

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Інженерно-фізичний факультет
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

«На правах рукопису»
УДК 621.793.79

«До захисту допущено»
В. о. завідувача кафедри
В.І. Мазур
«13» травня 2020 р.

Магістерська дисертація
за освітньо-науковою програмою
Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
зі спеціальності 132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
на тему: «Формування структури та механічних властивостей AlNiCoFeCrTi
покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням»

Виконав:

магістрант II курсу, групи ФК-81мн

Наконечний Сергій Олегович

Науковий керівник:

професор каф. ВТМтаПМ, д.т.н., професор

Юркова О. І.

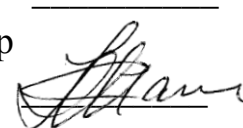
Консультант з Охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

завідувач каф. ОПЦБ, д.т.н., професор,

Левченко О. Г.

Рецензент: професор кафедри фізики металів, д.т.н., професор

Макогон Ю. М.



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

Студент



Київ – 2020 року

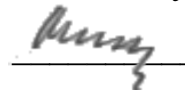
Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет	Інженерно-фізичний
Кафедра	Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії
Рівень вищої освіти	Другий (магістерський)
Спеціальність	132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
Освітньо-наукова програма	Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
Вибірковий блок	Матеріалознавство композитів і покриттів

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

 В.І. Мазур

«13» травня 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію магістранту

Наконечному Сергію Олеговичу

1. Тема дисертації: «Формування структури та механічних властивостей AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням», науковий керівник дисертації: професор каф. ВТМтаПМ, д.т.н., професор Юркова О. І., затверджені наказом по університету від «17» березня 2020 р. № 893-с.

2. Строк подання дисертації: 18.05.20

3. Об'єкт дослідження: покриття з AlNiCoFeCrTi сплаву.

4. Предмет дослідження: структура та механічні властивості AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом холодного газодинамічного напилення.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити (зміст пояснювальної записки):

а) літературний огляд:

– провести літературний та патентний пошук щодо структури, властивостей та особливостей високоентропійних сплавів;

– проаналізувати методи отримання порошкових високоентропійних

сплавів та їх вплив на структуру та властивості;

- проаналізувати методи отримання покриттів з високоентропійних сплавів, їх можливості і вплив на структуру та властивості високоентропійних покриттів;

б) експериментальна частина:

- обрати та обґрунтувати склад порошкової композиції для отримання високоентропійного покриття на сталі;

- дослідити етапи формування структури та фазового складу порошку високоентропійного сплаву із порошкової суміші компонентів обраного складу під час короткочасного процесу механічного легування в планетарному млині;

- дослідити структуру, фазовий склад та мікротвердість порошку високоентропійного сплаву після гомогенізуючого відпалу порошку високоентропійного сплаву та додаткового розмелу агломератів, що утворилися після відпалу порошку;

- одержати високоентропійні покриття методом холодного газодинамічного напилення та дослідити їх структуру, фазовий склад та мікротвердість;

в) обговорення результатів:

- проаналізувати отримані результати та зробити висновки;

в) розділ охорони праці та безпеки в надзвичайній ситуації;

- провести аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів;

- розробити заходи щодо безпеки праці;

- розробити заходи безпеки в надзвичайних ситуаціях;

- проаналізувати отримані результати та зробити висновки.

б. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу:

- тема роботи, її актуальність;

- основні особливості високоентропійних сплавів;

- методи отримання порошкового високоентропійного сплаву та покриттів з нього;

- мета та основні завдання роботи;

- вибір та обґрунтування матеріалу дослідження;
- методи дослідження структури та механічних властивостей порошкового високоентропійного сплаву та покриттів з нього;
- експериментальні дані щодо структури, фазового складу та мікротвердості порошкового високоентропійного сплаву на різних етапах отримання та покриттів з нього;
- порівняльна діаграма покриттів з ВЕС, отриманих методом холодного газодинамічного напилення та іншими методами;
- результати та висновки дослідження.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

- публікації на конференціях («International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP» (Scopus), «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів», «Нові матеріали і технології в машинобудуванні», «International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO», «HighMatTech») щодо дослідження структури, фазового складу та мікротвердості порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву, отриманого в процесі короткочасного механічного легування, відпалу та додаткового розмелу, та покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням, з нього;
- публікації у фахових журналах («Металознавство та обробка металів», Applied Nanoscience (Scopus)) щодо дослідження структури, фазового складу та мікротвердості покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О. Г., завідувач кафедри охорони праці, промислової та цивільної безпеки	10.04.20	22.04.20

9. Дата видачі завдання: 03.02.20

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Патентно-інформаційний пошук. Аналіз літературних даних та написання літогляду	03.02.20–06.03.20	виконано
2	Вибір та обґрунтування хімічного складу ВЕС та покриттів з нього	03.02.20-07.02.20	виконано
3	Отримання сплаву методом механічного легування порошкової суміші складу Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti	07.02.20–14.02.20	виконано
4	Відпал отриманого порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву та подрібнення агломератів	14.02.20–21.02.20	виконано
5	Отримання покриттів з порошку AlNiCoFeCrTi сплаву методом холодного газодинамічного напилення (ХГН)	21.02.20–28.02.20	виконано
6	Дослідження етапів формування структури та фазового складу порошку AlNiCoFeCrTi сплаву та ХГН покриттів з нього (РСА; СЕМ-дослідження)	22.02.20–28.02.20	виконано
7	Визначення мікротвердості порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах отримання та ХГН покриттів з нього	28.02.20–06.03.20	виконано
8	Аналіз та узагальнення отриманих експериментальних результатів	11.03.20–30.04.20	виконано
9	Розділ охорони праці	15.04.20–04.05.20	виконано
10	Оформлення пояснювальної записки	11.03.20–04.05.20	виконано
11	Оформлення графічної частини	30.04.20–04.05.20	виконано

Студент



С. О. Наконечний

Науковий керівник дисертації



О. І. Юркова

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація вміщує: 116 с., 39 рис., 15 табл., 133 джерела.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ПОРОШКИ, ПОКРИТТЯ, МЕХАНІЧНЕ ЛЕГУВАННЯ, ВІДПАЛ, ХОЛОДНЕ ГАЗОДИНАМІЧНЕ НАПИЛЕННЯ, СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІКРОТВЕРДІСТЬ.

Метою роботи є дослідження особливостей формування покриттів методом холодного газодинамічного напилення порошку AlNiCoFeCrTi високоентропійного сплаву, отриманого механічним легуванням та відпалом. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються наступні завдання:

– дослідити етапи формування структури, фазового складу та мікротвердості вихідного порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву в процесі отримання;

– одержати високоентропійні покриття методом холодного газодинамічного напилення та дослідити їх структуру, фазовий склад та мікротвердість.

Об'єктом дослідження є покриття з AlNiCoFeCrTi сплаву.

Предметом дослідження є структура та мікротвердість AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом холодного газодинамічного напилення.

Методи дослідження та апаратура: Механічне легування та розмел проводили в планетарному млині. Відпал проводили в вакуумній печі. Напилювання проводили на установці DYMET 405. Структуру та фазовий склад досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу REMMA-101A, та рентгенівського дифрактометра Ultima IV ф. Rigaku. Мікротвердість визначали за методом Віккерса на приладі ПМТ-3.

Наукова новизна отриманих результатів:

– встановлено, що AlNiCoFeCrTi покриття зберігає фазовий склад та наноструктурний стан вихідного порошку AlNiCoFeCrTi сплаву завдяки низькій температурі процесу ХГН, що також дозволяє уникнути дефектів, таких як окислення, залишкові термічні напруження тощо, які часто зустрічаються в високотемпературних процесах;

– показано, що на відміну від інших методів (газотермічного напилення, лазерного та плазмового плакування) отримання покриттів з ВЕС техніка ХГН при певних параметрах тиску та температури потоку стисненого повітря одночасно виявляється ефективним методом зміцнення матеріалу AlNiCoFeCrTi покриття та підкладки при низьких температурах, дозволяючи гнучко керувати їх механічними властивостями внаслідок деформаційного зміцнення під дією інтенсивної пластичної деформації порошкових частинок з надзвичайно високою (надзвуковою) швидкістю.

ABSTRACT

The master's thesis contains: 116 p., 39 fig., 15 tab., 133 sources.

HIGH-ENTROPY ALLOYS, POWDERS, COATINGS, MECHANICAL ALLOYING, ANNEALING, COLD SPRAYING, STRUCTURE, PHASE COMPOSITION, MICROHARDNESS, FRACTURE RESISTANCE.

The aim of the work is to study the features of the coatings formation by cold gas-dynamic spraying of the powder AlNiCoFeCrTi high-entropy alloy obtained by mechanical alloying and annealing. To achieve given aim, the following tasks are solved in the work:

- to investigate the steps formation of the structure, phase composition and microhardness of the feedstock AlNiCoFeCrTi powder alloy at different stages of production;

- to obtain a high-entropy coatings by cold spraying and to study their structure, phase composition and mechanical properties.

The object of the study is the coatings of AlNiCoFeCrTi high-entropy alloy.

The subject of the study is a structure and mechanical properties of AlNiCoFeCrTi coatings obtained by the cold spraying.

Research methods and equipment: The mechanical alloying and grinding were carried out in a planetary ball mill. The homogenizing annealing was carried out in a vacuum furnace. Spraying was performed on a DYMET 405 setup. The structure and phase composition were studied using a scanning electron microscope, REMMA-106И, and Ultima IV X-ray diffractometer f. Rigaku. Microhardness was determined by indentation on PMT-3 device.

Scientific novelty of the results:

- it was found that the AlNiCoFeCrTi coating retains the phase composition and nanostructured state of the feedstock AlNiCoFeCrTi powder alloy due to the low temperature of the CS process, which also avoids such defects as oxidation, residual thermal stresses, etc., which are often found in high-temperature processes;

- it was shown that, in contrast to other methods (gas thermal spraying, laser and plasma cladding) of obtaining coatings from a HEA, the CS technique at certain parameters of pressure and temperature of the compressed air flow is simultaneously an effective method of strengthening of material of AlNiCoFeCrTi coating and substrate at low temperatures, allowing flexible control their mechanical properties due to deformation strengthening under the action of severe plastic deformation of powder particles with extremely high (supersonic) strain rate.

ЗМІСТ

	с.
ВСТУП.....	10
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1 Основні особливості високоентропійних сплавів	11
1.2 Принципи створення високоентропійних сплавів на основі твердих розчинів	14
1.3 Структура та властивості високоентропійних сплавів.....	17
1.4 Застосування високоентропійних сплавів	24
1.5 Методи отримання високоентропійних сплавів	25
1.5.1. Метод механічного легування	27
1.6 Методи отримання багатокomпонентних високоентропійних покриттів	29
1.6.1. Лазерне наплавлення	30
1.6.2. Газотермічне напилення.....	32
1.6.3. Магнетронне розпилення	34
1.6.4. Холодне газодинамічне напилення.....	35
1.7 Висновки та постановка завдань дослідження	38
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	40
2.1 Матеріали дослідження	40
2.2 Отримання порошків	41
2.3 Нанесення AlNiCoFeCrTi покриттів методом холодного газодинамічного напилення.....	41
2.4 Дослідження структури та фазового складу	42
2.5 Визначення мікротвердості.....	54
2.6 Визначення критерію в'язкості руйнування K_{IC}	58
3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	61
3.1 Отримання порошку AlNiCoFeCrTi сплаву	61
3.1.1. Формування AlNiCoFeCrTi сплаву в процесі механічного легування	61
3.1.2. Структура AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу.....	65
3.1.3. Структура AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу.....	67

3.1.4. Мікротвердість порошку AlNiCoFeCrTi сплаву	68
3.2 Покриття з AlNiCoFeCrTi сплаву, отримані методом холодного газодинамічного напилення	69
3.2.1. Структура та механічні властивості покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,8 МПа	70
3.2.2. Структура та мікротвердість покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,9 МПа	75
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	82
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ)	82
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці	86
4.2.1. Безпека технологічних процесів	86
4.2.2. Безпека виробничих приміщень	87
4.2.3. Безпека організації робочих місць	89
4.2.4. Вентиляція	89
4.2.5. Електробезпека	90
4.2.6. Захист від теплового випромінювання	91
4.2.7. Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)	91
4.3 Розрахунок продуктивності системи вентиляції	92
4.4 Безпека праці в надзвичайних ситуаціях	94
4.4.1. Пожежна безпека	95
4.4.2. Безпека в аварійних ситуаціях	96
ВИСНОВКИ	97
CONCLUSIONS	99
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	100

ВСТУП

Швидке збільшення обсягів промисловості та науково технічний прогрес потребують створення нових конструкційних та функціональних матеріалів (сплавів, композитів, керамік та інших). Це призвело до збільшення кількості компонентів, що дозволяє отримувати сплави з потрібними експлуатаційними характеристиками відповідно до вимог сучасного технологічного рівня. Наступні спроби були спрямовані на покращення конструкційних, функціональних і технологічних параметрів за рахунок мікро- та макролегування. Також велася розробка нових технологій отримання та повторної обробки матеріалів з метою підвищення міцності чи пластичності матеріалів. І в кінці ХХ століття з'являються перші роботи по створенню та комплексному дослідженню нових багатокомпонентних так званих високоентропійних сплавів (ВЕС) [1].

Першими багатокомпонентними сплавами, які були отримані, були сплави систем Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti, Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si. Дані сплави відзначаються стабільністю їх складу та високими експлуатаційними властивостями. Цей факт дає змогу створювати матеріали з високою термічною стабільністю, підвищеними характеристиками твердості, міцності, зносостійкості, електропровідності, опору впливу навколишнього середовища, зокрема, окисленню та корозії [2].

Завдяки високим експлуатаційним властивостям високоентропійні сплави є перспективним матеріалом для отримання покриттів різноманітного призначення через поєднання таких властивостей як висока твердість, міцність, корозійна стійкість, зносостійкість, термічна стабільність, тріщиностійкість тощо. Створення та дослідження багатокомпонентних металевих покриттів завдяки їх високим експлуатаційним властивостям є перспективним напрямком, який дозволить виготовляти нові покриття та застосовувати прогресивні технології їх отримання.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Вперше багатоконпонентні сплави було отримано Б. Кантором в 1981 році разом з його студентом Аленом Вінсентом. Вони зробили кілька еквіатомних сплавів, змішуючи безліч різних компонентів в рівних пропорціях. Зокрема, це дослідження відображає максимальну можливу кількість компонентів в багатоконпонентному сплаві, а саме 20 різних компонентів, вміст кожного з яких становить 5 ат.% [1].

Таким чином, високоентропійні сплави (ВЕС) представляють собою багатоконпонентні сплави, що містять понад п'ять основних елементів у рівних або близьких до рівних атомних відсотках (від 5 % до 35 %). Завдяки високій ентропії змішування ВЕС, як правило, замість декількох інтерметалідних фаз утворюють прості тверді розчини, переважно зі структурою кубічного кристала. Крім того, завдяки уповільненій атомній дифузії ВЕС мають здатність легко утворювати наноструктурний стан та аморфні фази [1], [2].

1.1 Основні особливості високоентропійних сплавів

Існує безліч факторів, що впливають на мікроструктуру і властивості ВЕС. Серед них виділяють чотири основні ефекти: висока ентропія змішування, спотворення кристалічної решітки, уповільнена дифузія та ефект змішування. При цьому висока ентропія змішування та уповільнена дифузія впливають на термодинаміку та кінетику процесу отримання, відповідно, в той час як спотворення кристалічної решітки та ефект змішування впливають на структуру та властивості, відповідно [1]–[3].

Основний принцип багатоконпонентних ВЕС полягає в тому, що високі значення ентропії змішування фаз твердого розчину підвищують їх стійкість порівняно з інтерметалічними сполуками, особливо при високих температурах [1]–[3]. Хоча загальна ентропія змішування має чотири внески, такі як

конфігураційна, вібраційна, магнітна дипольна та електронна випадковість, конфігураційна ентропія є домінуючою порівняно з іншими трьома внесками.

Висока конфігураційна ентропія $\Delta S_{\text{конф}}$ зменшує вільну енергію Гіббса (ΔG_{mix}) утворення твердого розчину відповідно до рівняння $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{config(mix)}}$ (ΔH_{mix} – ентальпія змішування) та стабілізує тверді розчини, тим самим знижуючи тенденцію до впорядкування та сегрегації під час процесу затвердіння, що, отже, робить формування твердого розчину більш легким та стабільнішим, ніж інтерметалідні чи інші впорядковані фази [1]–[4]. Про це вперше повідомив J.-W. Yeh та його колеги [1].

Високе значення ентропії змішування в ВЕС пояснюється залежністю Больцмана [4] – $\Delta S_{\text{mix}} = R \cdot \ln(n)$, де R – газова постійна, n – число хімічних елементів в сплаві.

Згідно з залежністю Больцмана ентропія змішування повинна досягати значення $\Delta S_{\text{mix}} > 12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ для 5-ти і більше компонентних сплавів (рис. 1.1) [4].

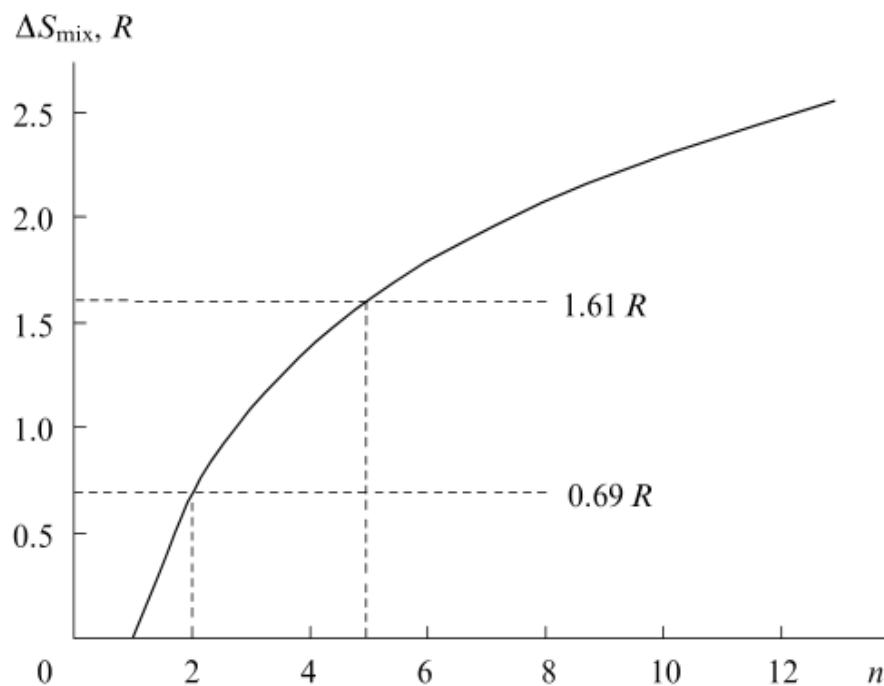


Рисунок 1.1 – Залежність ентропії змішування від кількості компонентів [1]

Причиною спотворення кристалічної решітки є формування неупорядкованого твердого розчину. Різні комбінування складових елементів може привести до значних спотворень, що істотно позначиться як на структурі так і на властивостях одержуваних сплавів (збільшення міцності та твердості, розсіювання випромінювання тощо) [1]–[5]. На рисунку 1.2 представлено спотворення кристалічної решітки в п'ятикомпонентному сплаві [1].

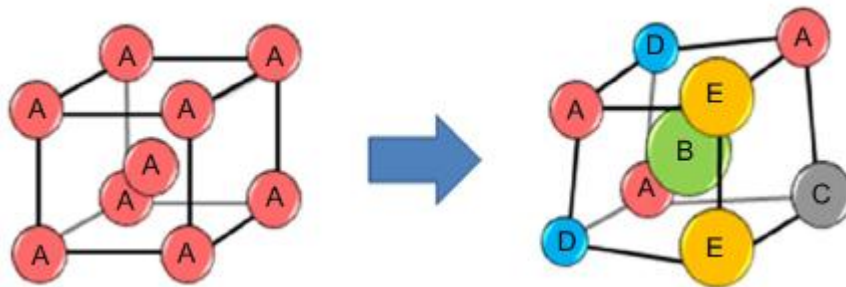


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення кристалічної решітки в п'ятикомпонентному сплаві [1]

Уповільнена дифузія. Через різні потенційні енергії між вузлами кристалічної решітки змінюється. Флуктуації потенційної енергії міжатомного зв'язку значно впливають на кінетику дифузії і енергію її активації. Наприклад, в системі Co-Cr-Fe-Mn-Ni компоненти сплаву за величиною коефіцієнтів дифузії розміщуються в такій послідовності: $Mn > Cr > Fe > Co > Ni$ [1], [6]. Низькими значеннями коефіцієнтів дифузії атомів в багатокомпонентних системах обумовлені такі їх властивості, як повільне зростання зерен, міцність при високій температурі, формування наноструктур і нанорозмірних виділень [1], [7].

Ефект змішування полягає в тому, що у властивості ВЕС вносять вклад як атоми окремих елементів, так і сформовані під час отримання фази [1]–[4], [8]. На рисунку 1.3 представлено чотири можливі варіанти змішування трьох компонентів, в той час як ВЕС мають п'ять і більше компонентів. Значна відмінність при цьому полягає в високій ентропії змішування та уповільненій

дифузії ВЕС, що сприяє сповільненню фазових перетворень та формуванню стабільних твердих розчинів [1].

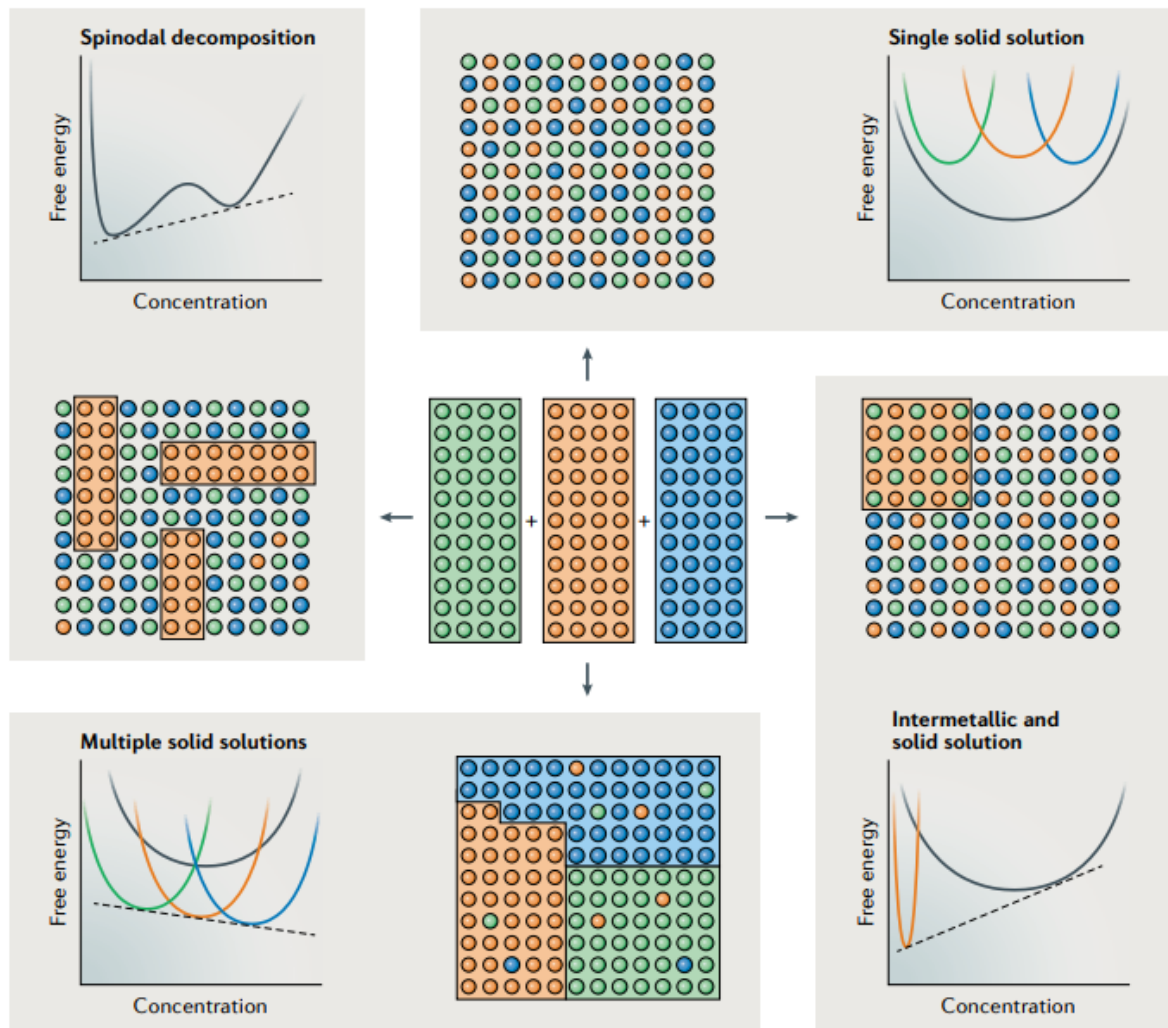


Рисунок 1.3 – Можливі варіації змішування трьох компонентів [7]

1.2 Принципи створення високоентропійних сплавів на основі твердих розчинів

В основному ВЕС в своєму складі мають один або декілька твердих розчинів з певною структурою. За допомогою певних параметрів можна спрогнозувати основні фази, які буде мати отриманий сплав. Такими параметрами для ВЕС виступають [4], [9]:

- ентропія змішування ($\Delta S_{mix} > 12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);
- різниця атомних радіусів ($\delta < 6,5 \%$);
- ентальпія змішування ($-15 \text{ кДж/моль} \leq \Delta H_{mix} \leq 5 \text{ кДж/моль}$);
- концентрація валентних електронів (КВЕ), яка визначає тип кристалічної решітки, що утворюється в сплаві.

Проте слід зазначити, що для різних методів отримання ці параметри можуть бути іншими. Наприклад, для методу механічного легування більш доцільно використовувати сплав з параметром $\delta < 4,6 \%$ [5]. Таким чином, на думку багатьох дослідників, необхідно переглянути і розробити нові критерії формування твердих розчинів для ВЕС [1], [10], [11].

Але фактично отримані фазовий склад та структура можуть виявитися відмінними від теоретичних, хоча очікувані фази при цьому зазвичай все ж присутні [1], [2], [12]–[15]. Наприклад, CoCrFeMnNi ВЕС, отриманий литтям і механічним легуванням, має однофазну ГЦК структуру [14]. Але цей же сплав, отриманий методом механічного легування та наступного іскро-плазмового спікання, має включення карбіду хрому Cr₇C₃ [13].

В роботі [16] досліджувалась можливість отримання ВЕС на основі чистих твердих розчинів. Було розроблено та підготовлено кілька ВЕС для перевірки умов утворення чистих однофазних твердих розчинів [16]:

- $\delta < 4,27\%$, $-7,27 \text{ кДж/моль} \leq \Delta H_{mix} \leq 4 \text{ кДж/моль}$ та КВЕ > 8 для ГЦК твердого розчину:

- $\delta < 4,27\%$, $-7,27 \text{ кДж/моль} \leq \Delta H_{mix} \leq 4 \text{ кДж/моль}$ та КВЕ $< 6,87$ для ОЦК твердого розчину.

