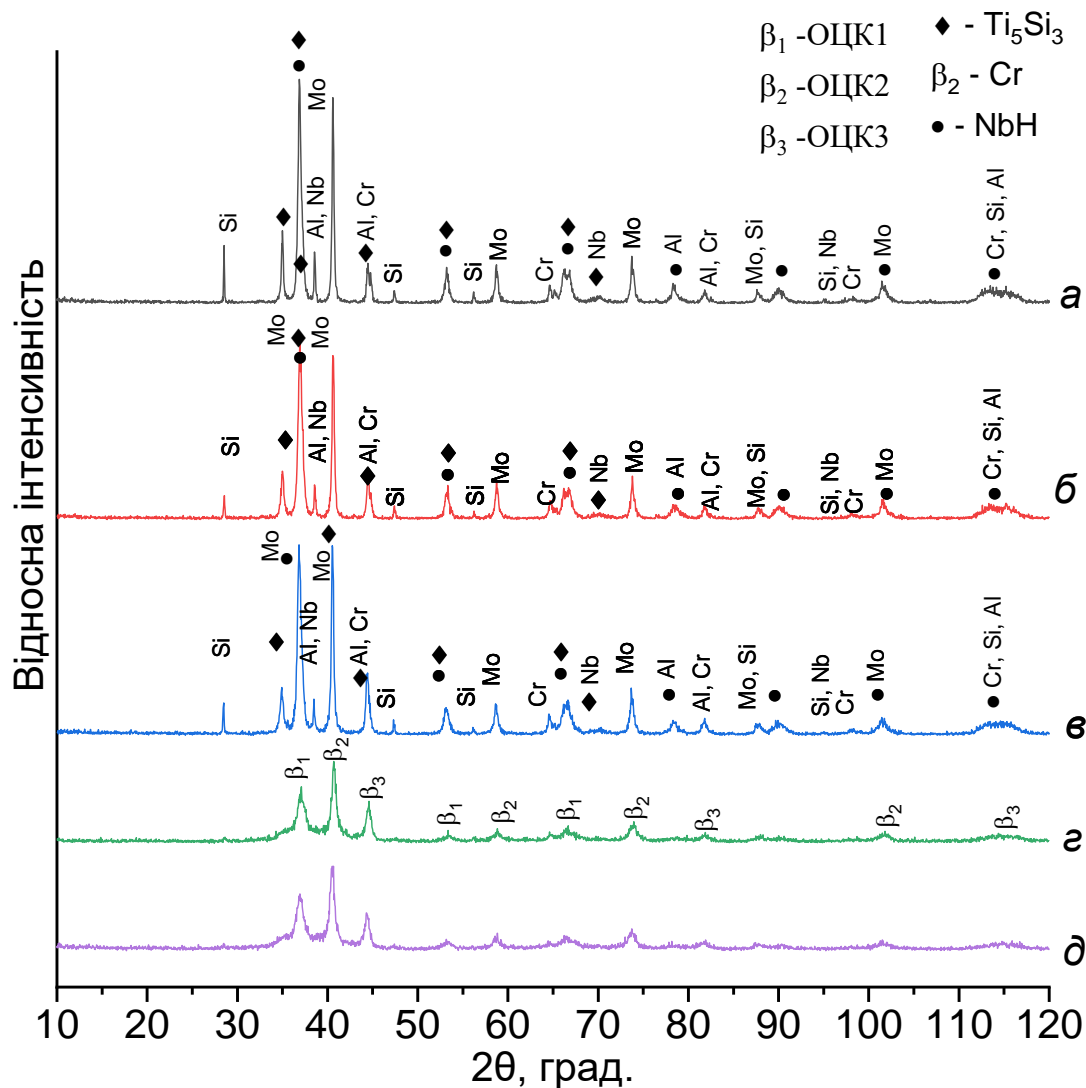
Таблиця 2.7 – Дані для визначення типу кристалічної ґратки твердих розчинів сплаву $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після МЛ 1, 2, 10, 15 год

Елемент	Параметр ґратки, Å				
	теор.	1 год	2 год	10 год	15 год
Mo	3,147	3,146	3,147	3,159	3,136
Cr	2,8839	2,890	2,884	2,892	2,887
NbH	3,42	3,42	3,448	3,445	3,443

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

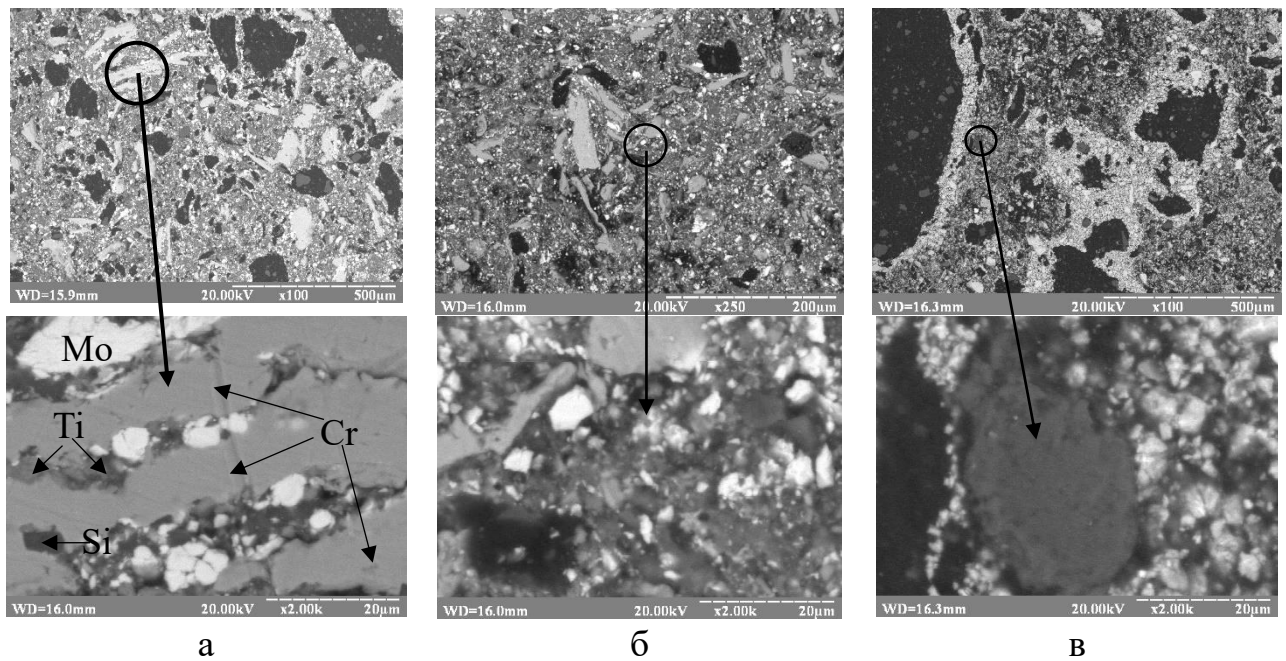
Методом механічного легування (протягом 1, 2, 10, 15 год.) було отримано порошок ВЕС складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$.

За допомогою рентгенівського фазового аналізу та СЕМ-мікроскопії було проведено дослідження фазового складу та мікроструктури порошку зображені на рисунках 3.1 та 3.2.



а – 1 год; б – 2 год; в – 10 год; г, в – 15 год

Рисунок 3.1 – Результати рентгенофазового аналізу порошків $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ (а-г), $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{В}$ (д) після різного часу механічного легування



а – МЛ 1 год; б – МЛ 2 год; в – МЛ 15 год

Рисунок 3.2 – СЕМ зображення мікроструктури порошку $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ після різного часу механічного легування

Після 1 години МЛ на рентгенограмі спостерігаються дифракційні максимуми від кожного з елементів. На деяких кутах спостерігається накладання ліній різних елементів, що пояснює їх невелике розширення в процесі подрібнення та взаємного проникнення. На мікроструктурі чітко можна розрізнити частинки Cr, Mo, Si та Ti. Частинки порошку Nb неможливо окремо визначити через їх проникнення в інші частинки та значне подрібнення. Також неможливо окремо виділити частинки порошку Al, так як даний елемент є одним із найбільш активних у процесі сплавоутворення. Частинки хрому мають найбільший розмір і пластинчасту форму (довжиною до 250 мкм), між якою знаходяться частинки всіх інших елементів. Частинки Mo мають округлу форму, розміром до 20 мкм, у той час як Ti та Si також мають округлу форму, але значно менші за розміром (2 мкм). Крім цього основну частину мікроструктури порошку складає фаза темно-сірого кольору, яка є результатом сплавоутворення та має найбільший вміст у суміші. Усі інші частинки елементарних металів оточують або проникають усередину цієї фази, що свідчить про початок процесу сплавоутворення. Це також підтверджується

дослідженням морфології частинок порошку після 1 год МЛ. Порошок представляє собою суміш порошків світло-сірого, сірого та темно-сірого кольорів, при чому більшість дрібних світло-сірих включень знаходяться на поверхні темно-сірих частинок.

Після 2 годин немає різкої зміни параметрів ґраток або зсуву дифракційних спектрів, при цьому відбувається зменшення інтенсивностей та невелике розширення відбитків від компонентів сплаву. Відбувається подрібнення компонентів і одночасне зварювання, що підтверджується зростання показника d_{90} удвічі порівняно з 1 годиною, хоча середній розмір частинок зріс не значно.

Інтенсивність Ti, Al, Si зменшується мінімум удвічі, що вказує на їх найбільш активну роль в процесах дифузії та сплавоутворення. Як відомо, алюміній з низькою температурою плавлення є одним з найбільш активних елементів у ВЕС, що сприяє пришвидшенню процесу механічного легування та утворення твердих розчинів [23]. Відповідно до теоретичних значень ентальпії між алюмінієм та всіма компонентами обраного ВЕС, він буде при будь яких умовах взаємодіяти з кожним елементом з самого початку процесу сплавоутворення. Аналогічно відноситься і до кремнію, який має значно вищі «негативні» значення ентальпії з будь яким металом, що входить до складу обраного ВЕС. Найбільша взаємодія кремнію відбувається з титаном і ніобієм (табл. 2.3), в результаті чого творяться твердий розчин, кути якого співпадають з об'ємоцентрованою кристалічною структурою збідненого на гідроген гідриду ніобію ($NbH_{0,8}$). Це може пояснюватися заміщенням атомів ніобію атомами титану, що мають на 1 пм більший атомний радіус та зсувають лінії утвореного твердого розчину вліво. Крім того, з високою ймовірністю відбувається дифузія атомів кремнію, що додатково змінює параметр ґратки до значень близьких до параметрів ґратки гідриду ніобію ($NbH_{0,8}$).

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу в точці показують підвищення концентрації різних елементів в окремих областях або частинках металів, що входять до мікроструктури до отриманого після 2 годин МЛ порошку.

Мікроструктура частинок порошку після 2 годин МЛ підтверджує подрібнення частинок хрому, молібдену та інших елементів. У мікроструктурі

спостерігається дрібні світло-сірі включення та сірі включення хрому, що мають різну форму (округлу та пластинчасту), розмір від 10 мкм до 100 мкм та містять значну кількість включень світло-сірого та темно-сірого кольору. Виходячи з цього, можна стверджувати, що твердий розчин на основі хрому формує основний каркас утвореного композиційного сплаву. Іншу частину порошку (близько половини) складають темно-сірі частинки з включеннями світло-сірих. Морфологія частинок порошку після 2 годин МЛ підтверджує значне подрібнення вихідних частинок, однак в суміші досі присутні крупні частинки на основі хрому, а також спостерігається велика кількість дрібних частинок, що формують досить щільні агломерати і підвищують загальний середній розмір частинок отриманого порошку.

Після 10 годин йде зміщення положення дифракційних максимумів M_0 в сторону менших кутів, а період ґратки зростає з 3,146 до 3,159 Å, за рахунок дифузії таких елементів як алюміній, титан, а також кремнію. На знімках частинок порошку після 10 годин МЛ спостерігається незнана кількість дрібних світло-сірих включень, що відносяться до залишків елементарного молібдену, в той час як більшість частинок проникає в сірі частинки хрому, що може вказувати на взаємну дифузію між хромом та молібденом. При цьому практично не спостерігається вільних частинок кремнію, алюмінію або титану, що свідчить про їхню дифузію в решітку хрому та молібдену.

Параметр ґратки хрому збільшується з 2,884 Å до 2,892 Å, що підтверджує дифузію в його ґратку інших елементів, оскільки хром має найменший атомний радіус (130 пм) серед усіх металів що входять до складу обраного ВЕС.