Результати досліджень [16] показали, що правила утворення чистих твердих розчинів можуть бути добре застосовані до класичних ВЕС з ентропією змішування більше $12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, в той час як для інших ВЕС параметри будуть змінюватись.

Різниця атомних радіусів δ визначається за формулою [1]–[5], [8], [15]:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.1)$$

де

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i,$$

де c_i – концентрація i -ї складової в сплаві;

r_i – атомний радіус i -го елемента.

Ентальпія змішування ΔH_{mix} визначається за рівнянням [1]–[5], [8], [15]:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (1.2)$$

де

$$\Omega_{ij} = 4\Delta_{mix}^{AB},$$

де Δ_{mix}^{AB} – ентальпія змішування подвійних сплавів AB .

Різниця електронегативності хімічних елементів сплаву $\Delta\chi$ визначається за формулою [1], [8], [15]:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.3)$$

де

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n c_i x_i$$

де c_i – концентрація i -ї складової в сплаві;

x_i – електронегативність Паулі i -го хімічного елементу.

Концентрація валентних електронів визначається за формулою [1], [8], [15]:

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{КВЕ})_i \quad (1.4)$$

де c_i – концентрація i -ї складової в сплаві [5].

При значенні КВЕ > 8 відбувається формування ГЦК структури, а при КВЕ $< 6,87$ відбувається формування ОЦК структури. В той же час в проміжку між ними відбувається формування ОЦК та ГЦК кристалічних структур.

1.3 Структура та властивості високоентропійних сплавів

Властивості ВЕС визначаються їх елементним складом, структурою і методом отримання. Багатокомпонентні металеві сплави можуть мати наступний фазовий склад та структуру: аморфну, однофазну (ОЦК-, ГЦК-, ГЦУ-тверді розчини), двохфазну (дві ОЦК або ГЦК фази чи їх комбінації) та твердого розчину з включеннями інтерметалідів [1]. Через велику кількість можливих структур перед вибором компонентів ВЕС слід визначити, який саме фазовий склад та структуру бажано отримати в результаті експерименту. При цьому необхідно враховувати і значний вплив методу отримання ВЕС [1], [8].

Отримання багатокомпонентних металевих сплавів методом лиття приводить до формування структури характерної литим сплавам. Метод вакуумно-конденсаційного наплення покриттів сприяє формуванню твердих

розчинів. А метод механічного легування дозволяє отримувати нанокристалічну структуру ВЕС [1], [8], [15].

Високоентропійні сплави з ОЦК кристалічною структурою мають переважно високу міцність і низьку пластичність, тоді як у матеріалів з ГЦК структурою нижча міцність і вища пластичність. При цьому важливе значення має вплив елементів сплаву на відповідні фази та властивості [1].

Одним з найбільш застосовуваних легуючих елементів в ВЕС з перехідними елементами є алюміній. Встановлено, що Al в багатокомпонентних сплавах при малих концентраціях стабілізує ГЦК структуру, а в більш великій кількості виступає як стабілізатор ОЦК структури [1], [16], що можна пояснити тим фактом, що він утворює стабільні бінарні сполуки з багатьма елементами. Також вважається, що він надає міцності і стійкості до окислення [14], [15]. Так, автори [17] вивчали вплив вмісту Al на утворення фаз в ВЕС і вияснили, що неупорядкована ГЦК фаза змінюється на впорядковану ОЦК фазу зі збільшенням вмісту алюмінію Al до 1,0 моля. Іншу ситуацію спостерігали автори [18] при вивченні впливу вмісту алюмінію Al на мікроструктуру $Al_xCrNbTiVZr$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ і 1) сплаву, отриманого за допомогою дугової плавки з наступним відпалом. Даний сплав показав мікроструктуру, що складається з ОЦК та ГЦК фаз. Тобто вплив Al на мікроструктуру залежить від складу сплаву [17], [18].

Автором [15] було розглянуто вплив Al (рис. 2.4) на твердість деяких ВЕС. З рис. 1.4 видно, що твердість $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCoCrFeNi_2$ та $Al_xCoCrFeNi$ сплавів збільшується зі збільшенням вмісту Al сплавах. Внесок Al в підвищення твердості пов'язаний з механізмом твердо розчинного, дисперсійного та наноструктурного зміцнення. Для $Al_xCoCrFeMo_{0,5}Ni$ і $Al_xCoCrFeNiTi$ спостерігається інша ситуація, коли твердість збільшується при вмісті Al нижче 1,0, а при вмісті Al вище 1,0 твердість знижується. Це пояснюється фазовим складом та мікроструктурами даних сплавів, згідно з якими відбувається утворення більш міцної ОЦК фази, яка при вмісті Al вище 1,0 стає більш крихкою [15].

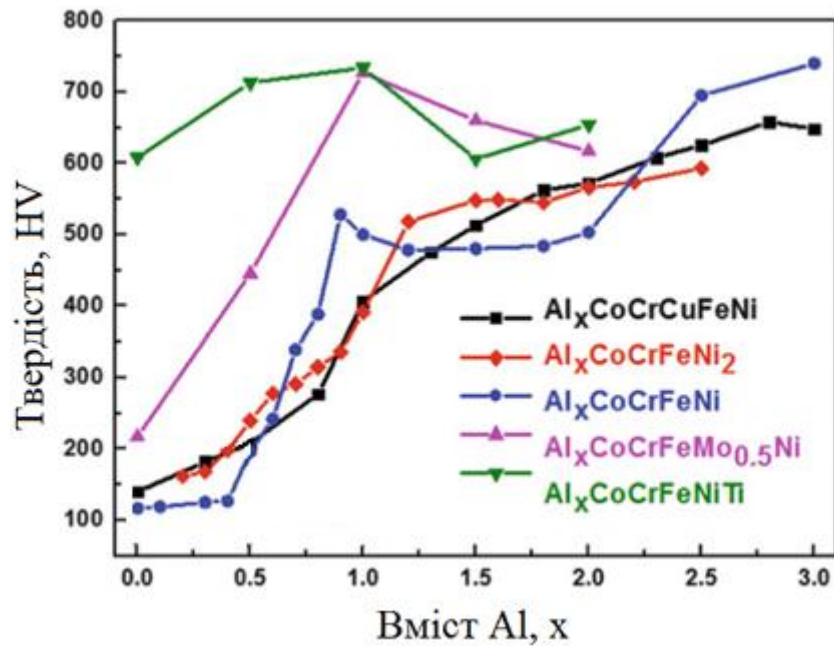


Рисунок 1.4 – Вплив вмісту Al на твердість $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCoCrFeNi$, $Al_xCoCrFeNi_2$, $Al_xCoCrFeMo_{0.5}Ni$, та $Al_xCoCrFeNiTi$ сплавів [15]

Авторами [19] було вивчено вплив додавання Al на корозійні властивості $Al_xCoCuFeNiTi$ сплаву. Збільшення вмісту Al до $x = 0,25$ показало збільшення корозійної стійкості сплаву як в 3,5 %-ному розчині NaCl, так і в азотній кислоті. Проте при збільшенні вмісту Al корозійна стійкість зменшується. Аналогічні результати були отримані авторами роботи [19] для $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ сплаву, корозійна стійкість якого виявилася меншою, ніж в нержавіючій сталі, та недостатньою для забезпечення корозійної стійкості сплаву в 3,5%-ному розчині NaCl. Ці дослідження встановлюють, що ВЕС з незначним додаванням Al мають більш кращу корозійну стійкість та є потенційними матеріалами для використання в суворих морських умовах, а також в кислому середовищі [19], [20].

Перехідні елементи (Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, and V) утворюють важливі складові ВЕС. Вони стабілізують фази, подібні до власної кристалічної структури елемента. Co (вище за 450 °C), Cu та Ni є елементами з ГЦК кристалічною решіткою і стабілізують ГЦК фазу в ВЕС, а Cr, Mo, V і Ti (при високих

температурах має ОЦК кристалічну решітку) сприяють формуванню ОЦК структури [1], [15].

Автором [15] було розглянуто вплив В, Ni, V (рис. 1.5). Так, сплав $AlV_xMnNiTi$ має високу твердість, яка збільшується від 740 HV до 779 HV при збільшенні вмісту В, що може бути викликано спотворенням кристалічної решітки. Аналогічно збільшується твердість $AlCoCrFeNiV_x$ сплаву зі збільшенням вмісту V, тоді як в $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$ сплаві спостерігається спочатку незначне зменшення твердості при $x < 0,4$, а потім підвищення при значенні x від 0,4 до 1,2, після чого твердість сплаву починає зменшуватись. Дана ситуація пояснюється збільшенням об'ємної частки ОЦК фази в сплаві та включеннями σ -фази. В $AlCrFeCuNi_x$ спостерігається практично постійна твердість на рівні 490 HV при значенні x в діапазоні від 0,6 до 1,0. Але твердість помітно зменшується, коли значення x знаходиться в діапазоні від 1,0 до 1,4, що є наслідком зменшення частки багатую Cr та Fe ОЦК фази [15].

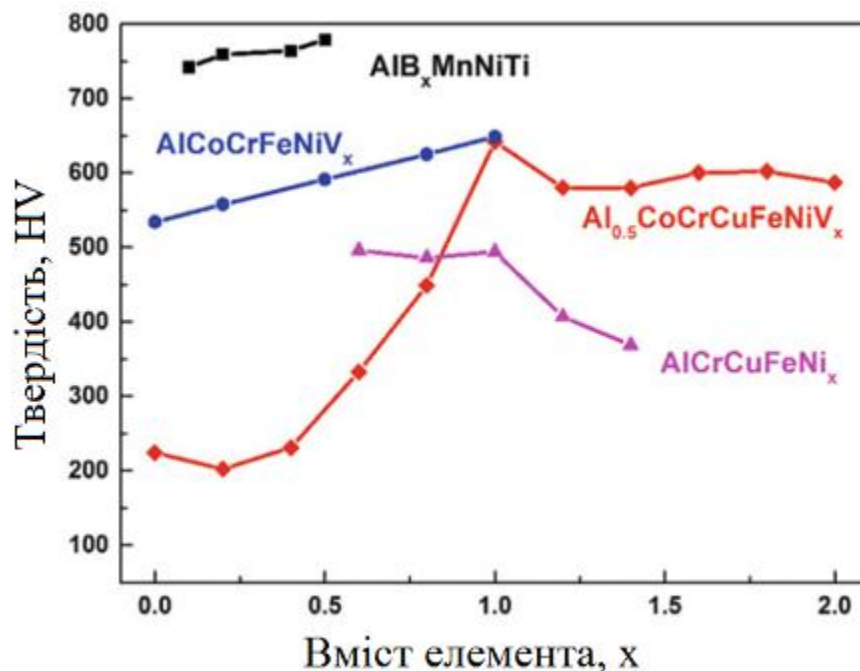


Рисунок 1.5 – Вплив вмісту В, Ni та V на твердість $AlMnNiTiV_x$, $Al_{0,5}CoCrCuFeNiV_x$, $AlCoCrFeNiV_x$ та $AlCrFeCuNi_x$ сплавів [15]

Також автором [15] було розглянуто вплив Co, Cr, Nb та Mo (рис. 1.6) на твердість деяких ВЕС. Твердість $\text{AlCrFeMo}_x\text{Ni}$ сплаву збільшується від 472,4 HV до 911,5 HV при збільшенні вміста Mo, що обумовлено твердорозчинним зміцненням та перетворенням твердого розчину типу CrFe на σ -фазу типу CrFeMo. Аналогічна ситуація спостерігається при збільшенні вмісту Nb в $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$ сплаві. Збільшення вмісту Co навпаки зменшує твердість $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0,5}\text{Ni}$ сплаву, що пов'язано з великою часткою σ -фази. Протилежна ситуація спостерігається для подібного $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0,5}\text{Ni}$ сплаву при збільшенні вмісту Cr, твердість якого збільшується від 601 HV до 867 HV результати збільшення кількості твердої σ -фази, складовою частиною якої є Cr [15].

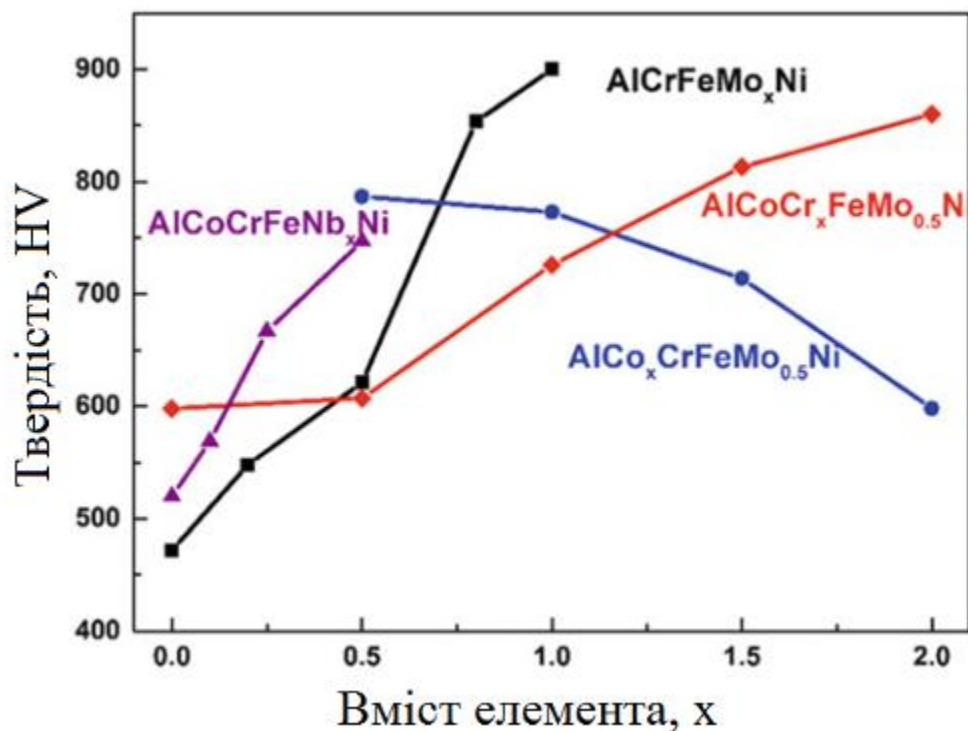


Рисунок 1.6 – Вплив вмісту Co, Cr, Nb та Mo на твердість AlCrFeNiMo_x , $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0,5}\text{Ni}$ та $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0,5}\text{Ni}$ сплавів [15]

В роботі [21] було досліджено вплив вмісту Cr на мікроструктуру, твердість та корозійні властивості $\text{AlCr}_x\text{FeNi}_2\text{Cu}_{1,6}$ ($x = 0,5, 1,5, 2,5$) сплаву. У всіх сплавах

присутні дві прості фази: ГЦК і ОЦК. Результати досліджень показали збільшення корозійної стійкості сплаву зі збільшенням вмісту Cr. Також відбувається збільшення твердості від 320 HV до 460 HV. Мікроструктура 22вердо розч поверхні вказує на те, що кількість ям зменшується в міру збільшення вмісту хрому. Таким чином, елемент Cr сприяє підвищенню корозійної стійкості та твердості ВЕС [21].

Авторами [22] було досліджено вплив вмісту Co на механічні властивості $(AlCoCrFeNi)_{100-x}Co_x$ сплаву. Результати випробування на стиснення показали, що додавання Co має позитивний вплив на підвищення пластичності AlCoCrFeNi сплаву. Однак також спостерігається незначне зниження границі міцності при збільшенні вмісту Co [22].

В роботі [23] було досліджено вплив вмісту кобальту на термічні, механічні та мікроструктурні властивості $Al_{0,4}FeCrNiCo_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 1,0$) сплаву. Отримані результати показали, що $Al_{0,4}FeCrNiCo_x$ сплав має два твердих розчина типу ГЦК + ОЦК при вмісті Co до $x = 0,75$, а $Al_{0,4}FeCrNiCo$ сплав має однофазну ГЦК структуру. Спостерігається зниження границі текучості при стисненні та мікротвердості від 965 МПа до 233 МПа та від 253 Нv до 156 HV, відповідно. Також знижується теплопровідність від 4,87 Вт/мК до 2,67 Вт/мК. При цьому методом диференціальної скануючої калориметрії було показано, що $Al_{0,4}FeCrNiCo_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 1,0$) сплав термічно стійкий до 1000 °C [23].

Автором [24] було досліджено вплив вмісту кобальту на зносостійкість $Al_{0,4}FeCrNiCo_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 1,0$) сплаву та показано, що попри зменшення твердості зі збільшенням вмісту Co відбувається підвищення зносостійкості сплавів [24].

Авторами [25] було вивчено вплив Mo на еволюцію мікроструктури і механічні властивості $Al_{0,5}CoCrFeMo_xNi$ (x змінюється від 0 моль до 0,5 моль) ВЕС, отриманого дугового плавленням. Лита мікроструктура $Al_{0,5}CoCrFeMo_xNi$ з $x = 0$ моль та $x = 0,1$ моль складається з ГЦК і впорядкованої ОЦК фази на основі Ni та Al. Однак збільшення вмісту Mo вище 0,2 моль призводить до утворення σ -фази на основі Cr та Mo. Збільшення вмісту Mo від 0,3 моль до 0,4 моль збільшує

границю міцності при розтягуванні та границю плинності, що пов'язано зі збільшенням вмісту σ -фази при збільшенні вмісту Мо [25].

В роботі [26] було досліджено вплив Мо на корозійну стійкість, твердість та міцність $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Mo}_x$ (x змінюється від 1 мас.% до 3 мас.%). Твердість сплаву практично не змінюється, але міцність збільшується від 114 Мпа до 141 Мпа. Корозійна стійкість сплаву при цьому навпаки знижується [26].

Ті часто додають для поліпшення корозійної стійкості сплавів і підвищення міцності за рахунок зриву розчинного зміцнення або осадження. Ті зазвичай сприяє утворенню ОЦК-структури [1], [15]. Однак автори [27] показали, що збільшення вмісту Ті в AlCoCrFeNiTi_x ВЕС від ат. 0 % до 0,5 ат. % сприяє поділу однієї фази ОЦК на дві ОЦК фази з різними періодами решітки [27].

В роботі [28] було досліджено вплив вмісту Мп на структуру, механічні властивості та електрохімічні корозійні властивості $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNiMn}_x$ ($x = 0, 0,1$ і $0,3$) сплаву. З'ясовано, що вміст Мп не впливає на структуру, а сплав завжди складається з ОЦК твердого розчину. При збільшенні вмісту Мп в сплаві твердість збільшується з від 141 НV до 156 НV. При цьому границя плинності та границя міцності на розрив збільшуються від 119 МПа до 158 МПа та від 295 МПа до 371 МПа, відповідно. Збільшення межі текучості обумовлено зміцненням твердим розчином, а збільшення межі міцності на розрив обумовлено збільшенням зміцнення при роботі через зменшення енергії дефектів упаковки. Поляризаційні криві показали, що корозійна стійкість сплаву трохи зменшується при збільшенні вмісту Мп [28].

Авторами [29] було досліджено вплив Мп на термостабільність CrFeCoNi сплаву, який становить основу багатьох інших систем з високою ентропією. Для трьох сплавів (CrFeCoNi , $\text{CrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ та CrMnFeCoNi) була проведена термічна витримка протягом 1000 годин при температурах 500 °С, 700 °С та 900 °С. Було з'ясовано, що сплав без Мп і сплав з невеликим вмістом Мп ($\text{CrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$) показали відсутність фазових змін, тоді як CrMnFeCoNi виявився термічно нестабільним. Таким чином, Мп має дестабілізуючий вплив на термостабільність сплаву в значних концентраціях [29].

ВЕС мають високу термічну стабільність при температурах до 1000 °С [1], [7], [15] та низьку високотемпературну повзучість [30]. Сплави, що містять тугоплавкі ОЦК – метали мають більш високу термічну стабільність в діапазоні температур від 20 °С до 900 °С [30]. Після відпалу при 1000 °С, згідно з дослідженнями [30], в багатокomпонентних сплавах еквіатомного складу відбувається розпад твердого розчину з утворенням дисперсних інтерметалідних фаз. Також тугоплавкі метали забезпечують додаткове зміцнення та призводять до ефектів підвищення термічної стабільності, міцності і пружних властивостей [30].

Також значний вплив на міцність має наявність інтерметалідних фаз – збільшення їх вмісту призводить до значного збільшення твердості, модуля пружності, границя текучості, але водночас знижує ступінь деформації. Проте при певних співвідношеннях компонентів можливе отримання матеріалу з більшою низькотемпературною пластичністю та підвищеними значеннями високотемпературної міцності [1], [7], [15].

1.4 Застосування високоентропійних сплавів

Чудові поєднання властивостей роблять ВЕС потенційним матеріалом для застосування в багатьох сферах в якості функціональних та конструкційних матеріалів. На даний час ВЕС вже знайшли такі застосування: перехідний шар між двома типами сплавів; матеріалі з чудовими суперпарамагнітними, феромагнітними та м'якими магнітними властивостями; матеріал для облицювання та посудин високого тиску через їх високу радіаційну стійкість та високу стійкість до корозії; термозахисні, термостійкі або зносостійкі покриття; матеріали ядерної енергетики [1].

Автором [1] наводяться декілька прикладів застосування ВЕС: підшипник з $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$ сплаву (рис. 1.7, а), прокатана фольга товщиною 70 мкм з $\text{Al}_5\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{20}$ (мас.%) сплаву (рис. 1.7, б) та філь'єра з $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ сплаву зі зміцненим поверхневим шаром (рис. 1.8).



a – $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$ підшипник; *б* – $\text{Al}_5\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{20}$ (мас.%) фольга

Рисунок 1.7 – Приклади застосування ВЕС [1]

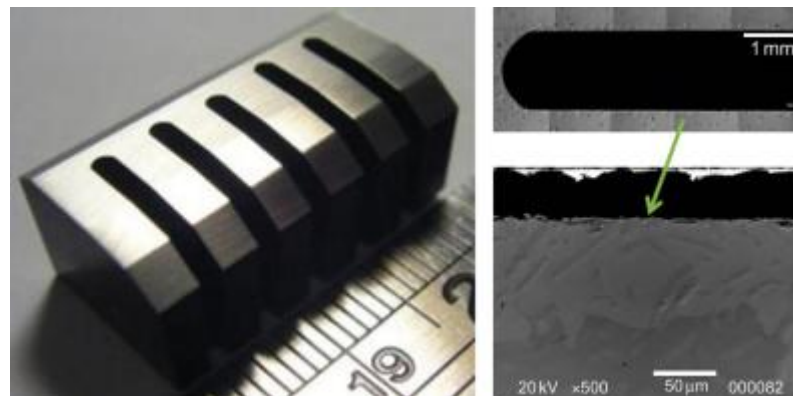


Рисунок 1.8 – Філь'єра з $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ сплаву зі зміцненим поверхневим шаром [1]

1.5 Методи отримання високоентропійних сплавів

Отримання багатокомпонентних високоентропійних сплавів проводять за допомогою таких же методів як і традиційні сплави: лиття, гартування розплаву, осадженням плівок з газової фази, механічне легування, дугова плавка та інші. При цьому слід відмітити, що кожен метод має свої переваги та недоліки і вибір методу залежить від отримання необхідних характеристик матеріалу [1], [15]. Гартуванням розплаву отримують високоентропійні сплави з

нанокристалічною (склоподібною) структурою за рахунок підвищення швидкості утворення зародків кристалізації і зниження темпу росту кристалів [30]. Осадження плівок з газової фази використовується для нанесення тонких покриттів на поверхню за допомогою вакуумно-конденсаційного методу. Формування покриття відбувається з потоку частинок в атомарному, молекулярному або іонізованому стані [31]. Механічне легування забезпечує формування стабільної мікроструктури з однорідним хімічним складом, а також формування нанокристалічної структури, що підвищує механічні властивості сплавів [1], [2], [4], [32]–[35].

В останнє десятиліття найбільш поширене отримання ВЕС методами механічного легування (МЛ) в вигляді порошку, який потім можна використовувати як матеріал для напилення, так і для подальшого формування виробу іншими методами. Наприклад, останнім часом значна кількість робіт присвячується отриманню ВЕС методом МЛ та подальшого іскроплазмового спікання [1], [2], [4], [36]. При цьому дослідниками відмічається покращення певних властивостей сплавів, тобто поєднання МЛ зі спіканням дозволяє покращити властивості ВЕС [1], [2], [4], [32]–[36].

Також для отримання ВЕС використовують механічне легування з наступним спіканням під тиском [37]–[39], спіканням в вакуумі або гомогенізуючим відпалом [40]–[44]. Наприклад, в роботах [37]–[39] було отримано AlCuNiFeCr сплав методом механічного легування та спікання під тиском. Отриманий сплав складається з одного ГЦК твердого розчину та двох ОЦК твердих розчинів, в той час як до спікання в сплаві був тільки ОЦК твердий розчин, що згідно з диференціальною скануючою калометрією пов'язано з фазовими перетвореннями при температурі 580 °С. Мікротвердість сплаву збільшилась від 9,5 ГПа до 10,5 ГПа після спікання. При цьому сплав все ще має нанокристалічну структуру [37]–[39]. Аналогічна тенденція зі збільшенням мікротвердості спостерігається для ВЕС, отриманих поєднанням механічного легування зі спіканням у вакуумі або відпалом [40]–[44].

1.5.1 Метод механічного легування

Механічне легування (МЛ) [32] є унікальним процесом виробництва сполук із різномірних компонентів у вигляді порошку, теоретична концепція якого була запропонована ще в 70-х роках. Даний метод спочатку був винайдений для виробництва сплавів з оксидно-дисперсійних зміцненням, але потім був успішно застосований для виробництва різних матеріалів, таких як: інтерметаліди; впорядковані сполуки; сплави на основі твердих розчинів; матеріали з аморфною структурою або квазікристалічними фазами; наноккомпозити [1], [5], [32].

В основі даного методу лежить явище, що представляє собою повторюваний процес міжчастинкового зварювання («холодне зварювання») під час деформації частинок між розмельними тілами, що зіштовхуються з одночасним розшаруванням поблизу поверхонь зіткнення розмельних тіл до того моменту, поки не досягається рівноважний стан структури. Завдяки утворенню нанорозмірних частинок, МЛ забезпечує підвищену ентропію змішування та стабільність фаз твердого розчину в ВЕС. При цьому за допомогою різних параметрів подрібнення, таких як тип подрібнення, швидкість подрібнення та час подрібнення, можливо керувати мікроструктурою і властивостями ВЕС. Крім того, на відміну від хімічних методів або методів осадження, МЛ дозволяє здійснювати великомасштабне виробництво порошку за допомогою планетарних кульових млинів, атриторних млинів тощо [5], [32].