Інтенсивність та ширина відбитків ніобію не змінюється від 1 до 10 год змішування. Це може вказувати на проходження локальних процесів очищення мікроструктури за рахунок утвореного твердого розчину в результаті взаємодії кремнію з титаном за наявності атомарного водню, що інтенсифікує даний процес. При цьому, незначно підвищується інтенсивність максимумів кремнію, що може бути пов'язано із взаємодією надзвичайно дрібно дисперсних частинок кремнію та титану, а утворений силіцид може мати кристалічну структуру подібну до чистого кремнію, що не дозволяє чітко виокремити існування силіциду або чистого

кремнію. Інтенсивність та ширина піків хрому та молібдену практично не змінюється, попри значний час механічного легування. Таким чином, враховуючи сильне подрібнення частинок порошку, збереження інтенсивності може вказувати на процеси сплавоутворення активованого кремнієм та наявністю можливих залишків елементарного водню.

Відбувається подальше подрібнення компонентів сплаву, про що свідчить значення d_{90} , при тому зберігається дуальний розподіл на гістограммі. Це свідчить про подрібнення і подальшу агломерацію частинок у результаті холодного зварювання та процесу сплавоутворення.

Після 15 годин МЛ зникають повністю будь які піки , що співпадали з положенням ліній кремнію, що свідчить про її повне розчинення або надзвичайно високий ступінь подрібнення, що підтверджується мікроструктурним аналізом. При цьому відбувається суттєве зменшення інтенсивності та розширення ліній ОЦК 1 (Nb-Ti-Si), що свідчить про суттєве подрібнення його кристалічної структури. Зсуву ліній для ОЦК 1 не спостерігається, що свідчить про відсутність значних змін в його хімічному складі. Таким чином за рахунок наявності кремнію, титану та атомарного водню в гідриді ніобію утворення елементного складу ОЦК 1 в більшій мірі завершується на початковій стадії МЛ.

Аналогічно, відбувається зменшення інтенсивності ліній ОЦК 2 та ОЦК 3, але при цьому для ОЦК 2 зменшення інтенсивності найменше. ОЦК 2 становить собою твердий розчин на основі найбільш тугоплавкого елементу молібдену, що ускладнює його взаємодію з іншими елементами та подрібнення. При цьому на мікроструктурі можна спостерігати наявність дрібних світло-сірих включень молібдену, розмір яких складає до 1 мкм. Форма цих включень сферична або сплюснена, що може свідчити про їх додаткову деформацію у процесі механічного легування. Окрім цього, світло-сірі включення оточені темно-сірою фазою у вигляді кільця. Виходячи з темно-сірого кольору можна стверджувати, що темно-сіра фаза представляє собою твердий розчин на основі хрому, у той час як молібден дифундує в цей твердий розчин.

Окремо слід відмітити виникнення на 15 год в інтервалі від 34 до 43 град характерного для аморфної фази гало, що може бути результатом взаємодії таких дрібно дисперсних елементів як Al, Si, Ti, що залишились в суміші у вигляді дрібнодисперсних включень. Це підтверджується наявністю середніх за розміром темних включень мікроструктура яких представляє собою темні частинки з вкрапленнями сірої, більш важкої, фази на основі титану.

Попри наявність значної кількості фаз загальний елементний склад порошку вказує на однорідність отриманих частинок утвореного сплаву. При подальшому МЛ або спіканні можлива додаткова дифузія між ОЦК 2 та ОЦК 3, які мають світлий колір оточені сірою фазою основу якої складає хром, ймовірно з подальшим спіканням буде відбуватись взаємодія між ОЦК 2 та ОЦК 3, які мають у своєму складі побіжні елементи (Cr, Mo, Al). Таким чином було досягнуто формування однорідного за елементним складом сплаву, що дозволить отримати однорідний сплав у процесі спікання. Доцільність подальшого механічного легування з погляду на ускладнення дифузії між компонентами утворених твердих розчинів може бути економічно та технічно неефективним в той час, як у процесі спікання може відбутись остаточне завершення сплавоутворення, що матиме також значний вплив на процес взаємодії з неметалевими елементами, такими як: бор, вуглець, тощо.

За розміром порошок зберігає тенденцію зменшення про що свідчать параметри D90 та середній розмір самого порошку.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці є основою для забезпечення стабільної та безпечної трудової діяльності. Вона включає правові, соціально-економічні, технічні, організаційні, санітарно-гігієнічні, медичні та профілактичні заходи і засоби, спрямовані на збереження життя, здоров'я та працездатності працівників під час виконання ними трудових обов'язків.

Місце проведення наукових досліджень повинно забезпечувати безпечні умови для інженерів-дослідників. Сучасні підходи до використання обладнання в наукових лабораторіях мають бути спрямовані на запобігання можливим травмам, створення оптимальних умов праці та ефективно усунення впливу шкідливих факторів, які можуть викликати професійні захворювання [32].

Вдало сплановані та реалізовані заходи з усунення шкідливих факторів на ранніх етапах науково-дослідницької роботи – це не лише запорука безпеки працівників, але й ключ до їхньої високої продуктивності.

Цей розділ присвячений комплексному аналізу небезпечних та шкідливих виробничих факторів, а також розробці дієвих заходів, спрямованих на створення безпечних та сприятливих умов праці.

4.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та умови його експлуатації

Ця дипломна робота виконана у лабораторії № 036, яка знаходиться в навчальному корпусі № 9. Детальну специфікацію технологічного обладнання та характеристики приміщення, де розташоване робоче місце, наведено в таблицях 4.1 та 4.2. Загальний вигляд лабораторії представлений на рисунку 4.1.

Таблиця 4.1 – Характеристики дослідної лабораторії

Довжина, м	7
Ширина, м	4
Висота, м	4,5
Площа, м ²	35
Об'єм, м ³	126

Оскільки в нашому випадку площа становить:

$$S = 7 \cdot 5 = 35 \text{ м}^2.$$

Об'єм приміщення:

$$V = 35 \cdot 4,5 = 157,5 \text{ м}^3.$$

Звідси, розрахунок об'єму та площі на кожного працівника (враховуючи, що в цій лабораторії працює 2 людини) буде мати наступний вигляд:

$$S_{\text{ч}} = \frac{35}{2} = 17,5 \text{ м}^2,$$

$$V_{\text{ч}} = \frac{157,5}{2} = 78,75 \text{ м}^3.$$

Таблиця 4.2 – Специфікація обладнання

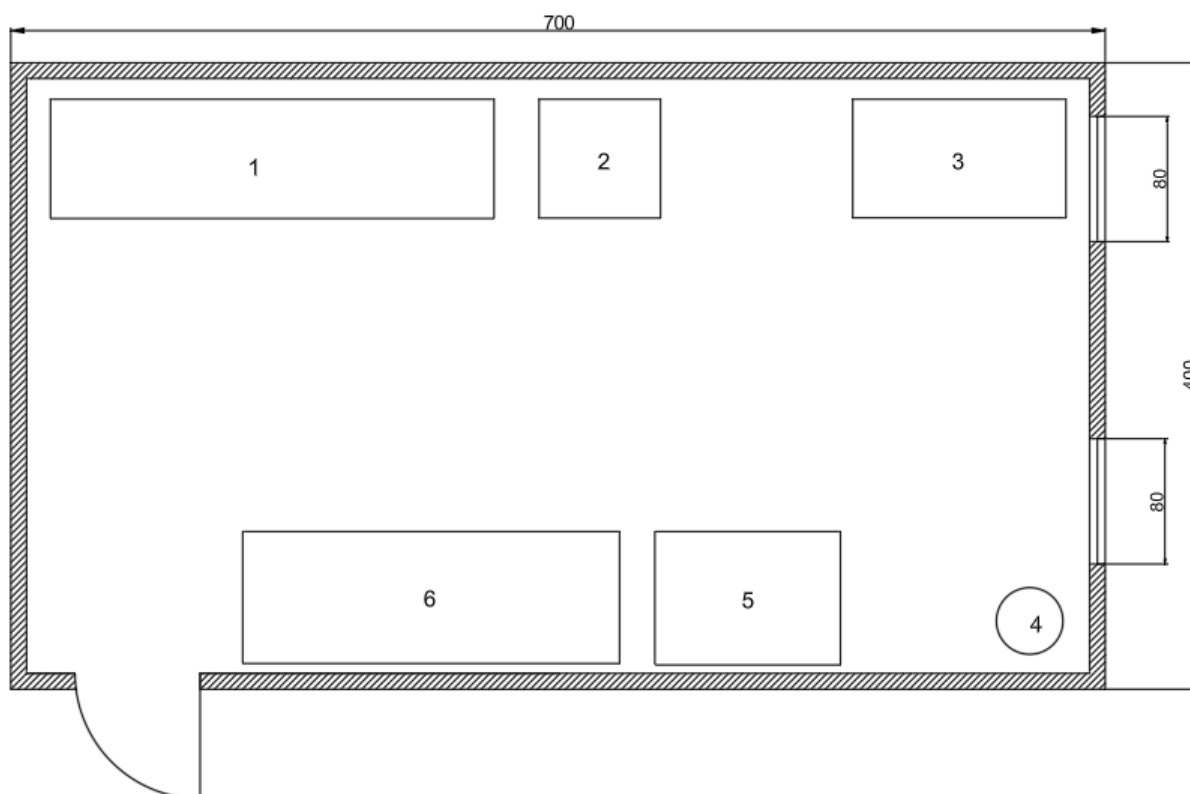
Найменування	Розміри, м Д/Ш/В	Основні характеристики	К- сть	Позиція на рисунок
Сушильна шафа	0,5/0,7/0,6	Номінальна потужність 1100 Вт	1	5
Планетарний млин	0,64/0,42/0,48	Номінальна потужність 1250 Вт	1	3

Згідно ДБН В.2.2- 28:2010 [32] висота виробничих приміщень повинна бути не менше 3,2 м, а об'єм і площа – 15 м³ та 4,5 м². Таким чином, розміри робочого простору відповідають вимогам.



Рисунок 4.1 – Лабораторія № 036

План приміщення зображено на рисунку 4.2.



1,6 – стіл; 2 – умивальник; 3 – планетарний млин; 4 – вогнегасник; 5 – сушильна шафа

Рисунок 4.2 – План приміщення

У цій лабораторії проводять механічне легування в планетарному млині, після чого отримані матеріали просушують у вакуумній сушильній шафі.

Мікроклімат, який визначається як сукупність фізичних факторів внутрішнього середовища приміщення, відіграє суттєву роль у збереженні здоров'я та працездатності людини. Він безпосередньо впливає на теплообмін людей з навколишнім середовищем [33]. Проведемо аналіз мікроклімату під час роботи у різні періоди року. Згідно з санітарно-гігієнічними нормами, теплий період року визначається середньодобовою температурою вище $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а холодний період – середньодобовою температурою не вище $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Категорія робіт – 1б. Ця категорія характеризується наявністю легких навантажень які можна виконувати як в стоячому, так і сидячому положенні. Також, під час роботи може виникнути потреба у ходьбі персоналу [33, 34]. Результати аналізу наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Параметри мікроклімату лабораторії

Фактор клімату	Оптимальне значення	Допустиме значення	Фактичне значення	Висновки
Холодний період року				
Температура, $^{\circ}\text{C}$	19-21	15-24	14	Нижче допустимої
Відносна вологість, %	40-60	≤ 75	52-60	В межах оптимальної
Швидкість руху, м/с	0,2	$\leq 0,3$	0,3	В межах допустимої
Теплий період року				
Температура, $^{\circ}\text{C}$	21-23	17-29	23	В межах допустимої
Відносна вологість, %	40-60	65	63	В межах допустимої
Швидкість руху, м/с	0,3	0,2-0,4	0,2-0,3	В межах допустимої

Температура в приміщенні під час холодного періоду року не відповідає вимогам, тому потрібен обігрів приміщення лабораторії.

4.2 Оцінка ключових небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розроблення заходів поліпшення (нормалізації) умов праці

4.2.1 Фізичні джерела небезпечних і шкідливих виробничих факторів

Під час аналізу лабораторії № 036 було виявлено декілька потенційних джерел небезпеки, пов'язаних з роботою наступних приладів: планетарний млин, сушильна шафа. Ці джерела указані в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Основні фізичні небезпеки, що створюються під час технологічного процесу

Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
Планетарний млин	Механізми затискання барабану	При недотриманні інструкції з експлуатації є можливість пошкодження кінцівок, а саме пальців	Робітник
Сушильна шафа	Клапан скиду тиску	Вискоюй тиск може спричинити прорив клапану	Робітник

В лабораторії № 036 спостерігається постійний шум, рівень якого протягом робочого дня майже не змінюється і не перевищує 5 дБА. Джерелом шуму, ймовірно, є механічні прилади, такі як планетарний млин та сушильна шафа. При одночасній роботі всієї апаратури рівень шуму може перевищити допустимі норми, встановлені Державними санітарними правилами, що може призвести до професійних захворювань.

Допустимий рівень шуму в лабораторіях з експериментальними дослідженнями, згідно з Державними санітарними правилами, становить до 75 дБА. Максимальний зафіксований рівень шуму при роботі всіх приладів у лабораторії № 036 становить 59 дБА (див. таблицю 4.5), що не перевищує допустимих норм [32].