В більшості робіт по отриманню ВЕС даним методом розглядається вплив часу подрібнення на їх фазову еволюцію. Ступінь легування під час подрібнення часто визначається за допомогою рентгенограм порошоків через регулярні інтервали часу. Більшість фаз твердого розчину в ВЕС утворюються в інтервалі від 15 годин до 40 годин після подрібнення. Особливо тривале подрібнення часто використовується для виробництва аморфних ВЕС [1], [5], [32]. Сплави AlBCFeNiSi і AlBCeFeNiSi [45] показують повну аморфізацію після 140 годин подрібнення, в той час як для отримання аморфної фази в AlBFeNiSi потрібно 240 годин подрібнення [46].

Хоча збільшення часу подрібнення призводить до утворення більш однорідного сплаву, але також збільшується вірогідність забруднення, що виникає під час подрібнення. Тому іноді порошки подрібнюють тільки протягом короткого часу подрібнення, а потім відпалюють або ущільнюють для утворення сплаву. Це називається механічною активацією. Так, автори [47] використовували механічну активацію для синтезу AlCoCrFeNi сплаву, що включало подрібнення протягом 1 години з наступним іскроплазмовим спіканням при 1000 °C. Кінцевий сплав показав суміш ОЦК та ГЦК фаз. МЛ аналогічного сплаву протягом 35 год з наступним іскроплазмовим спіканням при 1000 °C також приводили до аналогічної структури [32], [47].

Одним з інтуїтивних питань в контексті МЛ ВЕС є роль конфігураційної ентропії в кінетиці легування. Хоча очікується, що висока ентропія в ВЕС стабілізує структуру твердого розчину, але чи впливає вона на швидкість утворення сплаву під час МЛ? Автори [48] показали в своєму недавньому звіті, що час подрібнення, необхідний для отримання однофазного ГЦК твердого розчину в FeNi сплаві, становить 20 годин, в той час як для CoFeNi, CoCrFeNi і CoCrFeMnNi сплавів цей час становить 15 годин. Авторами [49] повідомлялося, що при синтезі ВЕС із системи Al-Co-Cu-Ni-Ti-Zn з бінарного CuNi сплаву в будь-якому випадку для утворення сплаву потрібно 20 годин подрібнення. Це вказує на те, що підвищена конфігураційна ентропія не робить істотного впливу на швидкість розчинення компонентів під час МЛ [32], [48], [49].

Традиційний спосіб отримання ВЕС за допомогою МЛ вимагає змішування окремих елементів в необхідній пропорції за один етап. Отже, формування фази визначається внутрішніми термодинамічними і кінетичними факторами системи. Автори [50] запропонували новий підхід для отримання ВЕС за допомогою МЛ, який включає поетапне додавання складових елементів. Цей підхід називається послідовним легуванням [32], [50].

Вони проілюстрували це більш детально через процес утворення нанокристалічного AlCoCrFeNi ВЕС (рис. 1.9). Наприклад, спочатку бінарний CoNi утворюється шляхом подрібнення елементарних порошоків Co і Ni. На

наступних етапах додаються Fe, Cr і Al з утворенням потрійних (CoFeNi), четвертинних (CoCrFeNi) і потім потрійних (AlCoCrFeNi) сплавів відповідно. Аналогічно, AlCoCrFeNi був отриманий 13 різними послідовностями. Залежність утворених фаз від послідовності змішування представлено на рисунку 1.9. Таким чином, в процесі МЛ існує можливість регулювати отримувану структуру та властивості при однаковому складі [32], [50].

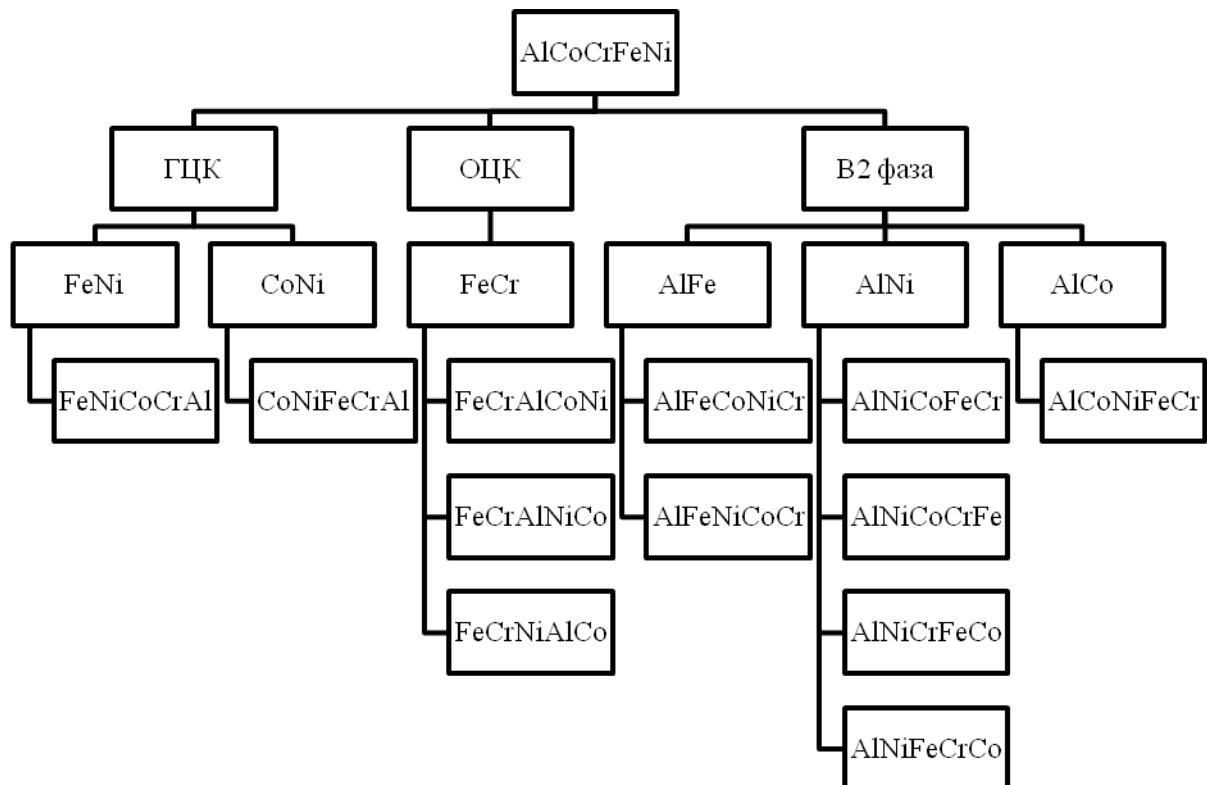


Рисунок 1.9 – Різні послідовності механічного легування ВЕС [50]

1.6 Методи отримання багатокомпонентних високоентропійних покриттів

Зазвичай нанесення покриттів з ВЕС виконують методами лазерного наплавлення [1], [15], [51], газотермічного напилення (переважно плазмового) [1], [14], [52], магнетронного та вакуумно-конденсаційного розпилення [1], [15].

1.6.1 Лазерне наплавлення

Лазерне наплавлення – це метод, основною метою якого є поліпшення механічних властивостей поверхні матеріалів за допомогою додавання тонких шарів різних матеріалів. Загальна схема лазерного наплавлення представлена на рис. 1.10 [51], [53], [54].

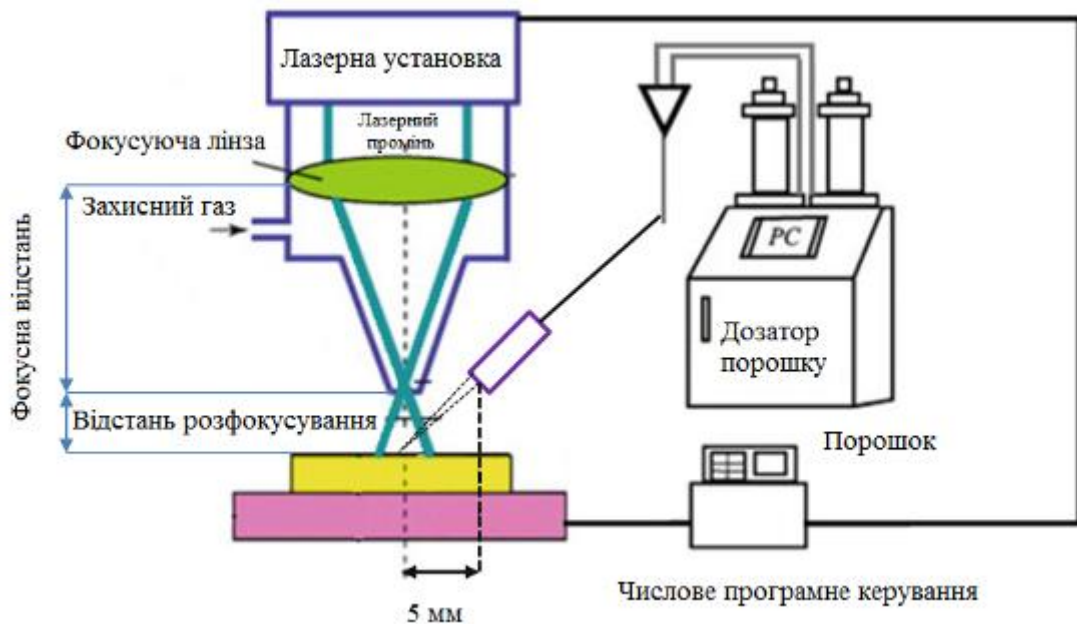
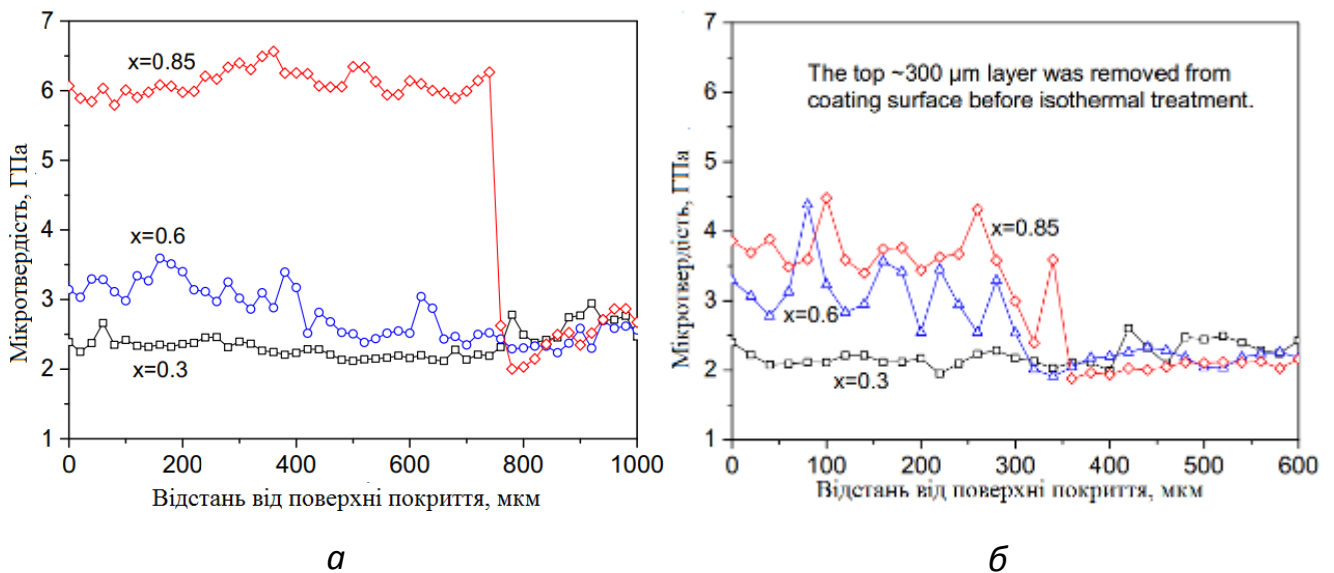


Рисунок 1.10 – Загальна схема установки для лазерного наплавлення [53]

Даний метод використовує лазер як джерело тепла при нанесенні тонкого шару певного матеріалу з заданими властивостями на певну підкладку, що забезпечує плавлення поверхні наплавлюваного матеріалу оболонки та поверхні підкладки. Область наплавлення нагрівається за рахунок поглинання енергії, випромінюваної лазерним променем. Підведення тепла, що забезпечується потужним лазером (в більшості промислових застосувань найбільш використовується потужність перевищує 5 кВт), добре обмежене і дуже інтенсивне, що збільшує швидкість нагріву поверхневого шару. Нагрітий поверхневий шар гартується після проходження лазера шляхом розсіювання тепла в самій холодній частині виробу. Високі швидкості нагріву (охолодження) в

поверхневому шарі призводять до подрібнення зерна і утворення метастабільних фаз або зміни мікроструктур [51], [53], [54].

Автори [54] досліджували $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ сплав ($x = 0,3, 0,6$ і $0,85$), отриманий шляхом прямого лазерного осадження на підкладці з аустенітної сталі марки 253МА з використанням суміші змішаних елементарних порошків. В усіх випадках спостерігається еволюція кристалічної структури сплаву від ГЦК до ГЦК + ОЦК та ОЦК, що супроводжується збільшенням мікротвердості покриття (рис 1.11, а). Проте підвищений вміст Al також призведе до зниження мікроструктурної стабільності покриттів, що призводить до зменшення мікротвердості покриттів при ізотермічній витримці при протягом 100 годин при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис 1.11, б). Крім того, в мікроструктурі покриття спостерігаються практично непомітні тріщини при вмісті Al до 0,6 моль, а при збільшенні вмісту Al спостерігаються деякі незначні вертикальні тріщини, що, швидше за все, викликано утворенням ОЦК фази [54].



а – покриття після лазерного наплавлення:

б – покриття після ізотермічної витримки

Рисунок 1.11 – Мікротвердість $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ сплаву ($x = 0,3, 0,6$ і $0,85$), отриманого шляхом прямого лазерного осадження на підкладці з аустенітної сталі

[54]

Подібна ситуація спостерігалася авторами [51] для покриттів з AlCoCrFeNiTi сплаву, що були отримані методом механічного легування (МЛ) та лазерної наплавлення на сталевий підкладці H13. Кінцеві подрібнені частинки порошку AlCoCrFeNiTi сплаву після МЛ демонстрували просту ОЦК фазу та середній розмір зерен менше 4 мкм. Після наплавлення крім ОЦК фази в покритті спостерігається ГЦК фаза, вміст якої збільшується зі збільшенням потужності лазера, про що свідчить збільшення піків рентгенофазного аналізу. Самі покриття показали відмінний зв'язок з підкладкою та малу кількість дефектів. Мікротвердість покриття складає 610 HV, 905 HV та 1069 HV при потужності лазера 800 Вт, 900 Вт та 1000 Вт, відповідно. Максимальна мікротвердість 1069 HV досягається при потужності лазера 1000 Вт, що обумовлено наявністю оксидів TiO₂ та Al₂O₃, частка яких в покритті збільшується зі збільшенням потужності лазера. Проте всі отримані покриття володіють погіршеною міцністю на розтягнення (473 МПа, 396 МПа та 297 МПа при потужності лазера 800 Вт, 900 Вт та 1000Вт, відповідно) в порівнянні з підкладкою (657 МПа), тому руйнування зазвичай відбувалося в області покриття за механізмом крихкого та в'язкого руйнування [51].

Таким чином, попри поширеність даного методу отримання покриттів з ВЕС, отримані покриття можуть мати певні дефекти чи погіршені властивості, що викликано, в першу чергу, значним впливом високих теплових енергій лазера ті відповідних змін в структурі сплавів [51], [53], [54].

1.6.2 Газотермічне напилення

Газотермічне напилення – це процес, в якому матеріал, що напилюється, нагрівається та потрапляє у вигляді окремих частинок або крапель на поверхню. Термічний пістолет-розпилювач генерує необхідне тепло за допомогою горючих газу. Коли матеріали нагріваються, вони переходять в пластичний або розплавлений стан та утримуються і прискорюються потоком стисненого газу до підкладки. Частинки вдаряються об підкладку, згладжуються і утворюють тонкі

пластинки (плями), які прилипають до нерівностей підготовленої підкладки і один до одного. По мірі потрапляння на поверхню ці частинки охолоджуються та накопичуються, розбризкуючись, в ламінарному структурі, утворюючи термічне покриття. Утворене покриття, як правило, не є гомогенним та має певну пористість [52].

Для покриттів з ВЕС сильний нагрів є небажаним явищем [1], [51]–[55], оскільки призводить до нестабільної структури, погіршення властивостей, втрати нанокристалічного стану тощо. Тому для наплення ВЕС газотермічним методом використовують плазмові наплення, що робить можливим отримання більш тонких покриттів з тонкою та навіть нанокристалічною мікроструктурою [55]. Для цього використовують спеціальні пристрої – плазматрони. Як джерело енергії в даному методі використовується струмінь електронів, іонів та нейтральних атомів газу, з якого утворюється плазма [55]. Схематичне зображення процесу плазмового розпилення наведено на рис. 1.12 [56].

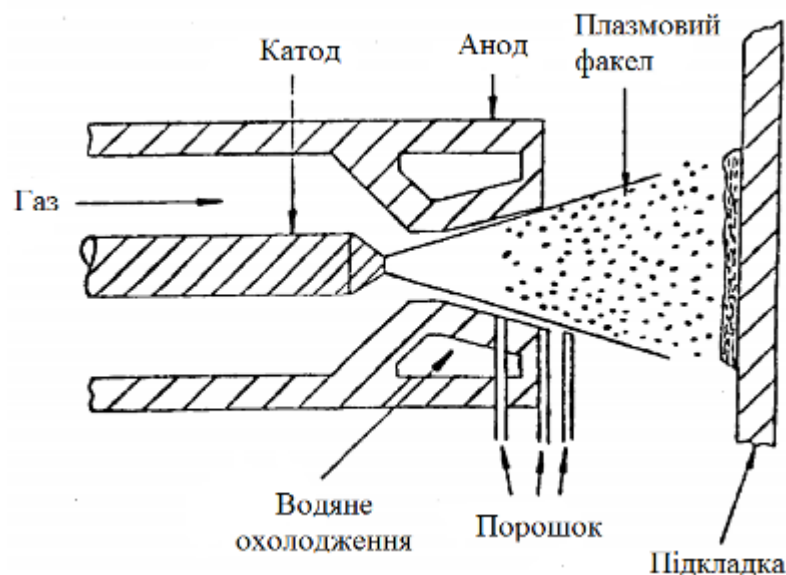


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення процесу плазмового розпилення [56]

Авторами [57] було досліджено наноструктуровані AlCoCrFeNi та MnCoCrFeNi покриття, отримані за допомогою механічного легування та

плазмового напилення. Після механічного легування порошки ВЕС на основі алюмінію і марганцю мають ОЦК та ГЦК фази. Однак в покриттях в основному спостерігається ГЦК фаза як в AlCoCrFeNi, так і в MnCoCrFeNi покриттях. Також на рентгенограмі були виявлені незначні оксидні піки, які можна віднести до наслідків високотемпературної обробки. Виміряні рівні пористості для AlCoCrFeNi та MnCoCrFeNi покриттів склали $9,5 \pm 2,3$ % та $7,4 \pm 1,3$ %, відповідно. Твердість по Віккерсу ($HV_{0,3}$) склала $4,13 \pm 0,43$ ГПа та $4,42 \pm 0,60$ ГПа для AlCoCrFeNi та MnCoCrFeNi покриття, відповідно. Обидва покриття демонструють анізотропні механічні властивості завдяки їх пластинчастій мікроструктурі композитного типу [57].

1.6.3 Магнетронне розпилення

Магнетронне напилення – технологія нанесення покриттів у вакуумі на основу (підкладку) за допомогою магнетронних розпилювальних систем (або так званих магнетронів). Однак, внаслідок високих температур, які можуть досягати 3000 °C і навіть 20000 °C під час плазмового напилення, застосування зазначених способів не дозволяє зберегти структуру та фазовий склад вихідних матеріалів через фазові та структурні перетворення [1], [15].

Попри неможливість збереження структури та фазового складу магнетронне розпилення все ж застосовується для напилювання ВЕС, оскільки отримані цим методом покриття володіють певними достатньо високими властивостями. Тому при використанні даного методу слід спочатку визначити цільове призначення покриття та врахувати можливий вплив на структуру та фазовий склад [1], [15].

Авторами [58] було отримано покриття з високоентропійного FeAlCuCrCoMn сплаву методом магнетронного розпилення при постійному струмі та досліджено мікроструктуру, механічні та корозійні властивості покриттів. Отримані покриття мають максимальну щільність та складаються з одного ГЦК твердого розчину. Товщина покриттів збільшується зі збільшенням часу нанесення, а найбільша товщина становить $1,788$ мкм. Твердість та модуль

Юнга покриттів складають 17,5 та 186 ГПа, відповідно. Всі покриття демонструють кращу корозійну стійкість, ніж нержавіюча сталь 201, в кислих, лужних та сольових корозійних середовищах [58].

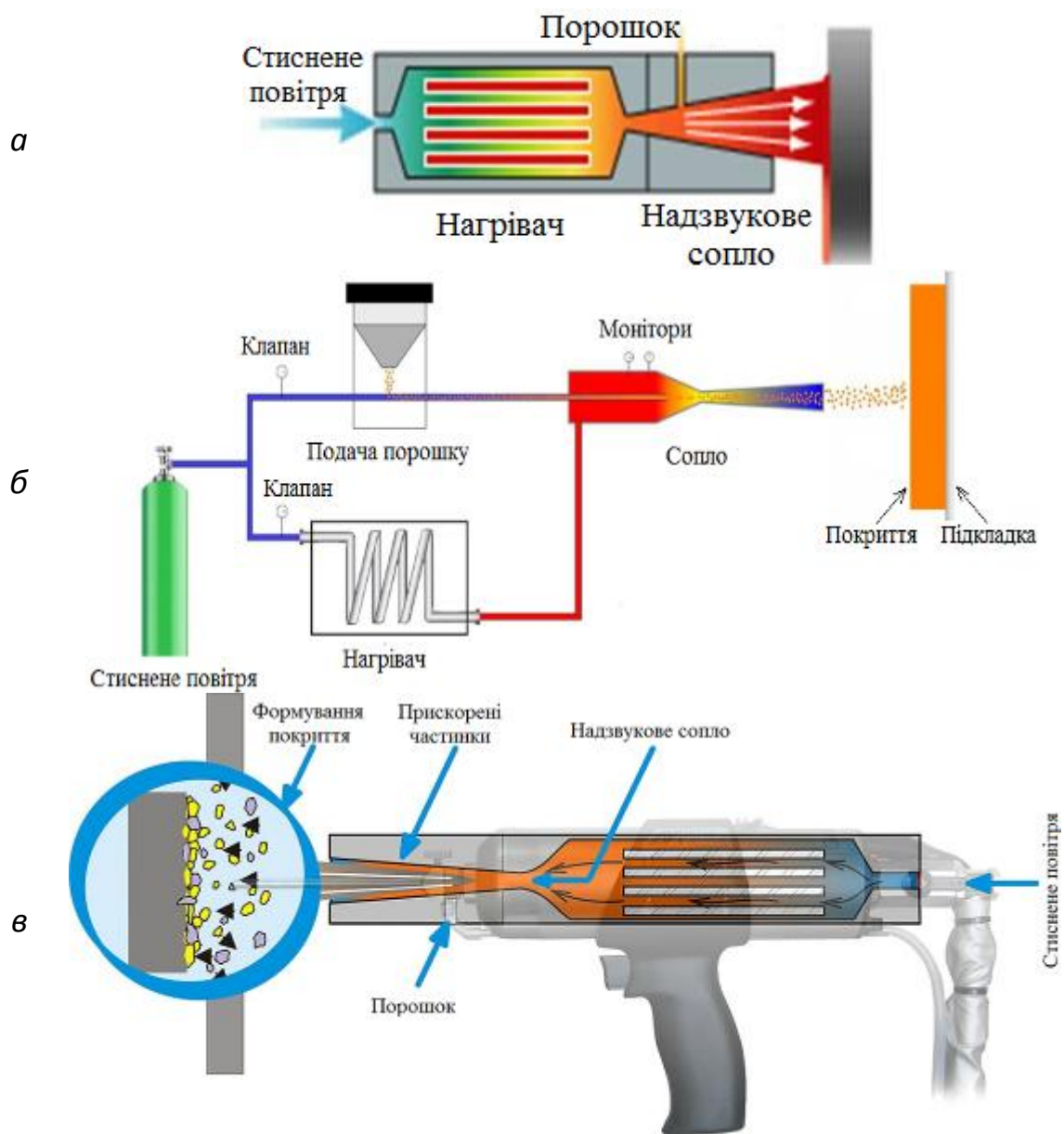
У роботі [59] було досліджено вплив вмісту N, що потрапляє до сплаву в процесі розпилення, на механічні властивості та корозійну стійкість NbTiAlSiZrN_x сплаву, отриманого в процесі імпульсного магнетронного розпилення з параметрами, що підтримують відношення потоку N_2 на рівні 0%, 10%, 20%, 30%, 40% та 50% (R_N). Покриття NbTiAlSiZrN_x були нанесені на підкладку з нержавіючої сталі 304. При збільшенні швидкості потоку N_2 покриття, нанесене при $R_N = 50\%$, мало найвищу твердість (12,4 ГПа) та найвищий модуль пружності (169 ГПа), невелику шорсткість та красивий колір. Товщина покриття при збільшенні швидкості потоку поступово зменшується від 298,8 нм до 200 нм, а всі покриття мають аморфну структуру. Покриття, отримані при швидкостях потоку N_2 10% та 30%, були більш схильні до корозії, ніж нержавіюча сталь, але швидкість їх корозії була нижчою. Покриття, отримані при швидкостях потоку N_2 20%, 40% та 50%, навпаки, були більш стійкі до корозії, ніж нержавіюча сталь. Крім того, пасивуюча стабільність NbTiAlSiZrN_x ВЕС була гірше, ніж у сталі 304 [59].

1.6.4 Холодне газодинамічне напылення

Альтернативним процесом отримання покриттів з ВЕС може бути метод холодного газодинамічного напылення (ХГН) [60]–[65], оскільки даний метод дає можливість збереження фазового складу, структурного та нанокристалічного станів високоентропійного сплаву після напылення) [66]. ХГН – це процес, в якому порошкові частинки прискорюють стиснутим струменем газу до надзвукових швидкостей через сопло Лавалю за температур значно нижче температури плавлення матеріалу, що напылюється. В процесі ХГН для осадження використовується не теплова, а кінетична енергія, тому в процесі холодного напылення результуюча поверхня утворюється шляхом інтенсивної

пластичної деформації. В результаті можна уникнути наскрізних пор і мікротріщин, термічних залишкових напружень, високотемпературного окислення, випаровування, плавлення, кристалізації, газовиділення та небажаних хімічних реакцій [60]–[67], характерних для газотермічних методів.

Загальна схема холодного газодинамічного наплення наведена на рисунку 1.13, а [61]. В даний час існує два основні типи систем ХГН [61]: холодне газодинамічне наплення високого (рис. 1.13, б) та низького тиску (рис. 1.13, в).