Таблиця 4.5 – Реальні та нормативні фактори небезпеки, що створюються в технологічному процесі

Фактор небезпеки	Реальне значення	Нормативні значення
Шум	59 дБА	75 дБА

4.2.2 Запиленість повітря

У цій роботі використовуються дрібнодисперсні порошки Al, Ti, Cr, Nb, Mo. Їх кількість не перевищує гранично допустимих концентрацій (ГДК) цих речовин у повітрі (0,1 мг/м³), встановлених наказом міністерства охорони здоров'я [35].

Рекомендується використовувати респіратор, щоб запобігти потраплянню пилу в дихальні шляхи. Всі шкідливі речовини, що утворюють пил, слід зберігати в герметичних контейнерах. Особи, які зазнали впливу пилу, повинні бути забезпечені захисним одягом і засобами індивідуального захисту.

У лабораторії присутня вентиляція, її план розміщення наведений на рисунку 4.3. Для розрахунку визначимо потрібний для працівників коефіцієнт повітрообміну:

$$L = L_1 \cdot n = 45 \cdot 2 = 90 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}$$

У лабораторії знаходиться два елементи з величиною повітрообміну 60 м³/год кожна, тому разом продуктивність вентиляції буде складати 120 м³/год.

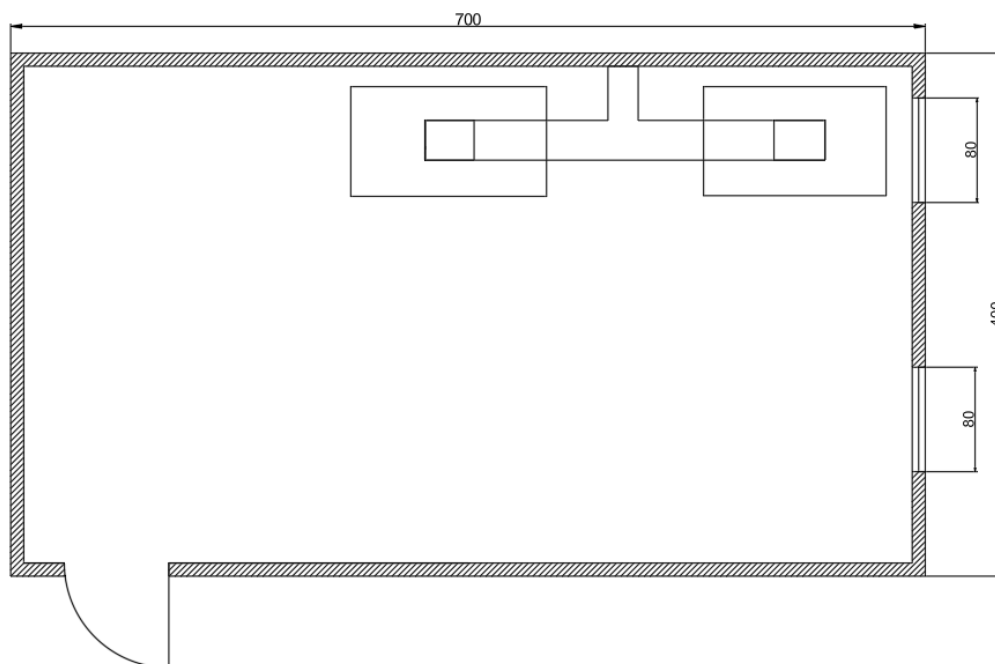


Рисунок 4.3 – План розміщення вентиляції приміщення

4.2.3 Електробезпека

Для цієї роботи використовується Електричне обладнання, таке як планетарний кульовий млин, дифрактометр RigakUltima4 і скануючий електронний мікроскоп REMMA-106И. Електричне обладнання в приміщенні працює при напрузі 220 В та 380 В, що створює потенційний ризик ураження електричним струмом. Можливі випадки ураження електричним струмом включають торкання струмоведучої частини під напругою та торкання струмоведучої частини під напругою. Основні електричні чинники: величина струму, що проходить через тіло людини; електричний опір тіла людини (залежить від величини та часу дії струму, статі та віку); частота і рід струму.

Основними неелектричними факторами є: шлях електричного струму в організмі людини, індивідуальні особливості та стани організму. Збільшена тривалість дії. Раптовий момент дії струму.

Основними факторами виробничого середовища є температура, вологість, пил і хімічно агресивні середовища.

Лабораторія відноситься до приміщень підвищеного ризику через наявність струмопровідного пилю та можливість одночасного контакту з металевими конструкціями будівель, що контактують з металевими корпусами підлоги та обладнання [33].

Для запобігання ураження електричним струмом передбачені: електрична ізоляція; розміщення струмоведучих частин в недоступних місцях; блокування; захисне заземлення корпусів обладнання та приладів відповідно до вимог [36].

4.2.4 Пожежна безпека

Персонал повинен пройти обов'язкову підготовку з пожежної безпеки. Лабораторія повинна проходити регулярні перевірки протипожежного захисту, щоб уникнути непередбачених проблем через знос деталей. Пожежі в лабораторному приміщенні можуть виникнути через електричні збої, що спричиняють коротке замикання; порушення норм пожежної безпеки під час експлуатації електроприладів; проведення виробничих процесів із використанням вогню. Для швидкого вирішення пожежних небезпек приміщення обладнане пожежними сигналізаторами СПТМ 70-2 та вогнегасником ВП-6. У лабораторії також розміщений план евакуації (рис. 4.3).



Рисунок 4.4 – План евакуації, розміщений в лабораторії 036

Перелік основних чинників пожежних небезпек, які можуть утворитись під час проведення технологічних процесів наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Основні чинники пожежних небезпек

Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
Планетарний млин	Блок електроніки	Коротке замикання; неналежне виконання правил пожежної безпеки;	Робітник, технологічний процес
Сушильна шафа	Блок електроніки, нагрівальні елементи	Коротке замикання; неналежне виконання правил пожежної безпеки;	Робітник, технологічний процес

4.3 Висновки з розділу охорони праці

Показники шкідливих впливів, що виникають в процесі експлуатації, не перевищують гранично допустимих значень і вказують на відповідність нормам безпеки. Щоб уникнути можливості загоряння, приміщення обладнане відповідним протипожежним обладнанням. Все обладнання та обладнання в лабораторії регулярно перевіряються та обслуговуються для забезпечення безпечної та ефективної роботи. Персонал лабораторії регулярно навчається питанням безпеки, які допомагають запобігти небезпечним ситуаціям і роблять лабораторію безпечним робочим місцем.