а – загальна схема; *б* – система високого тиску; *в* – система низького тиску

Рисунок 1.13 – Схема холодного газодинамічного наплення [61]

ХГН низького тиску, як правило, використовують при застосуванні більш легких матеріалів і такі гази як повітря та азот. Напроти для ХГН високого тиску використовують частинки з більшою щільністю та гази високого тиску. Недоліком систем високого тиску є велике та дороге обладнання. В той же час системи низького тиску мають просту конструкцію, але має місце обмеженість швидкості газового потоку, що значною мірою звужує спектр напилюваних матеріалів [61], [62], [67].

Авторами [67] вперше методом холодного газодинамічного напилення при температурі та тиску потоку стисненого повітря 400 °С та 10 бар, відповідно, були отримані покриття з високоентропійного AlCoCrFeNi сплаву, отриманого методом механічного легування. Також авторами [67] було проведено ізотермічне окислення покриття при 1100 °С протягом 25 годин. Було з'ясовано, що напилене покриття зберігає фази, отримані після механічного легування, а після окислення утворюється захисний шар оксиду алюмінію (рис. 1.14). Також спостерігається зона взаємної дифузії на межі поділу і непередбачувана дифузія Мо з підкладки в покриття спостерігалися після окислення [67].



Рисунок 1.14 – AlCoCrFeNi покриття, отримане методом холодного газодинамічного напилення при температурі та тиску потоку стисненого повітря 400 °С та 10 бар, відповідно [67]

1.7 Висновки та постановка завдань дослідження

Розвиток багатьох галузей промисловості потребує все нових і нових матеріалів, які б задовольняли сучасним потребам техніки для роботи в екстремальних умовах. В даному плані значна перевага належить композиційним матеріалам і одними з найбільш перспективних серед них є високоентропійні сплави, унікальні властивості яких значно перевищують властивості традиційних сплавів. Висока термічна стабільність, підвищені характеристики твердості, міцності та зносостійкості, відмінна корозійна стійкість, інші властивості та їх комбінації обумовлюють значні перспективи застосування ВЕС в різних галузях. ВЕС можуть застосовуватися як у вигляді об'ємних матеріалів, так і покриттів, проте з технологічної і економічної точки зору більш доцільно використовувати покриття, що дає більше можливостей для практичного використання [1], [4].

Високоентропійні покриття найчастіше отримують методами лазерного наплавлення, газотермічного напилення, вакуумно-конденсаційного або магнетронного розпилення [1], [15], [51]–[60], [68]. Проте внаслідок високих температур застосування зазначених методів призводить до небажаних фазових і структурних змін. Широкий спектр можливостей щодо формування покриттів з високоентропійних сплавів надає метод холодного газодинамічного напилення (ХГН), який позбавлений недоліків притаманних високотемпературним методам завдяки застосуванню для напилення не теплової, а кінетичної енергії частинок, які рухаються з надзвуковою швидкістю, що дає можливість зберегти вихідні властивості ВЕС і навіть покращити їх [60]–[68]. До тепер опубліковано тільки дві роботи [67], [68] про використання процесу ХГН для напилення покриттів з високоентропійних сплавів.

Виходячи із проведеного аналізу літератури метою роботи є дослідження особливостей формування покриттів методом холодного газодинамічного напилення порошку AlNiCoFeCrTi високоентропійного сплаву, отриманого механічним легуванням та відпалом.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються наступні задачі:

- обрати та обґрунтувати склад порошкової композиції для отримання високоентропійного покриття на сталі;
- дослідити етапи формування структури та фазового складу сплаву із порошкової суміші компонентів обраного складу під час короткочасного процесу механічного легування в планетарному млині;
- провести гомогенізуючий відпал порошкового сплаву і дослідити його структуру, фазовий склад та мікротвердість після відпалу;
- провести розмел в планетарному млині агломератів, що утворилися після відпалу порошку, та дослідити структуру, фазовий склад та мікротвердість порошку AlNiCoFeCrTi сплаву;
- одержати високоентропійні покриття методом холодного газодинамічного напилення;
- дослідити структуру, фазовий склад та мікротвердість покриттів, отриманих методом холодного газодинамічного напилення;
- проаналізувати отримані результати та зробити висновки.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали дослідження

Компоненти високоентропійного сплаву/покриття обирали зважаючи на отримання в їх складі не тільки твердих розчинів, але і зміцнювальних інтерметалідних фаз [69]–[71], виходячи з умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах у відповідності з [1], [4], [8], [15], які полягають в наступному: ентропія ΔS_{mix} повинна бути більше ≥ 12 Дж/(К·моль); різниця атомних радіусів δ сплаву повинна бути менше $\leq 6,4$ %; ентальпія змішування ΔH_{mix} повинна бути в межах від -15 КДж/моль до 5 КДж/моль.

Для дослідження обрано еквіатомну систему Al-Co-Ni-Fe-Cr-Ti з вмістом кожного елемента в сплаві 16,67 ат. %.

Всі перелічені величини, а також концентрацію валентних електронів (КВЕ) для визначення типу кристалічної решітки твердих розчинів розраховували за формулами (1.1), (1.2), (1.3) та (1.4) з врахуванням даних [1], [4], [8], [15], [72].

Розраховані значення ентропії ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів КВЕ системи Al-Co-Ni-Fe-Cr-Ti зведено в табл. 2.1. Розраховані значення КВЕ = 6,64 ел/ат і $\Delta H_{\text{mix}} = -21,38$ кДж/моль (більш від'ємні порівняно з умовами формування стабільних твердих розчинів) вказують на формування в сплаві/покритті твердого розчину з ОЦК структурою та впорядкованих інтерметалідних фаз.

Таблиця 2.1 – Значення ентропії ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів КВЕ системи Al-Co-Ni-Fe-Cr-Ti

ΔS_{mix} , Дж/моль·К	ΔH_{mix} , кДж/моль	δ , %	КВЕ, ел/ат	Прогнозуємий фазовий склад
14,87	-21,38	7,25	6,64	ОЦК твердий розчин, інтерметалідні фази

2.2 Отримання порошків

Для отримання порошкового AlNiCoFeCrTi високоентропійного сплаву використовували комбінацію короткочасного механічного легування (МЛ) та гомогенізуючого відпалу.

Процес МЛ еквіатомної суміші вихідних порошків Al, Ni, Co, Fe, Cr, Ti для отримання AlNiCoFeCrTi сплаву проводили в лабораторному планетарному кульовому млині у середовищі бензину на протязі 3 год. В зв'язку з інтенсивним нагрівом розмельних камер їх охолоджували через кожні 5 хв. процесу МЛ на повітрі протягом 10 хв. Під час отримання AlNiCoFeCrTi сплаву в планетарному млині бралися проби порошків через кожну годину процесу механічного легування для контролю структури та фазового складу.

Після короткочасного процесу МЛ проводили гомогенізуючий відпал порошку в вакуумній печі СНВ-5,5.8/7 з метою прискорення отримання однорідного хімічного і фазового складу багатокomпонентного сплаву за рахунок дифузійних процесів. Температура відпалу становила 1200 °С, а час витримки 1 год. Порошкові агломерати, що утворилися після відпалу, піддавали розмелу в планетарному млині протягом 1 год.

2.3 Нанесення AlNiCoFeCrTi покриттів методом холодного газодинамічного напилення

Отриманий порошковий AlNiCoFeCrTi сплав напилювали на холодну сталеву підкладку методом холодного газодинамічного напилення на установці DУMET 405 при тиску при тиску 0,8 МПа та температурах потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С для налагодження режимів напилювання. Після налагодження режиму ХГН для отримання більш високих механічних властивостей було проведено напилювання при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С. Час нанесення покриттів – близько 20 с. Відстань від вихідного отвору пістолету до поверхні підкладки складала 30 мм.

Технологія нанесення покриттів методом ХГН описана в [60]–[65] і включає нагрів стислого газу (повітря), подачу його в надзвукове сопло і формування в цьому соплі надзвукового повітряного потоку, подачу в цей потік порошкового матеріалу, прискорення цього матеріалу в соплі надзвуковим потоком повітря і спрямування його на поверхню оброблюваного виробу (рис 2.1).

В якості підкладки використовували холоднокатану стрічку низьковуглецевої сталі Ст3 товщиною 3,0 мм. Безпосередньо перед нанесенням покриттів поверхню підкладки піддавали абразивній обробці порошком SiC на апараті ПС-А для надання поверхні шорсткості для покращення міцності зчеплення покриття з підкладкою.

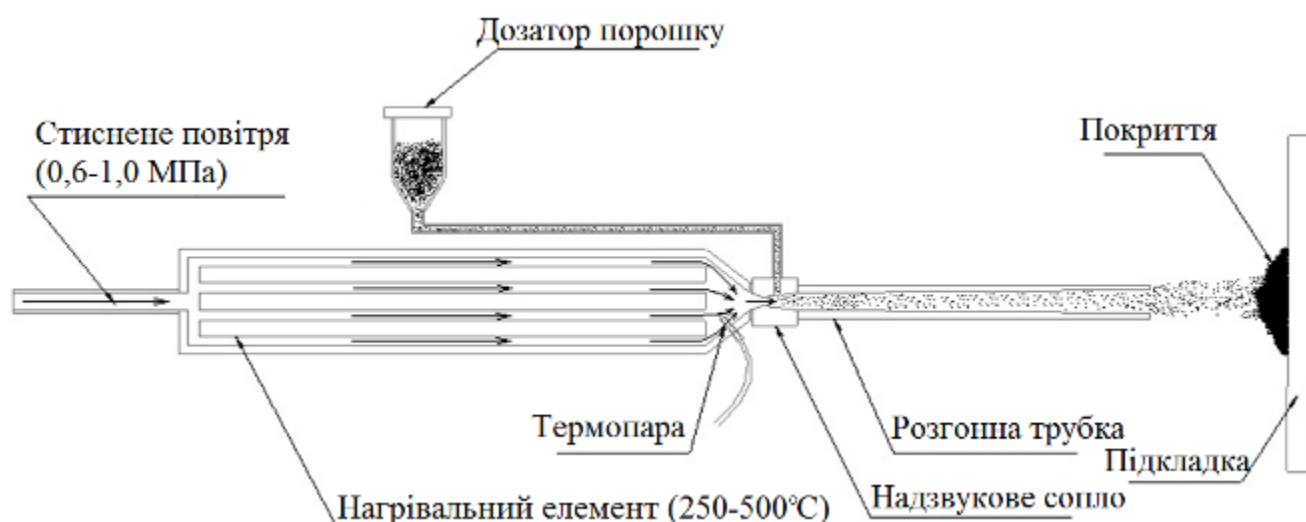


Рисунок 2.1 – Схема установки для холодного газодинамічного напилення

2.4 Дослідження структури та фазового складу

Дослідження мікроструктури та хімічного складу зразків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу РЕММА-106И. Принцип роботи приладу полягає в тому, що досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій.

Фазовий склад та структуру порошків після механічного легування та відпалу визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV ф. Rigaku (Японія) у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні за стандартними методиками [73].

Тип кристалічної ґратки твердого розчину встановлювали за співвідношенням:

$$Q = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}, \quad (2.1)$$

де θ_i та θ_1 – кут дифракції першої та i -ої лінії відповідно;

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

Дане відношення є строго визначеним рядом чисел, різним для решіток різних типів.

Параметр кристалічної решітки твердого розчину розраховували по положенню центру тяжіння максимумів під максимальним кутом дифракції за традиційною методикою [73] з використанням рівняння Вульфа-Брегга:

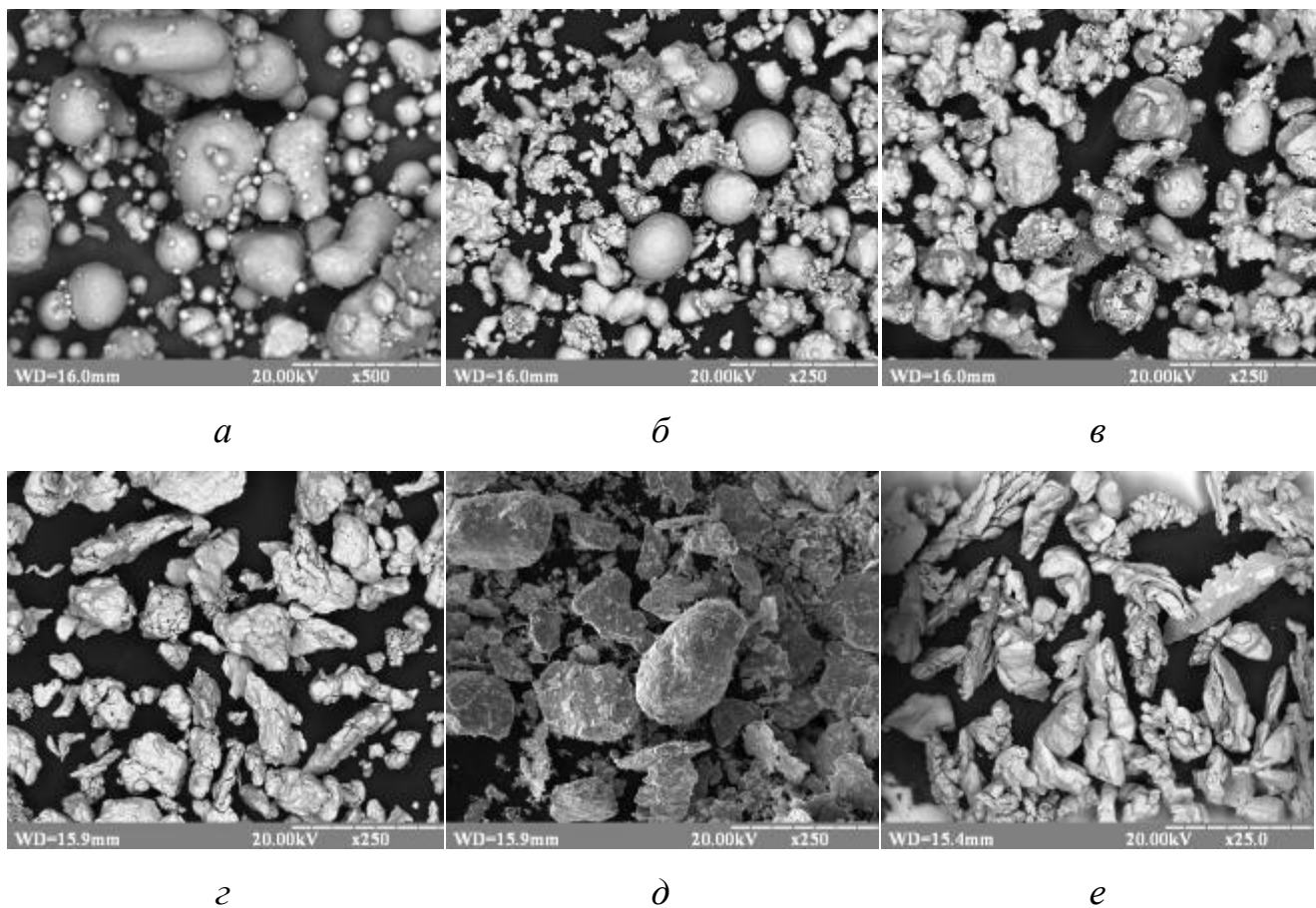
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

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

θ – кут дифракції;

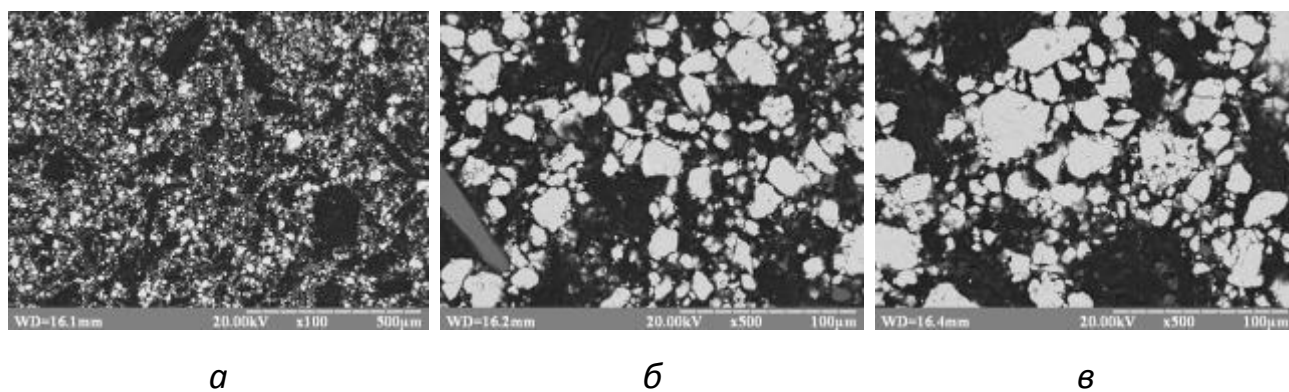
(h, k, l) – індекси інтерференції кожної лінії дифрактограми.

На рисунку 2.2 та 2.3 представлено СЕМ зображення морфології порошків вихідних компонентів та СЕМ зображення мікроструктури порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах механічного легування, відповідно.



a – Al; *б* – Co; *в* – Fe; *г* – Ni; *д* – Cr; *е* – Ti

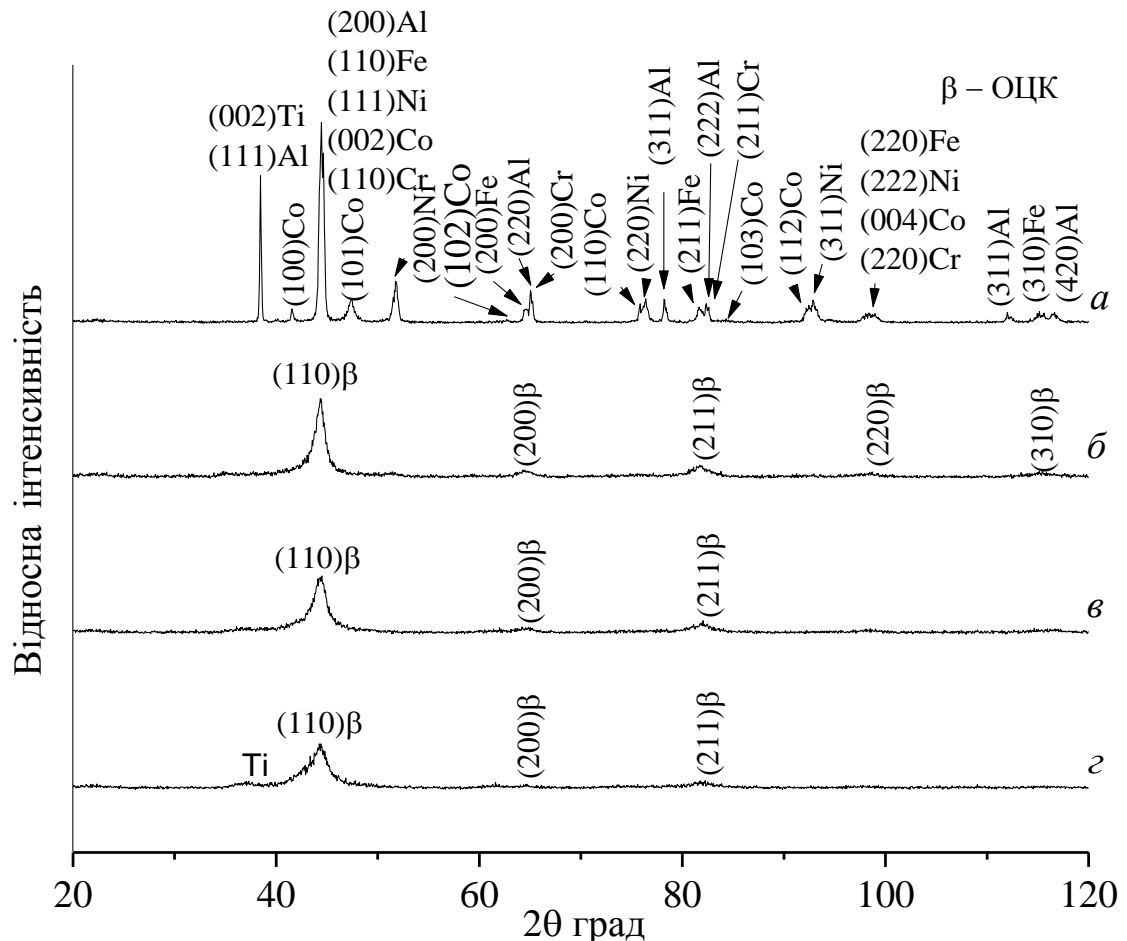
Рисунок 2.2 – СЕМ зображення морфології вихідних порошків



a – МЛ 1 год; *б* – МЛ 2 год; *в* – 3 МЛ год

Рисунок 2.3 – СЕМ зображення мікроструктури порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах механічного легування

На рисунку 2.4 представлено спектри рентгенівської дифракції еквіатомної суміші порошоків системи Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti та порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах механічного легування.



a – суміш порошоків; *б* – МЛ 1 год; *в* – МЛ 2 год; *г* – МЛ 3 год

Рисунок 2.4 – Спектри рентгенівської дифракції еквіатомної суміші порошоків системи Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti на різних етапах механічного легування

Результати ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування наведено в табл. 2.2. Отримані результати вказують на формування ОЦК твердого розчину в процесі механічного легування.

Результати розрахунків періоду ОЦК твердого розчину в порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування наведено в табл. 2.3.

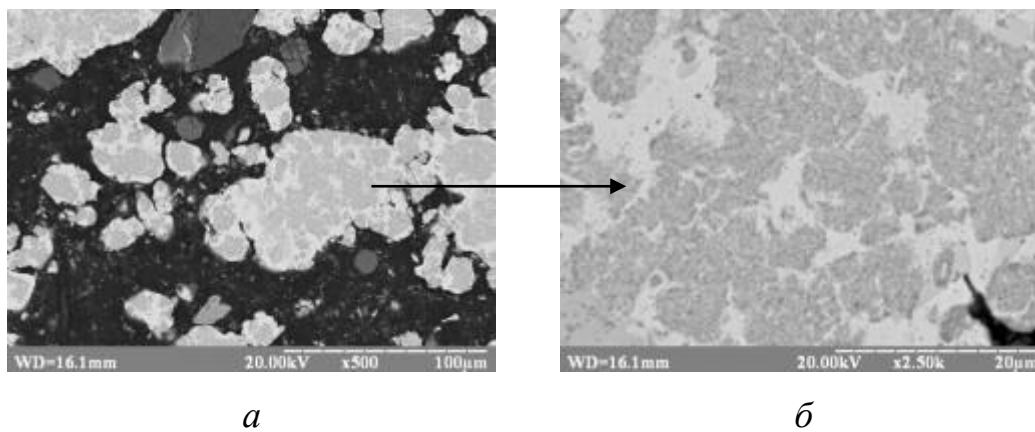
Таблиця 2.2 – Ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після 1, 2 та 3 год механічного легування

Час МЛ, год	№ лінії	2θ , град	θ , град	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, розрахункове	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, теоретичне	Тип гратки
1	1	44,35	22,175	0,377	0,142	1,00	1	ОЦК
	2	64,25	32,125	0,532	0,283	1,98	2	ОЦК
	3	81,95	40,975	0,656	0,430	3,02	3	ОЦК
	4	98,7	49,35	0,759	0,576	4,04	4	ОЦК
	5	116,05	58,025	0,848	0,720	5,05	5	ОЦК
2	1	44,35	22,175	0,377	0,142	1,00	1	ОЦК
	2	64,05	32,025	0,530	0,281	1,97	2	ОЦК
	3	81,85	40,925	0,655	0,429	3,01	3	ОЦК
3	1	44,4	22,2	0,378	0,143	1,00	1	ОЦК
	2	81,75	40,875	0,654	0,428	3,00	3	ОЦК

Таблиця 2.3 – Параметр кристалічної гратки твердого розчину в порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування протягом 1, 2 та 3 год

Час МЛ, год	Тип гратки	λ , Å	(hkl)	θ , град	$\sin\theta$	$h^2+k^2+l^2$	a , нм
1	ОЦК	1,5418	(211)	40,950	0,656	6	0,2880
2			(211)	40,925	0,655	6	0,2882
3			(211)	40,875	0,654	6	0,2884

На рисунку 2.5 та 2.6 представлено СЕМ зображення мікроструктури та спектри рентгенівської дифракції порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу, відповідно.



a – порошок; *б* – частинка

Рисунок 2.5 – СЕМ зображення мікроструктури порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу

β – ОЦК; β_1 – упорядкована ОЦК (B2 фаза); \blacklozenge – TiC; σ – фаза (FeCr)

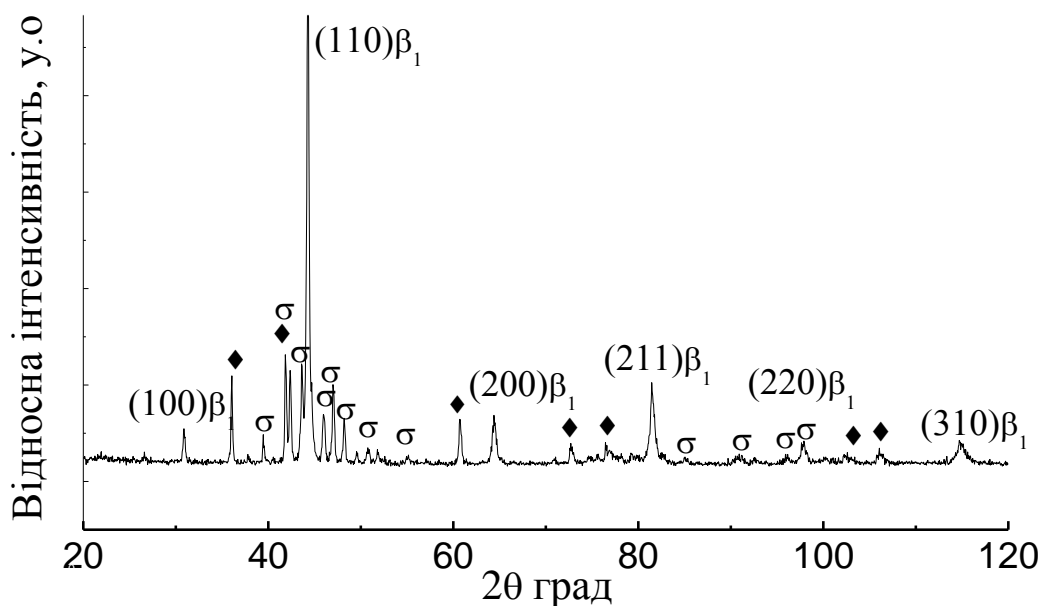


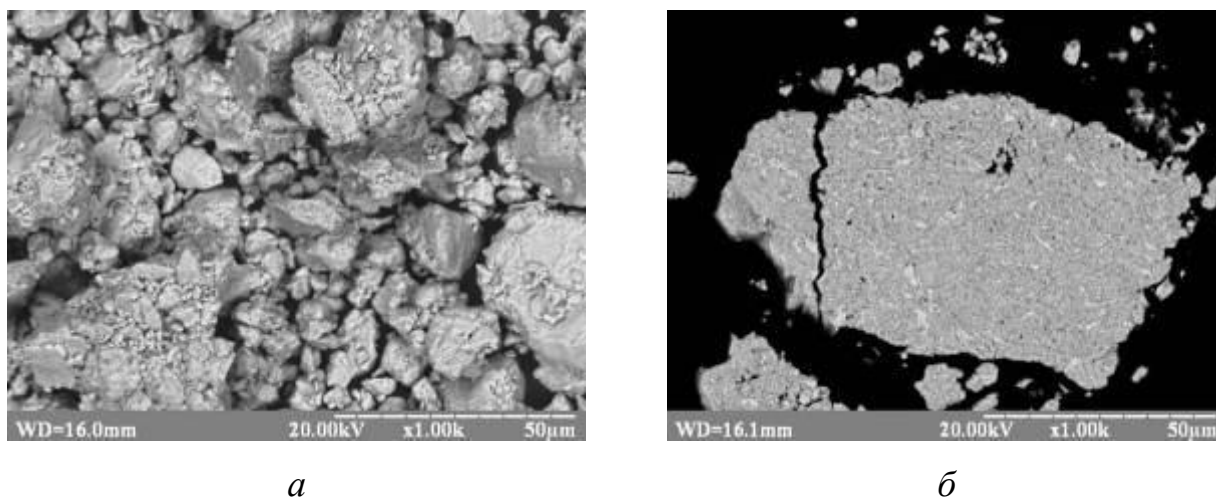
Рисунок 2.6 – Спектри рентгенівської дифракції порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу

Результати ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу

№ лінії	2θ , град	θ , град	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, розрахункове	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, теоретичне	Тип ґратки
1	30,90	15,450	0,266	0,071	1,00	1	ОЦК (B2)
2	36,05	18,025	0,309	0,096	1,00	1	ГЦК (TiC)
3	39,45	19,725	0,338	0,114	1		σ -фаза (FeCr)
4	41,85	20,925	0,357	0,128	1,33	1,33	ГЦК (TiC)
5	42,35	21,175	0,361	0,130	1,15		σ -фаза (FeCr)
6	43,60	21,800	0,371	0,138	1,21		σ -фаза (FeCr)
7	44,30	22,150	0,377	0,142	2,00	2	ОЦК (B2)
8	45,95	22,975	0,390	0,152	1,34		σ -фаза (FeCr)
9	48,20	24,100	0,408	0,167	1,46		σ -фаза (FeCr)
10	49,65	24,825	0,420	0,176	1,55		σ -фаза (FeCr)
11	50,75	25,375	0,429	0,184	1,61		σ -фаза (FeCr)
12	55,15	27,575	0,463	0,214	1,88		σ -фаза (FeCr)
13	60,70	30,350	0,505	0,255	2,67	2,66	ГЦК (TiC)
14	64,40	32,200	0,533	0,284	4,00	4	ОЦК (B2)
15	72,70	36,350	0,593	0,351	3,67	3,67	ГЦК (TiC)
16	76,60	38,300	0,620	0,384	4,01	4	ГЦК (TiC)
17	81,50	40,750	0,653	0,426	6,00	6	ОЦК (B2)
18	85,35	42,675	0,678	0,459	4,03		σ -фаза (FeCr)
19	91,20	45,600	0,714	0,510	5,33	5,33	ГЦК (TiC)
20	96,15	48,075	0,744	0,554	4,86		σ -фаза (FeCr)
21	97,90	48,950	0,754	0,569	8,01	8	ОЦК (B2)
22	102,60	51,300	0,780	0,609	6,36	6,33	ГЦК (TiC)
23	105,75	52,875	0,797	0,636	6,64	6,67	ГЦК (TiC)
24	114,70	57,350	0,842	0,709	9,99	10	ОЦК (B2)

На рисунку 2.7 представлено морфологію та мікроструктуру частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу. На рисунку 2.8 представлено спектри рентгенівської дифракції порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після розмелу.



a – морфологія частинок; *б* – мікроструктура

Рисунок 2.7 – СЕМ зображення морфології та мікроструктури частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу

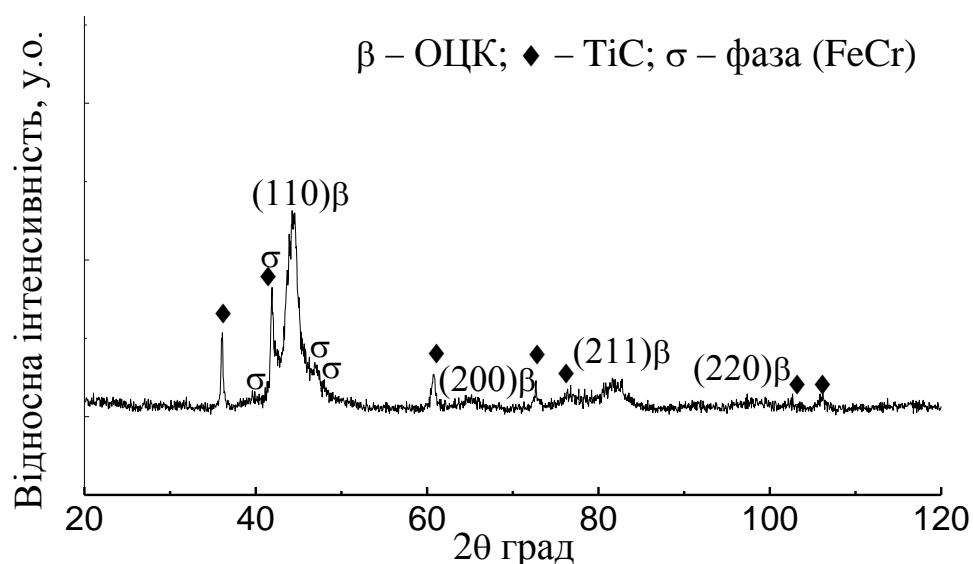


Рисунок 2.8 – Спектри рентгенівської дифракції порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу

Результати ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Ідентифікування ліній дифрактограми порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу

№ лінії	2θ , град	θ , град	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, розрахункове	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, теоретичне	Тип ґратки
1	36,10	18,050	0,310	0,096	1,00	1	ГЦК (TiC)
2	41,90	20,950	0,358	0,128	1,00		σ -фаза (FeCr)
3	42,25	21,125	0,360	0,130	1,35	1,33	ГЦК (TiC)
4	44,55	22,275	0,379	0,144	1,00	1	ОЦК
5	46,90	23,450	0,398	0,158	1,24		σ -фаза (FeCr)
6	49,00	24,500	0,415	0,172	1,35		σ -фаза (FeCr)
7	60,80	30,400	0,506	0,256	2,67	2,66	ГЦК (TiC)
8	65,65	32,825	0,542	0,294	2,05	2	ОЦК
9	72,70	36,350	0,593	0,351	3,66	3,67	ГЦК (TiC)
10	76,75	38,375	0,621	0,385	4,01	4	ГЦК (TiC)
11	81,80	40,900	0,655	0,429	2,98	3	ОЦК
12	97,35	48,675	0,751	0,564	3,93	4	ОЦК
13	102,65	51,325	0,781	0,609	6,35	6,33	ГЦК (TiC)
14	105,80	52,900	0,798	0,636	6,63	6,67	ГЦК (TiC)

На рисунку 2.9 представлено розподіл за розміром частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу. Аналіз розподілення частинок порошку за розмірами проводили на лазерному аналізаторі розміру і форми

частинок Microtrac-Turbo Sync (США) [74]. Зволожений водою порошок вводився в модуль FlowSync і розподілявся по всій системі. Оптичний пристрій Microtrac MRB, що обладнаний трьома лазерами та двома постійно ввімкненими детекторними решітками, у фіксованому положенні захоплює розсіяне світло. Одночасно окреме світлодіодне джерело освічує комірку зразка, а високошвидкісна цифрова камера робить знімки зразків в реальному часі. Дані обробляються за допомогою програмного забезпечення Microtrac MRB FLEX з наданням інформації про розміри і форму частинок, а також їх розподіл за розміром.

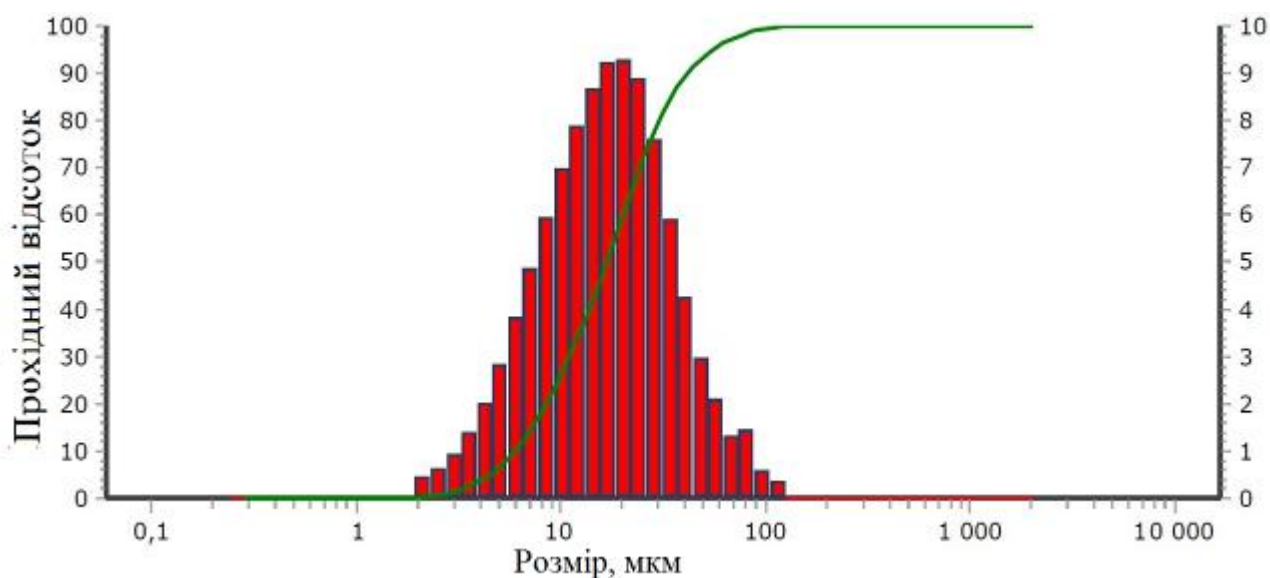
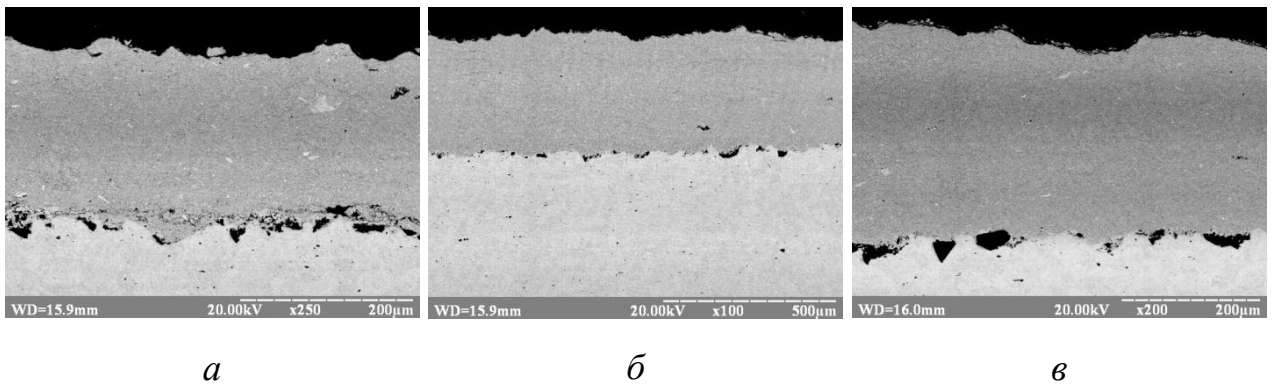


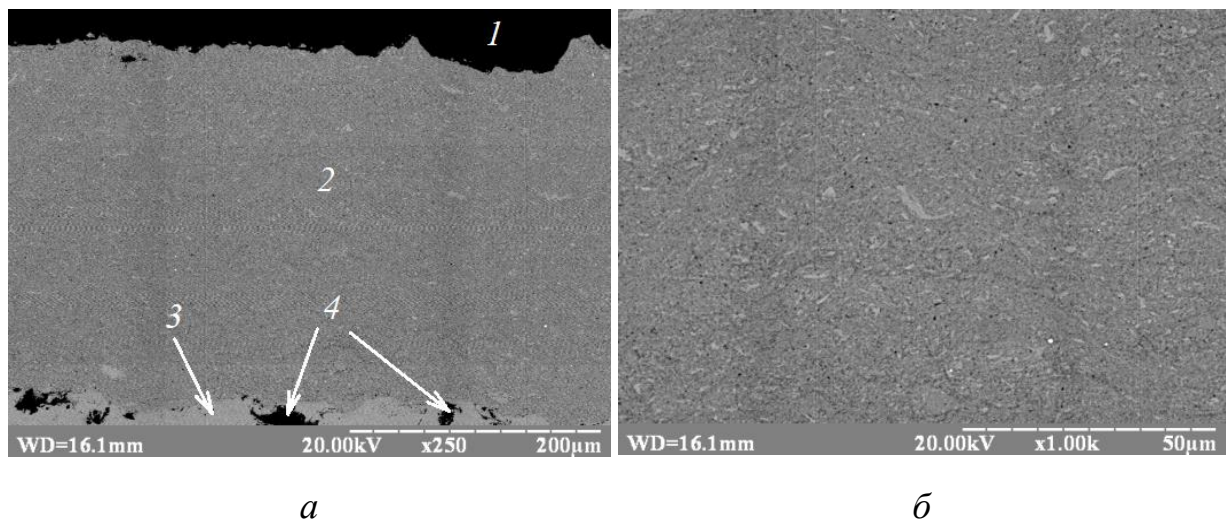
Рисунок 2.9 – Розподіл за розміром частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу

На рисунку 2.10 та 2.11 представлено СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом холодного газодинамічного наплення (ХГН) при тиску 0,8 МПа та температурі потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С, AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом холодного газодинамічного наплення (ХГН) при тиску 0,9 МПа та температурі 450 °С, відповідно.



a – 300 °C; *б* – 400 °C; *в* – 550 °C

Рисунок 2.10 – СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом холодного газодинамічного напилення при тиску 0,8 МПа та різній температурі потоку стисненого повітря



a – x250: 1 – бакеліт; 2 – покриття; 3 – сталева підкладка; 4 – SiC; *б* – x1000

Рисунок 2.11 – СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом холодного газодинамічного напилення (ХГН) при тиску 0,9 МПа та температурі 450 °C

На рисунку 2.12 представлено спектри рентгенівської дифракції AlNiCoFeCrTi покриття. Результати ідентифікування ліній дифрактограми AlNiCoFeCrTi покриття наведено в табл. 2.6.

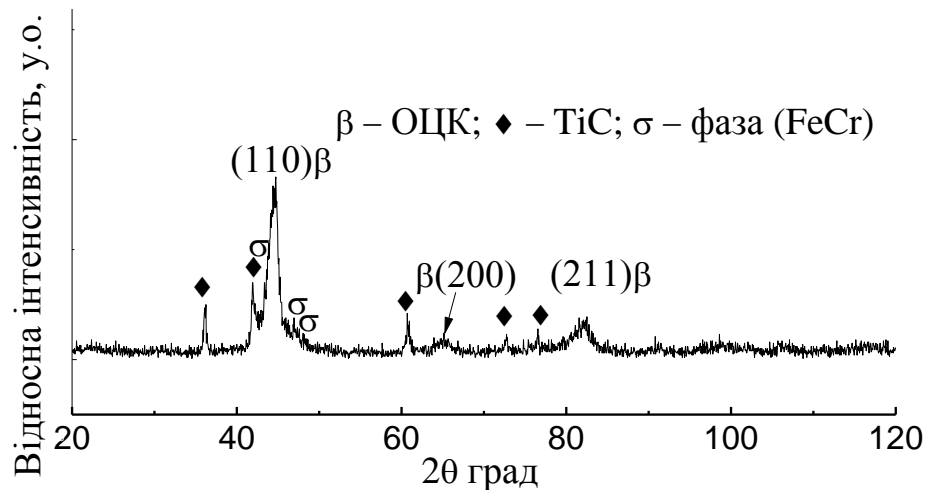


Рисунок 2.12 – Спектри рентгенівської дифракції AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом холодного газодинамічного напилення (ХГН) при тиску 0,9 МПа та температурі 450 °С.

Таблиця 2.6 – Ідентифікування ліній дифрактограми AlNiCoFeCrTi покриття

№ лінії	2θ , град	θ , град	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, розрахункове	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$, теоретичне	Тип ґратки
1	36,25	18,125	0,311	0,097	1,00	1	ГЦК (TiC)
2	41,95	20,975	0,358	0,128	1,32	1,33	ГЦК (TiC)
3	43,35	21,675	0,369	0,136	1,00		σ-фаза (FeCr)
4	44,75	22,375	0,381	0,145	1,00	1	ОЦК
5	46,85	23,425	0,398	0,158	1,16		σ-фаза (FeCr)
6	48,05	24,025	0,407	0,166	1,22		σ-фаза (FeCr)
7	60,70	30,350	0,505	0,255	2,64	2,66	ГЦК (TiC)
8	65,15	32,575	0,538	0,290	2,00	2	ОЦК
9	72,75	36,375	0,593	0,352	3,63	3,67	ГЦК (TiC)
10	76,55	38,275	0,619	0,384	3,96	4	ГЦК (TiC)
11	81,85	40,925	0,655	0,429	2,96	3	ОЦК

Результати розрахунків періоду решітки твердого розчину порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу і додаткового розмелу, та AlNiCoFeCrTi покриття наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Параметр кристалічної ґратки твердого розчину в порошковому AlNiCoFeCrTi сплаві після відпалу, додаткового розмелу, та в AlNiCoFeCrTi покритті

Етап	Тип ґратки	λ , Å	(hkl)	θ , град	$\sin\theta$	$h^2+k^2+l^2$	a , нм
Порошок (МЛ 3 год. + відпал)	Впорядкований ОЦК (B2)	1,5418	(211)	40,750	0,653	6	0,2895
Порошок (МЛ 3 год. + відпал + розмел)	ОЦК		(211)	40,900	0,655	6	0,2885
Покриття			(211)	40,875	0,655	6	0,28845

2.5 Визначення мікротвердості

Мікротвердість HV порошку визначали за методом Віккерса на приладі ПМТ-3 за стандартною методикою [75] при навантаженні на індентор 1 Н.

Мікротвердість за Віккерсом розраховували як відношення прикладеного навантаження до площі поверхні відбитка:

$$HV = \frac{2F \sin \gamma_1}{d^2} \cdot 10^{-3} = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \cdot 10^{-3}, \quad (2.3)$$

де $2\gamma_1$ – кут між протилежними гранями піраміди Віккерса ($136^\circ \pm 0,5^\circ$);

F – сила (навантаження), що прикладають до індентора під час випробувань, у Н або кг;

d – довжина діагоналі відбитку у мм, за яку приймають середнє арифметичне результатів вимірювань довжини двох діагоналей індентора $d_1 d_2$.

Середнє квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання твердості визначають за формулою:

$$\pm\sigma = \sqrt{\frac{\sum(HV_c - HV_n)^2}{(n-1)}}, \quad (2.4)$$

де HV_c – середнє арифметичне значень твердості;

HV_n – значення твердості n -ого вимірювання;

n – кількість вимірювань.

Результати випробувань мікротвердості порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах отримання наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Мікротвердість порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах отримання

Етап отримання порошку	HV , ГПа	$\pm\sigma$, ГПа
МЛ 1 год	6,19	0,14
МЛ 2 год	6,45	0,11
МЛ 3 год	6,74	0,15
МЛ 3 год + відпал	8,12	0,32
МЛ 3 год + відпал + розмел	7,15	0,48

Результати вимірювання мікротвердості за товщиною покриттів, отриманих методом ХГН при тиску 0,8 МПа та температурі потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С, наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Мікротвердість AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих при різних режимах ХГН

Режим ХГН	Тиск 0,8 МПа та температура потоку стисненого повітря 300 °С										
Відстань від поверхні, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	–
<i>HV</i> , ГПа	7,18	6,79	6,74	6,71	3,58	1,40	1,33	1,21	1,19	1,19	–
$\pm\sigma$, ГПа	0,36	0,37	0,32	0,33	0,13	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	–
Режим ХГН	Тиск 0,8 МПа та температура потоку стисненого повітря 400 °С										
Відстань від поверхні, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	–
<i>HV</i> , ГПа	8,11	7,67	7,48	7,21	6,96	6,05	1,37	1,21	1,20	1,19	–
$\pm\sigma$, ГПа	0,33	0,39	0,40	0,36	0,62	0,61	0,06	0,03	0,03	0,03	–
Режим ХГН	Тиск 0,8 МПа та температура потоку стисненого повітря 550 °С										
Відстань від поверхні, мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
<i>HV</i> , ГПа	8,05	7,68	7,78	7,34	7,24	6,22	1,47	1,33	1,15	1,12	1,12
$\pm\sigma$, ГПа	0,54	0,43	0,40	0,45	0,29	0,39	0,11	0,05	0,02	0,02	0,01

Результати вимірювання мікротвердості за товщиною покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, наведено в табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Мікротвердість AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С

Відстань від поверхні, мкм	50	100	160	190	220	250	290	325	355
<i>HV</i> , ГПа	10,28	10,19	10,30	10,29	10,11	10,09	10,11	10,19	10,09
$\pm\sigma$, ГПа	0,38	0,32	0,34	0,31	0,31	0,29	0,31	0,32	0,29
Відстань від поверхні, мкм	410	450	475	510	540	600	700	800	900
<i>HV</i> , ГПа	9,58	6,58	3,06	2,34	1,87	1,39	1,36	1,37	1,37
$\pm\sigma$, ГПа	0,33	0,26	0,24	0,26	0,22	0,22	0,22	0,16	0,16

В табл. 2.11 наведено результати вимірювання мікротвердості сталеві підкладки після обробки карбідом кремнію перед напиленням на неї AlNiCoFeCrTi покриття.

Таблиця 2.11 – Мікротвердість сталеві підкладки перед напиленням на неї AlNiCoFeCrTi покриття

Відстань від поверхні, мкм	35	75	125	175	225	275	375	475
<i>HV</i> , ГПа	1,87	1,62	1,54	1,42	1,41	1,38	1,37	1,36
$\pm\sigma$, ГПа	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03

2.6 Визначення критерію в'язкості руйнування K_{IC}

В'язкість руйнування належить до групи характеристик надійності високоміцних матеріалів і визначає їх здатність протидіяти крихкому руйнуванню, а саме гальмувати розвиток крихкої тріщини. Кількісна оцінка тріщиностійкості базується на принципах лінійної механіки руйнування, відповідно до якої осередками руйнування високоміцних матеріалів слугують невеликі тріщини експлуатаційного або технологічного генезису. Критерій в'язкості руйнування K_{IC} визначає, яке значення (інтенсивність) досягає напруження біля вершини тріщини в момент руйнування. Критерій K_{IC} зв'язує прикладене середнє напруження з критичною довжиною тріщини [76]–[81]:

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\alpha \pi l_{кр}}. \quad (2.5)$$

Перевага застосування критерію K_{IC} для прогнозування поведінки матеріалу під навантаженням в умовах експлуатації обумовлена наступними чинниками [76]–[81]:

- тотожністю значення в'язкості руйнування K_{IC} , визначеного на випробуваному зразку матеріалу, та в'язкості руйнування K_{IC} цього матеріалу у виробі чи конструкції незалежно від їх форми та розмірів;
- високою чутливістю критерію K_{IC} до структурного стану матеріалу;
- можливістю застосування значень критерію K_{IC} в інженерній практиці для визначення розмірів «безпечних» дефектів, які при заданому рівні напружень не викликають катастрофічного руйнування виробу чи конструкції.

В умовах ідентування значення K_{IC} визначають експериментально за довжиною тріщин біля відбитків твердості. Вперше кількісний зв'язок між довжиною тріщин біля вершин відбитку піраміди Віккерса та критерієм K_{IC} був встановлений Палмквістом в 60 роках 20 століття. У порівнянні з іншими методами випробувань, які проводять на масивних зразках з наведеною

тріщиною, перевагою метода індентування є висока локальність, можливість використання мініатюризації випробуваних зразків та їх довільна форма, а також можливість визначення критерію K_{IC} в тонких покриттях [76]–[81].

Критерій в'язкості руйнування K_{IC} визначається за формулою [76]:

$$K_{IC} = \frac{NH^{0,6} a^{0,5} E^{0,4}}{\Phi^{0,6}}, \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}, \quad (2.6)$$

де N – безрозмірний нормувальний коефіцієнт, який враховує морфологію тріщини та знаходиться за співвідношенням c/a ;

$H = HV$ – мікротвердість, Мпа;

a – половина довжини діагоналі відбитку індентора Віккерса, м;

c – відстань від центру відбитку до кінцівки тріщини, м;

E – модуль Юнга, який знаходиться у довідниках або визначається експериментально, Мпа;

Φ – безрозмірний коефіцієнт стиснення, який задається довільно в інтервалі значень від 1,7 до 3,2.

Обране значення $\Phi = H/\sigma$ перевіряється за допомогою формули Марша [76]:

$$A = \frac{H}{\sigma_s} = 0,6 \ln \left[\frac{E}{\sigma_s} + 0,28 + 0,6 \ln \left(\frac{3}{4 + \nu} \right) \right], \quad (2.7)$$

де $\sigma_s = H/\Phi$ – границя міцності.

При правильному заданому значенні Φ виконується наступна нерівність: $\Phi = A$. Значення нормувального коефіцієнту N в залежності від співвідношення c/a представлено в табл. 2.12 [76].

Таблиця 2.12 – Значення нормувального коефіцієнту N в залежності від співвідношення c/a [76]

c/a	10^{-2}									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,2						0,0700	0,0686	0,0674	0,0661	0,0650
1,3	0,0639	0,0629	0,0619	0,0609	0,0600	0,0592	0,0583	0,0575	0,0568	0,0560
1,4	0,0553	0,0547	0,0540	0,0534	0,0528	0,0522	0,0516	0,0511	0,0505	0,0500
1,5	0,0495	0,0490	0,0485	0,0481	0,0476	0,0472	0,0468	0,0464	0,0460	0,0456
1,6	0,0452	0,0448	0,0445	0,0440	0,0438	0,0434	0,0431	0,0428	0,0424	0,0421
1,7	0,0418	0,0415	0,0412	0,0410	0,0407	0,0404	0,0401	0,0399	0,0396	0,0394
1,8	0,0391	0,0389	0,0387	0,0384	0,0382	0,0380	0,0377	0,0375	0,0373	0,0371
1,9	0,0369	0,0367	0,0365	0,0363	0,0361	0,0359	0,0357	0,0355	0,0354	0,0352
	10^{-1}									
2	0,0350	0,0334	0,0320	0,0307	0,0296	0,0286	0,0277	0,0268	0,0261	0,0254
3	0,0248	0,0236	0,0225	0,0215	0,0206	0,0197	0,0189	0,0181	0,0174	0,0167
4	0,0161	0,0155	0,0150	0,014	0,0140	0,0135	0,0131	0,0127	0,0123	0,0119
5	0,0115	0,0112	0,0109	0,0106	0,0103	0,0100	0,0097	0,0095	0,0092	0,0090
6	0,0088	0,0086	0,0084	0,0082	0,0080	0,0078	0,0076	0,0074	0,0073	0,0071
7	0,0070									

Середнє квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання критерію K_{IC} визначають за формулою:

$$\pm\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\overline{K_{IC}} - (K_{IC})_n)^2}{n-1}}, \quad (2.8)$$

де $\overline{K_{IC}}$ – середнє арифметичне значень K_{IC} протягом « n » вимірювань;

$(K_{IC})_n$ – значення критерію K_{IC} n -ого вимірювання;

n – кількість вимірювань.