5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

5.1 Науково-технічна актуальність НДР

Новий клас матеріалів – високоентропійні сплави розроблені за новим підходом. Ця родина сплавів розроблена за зовсім новою стратегією, тобто використання п'яти або більше основних елементів у рівних або майже рівних концентраціях як легуючих елементів без різниці між розчинником і розчиненими атомами. Розширюється номенклатура елементів, які можна використовувати для створення даного типу сплавів.

Розуміння високентропійних сплавів (ВЕС) відкриває перед дослідниками безмежні можливості. Кожен ВЕС має унікальну мікроструктуру та властивості, що дає значний потенціал для використання у різних галузях промисловості.

Дослідження багатоконпонентних металевих сплавів завдяки їх високим експлуатаційним властивостям є перспективним напрямком у галузі матеріалознавства, який дозволить створювати нові прогресивні матеріали. Але сучасний об'єм знань про даний клас сплавів не дозволяє повною мірою використовувати весь їхній потенціал і потребує більш глибокого дослідження [1].

5.2 Мета та задачі науково-дослідної роботи

Метою даної роботи є дослідження впливу процесу механічного легування на структуру порошкового багатоконпонентного $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ сплаву.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі задачі: дослідити етапи формування структури, хімічного та фазового складу сплаву із суміші компонентів системи $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ під час процесу механічного легування (1-15 год.) в планетарному млині.

5.3 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження

Розрахунок усіх витрат на НДР дає можливість встановити планову кошторисну вартість виконання даної теми і забезпечити зниження трудових і матеріальних витрат з метою отримання найкращих результатів за найменших витрат.

Планова собівартість визначається за наступними статтями витрат: заробітна плата науково-дослідницького персоналу; єдиний соціальний внесок; вартість спецобладнання для виконання НДР; вартість матеріалів, необхідних для проведення НДР; витрати на службові відрядження; інші прямі невраховані витрати по темі; накладні витрати.

5.3.1 Витрати на оплату праці

Витрати за цією статтею включають заробітну плату працівників усіх категорій, зайнятих виконанням робіт з даної теми. Заробітна плата розраховується на основі даних про трудомісткість виконуваних робіт та посадових окладів виконавців цих робіт.

Розрахунок ведеться в людино-днях. Перелік робіт та їх трудомісткість зведено в таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Трудомісткість робіт по темі

Найменування робіт по темі дослідження	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів	
	Старший науковий співробітник	Інженер-дослідник
Етап підготовки	1	4
Проведення дослідів	-	35
Опрацювання результатів	6	18
Оформлення результатів роботи	4	16
Разом за виконавцями теми	11	73

Подальші розрахунки витрат на оплату праці проводяться за алгоритмом, зрозумілим із таблиці 1.2.

Середньоденна заробітна плата за категоріями виконавців розраховується шляхом ділення їх посадового місячного окладу на 21,2 (де 21,2 – усереднене число робочих днів за місяць).

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. Старший науковий співробітник	11	19486	919,15	10110,66
2. Інженер-дослідник	73	9250	436,32	31851,42
Разом оплата праці з теми				41962,08

5.2.2 Єдиний соціальний внесок

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов’язкове відрахування на загальнодержавне соціальне страхування. З 1 січня 2016 р. ставка ЄСВ складає 22 %. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі (підсумок по табл. 5.2).

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} * 0,22,$$

де ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

Наразі ЄСВ буде становити:

$$\text{ЄСВ} = 41962,08 * 0,22 = 9231,7 \text{ грн.}$$

5.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

В даній статті враховують вартість усіх видів матеріалів, необхідних для проведення НДР, з вирахуванням вартості зворотних відходів.

Тематика дослідницьких робіт, які виконуються в Інституті металознавства та зварювання ім. Є. О. Патона, передбачає використання, перш за все, шихтових матеріалів, технологічних матеріалів для термічної, хіміко-термічної обробки та нанесення спеціальних покриттів, хімічних реактивів, витратних матеріалів для офісної техніки тощо.

Розрахунки зводять за формою у табл. 5.3

Таблиця 5.3 – Розрахунки витрат на матеріали

Найменування матеріалу	Одиниця виміру	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
Порошок Al	Кг	0,05	398,4	19,92
Порошок Nb	Кг	0,05	10800	540
Порошок Mo	Кг	0,05	6984	349,2
Порошок Cr	Кг	0,05	764,4	38,22
Порошок Ti	Кг	0,05	2480	124
Кремній металевий	Кг	0,05	198	9,9
Загальні витрати на матеріали				1081,24

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо на рівні 10% від планової вартості загальних витрат на матеріали:

$$T_B = 1081,24 \times 0,1 = 108,12 \text{ грн}$$

У такому разі загальна сума витрат на закупівлю матеріалів та їх транспортування становитиме:

$$B_M = 1081,24 + 108,12 = 1189,36 \text{ грн.}$$

5.2.4 Енергоносії для проведення досліджень

Досліди проводились безпосередньо в лабораторіях Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», тому витрати на енергоносії не передбачені.

5.2.5 Витрати на спеціальне обладнання

Додаткове обладнання не закуповувалось, оскільки протягом виконання роботи використовували наявне обладнання, а саме: рентгенівський дифрактометр Ultima IV, ф. Rigaku, скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106И, планетарний млин Retsch PM100.

5.2.6 Вартість послуг сторонніх організацій

Робота не вимагала оренди додаткового обладнання, оскільки усі установки необхідні для виконання роботи уже були доступні. Усі зразки було проаналізовано у лабораторіях Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського». У послугах сторонніх організацій потреби немає.

5.2.7 Витрати на службові відрядження

Усі дослідження проводились у лабораторіях Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» безпосередньо. Потреби у службових відрядженнях немає.

5.2.8 Інші прямі невраховані витрати

У цьому розділі указані всі витрати на проведення НДР, які не увійшли до попередніх. При проведенні роботи інші прямі витрати приймаємо на рівні 10% від суми врахованих витрат на проведення НДР.

$$I_B = (ЗП + ЄСВ + V_M) \cdot 0,1 = 52383,14 \cdot 0,1 = 5238,31 \text{ грн.}$$

5.2.9 Накладні витрати

У цьому розділі включені витрати, які пов'язані з витратами на винахідництво та управлінням організацією-виконавцем теми, витрати на амортизацію основних засобів, витрати на забезпечення умов праці і техніки безпеки, витрати на податки, послуги банків, збори, тощо.

Відсоток накладних витрат буде складати 20% від суми усіх прямих витрат при виконанні НДР.