3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Короткочасним механічним легуванням з наступним відпалом отримано вихідний порошковий AlNiCoFeCrTi високоентропійних сплав, з якого методом холодного газодинамічного напилення було отримано покриття на сталі та проведено дослідження структури та фазового складу, а також мікротвердості порошкового сплаву на різних етапах отримання та покриттів з нього.

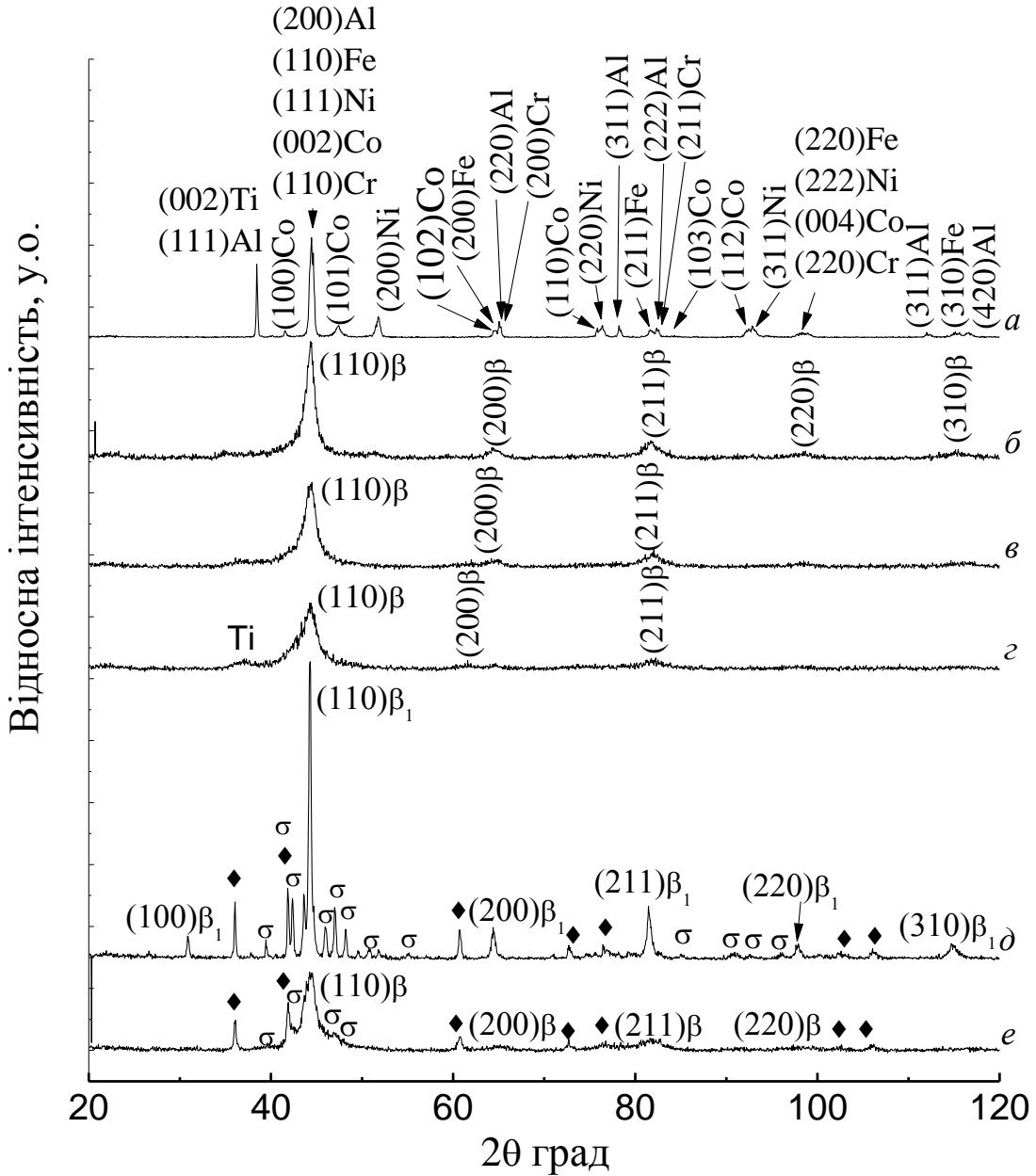
3.1 Отримання порошку AlNiCoFeCrTi сплаву

3.1.1 Формування AlNiCoFeCrTi сплаву в процесі механічного легування

На рисунку 3.1 представлено спектри рентгенівської дифракції суміші порошків системи Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti та порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після короткочасного механічного легування протягом 3-х год., наступного гомогенізуючого відпалу протягом 1 год. при 1200 °C та розмелу протягом 1 год.

Спектр рентгенівської дифракції, що відповідає вихідній суміші порошків (рис. 3.1, а), представляє собою суперпозицію дифракційних максимумів вихідних чистих компонентів системи Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti. Рентгенівський фазовий аналіз порошку сплаву показує, що дифракційні максимуми вихідних компонентів майже зникають уже через 1 годину процесу МЛ (рис. 3.1, б) і в дифракційному спектрі виникає система ліній, що відповідає невпорядкованому ОЦК твердому розчину заміщення на основі Fe та Cr, які мають ОЦК решітку та необмежену взаємну розчинність. Це вказує на початок процесу сплавоутворення, який відбувається при подрібненні зерен / кристалітів елементарних компонентів до нанорозмірів, при цьому в нанокристалічному сплаві може зберігатися значна кількість ентальпії через велику площу границь зерен. Енергія, збережена в границях зерен, служить рушійною силою для утворення твердого розчину [82], [83].

β – ОЦК; β_1 – упорядкована ОЦК (B2 фаза); \blacklozenge – TiC; σ – фаза (FeCr)



a – суміш порошків; *b* – МЛ 2 год; *c* – 3 МЛ год; *d* – МЛ 3 год;

e – МЛ 3 год + відпал; *e* – МЛ 3 год + відпал + розмел

Рисунок 3.1 – Спектри рентгенівської дифракції суміші порошків системи Al-Ni-Co-Fe-Cr-Ti та порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування, гомогенізуючого відпалу, розмелу та напилення

Зі збільшенням часу механічного легування до 2-х годин в рентгенівському спектрі спостерігається значне зменшення інтенсивності дифракційних

максимумів та істотне їх розширення (див. рис. 3.1, в), що свідчить про значне зменшення розміру кристалітів і підвищення величини мікронапружень внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі механічного легування, а також викривлень кристалічної решітки через взаємне розчинення атомів компонентів із різними атомними радіусами [1], [5], [15], [32]. Через 3 год. процесу МЛ (див. рис. 3.1, г) майже всі дифракційні максимуми ОЦК-твердого розчину (β -фази) зникають і в дифракційному рентгенівському спектрі залишається лише один чіткий максимум, що відповідає першому порядку відбиття від площини (110) β та ледве помітні максимуми (200) β та (211) β , істотне зменшення інтенсивності та розширення яких вказує на формування нанокристалічної структури ОЦК-твердого розчину.

По положенню лінії (211) β було розраховано періоди кристалічної решітки ОЦК твердого розчину (див. табл. 2.3), який формується протягом 1 год., 2 год. та 3 год. механічного легування (0,2880 нм, 0,2882 нм та 0,2884 нм, відповідно). Зі збільшенням часу МЛ період ґратки ОЦК твердого розчину на основі Fe та Cr збільшується (рис. 3.2), що підтверджує розчинення в ньому компонентів порошкової суміші, і насамперед, Al та Ti, які мають найбільші атомні радіуси порівняно з іншими елементами сплаву. Найбільше значення періоду кристалічної ґратки має порошковий AlNiCoFeCrTi сплав після 3 год. МЛ.

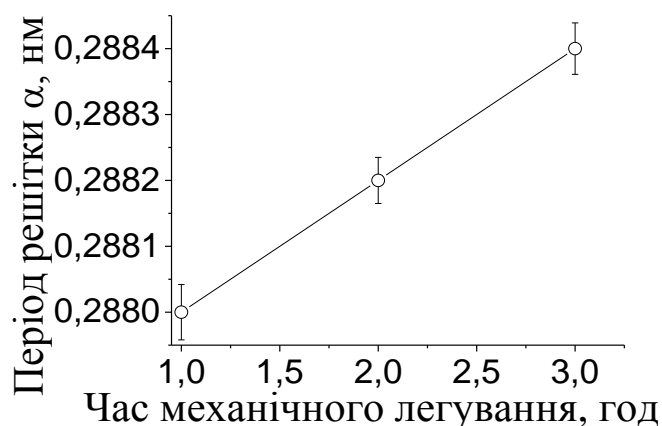
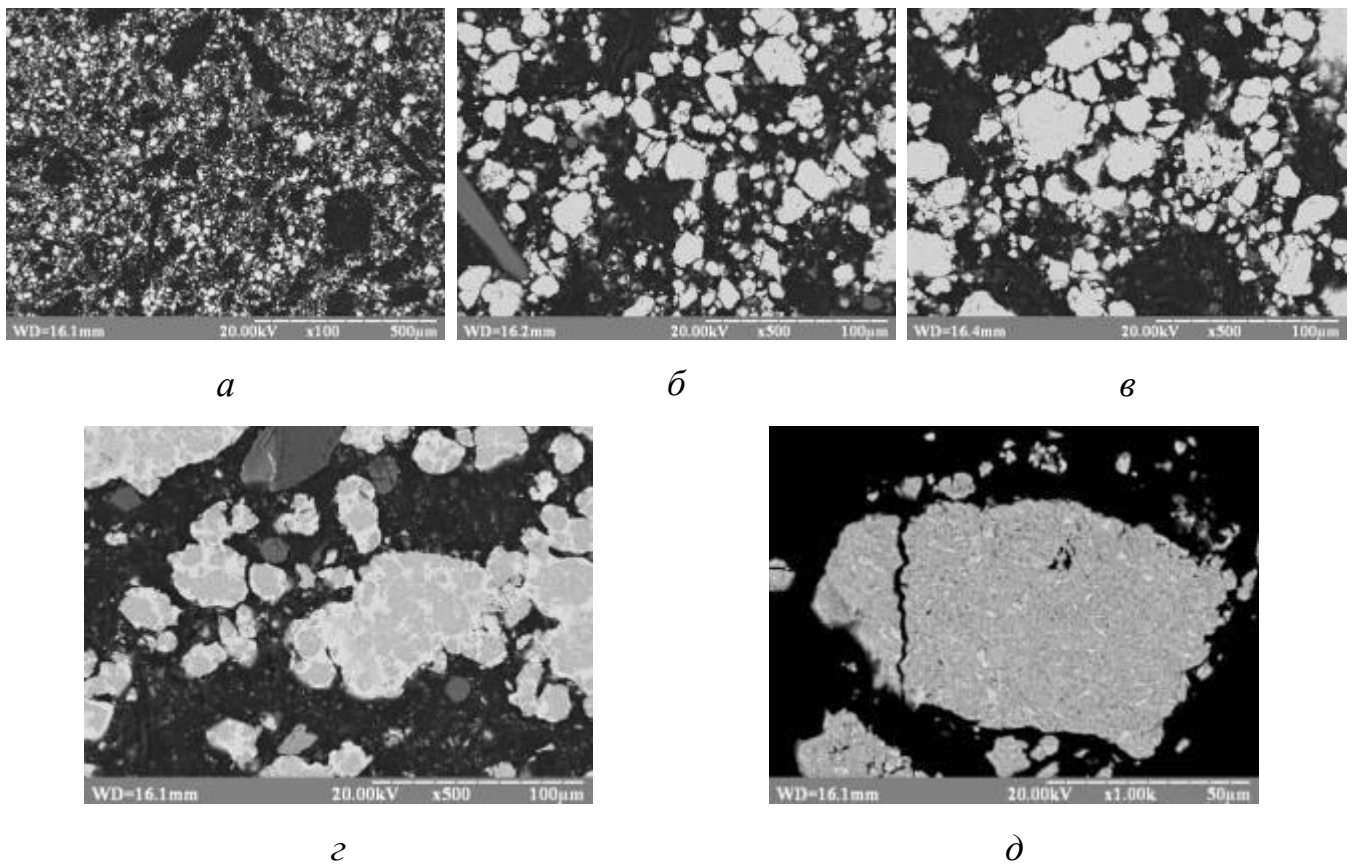


Рисунок 3.2 – Вплив часу механічного легування на період ґратки ОЦК твердого розчину порошку AlNiCoFeCrTi сплаву

Слід також зауважити, що після 3 год. МЛ в дифракційному спектрі спостерігаються ледь помітні максимуми, що відповідають залишковому чистому Ті, який має найбільший атомний радіус серед компонентів сплаву і за короткий час процесу МЛ повністю не розчиняється.

На рисунку 3.3 представлено СЕМ зображення мікроструктури порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після короткочасного механічного легування, гомогенізуючого відпалу та розмелу.



a – МЛ 1 год; *б* – МЛ 2 год; *в* – 3 МЛ год;

г – МЛ 3 год + відпал; *д* – МЛ 3 год + відпал + розмел

Рисунок 3.3 – СЕМ зображення мікроструктури порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після короткочасного механічного легування, гомогенізуючого відпалу та розмелу

Під час розмелювання частинки порошку приймають більш сферичну форму, при цьому відбувається укрупнення частинок та процес сплавоутворення (див. рис. 3.3, а, б, в). Частинки мають в основному сірий колір, проте присутні невеликі ділянки світло-сірого кольору (див. рис. 3.3, а, б), що може свідчити про неповну розчинність компонентів суміші в твердому розчині у зв'язку з недостатнім часом механічного легування, які практично зникають при збільшенні часу МЛ до 3 год., про що свідчить більш однорідна мікроструктура отриманого порошку (див. рис. 3.3, в).

3.1.2 Структура AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу

Рентгенівський фазовий аналіз порошку після відпалу (див. рис. 3.1, д) показав, що під впливом високої температури в AlCoNiFeCrTi сплаві, отриманому після 3 год. МЛ (див. рис. 3.1, г), відбуваються фазові перетворення, що призводить до формування упорядкованого ОЦК твердого розчину (B2 фази) [84]. Окрім упорядкованого твердого розчину після відпалу у сплаві було зафіксовано формування інтерметалідної σ -фази ($\text{Cr}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}$) з тетрагональною структурою [85] та карбідної фази TiC з ГЦК-кристалічною структурою. Формування карбиду TiC може бути пов'язано з високою активністю Ti, не розчиненого в ОЦК твердому розчині під час МЛ, який при температурі відпалу реагує з вуглецем, що є складовою бензину, і утворює карбід TiC.

Утворення інтерметалідної σ -фази в порошковому сплаві після відпалу найімовірніше пов'язано з тим, що під час процесу МЛ, який є нерівноважним, відбувається формування метастабільного ОЦК твердого розчину (β -фази), а при температурі відпалу 1200 °C відбуваються фазові перетворення і метастабільний невпорядкований ОЦК твердий розчин перетворюється та дві інтерметалідні фази – впорядкований ОЦК твердий розчин (B2 фази) та σ -фази і в дифракційному спектрі (див. рис. 3.1, д) спостерігаються відповідні максимуми інтенсивності. Про формування впорядкованої B2 фази свідчить виникнення надструктурного $(100)\beta_1$ максимуму в спектрі рентгенівської дифракції. Порівняно з

невпорядкованим ОЦК твердим розчином після МЛ, відбувається зсув дифракційних піків впорядкованої В2 фази у бік менших кутів 2θ (див. рис. 3.1, г, д), що свідчить про збільшення періоду ОЦК решітки В2 фази після відпалу до 0,2895 нм (табл. 2.7 та рис. 3.4) за рахунок виділення σ -фази та перерозподілу атомів Fe і Cr між σ - та В2 фазами.

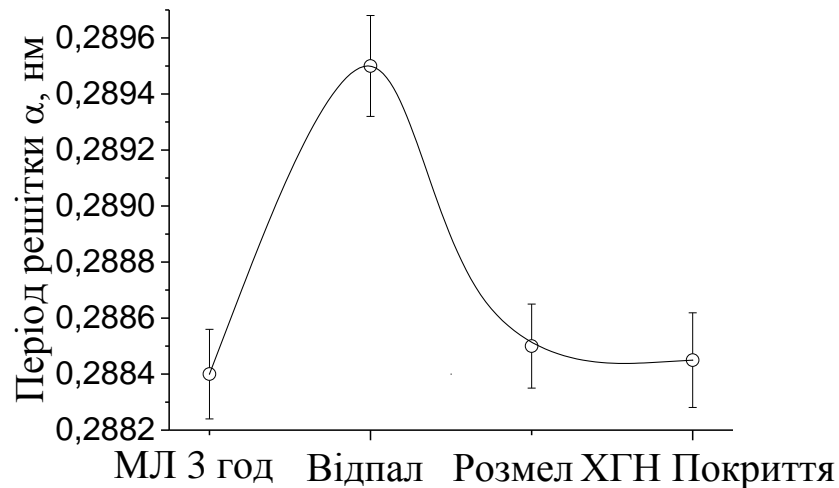


Рисунок 3.4 – Зміна періодів ґратки ОЦК твердого розчину порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву та покриття з нього відповідно етапу отримання

Відомо, що Fe та Cr мають необмежену взаємну розчинність і у системі Fe – Cr утворюються неперервний ряд ОЦК твердих розчинів. Однак в деяких випадках при певних концентраціях легуючих елементів і температурах можуть утворюватися проміжні фази – інтерметаліди, а саме σ -фаза (FeCr) [85]. Тетрагональна σ -фаза (типу FeCr) присутня в багатьох бінарних системах (Fe-Mo, Fe-Cr, Fe-V, Co-V, Ni-V, Mn-Cr, Cr-Ni і т.д.). Ця фаза часто фіксується і у ВЕС, що містять у своєму складі такі елементи як Cr, Fe, Co, V, Mo [85]. В $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0,5}\text{Ni}$ сплавів при $x = 0,5; 1,0; 1,5$ присутні твердий розчин з ОЦК структурою та σ -фаза, а при $x = 2,0$ одночасно з ОЦК твердим розчином та σ -фазою наявним є ГЦК твердий розчин [85]. Автори роботи [86] спостерігали формування σ -фази під час іскроплазмового спікання при 900 °С порошків

NiCoCrCuFe та AlCoCrCuFe ВЕС, отриманих в процесі механічного легування [86] та після відпалу $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ сплаву, отриманого литвом. При цьому, в NiCoCrCuFe та AlCoCrCuFe сплавах, отриманих механічним легуванням до спікання, σ -фаза не спостерігалася.

Також спостерігається значне звуження дифракційних профілів впорядкованого твердого розчину В2 та зростання їх інтенсивності (див. рис. 3.1, д) порівняно з лініями неупорядкованого ОЦК твердого розчину після МЛ (див. рис. 3.1, г), що свідчать про зменшення викривлень кристалічної решітки та збільшення середнього розміру кристалітів внаслідок процесів повернення та рекристалізації, що відбуваються під час відпалу при температурі 1200 °С.

Мікроструктурні дослідження показали, що частинки порошкового сплаву після відпалу складаються з різних фаз, які мають світло-сіре (біле), сіре та темно-сіре забарвлення (див. рис. 3.3, г). Таким чином, в результаті гомогенізуючого відпалу порошок сплаву має неоднорідну мікроструктуру, яка складається з трьох фаз. Крім того, відбувається ріст зерна, що підтверджується істотним збільшенням інтенсивності та звуженням дифракційних максимумів впорядкованого ОЦК твердого розчину (див. рис. 3.1, д).

3.1.3 Структура AlNiCoFeCrTi сплаву після додаткового розмелу

Рентгенівський фазовий аналіз сплаву після розмелу (див. рис. 3.1, е) показав, що в процесі розмелу упорядкована В2 фаза перетворюється на неупорядкований ОЦК твердий розчин з нанокристалічною структурою, про що свідчить зникнення надструктурного максимуму (100), істотне зменшення інтенсивності та розширення дифракційних максимумів, як і максимумів TiC та σ -фази, які є дуже слабкими. Кількість інтерметалідної σ -фази типу FeCr в AlNiCoFeCrTi сплаві зменшується за рахунок її розчинення і збагачення ОЦК твердого розчину Fe та Cr з меншими атомними радіусами порівняно з атомами Al і Ti. Період решітки ОЦК твердого розчину після 1 години розмелювання

зменшується до 0,2885 нм (див. табл. 2.7), наближаючись до значення цього параметра після 3 год. МЛ (див. рис. 3.4).

Частинки порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після 1 год. розмелу мають неправильну форму (див. рис. 3.3, д) і складаються з сірої фази, яка є переважаючою та за даними рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 3.1, е) представляє собою неупорядкований ОЦК твердий розчин, та світло-сірих (білих) вкраплень, що являють собою інтерметалідну σ -фазу. Також в мікроструктурі спостерігаються ледве помітні темні частинки, що належать TiC. Аналіз розподілення частинок порошку за розмірами проводили на лазерному аналізаторі розміру і форми частинок Microtrac-Turbo Sync (США). Розмір частинок змінюється від 2 мкм до 100 мкм (див. рис. 2.9). Найбільший вміст частинок з розміром від 10 до 40 мкм.

3.1.4 Мікротвердість порошку AlNiCoFeCrTi сплаву

Випробування мікротвердості частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву та покриттів з нього виконували за методом Віккерса на приладі ПМТ-3 за стандартною методикою при навантаженні на індентор 1 Н. За результатами випробувань мікротвердості (див. табл. 2.8) побудовано криву зміни мікротвердості порошку AlNiCoFeCrTi сплаву залежно від етапу отримання (рис. 3.5).

Результати випробувань показали, що мікротвердість частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування значно перевищує мікротвердість вихідних компонентів (від 0,2 ГПа для Al до 1,2 ГПа для Cr). Після відпалу мікротвердість порошку збільшується, що пояснюється формуванням впорядкованого твердого розчину та зміцненням за рахунок інтерметалідної σ -фази та карбідної фази TiC. Після розмелу порошкових агломератів, що утворилися в процесі високотемпературного відпалу, відбувається зниження мікротвердості сплаву за рахунок перетворення впорядкованого ОЦК твердого розчину (B2 фази) на неупорядкований ОЦК твердий розчин та часткового

розчинення в ньому інтерметалідної σ -фази. Порошок безпосередньо перед ХГН напиленням має мікротвердість $7,1 \pm 0,5$ ГПа (див. табл. 2.8).

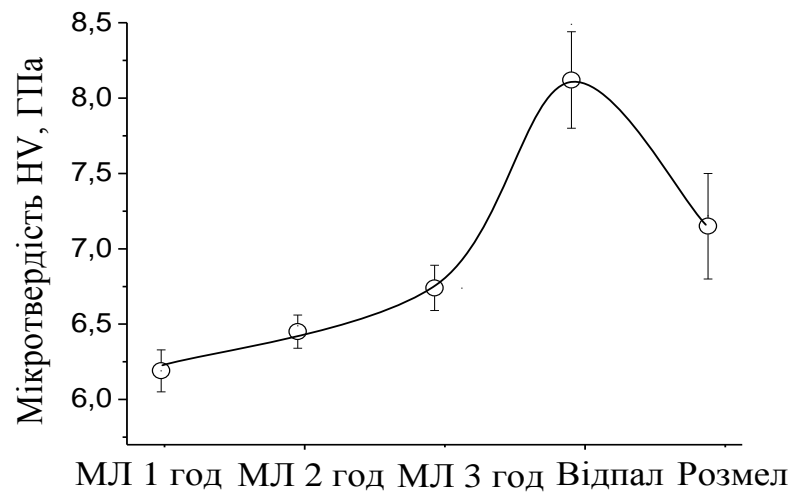


Рисунок 3.5 – Зміна мікротвердості порошку AlNiCoFeCrTi сплаву залежно від етапу отримання

Висока мікротвердість порошку AlNiCoFeCrTi сплаву забезпечуються ефектами твердорозчинного зміцнення завдяки значного спотворення кристалічної решітки твердого розчину за рахунок істотної різниці атомних радіусів компонентів, що входять до його складу, та наноструктурного стану, сформованого під впливом інтенсивної пластичної деформації під час механічного легування, та зміцнення включеннями інтерметалідних та карбідних фаз, що утворилися після відпалу.

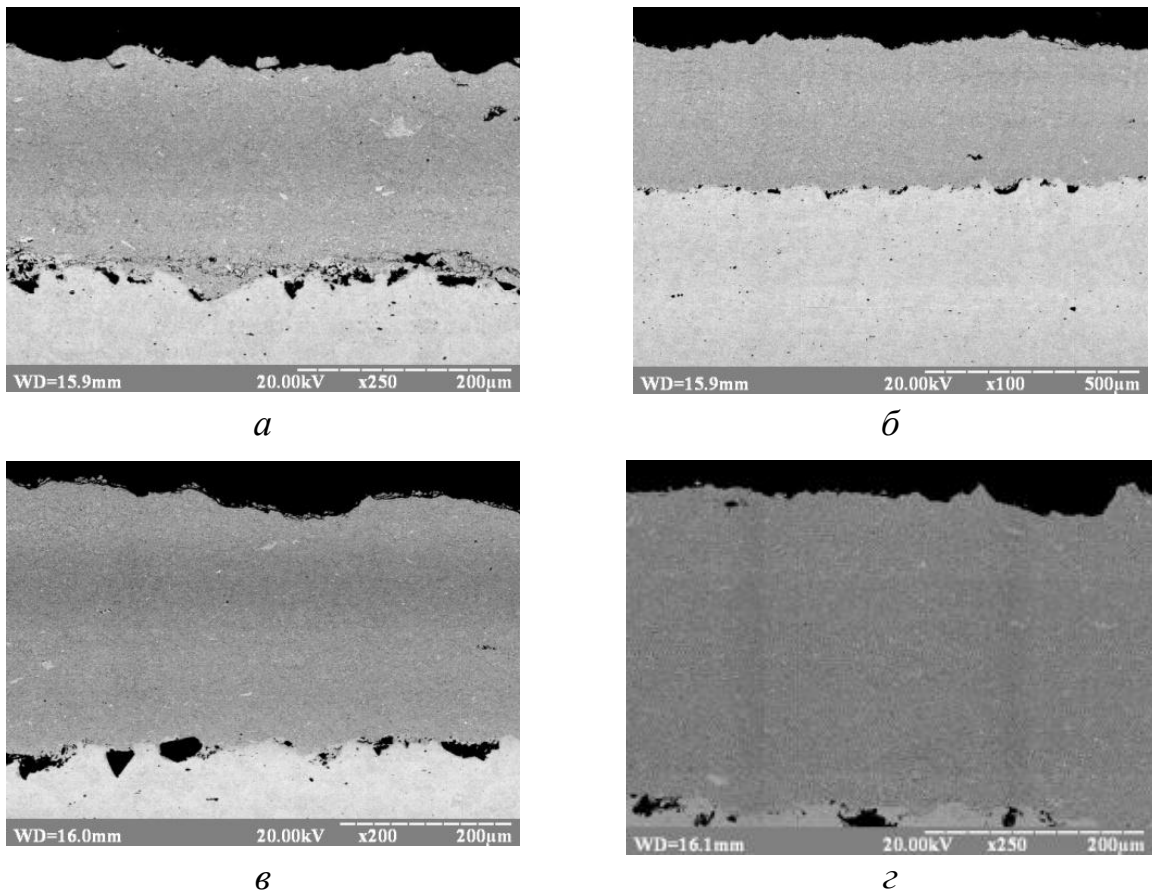
3.2 Покриття з AlNiCoFeCrTi сплаву, отримані методом холодного газодинамічного напилення

Для відпрацювання режимів холодного газодинамічного напилення (ХГН) з метою формування щільних покриттів з високим рівнем механічних властивостей та хорошою адгезією до підкладки, було отримано AlNiCoFeCrTi покриття при тиску 0,8 МПа та різних температурах потоку стисненого повітря (300 °С, 400 °С

та 550 °С). Використовуючи отримані результати, було розроблено новий режим напилення AlNiCoFeCrTi покриттів (тиск 0,9 МПа та температура потоку стисненого повітря 450 °С) з підвищеними характеристиками мікротвердості.

3.2.1 Структура та механічні властивості покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,8 МПа

На рисунку 3.6 представлено СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих ХГН при різному тиску та температурах потоку стисненого повітря.



a – 0,8 МПа, 300 °С; *б* – 0,8 МПа, 400 °С; *в* – 0,8 МПа, 550 °С; *г* – 0,9 МПа, 450 °С

Рисунок 3.6 – СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при різному тиску та температурах потоку стисненого повітря

Мікроструктурний аналіз покриттів, отриманих методом ХГН при тиску 0,8 МПа та температурах потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С (див. рис. 3.6, а, б, в), показав, що вони мають трифазну мікроструктуру, яка складається з світло-сірої, сірої та темно-сірої фаз, основною з яких є сіра фаза, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного (див. рис. 3.1, е) та мікроструктурного аналізу вихідного порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву (див. рис. 3.3, д). Таким чином, можна зробити припущення про збереження фазового складу вихідного порошкового сплаву в процесі холодного газодинамічного напилення AlNiCoFeCrTi покриттів, що є однією з переваг процесу ХГН [61]–[65], [89]–[100]. Зіставляючи результати рентгеноструктурного аналізу вихідного порошкового сплаву та мікроструктурного аналізу покриттів, а саме співвідношення інтенсивностей максимумів ОЦК твердого розчину, інтерметалідної σ -фази і карбіду TiC в спектрах рентгенівської дифракції вихідного порошкового сплаву (див. рис. 3.1, е) та об'ємні частки фаз на SEM зображеннях покриттів (див. рис. 3.6, а, б, в), можна заключити, що сіра фаза належить ОЦК твердому розчину, світло-сіра (біла) – σ -фазі, а темно-сіра – карбіду TiC.

Між покриттям і сталеву підкладкою присутні темні включення карбіду кремнію SiC, який використовували для абразивної обробки поверхні сталеву підкладки перед напиленням для забезпечення ефективності консолідації порошку на підкладці (кращої адгезії). Покриття мають невелику пористість, близько 1 % (див. рис. 3.6, а, б, в). Проте між покриттям, отриманим при температурі потоку стисненого повітря 300 °С (див. рис. 3.6, а), та покриттями, отриманими при температурах потоку стисненого повітря 400 °С та 550 °С (див. рис. 3.6, б, в), є одна суттєва відмінність, яка полягає в значній дефектності першого, а саме в наявності розшарувань в покритті та тріщин на границі між покриттям та підкладкою. Покриття, отримані при 400 °С (див. рис. 3.6, б) та 550 °С (див. рис. 3.6, в) теж мають незначну, практично непомітну, дефектність на границі між покриттям та підкладкою, а саме поблизу частинок карбіду кремнію. Середня товщина покриттів при підвищенні температури потоку стисненого

повітря від 300 °С до 400 °С збільшується від 270 мкм до 320 мкм, в той час як підвищення температури потоку стисненого повітря від до 550 °С не впливає на товщину покриття (325 мкм). Це свідчить про збільшення ефективності процесу напилення при підвищенні температури потоку стисненого повітря до 400 °С.

За результатами випробувань мікротвердості за товщиною AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом ХГН при тиску 0,8 МПа та температурах потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С (див. табл. 2.9), побудовано криві зміни мікротвердості за відстанню від поверхні покриття (рис. 3.7).

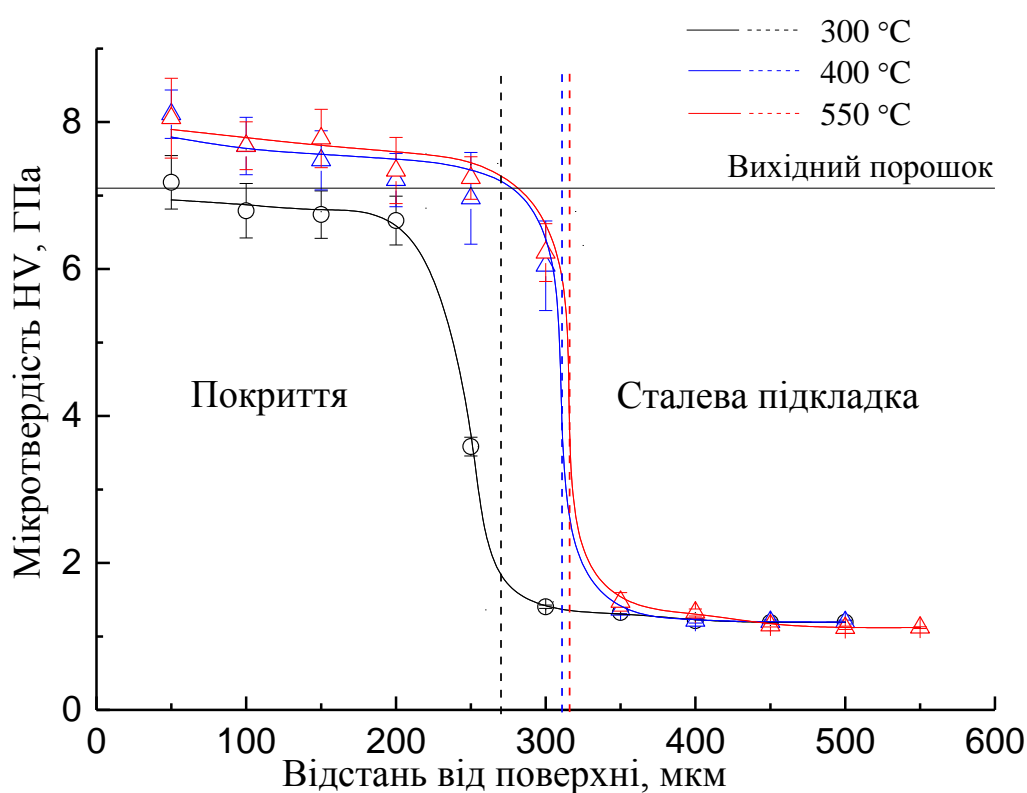


Рисунок 3.7 – Розподіл мікротвердості за товщиною AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,8 МПа та температурах потоку стисненого повітря 300 °С, 400 °С та 550 °С

Покриття, отримані при температурі потоку стисненого повітря 300 °С мають меншу твердість порівняно з мікротвердістю вихідного порошку, що може бути пов'язане з їх дефектністю (тріщини, розшарування, плоха адгезія між

частинками тощо) завдяки недостатній швидкості повітряно-порошкової суміші. При підвищенні температури потоку стисненого повітря від 300 °С до 400 °С мікротвердість покриттів незначно збільшується від $6,91 \pm 0,27$ ГПа до $7,52 \pm 0,28$ ГПа, в той час як підвищення температури потоку стисненого повітря до 550 °С суттєво не впливає на мікротвердість покриття ($7,66 \pm 0,31$ ГПа). При порівнянні значень мікротвердості AlNiCoFeCrTi покриттів з мікротвердістю порошку AlNiCoFeCrTi сплаву до напилення ($7,1 \pm 0,5$ ГПа) спостерігається незначне збільшення значень мікротвердості покриттів, отриманих при температурі потоку стисненого повітря 400 °С та 550 °С за рахунок деформаційного зміцнення під дією інтенсивної пластичної деформації порошкових часток з надзвичайно високою швидкістю.

Крім підвищення мікротвердості покриття, при підвищенні температури потоку стисненого повітря від 300 °С до 400 °С також збільшується мікротвердість зони поблизу границі з підкладкою від $3,58 \pm 0,13$ ГПа до $6,05 \pm 0,61$ ГПа (див. рис. 3.7), відповідно. Отримані результати свідчать про те, що підвищення температури потоку стисненого повітря до 400 °С в процесі холодного газодинамічного напилення AlNiCoFeCrTi покриттів призводить до утворення більш міцного металевого зв'язку між частинками і хорошої адгезії до сталеві підкладки, що підтверджується мікроструктурним аналізом (див. рис. 3.6, а, б, в), а також до підвищення мікротвердості покриття та збільшення його товщини від 270 мкм до 320 мкм. Подальше підвищення температури до 550 °С не має впливу на мікротвердість та товщину покриття. Таким чином, для досягнення більш високих механічних властивостей необхідно напилювати AlNiCoFeCrTi покриття при температурі потоку стисненого повітря в інтервалі від 400 °С до 550 °С та при тиску $P_n > 0,8$ МПа, тобто забезпечити більш високу швидкість повітряно-порошкової суміші.

Також методом індентування було проведено вимірювання тріщиностійкості покриттів при підвищених навантаженнях (3 Н та 5 Н) та знайдено середні значення тріщиностійкості (рис. 3.8): $2,67 \pm 0,25$ МПа·м^{1/2}, $3,31 \pm 0,22$ МПа·м^{1/2} та $3,98 \pm 0,39$ МПа·м^{1/2}, відповідно.

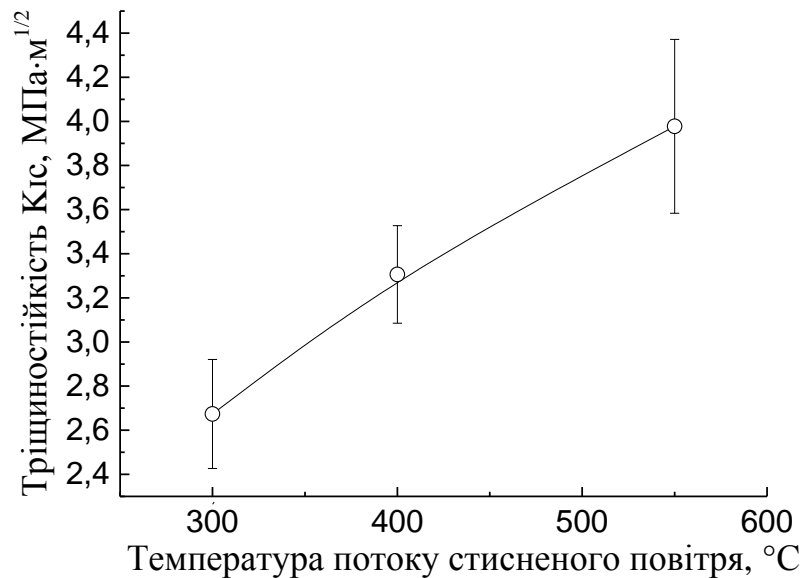


Рисунок 3.8 – Тріщиностійкість AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,8 МПа та температурах потоку стисненого повітря 300 °C, 400 °C та 550 °C

Отримані результати виявились нижчими ніж у покриттях подібного складу (табл. 3.1), отриманих високошвидкісним газополуменевим напилюванням [87], та сплаву з подібним складом, отриманим методом лиття [88]. Низькі значення тріщиностійкості пов'язані з дефектністю в покриттях, що спричинено недостатнім тиском при напиленні.

Таблиця 3.1 – Тріщиностійкість високоентропійних сплавів та покриттів різного складу та методу отримання [87], [88] K_{1c} , МПа·м^{1/2}

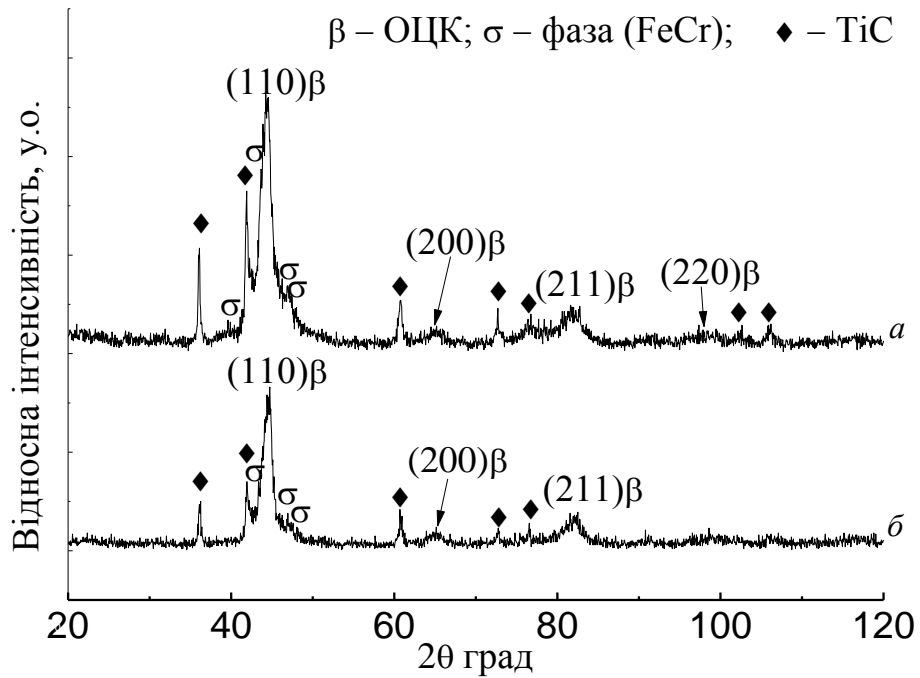
Матеріал та метод отримання	Мікротвердість, ГПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
AlNiCoFeCrTi (0,8 МПа) покриття (ХГН)	від 6,91 ± 0,27 до 7,66 ± 0,31	від 2,67 ± 0,25 до 3,98 ± 0,39
Al _{0,6} TiCrFeCoNi покриття (високошвидкісне газополуменеве напилювання) [87]	7,73	8,4
AlCoCrCuFeNi ВЕС [88] (лиття)	5,34 ± 0,07	5,2 ± 0,2

Таким чином, заданих параметрів напилення (тиск 0,8 МПа та температура потоку стисненого повітря від 300 °С до 550 °С) виявляється недостатньо для забезпечення необхідної кінетичної енергії в процесі холодного газодинамічного напилення для значного підвищення мікротвердості та досягнення високої тріщиностійкості.

Як відомо, для процесу ХГН найбільш важливим технологічним параметром вважається критична швидкість $v_{кр}$ газо-порошкової суміші [89], досягнення якої забезпечує перехід від режиму ерозії підкладки до режиму консолідації частинок порошку з підкладкою та між собою. У багатьох дослідженнях [90]–[94] показано, що консолідація порошкових частинок розпочинається тільки за умови перевищення швидкості критичної величини $v > v_{кр}$. Такі умови забезпечують розвиток адіабатичного зсуву, для якого необхідною умовою є високі швидкості деформації [92], [95]. Таким чином, швидкість потоку газо-порошкової суміші є тим домінуючим параметром, який визначає реалізацію процесу нанесення і формування властивостей покриття з обраного матеріалу. Таким чином, для забезпечення більших значень мікротвердості покриттів в порівнянні з вихідним порошком необхідно збільшити тиск вище 0,8 МПа для надання достатньої кількості кінетичної енергії частинкам для покращення адгезії частинок порошку з підкладкою та між собою.

3.2.2 Структура та мікротвердість покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,9 МПа

На рисунку 3.9 представлено спектри рентгенівської дифракції вихідного порошку AlNiCoFeCrTi сплаву для напилення та AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом холодного газодинамічного напилення (ХГН).



a – вихідний порошок; *b* – ХГН покриття

Рисунок 3.9 – Спектри рентгенівської дифракції порошку AlNiCoFeCrTi сплаву після розмелу та AlNiCoFeCrTi, отриманого холодним газодинамічним напиленням

Рентгенівський фазовий аналіз покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С показав, що якісний фазовий склад та структурний стан ХГН покриття практично не змінюється порівняно з вихідним порошковим сплавом після 1 год. розмелу (рис. 3.9). Дифракційні максимуми ОЦК твердого розчину майже не змінюють кутове положення порівняно з їх положенням після розмелу, що вказує на незмінність періоду решітки після напилення (рис. 3.4). Завдяки низькій температурі процесу ХГН в покриттях не відбуваються фазові перетворення та окислення, що сприяє збереженню фазового складу та структурного стану таким самим, як у вихідному порошку AlNiCoFeCrTi сплаву до напилення. Це унікальна перевага процесу ХГН над процесами газотермічного напилення [52] та лазерного плакування [51]. Необхідно зазначити, що інтенсивність дифракційних максимумів ОЦК твердого розчину, σ-фази та карбіду TiC, виявлених у покриттях, знижується, а їх профілі

розширюються (див. рис. 3.9, б), порівняно з лініями зазначених фаз для порошку перед ХГН (див. рис. 3.9, а), що вказує на додаткове подрібнення зеренної структури та зростання величини мікронапружень у покриттях внаслідок інтенсивної пластичної деформації, яка відбувається під час формування покриття при надзвуковій швидкості потоку повітряно-порошкової суміші в процесі напилення. Так, дифракційні піки σ -фази стають ледве помітними (див. рис. 3.9, б), порівняно з порошком перед ХГН (див. рис. 3.9, а).

Покриття, отримане методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, складається з декількох фаз, що мають темно-сіре, сіре та світло-сіре забарвлення (див. рис. 3.6, г), причому більшу частину складає фаза сірого кольору, яка у відповідності з дифракційними даними (див. рис. 3.9, б) належить ОЦК твердому розчину, а світло-сіра відповідає інтерметалідній σ -фазі. В покритті практично відсутня пористість (див. рис. 3.6, г). В покритті помітні також темні включення, що може бути TiC, який за дифракційними даними (див. рис. 3.9, б) також присутній у покритті.

Покриття має хорошу адгезію з підкладкою. Це підтверджується тим, що на границі між підкладкою та покриттям не виявлено жодної тріщини. Між покриттям і сталеву підкладкою присутні включення карбиду кремнію SiC, який використовували для піскоструминної обробки поверхні сталеву підкладки до напилення. Товщина покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, змінюється приблизно від 430 мкм до 470 мкм (див. рис. 3.6, г), що пов'язано з хвилястою поверхнею як самого покриття, так і поверхні підкладки.

За результатами вимірювання мікротвердості (див. табл. 2.9 та 2.10) побудовано криву зміни мікротвердості за товщиною AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, а також зміни мікротвердості у підкладці (рис. 3.10). При порівнянні отриманих значень мікротвердості AlNiCoFeCrTi покриття з мікротвердістю порошку AlNiCoFeCrTi сплаву перед напиленням ($7,1 \pm 0,5$ ГПа) спостерігаємо збільшення мікротвердості покриття до 10,3 ГПа, що має бути

обумовлено деформаційним (ударним) зміцнення під впливом інтенсивної пластичної деформації порошкових частинок з надзвуковою швидкістю, яка за оцінками розрахунками може досягати за порядком величини 10^7 – 10^5 с^{-1} [61], [62], при досить низькій температурі обробки, що відіграє вирішальну роль у зміцненні ХГН покриттів.

Також слід відмітити, що крім зміцнення AlNiCoFeCrTi сплаву також відбувається деформаційне зміцнення сталеві підкладки після напилення (рис. 3.10).

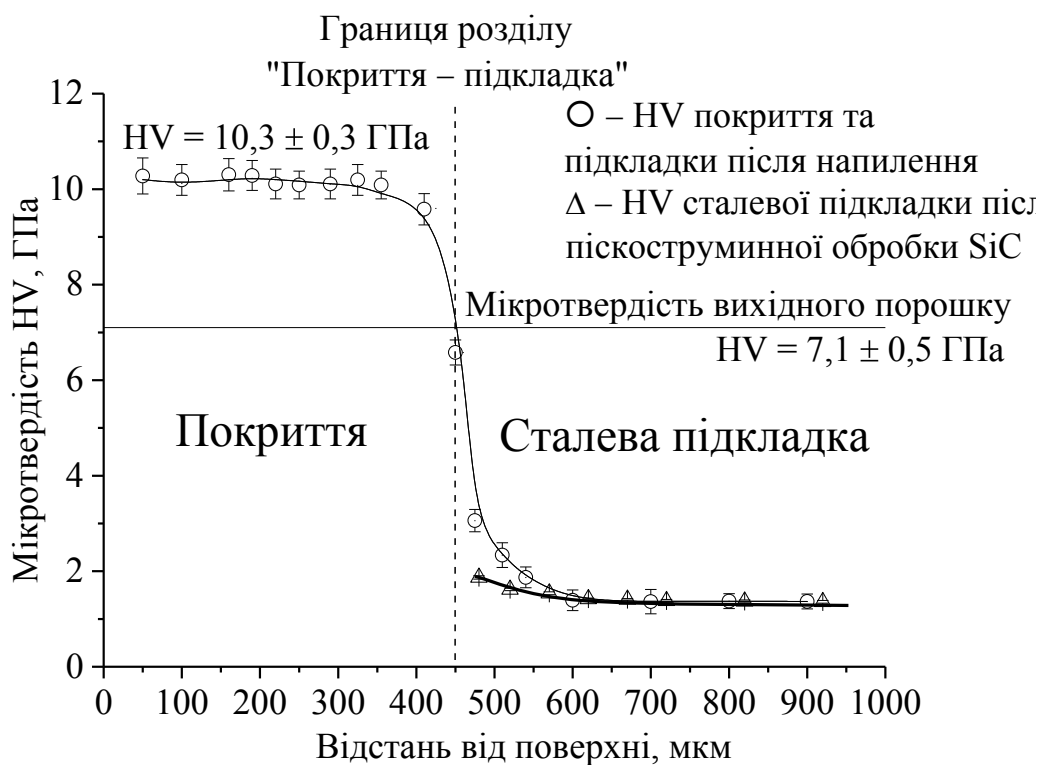
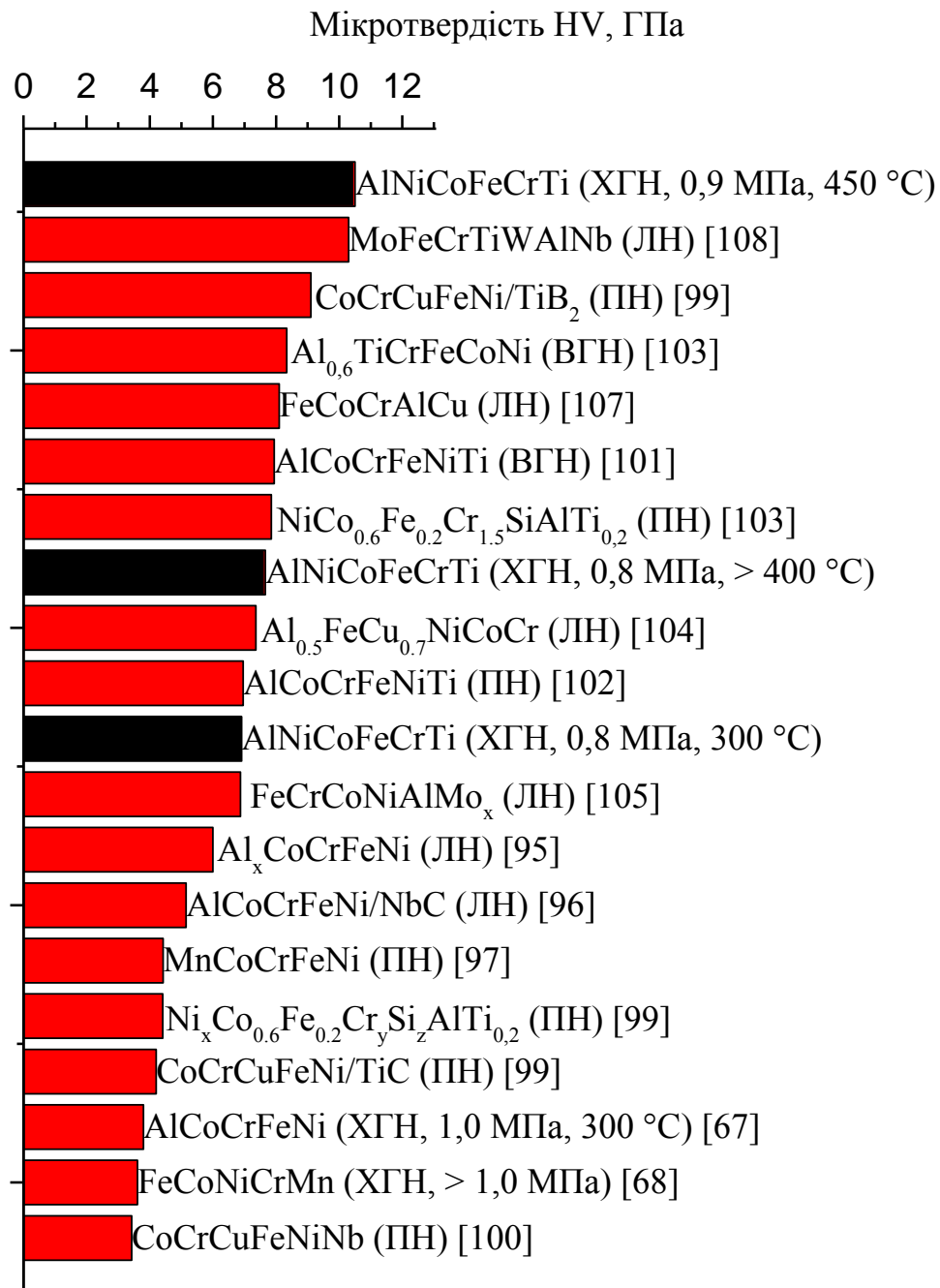


Рисунок 3.10 – Розподіл мікротвердості за товщиною AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого холодним газодинамічним напиленням при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, та підкладки до і після напилення

Мікротвердість отриманого покриття перевищує мікротвердість багатьох інших високоентропійних покриттів, отриманих як методом ХГН, так і деякими іншими методами (рис. 3.11) [67], [68], [101]–[116]. Так, мікротвердість

AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, практично втричі перевищує мікротвердість AlCoCrFeNi [67] та FeCoNiCrMn покриттів [68], отриманих методом ХГН при більш високих тисках ($P \geq 1,0$ МПа), а також перевищує мікротвердість покриттів аналогічного та подібного складу (Al_xCoCrFeNi [101], AlCoCrFeNi/NbC [102], MnCoCrFeNi [103], Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySiAlTi_{0.2} [104], CoCrCuFeNi/TiC [105], CoCrCuFeNiNb [106], AlNiCoFeCrTi [107], [108], [109], NiCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_{1.5}Si_zAlTi_{0.2} [109], Al_{0.5}FeCu_{0.7}NiCoCr [110], FeCrCoNiAlMo_x [111], Al₂CoCrCuFeNiTi_x [112], FeCoCrAlCu [113], CoCrCuFeNi/TiB₂ [105]), отриманих такими методами як: лазерне наплавлення, високошвидкісне газополуменеве напилювання, плазмове напилення, плазмове наплавлення (рис. 3.8). Особливо різниця помітна при порівнянні з плазмовими методами напилення, де значення мікротвердості AlNiCoFeCrTi покриття, отриманого методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, вдвічі і більше перевищують мікротвердість покриттів, отриманих плазмовими методами.