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

Звідси, H_B становитиме:

$$H_B = (41962,08 + 9231,7 + 1189,36 + 5238,31) \cdot 0,2 = 11524,29 \text{ грн.}$$

5.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Планова калькуляція вартості НДР складається з виконаних розрахунків та нормативних даних (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
Заробітна плата виконавців НДР	41962,08	За розрахунками
Єдиний соціальний внесок	9231,7	22 % від загальних витрат на оплату праці
Матеріали для проведення НДР	1189,36	За розрахунками
Енергоносії для проведення НДР	–	За розрахунками (включено у статтю накладні витрати)
Спецобладнання для наукових цілей	–	За розрахунками (включено у статтю накладні витрати)
Послуги сторонніх організацій	–	За договором зі сторонніми організаціями(включено у статтю накладні витрати)
Витрати на службові відрядження	–	За розрахунками (у нашому випадку не передбачені)
Інші невраховані прямі витрати по темі	5238,31	10 % від суми прямих розрахованих витрат
Накладні витрати	11524,29	Відповідно нормативів організації-виконавця теми (у нашому випадку 20 % від суми прямих витрат)
Усього витрат по темі	69145,74	Сума усіх попередніх статей

5.3 Науково-технічна ефективність НДР

Розрахунок очікуваного економічного ефекту науково-дослідних робіт (НДР) необхідний для оцінки їх доцільності. Однак, такий розрахунок можливий лише для тих НДР, які спрямовані на створення нових матеріалів, покращення якості продукції, або розробку нових конструкцій.

Для того, щоб визначити річний економічний ефект скористаємось системою оцінювання економічної ефективності за такими показниками [38]

- 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 наступні 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 наступні 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 наступні 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.

Бальна оцінка ефективності НДР представлена в таблиці 5.5. На основі цих даних можливо розрахувати загальну бальну оцінку (Б) перемноживши коефіцієнти К:

$$Б = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 .$$

Таблиця 5.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Позначення показника	Характеристики роботи	К-сть балів
Важливість розробки	K_1	Робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво	3
Можливість використання результатів розробки	K_2	Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі	8
Теоретична значимість та рівень новизни розробки		Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	3
Складність дослідження		Робота виконується одним підрозділом, витрати від 50 000 до 100 000 гривень	5

Розрахуємо загальну бальну оцінку:

$$B = 3 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 5 = 360.$$

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

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

Отже, умовний ефект виконання НДР буде становити:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot 360 - 0,3 \cdot 69145,74 = 159256,28 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e . Цей показник є відношенням умовного ефекту виконання НДР ($E_{\text{НДР}}^y$) до сумарних витрат на виконання НДР ($V_{\text{НДР}}$) та розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{\text{НДР}}^y}{V_{\text{НДР}}} = \frac{159256,28}{69145,74} = 2,30.$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 2,30 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

5.4 Висновки до розділу

Було розглянуто актуальність НДР, проведено плановий кошторис витрат та економічну ефективність НДР. Коефіцієнт умовної ефективності науково-дослідної роботи становить 2,30, що свідчить про економічну доцільність виконання дослідю.

ВИСНОВКИ

У роботі під час механічного легування протягом 15-и годин було отримано порошковий багатокомпонентний високоентропійний сплав складу $\text{AlCrTiNbMo}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що після механічного легування сплав має фазовий склад, який включає в себе 3 ОЦК твердих розчинів. ОЦК1 твердий розчин формується на базі Nb, Ti та Si завдяки взаємній розчинності атомів цих металів та наявності атомарного водню, що додатково інтенсифікує процес утворення твердого розчину вже на перших годинах механічного легування. ОЦК2 та ОЦК3 формуються на основі таких металів як Mo та Cr, відповідно. При цьому зміна періоду ґратки ОЦК2 твердого розчину вказує спочатку на розчинення елементів з більшим атомним радіусом (Al, Ti), після чого при 10 год. МЛ відбувається взаємне розчинення ОЦК2 та ОЦК3 твердих розчинів між собою, що підтверджується результатами мікроструктурного аналізу.

Попри наявність трьох фаз, аналіз елементного складу порошку та його мікроструктури показав однорідність структури порошку. Найбільш активний процес сплавоутворення проходить на етапі 2-10 год, під час чого частинки збільшуються, порівняно з 1 годиною, та мають виражений дуальний розподіл на гістограмах.

Було проаналізовано та ідентифіковано потенційні джерела небезпеки для працівника та розроблено можливості протидії, що гарантують безпеку здоров'я працівника і середовища.

Економічно-організаційні завдання було виконано, на основі яких було проведено розрахунок витрат на проведення науково-дослідної роботи, а також розраховано науково-технічну ефективність роботи.

CONCLUSIONS

In the work, a powder multicomponent high-entropy alloy of the composition AlCrTiNbMo_{0.5}Si_{0.5} was obtained during mechanical alloying for 15 hours.

X-ray structural analysis showed that after mechanical alloying, the alloy has a phase composition that includes 3 bcc solid solutions. BCC1 solid solution is formed on the basis of Nb, Ti and Si due to the mutual solubility of the atoms of these metals and the presence of atomic hydrogen, which additionally intensifies the process of solid solution formation already in the first hours of mechanical alloying. BCC2 and BCC3 are formed on the basis of such metals as Mo and Cr, respectively. At the same time, the change in the BCC2 lattice period of the solid solution first indicates the dissolution of elements with a larger atomic radius (Al, Ti), after which at 10 h. In MA, there is a mutual dissolution of BCC2 and BCC3 solid solutions among themselves, which is confirmed by the results of microstructural analysis.

Despite the presence of three phases, the analysis of the elemental composition of the powder and its microstructure showed the homogeneity of the powder structure. The most active process of alloy formation takes place at the stage of 2-10 hours, during which the particles increase, compared to 1 hour, and have a pronounced dual distribution on the histograms.

Potential sources of danger for the employee were analyzed and identified, and countermeasures were developed to ensure the safety of the employee's health and the environment.

The economic and organizational tasks were completed, on the basis of which the calculation of costs for carrying out scientific and research work was carried out, as well as the scientific and technical efficiency of the work was calculated.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. High-Entropy alloys [Text] / B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee. – 2nd edition. – Amsterdam : Elsevier, 2019. – 388 p.
2. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys [Electronic resource] / D. H. Xiao, P. F. Zhou, W.Q. Wu [et al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 116. – P. 438–447. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.036>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.
3. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys [Electronic resource] / Akira Takeuchi, Kenji Amiya, Takeshi Wada [et al.] // Entropy. – 2013. – Vol. 15, no. 12. – P. 3810–3821. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/e15093810>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.
4. Calvo-Dahlborg M. Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction [Electronic resource] / M. Calvo-Dahlborg, S. G. R. Brown // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 353–364. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.074>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.
5. Fultz B. Vibrational thermodynamics of materials [Electronic resource] / Brent Fultz // Progress in Materials Science. – 2010. – Vol. 55, no. 4. – P. 247–352. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.05.002>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.
6. High-Entropy alloys [Text] / B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S.Ranganathan. – 1st edition . – London : Butterworth-Heinemann, 2014. – 218 p.
7. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys [Electronic resource] / Jien-Wei Yeh // JOM. – 2013. – Vol. 65, no. 12. – P. 1759–1771. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.
8. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys [Electronic resource] / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin [et al.] // Advanced Engineering

Materials. – 2008. – Vol. 10, no. 6. – P. 534–538. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

9. Zhang Y. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys [Electronic resource] / Y. Zhang, X. Yang, P. K. Liaw // JOM. – 2012. – Vol. 64, no. 7. – P. 830–838. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

10. Yang X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [Electronic resource] / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132, no. 2-3. – P. 233–238. – Mode of access: . – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

11. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy [Electronic resource] / O. N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova [et al.] // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47, no. 9. – P. 4062–4074. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6260-2>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

12. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy [Electronic resource] / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty [et al.] // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59, no. 1. – P. 182–190. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023> . – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

13. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys [Electronic resource] / M. A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang [et al.] // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60, no. 16. – P. 5723–5734. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.046>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

14. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system [Electronic resource] / B. Ren, Z. X. Liu, D. M. Li [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493, no. 1-2. – P. 148–153. – Mode of

access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.183>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

15. Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications [Electronic resource] / F. C. Li, T. Liu, J.Y. Zhang [et al.] // *Materials Today Advances*. – 2019. – Vol. 4. – P. 100027. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

16. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys [Electronic resource] / J. C. Qiao, Q. Wang, J. M. Pelletier [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 104. – P. 250–329. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.005>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

17. Crystallization of supercooled liquid and amorphous silicene [Electronic resource] / Nguyen Truong Long, Huynh Anh Huy, Truong Quoc Tuan [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 487. – P. 87–95. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.024>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

18. Kassner M. E. Creep in amorphous metals [Electronic resource] / Michael E. Kassner, Kamia Smith, Veronica Eliasson // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2015. – Vol. 4, no. 1. – P. 100–107. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.11.003>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

19. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy [Electronic resource] / Wei Ji, Zhengyi Fu, Weimin Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 589. – P. 61–66. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

20. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [Electronic resource] / C. Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46, no. 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: 20.05.2024.

21. El-Eskandarany M. S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy / M. Sherif El-Eskandarany. – [S. l.] : Elsevier Science & Technology Books, 2015. – 348 p.

22. High-strength Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti high-entropy alloy produced by powder metallurgy and casting: A comparison of microstructures, mechanical and tribological properties [Electronic resource] / Larissa Moravcikova-Gouvea, Igor Moravcik, Milan Omasta [et al.] // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 159. – P. 110046. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110046>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

23. Influence of increasing Al concentration on phase, microstructure and mechanical behaviors of Ni_{1.5}CoFeCu_{1-x}Al_xV_{0.5} high entropy alloys [Electronic resource] / Pei Wang, Xingwang Cheng, Hongnian Cai [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 708. – P. 523–536. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.119>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

24. Non-monotonic variation of structural and tensile properties with Cr content in AlCoCr_xFeNi₂ high entropy alloys [Electronic resource] / Xi Jin, Yuxin Liang, Juan Bi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 798. – P. 243–248. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.211>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

25. Effect of Cr content on microstructure and properties of Mo_{0.5}VNbTiCr_x high-entropy alloys [Electronic resource] / C. Xiang, H. M. Fu, Z. M. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 818. – P. 153352. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153352>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

26. Phase evolution and cavitation erosion-corrosion behavior of FeCoCrAlNiTi_x high entropy alloy coatings on 304 stainless steel by laser surface alloying [Electronic resource] / C. L. Wu, S. Zhang, C. H. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds.

– 2017. – Vol. 698. – P. 761–770. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.196>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

27. Gu Z. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr_{2.5}FeNi₂Ti_x high-entropy alloy composite coatings [Electronic resource] / Zhen Gu, Shengqi Xi, Chongfeng Sun // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 819. – P. 152986. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152986>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

28. Effect of Mo content on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMox HEA coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering [Electronic resource] / Valentina Zin, Francesco Montagner, Enrico Miorin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2023. – P. 130244. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130244>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

29. Effect of Nb Content on Microstructure and Properties of FeCoNi₂CrMnV_{0.5}Nb_x High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding [Electronic resource] / Rui Zhang, Xiaoyan Gu, Haotian Gong [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.144>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

30. Function of Si on the microstructure, mechanical property and high temperature corrosion resistance of TiAlMoNbWSix HEA film [Electronic resource] / Hongxu Zhang, Yimin Liao, Yewang Zhan [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – P. 129–336. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129336>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

31. Enhancing mechanical properties of the boron doped Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5} high entropy alloy via tuning composition and microstructure [Electronic resource] / Benbin Xin, Aijun Zhang, Jiasheng Han [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 896. – P. 162852. – Mode of

access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162852>. – Title from screen. – Date of access: 20.05.2024.

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

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

34. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] : ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – Київ : Держстандарт України, 1999. – 14 с.

35. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : Наказ МОЗ України від 14.07.2020 р. № 1596 : станом на 20 трав. 2024 р. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text>. – Назва з екрана. – Дата звернення: 20.05.2024.

36. Інженерне обладнання будинків і споруд. Захисні заходи електробезпеки в електроустановках будинків і споруд [Текст] : ДБН В.2.5-27-\ 2006 . – [Чинний від 2006-03-29]. – Київ: Держстандарт України, 2006. – 2 с.

37. Степанчук А. М. Магістерська дисертація за освітньо-професійною програмою : рекомендації до проєктування : навч. посіб. для студ. спеціальності 132 “Матеріалознавство” освітньої програми “Нанотехнології та комп’ютерний дизайн матеріалів” : 2 частини [Електронний ресурс] / НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського” ; уклад.: А. М. Степанчук, А. В. Мініцький, С. В. Нараєвський. – Частина 2. – Київ : НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”, 2021. – 87 с. – Режим доступу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/45852/1/Magistr_dys_rek_om.pdf. – Назва з екрана. – Дата звернення: 20.05.2024.