Крім того, отримане AlNiCoFeCrTi покриття перевищує мікротвердість CoCrCuFeNi/TiB₂ покриттів [105], де високе значення мікротвердості досягається за рахунок зміцнюючих частинок бориду TiB₂, а також має близькі значення мікротвердості при порівнянні з мікротвердістю MoFeCrTiWAlNb покриття [114], де підвищена мікротвердість досягається за рахунок додавання W, Nb, Mo, та наближається до значень мікротвердості деяких керамічних покриттів, таких як AlCrMoNbZr [115], отриманих методом магнетронного розпилення. Тобто за рахунок додаткового деформаційного зміцнення матеріалу при низькій температурі та надвисокій швидкості деформації, поряд з ефектами твердорозчинного та наноструктурного зміцнення після механічного легування та твердорозчинного і дисперсійного зміцнення включеннями інтерметалідних та карбідних фаз після відпалу для вихідного порошку, AlNiCoFeCrTi покриття, отримані методом ХГН при тиску 0,9 МПа та температурі потоку стисненого повітря 450 °С, володіють високою мікротвердістю, що наближається до мікротвердості деяких керамічних покриттів [115], [116].



ХГН – Холодне газодинамічне напилення;
 ЛН – Лазерне наплавлення
 ПН – Плазмові методи напилення
 ВГН – Високошвидкісне газополуменеве напилення

Рисунок 3.11 – Порівняльна діаграма значень мікротвердості AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих холодним газодинамічним напиленням (ХГН) при тисках 0,8 МПа та 0,9 МПа, та інших високоентропійних покриттів, отриманих методом ХГН та іншими методами

Таким чином, методом ХГН з порошку високоентропійного сплаву отримано композиційні AlNiCoFeCrTi покриття, які складається з ОЦК твердого розчину, інтерметалідної σ -фази та включень карбїду титану TiC, та показана можливість повного збереження фазного складу і наноструктурного стану вихідного порошку.

Показано, що техніка ХГН при достатньому тиску (0,9 МПа) та температурі потоку стисненого повітря (450 °С) забезпечує високу щільність покриттів та їх міцне зчеплення з підкладкою, а також, одночасно, виявляється ефективним методом зміцнення матеріалу покриття (10,3 ГПа) та підкладки за рахунок деформаційного зміцнення під впливом інтенсивної пластичної деформації порошкових часток з надзвичайно високою швидкістю.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У даній магістерській дисертації методом холодного газодинамічного напилення отримували покриття з AlNiCoFeCrTi сплаву, синтезованого методом короткочасного механічного легування з наступним відпалом та розмелом.

Метою розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» є аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів, які виникають при виготовленні AlNiCoFeCrTi покриттів та вихідного порошку AlNiCoFeCrTi сплаву для напилення.

Виходячи з методики проведення експерименту, основні небезпечні та шкідливі виробничі фактори можуть виникнути у таких частинах роботи як:

- зважування і змішування вихідних компонентів;
- короткочасне механічне легування суміші порошків та подрібнення порошкових агломератів в планетарному млині;
- відпал порошків, отриманих механічним легування, в вакуумній печі СНВ-5,5.8/7;
- холодне газодинамічне напилення порошку на установці DYMET 405.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ)

При виконанні такого технологічного процесу як зважування та змішування вихідних порошків таких елементів як Al, Ni, Co, Fe, Cr, Ti існує небезпека впливу на організм людини дрібнодисперсного металевого пилу. Тому необхідно уникнути запиленості робочого приміщення.

Пил металевих порошків може спричинити організму людини подразнюючу, 82абл.82генну, а також токсичну дію. Кожен складовий елемент покриття по різному може отруювати організм людини. Особливо небезпечними є важкі метали, які є у складі більшості високоентропійних сплавів. Важкі метали, потрапляючи в організм, залишаються там назавжди, а досягнувши певної концентрації викликають отруєння та мутації. Іони важких металів осідають на

стінках найтонших систем організму і засмічують ниркові канали, канали печінки, таким чином, знижуючи фільтраційну здатність цих органів. Це призводить до накопичення токсинів і продуктів життєдіяльності клітин організму, що викликає самоотруєння. Чим менший розмір пилу, тим глибше він проникає у організм людини та становить більшу небезпеку. Шкідливість металевого пилу зумовлена його характерною здатністю викликати професійні захворювання і таким чином негативно впливати на працездатність людини. Також слід враховувати здатність деяких видів пилу при певних концентраціях в повітрі запалюватися і вибухати.

До шкідливих і небезпечних виробничих факторів при використанні планетарного млина відносяться [117]:

- підвищена запиленість та загазованість повітря робочої зони шкідливими речовинами (деякі частинки порошоків в процесі роботи планетарного млина можуть потрапляти в повітря та осідати на поверхнях);

- підвищена температура поверхонь устаткування, матеріалів і повітря робочої зони в процесі роботи планетарного млина;

- підвищений рівень шуму (непостійний, переривчастий, близько 80 дБ) та вібрації на робочому місці, який виникає в результаті роботи планетарного млина;

- працюючі (рухомі) механізми виробничого устаткування (високошвидкісне обертання барабанів з порошком (до 1000 обертів/хв));

- підвищена напруга в мережі (380 В);

- монотонність праці, емоційні перенапруження.

У результаті дії усіх перелічених небезпечних та шкідливих виробничих факторів виникає небезпека механічного (забиті місця, переломи, рани, часткова або повна втрата слуху), теплового (опіки, теплові удари), хімічного (гострі отруєння, задуха), електричного та комбінованого характеру. Крім цього, є небезпека розвитку професійних захворювань.

До шкідливих і небезпечних виробничих факторів при використанні вакуумної печі СНВ-5,5.8/7 відносяться [117]:

- підвищена запиленість та загазованість повітря робочої зони шкідливими речовинами (як в процесі роботи печі, так і в процесі роботи вакуумної системи);
- підвищена температура поверхонь устаткування, матеріалів і повітря робочої зони в процесі роботи печі;
- підвищене теплове випромінювання в оптичному діапазоні;
- підвищена напруга в мережі (380 В);
- системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному (вакуумна камера, вакуумні трубопроводи, вакуумні насоси);
- розміщення робочого простору печі на значній відстані від землі;
- монотонність праці, емоційні перенапруження.

У результаті дії усіх перелічених небезпечних та шкідливих виробничих факторів виникає небезпека механічного (травми, рани при пошкодженні обладнання, особливо вакуумного, що може спричинити вибух або пожежу), теплового (опіки, порушення терморегуляції, теплові удари), хімічного (задуха), електричного та комбінованого характеру. Крім цього, є небезпека розвитку професійних захворювань.

До шкідливих і небезпечних виробничих факторів при використанні установки DУMET 405 відносяться [117]:

- підвищена запиленість та загазованість повітря робочої зони шкідливими речовинами;
- підвищена температура поверхонь устаткування, матеріалів і повітря робочої зони в процесі роботи установки;
- системи, які знаходяться під тиском, що не дорівнює атмосферному (компресор, трубопроводи високого тиску);
- підвищений рівень шуму в процесі наплення (надзвукова швидкість потоку стисненого повітря) та вібрації від компресора в процесі роботи;
- розміщення робочого простору печі на значній відстані від землі;

– працюючі (рухомі) частини виробничого устаткування (напилення проводиться вручну за допомогою пістолета, до якого подається електричний струм до нагрівальних елементів та стиснене повітря);

- динамічне навантаження на руки;
- іскри та викиди частинок порошку сплаву з камери в процесі напилення;
- динамічність праці, емоційні перенапруження.

У результаті дії усіх перелічених небезпечних та шкідливих виробничих факторів виникає небезпека механічного (травми, рани, часткова або повна втрата слуху, пошкодження зорового апарату, захворювання нервово-м'язового апарату плечового поясу), теплового (опіки, теплові удари), хімічного (гострі отруєння, задуха), електричного та комбінованого характеру. Крім цього, є небезпека розвитку професійних захворювань.

Всю інформацію про можливі небезпеки зведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – ШНВФ в процесі виконання роботи

Технологічний процес	Обладнання	Можливі небезпеки
Механічне легування	Планетарний млин	Травматизм, втрата слуху, теплові удари та опіки, гострі отруєння, задуха, враження електричним струмом
Відпал	Вакуумна піч СНВ-5.5.8/7	Теплові удари та опіки, порушення терморегуляції, травматизм, задуха, враження електричним струмом
Холодне газодинамічне напилення	ДУМЕТ 405	Травматизм, втрата слуху, теплові удари та опіки, пошкодження зорового апарату та нервово-м'язового апарату плечового поясу, гострі отруєння, задуха, враження електричним струмом

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

4.2.1 Безпека технологічних процесів

Основними засобами та заходами захисту від шкідливих речовин (металевий пил) при зважуванні та змішуванні порошків є:

- ергономіка робочого місця;
- раціональна організація праці та відпочинку;
- провітрювання робочого приміщення під час роботи, а у масштабах промислового виробництва обов'язкове застосування вентиляції;
- при необхідності застосування засобів індивідуального захисту;
- проведення медичних оглядів працівників;
- у масштабах промислового виробництва обов'язковий контроль наявності шкідливих речовин в повітрі робочої зони.

Використовуване в технологічних процесах обладнання відповідає діючим вимогам до виробничих процесів згідно з ДНАОП 0.00-1.32-01 [118]:

- усунення безпосереднього контакту працюючих з дослідними матеріалами, що становлять небезпеку для працівників;
- відповідний рівень захисту в залежності від умов експлуатації та навколишнього середовища;
- виробниче обладнання, що застосовується в технологічних процесах, повинно відповідати загальним вимогам державного нормативного акту з охорони праці ДНАОП 0.00-1.21-98 [119];
- конструкція, розміщення обладнання, а при необхідності огороження та блокування обладнання таким чином, щоб забезпечити неможливість його механічного пошкодження, а також захист від випадкових дотиків до рухливих частин та частин, які знаходяться під напругою;
- розміщення обладнання установок, його вузлів та механізмів, а також органів управління повинно забезпечити вільний, зручний та безпечний доступ до нього;
- розміщення органів управління повинно забезпечити можливість

швидкого відключення обладнання і зупинку всіх механізмів;

- використання технологічних процесів та операцій, при ШНВФ відсутні або не перевищують гранично допустимого рівня;

- комплексна механізація, автоматизація, застосування дистанційного управління технологічними процесами та експлуатації при наявності небезпечних та виробничих факторів;

- герметизація обладнання, що працює при підвищеному або низькому тиску;

- застосування індивідуальних засобів захисту працівників;

Допустимі показники важкості та напруженості праці працівників згідно з нормами «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу» не перевищують II клас [120].

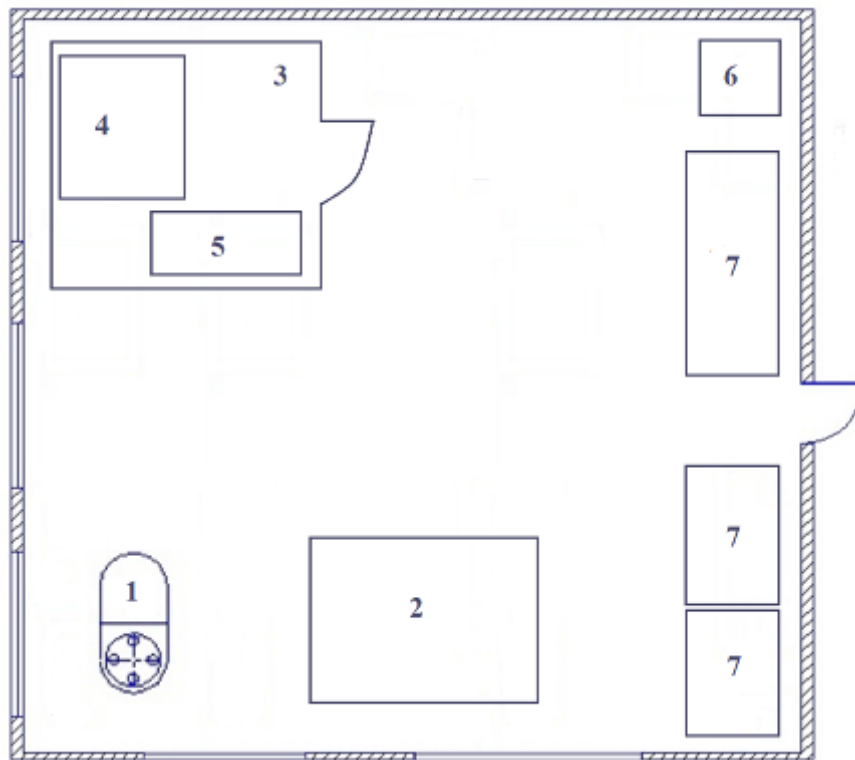
Процес нанесення металопокриттів виконується у відповідності з нормативно-правовим актом з охорони праці НПАОП 28.0-1.37-14 [121] (обладнання шаф та стелажів для зберігання інструментів та матеріалів в спеціальних тарах, ізоляція пилонепроникними перегородками та відповідає іншим діючим нормативно-правовим актам згідно з НПАОП 28.0-1.37-14).

4.2.2 Безпека виробничих приміщень

Схема виробничого приміщення наведено на рисунку 4.1.

Відстань між устаткуванням, від устаткування до стін та колон приміщення, інших споруд, ширина проходів та проїздів відповідає чинним будівельним нормам, нормам технологічного проектування цехів та ДБН В.2.2-28:2010 [122].

Підлоги для виробничого приміщення виготовлена з матеріалів, що не згоряють і мають малу теплопровідність. Підлога має рівну не ковзку поверхню та задовольняє санітарно-гігієнічним вимогам.



1 – планетарний млин; 2 – вакуумна піч; 3 – кабіна для наплення;
4 – камера для наплення; 5 – установка для наплення; 6 – раковина; 7 – шафи

Рисунок 4.1 – Схема виробничого приміщення

Параметри мікроклімату виробничих приміщень повинні відповідати вимогам ДСН 3.3.6.042-99 [123].

Рівень загальної і місцевої вібрації відповідає вимогам ДСН 3.3.6.039-99 [124], в той час як рівень шуму не відповідає вимогам ДСН 3.3.6.037-99 [125], в результаті чого необхідно використовувати наступні організаційні та технічні заходи:

- раціональне розташування виробничих ділянок, устаткування та робочих місць, постійний контроль режиму праці та відпочинку працівників, обмеження у використанні обладнання та робочих місць;
- використання заходів та засобів колективного та індивідуального захисту;
- ізоляція джерела чи робочого місця;

– для зниження звуку, що відбивається від поверхонь у середині приміщення, застосовують матеріали з високим рівнем поглинання звуку, тобто використовують так званий метод зниження шуму звукопоглинанням.

Холодне газодинамічне напилення виконується в спеціально обладнаній кабіні з відкритим верхом, достатньою площею для розміщення та експлуатації виробничого обладнання, а також окремою камерою з місцевою витяжною вентиляцією для напилення. Кабіна складається з переносних огорож з негорючих матеріалів. Висота кабінки – 3 м.

Освітлення ділянок і робочих місць, де виконуються роботи, відповідає ДБН В.2.5-28-2006 [122]. Під час виконання холодного газодинамічного напилення всередині спеціальної камері крім загального освітлення додатково забезпечується місцеве освітлення та освітлення зовнішніми джерелами світла спрямованої дії.

4.2.3 Безпека організації робочих місць

Організація, облаштування та оснащення робочих місць всіх технологічних процесів відповідає ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009 [126]. Всі робочі місця в даній роботі є нестационарними, тимчасовими.

Допуск осіб до виконання роботи здійснюється після їх ознайомлення з технічною документацією і проведення інструктажу з експлуатації обладнання та охорони праці.

Для забезпечення працівників від дії небезпечних і шкідливих виробничих факторів застосовуються засоби індивідуального захисту.

4.2.4 Вентиляція

Виробниче приміщення обладнано загальнообмінною припливно-витяжною вентиляцією відповідно до ДБН В.2.5-67:2013 [127].

Видалене повітря з виробничих приміщень в атмосферу повинно проходити фільтрацію (очищення) від шкідливих речовин до концентрацій, що не перевищують допустимих рівнів викидів, у відповідності з ДБН В.2.5-67:2013 [127].

Подавання припливного повітря здійснюється у напрямку робочої зони. Температура повітря відповідає вимогам ДСН 3.3.6.042-99 [123].

Крім загальнообмінної вентиляції, для процесу холодного газодинамічного наплення, враховуючи велику швидкість потрапляння шкідливих речовин, обладнано місцеву витяжну вентиляцію.

4.2.5 Електробезпека

Використовувані в даній роботі установки за класом захисту електротехнічних виробів належать до класу 0І – вироби, що мають робочу ізоляцію, елемент для заземлення та провід без заземлюючої жили для приєднання до джерела живлення.

Основними причинами ураження персоналу електричним струмом можуть бути доторкання:

- до струмоведучих частин, що знаходяться під напругою в робочому режимі;
- до струмоведучих частин, що випадково опинились під напругою;
- до неструмоведучих частин, що опинились під напругою внаслідок пошкодження електроізоляції.

Для захисту від ураження струмом в аварійному режимі застосовують заземлення та вимикання.

Відкриті струмопровідні частини електронно-променевої гармати обладнання, що перебувають під час роботи під напругою, недоступні до прямого дотику. Усі струмопровідні частини пристроїв, що знаходяться під напругою, розташовані усередині металевого корпусу. Корпус всього використовуваного в

роботі обладнання заземлено, при чому для кожного виду обладнання встановлене власне заземлення.

Маховики, рукоятки і кнопки на пультах керування обладнання виготовлено з діелектричного матеріалу. Біля обладнання знаходяться діелектричні килимки. Матеріал підлоги приміщення відповідає вимогам електричної безпеки. Обладнання захищено автоматами зі сторони мережі живлення.

Все використовуване обладнання з точки зору електробезпеки відповідає вимогам ДНАОП 0.00-1.21-98 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів» [119], НПАОП 28.0-1.37-14 «Правила охорони праці при нанесенні металопокриттів» [121] та ПУЕ-2017 «Правила улаштування електроустановок» [128].

4.2.6 Захист від теплового випромінювання

Джерелом теплового випромінювання в даній роботі є вакуумна піч СНВ-5.5.8/7. Враховуючи невелику тривалість та інтенсивність випромінювання в процесі відпалу (60 хв.), а також значний перерив між відпалами, сумарна інтенсивність теплового випромінювання не перевищує гранично допустимих рівнів відповідно до ДСН 3.3.6.042-99 [123].

4.2.7 Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)

Враховуючи високу небезпечність використовуваних технологічних процесів, працівники повинні бути забезпечені спеціальними засобами індивідуального захисту (ЗІЗ) згідно з галузевими нормами, в залежності від характеру дії небезпечних і шкідливих виробничих факторів та відповідних вимог ДСТУ 7239:2011 [129].

Для захисту органів дихання згідно з вимогами ДСТУ EN 133:2005 [130] можна використовувати наступні ЗІЗ:

- респіратори протипилові «ПУЛЬС-К» та «ПУЛЬС-М» (ЗІЗОД-ФП-210);

- респіратори протипилові «РОСТОК», «РОСТОК-1» (ЗІЗОД-ФП-210) та «РОСТОК-3» (ЗІЗОД-ФП-310);
- респіратори газопилозахисні «ТОПОЛЬ-А», «ТОПОЛЬ-КД» (ЗІЗОД-ФПП-310), «КЛЕН-ГП», «СНЕЖОК-ГП» та «МРІЯ»;
- респіратор ШБ-1 «ЛЕПЕСТОК-200».

Враховуючи значний рівень шуму при роботі з планетарним млином та установкою для холодного газодинамічного напилення ДУМЕТ-405, який неможливо усунути повністю, кожен працівник має бути забезпечений одними з наступних ЗІЗ для захисту слухового апарату:

- навушники типу ПШН-Б та ВЦННІОТ-2М;
- вкладиші ЗІЗ типу «Беруші СТ-1» або «Грибок».

В умовах підвищеної температури, присутньої при роботі з вакуумною піччю, крім застосування ЗІЗ, також доцільно вживати на робочих місцях газовану підсолону (0,5%) воду, що запобігає значним втратам води організмом людини, а також необхідних для нього солей та мікроелементів. Одночасно рекомендується підвищувати споживання білкової їжі.

Під час виконання робіт з холодного газодинамічного напилення, враховуючи можливість іскор та викидів частинок порошку, слід застосовувати щитки зі світлофільтрами згідно з ДСТУ EN 169-2017 [131].

Також, враховуючи підвищену температуру устаткування та матеріалів, на всіх технологічних процесах необхідно застосовувати рукавиці для захисту рук згідно з ДСТУ EN 420-2017 [132].

4.3 Розрахунок продуктивності системи вентиляції

Продуктивність загальнообмінної припливно-витяжної системи вентиляції розраховується за формулою:

$$L = \frac{1000\beta V}{C_{ГДК}}, \quad (4.1)$$

де β – коефіцієнт нерівномірності розподілу шкідливих речовин в об'ємі приміщення;

V – інтенсивність виділення шкідливої речовини в одиницю часу, г/год;

$C_{ГДК}$ – гранично допустима концентрація шкідливих речовин у повітрі, мг/м³.

Коефіцієнт β становить 1,2. Інтенсивність виділення шкідливої речовини в одиницю часу – 0,5 г/год. Гранично допустима концентрація шкідливих речовин у повітрі – 0,1 мг/м³. Тоді продуктивність загальнообмінної припливно-витяжної системи вентиляції:

$$L = \frac{1000 \cdot 1,2 \cdot 0,5 \text{ г/год}}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3} = 6 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Продуктивність місцевої вентиляції розраховується за формулою:

$$L_m = 3600 F_0 V_0, \quad (4.2)$$

де F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, м²;

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

Швидкість всмоктування повітря визначається за формулою:

$$V_0 = 16 V_x \left(\frac{x}{d} \right)^2, \quad (4.3)$$

де V_x – швидкість повітря, м/с;

x – відстань від центра всмоктувального отвору до робочої зони обладнання, м;

d – діаметр всмоктувального отвору, м.

Діаметр всмоктувального отвору – 0,3 м. Відстань від центра всмоктувального отвору до робочої зони обладнання – 0,65 м. Швидкість повітря – 1 м/с. Форма отвору – коло. Тоді продуктивність місцевої вентиляції:

$$L_m = 3600 \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,3 \text{ м}}{2}\right)^2 \cdot 16 \cdot 1 \text{ м/с} \cdot \left(\frac{0,65 \text{ м}}{0,3 \text{ м}}\right)^2 = 6084 \text{ м}^3/\text{год.}$$

4.4 Безпека праці в надзвичайних ситуаціях

До видів небезпеки, що можуть статися, належать: пожежа; вибух (потенційно небезпечними в даному плані є системи, що знаходяться під тиском, що відрізняється від атмосферного); розрив або зруйнування обладнання; викид шкідливих речовин; сполучення перелічених видів небезпеки. З метою запобігання виникненню та ліквідації надзвичайних (аварійних) ситуацій на підприємстві розроблено план локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій.

На рисунку 4.2 наведено план евакуації з виробничого приміщення в надзвичайних ситуаціях.

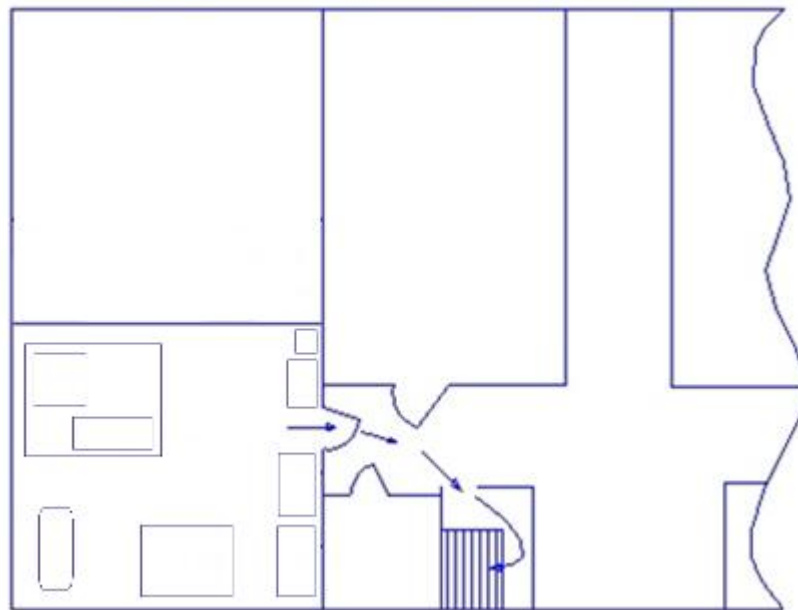


Рисунок 4.2 – План евакуації

4.4.1 Пожежна безпека

Відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [133], за вибухопожежною та пожежною безпекою виробниче приміщення відноситься до категорії Г – негорючі речовини та матеріали у гарячому, розжареному або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор, полум'я; горючі гази, рідини, тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо.

Згідно з ДНАОП 0.00-1.21-98 [119] та ДНАОП 0.00-1.32-01 [118] у приміщенні виділяється зона пожежонебезпечна зона класу П-П – простір у приміщенні, в якому можуть накопичуватися і виділятися горючий пил або волокна з нижньою концентраційною межею спалахування більшою за 65 г/мг. Група вибухобезпеки сумішей (за температурою самозапалювання) – ТІ. Ступінь вогнестійкості будівлі – І (не допускається поширення вогню на основні будівельні конструкції), мінімально допустиме обмеження вогнестійкості – 2,5 год, максимально допустиме обмеження поширення вогню для внутрішніх стін – 25 см. Клас пожежі – Е (пов'язаний з аваріями електроустановок).

Пожежна безпека забезпечується:

- запобіганням спалаху ізоляції за рахунок максимального струменевого захисту;
- запобігання утворення горючого середовища за рахунок надійної герметизації обладнання;
- застосування пожежної сигналізації з датчиком (ИДФ-І, ДПД і др.);
- використанням вогнегасника типу ОП-4 або ОУ-5.

При організації технологічного процесу дотримуються всі вимоги електростатичної іскробезпеки.

Періодично здійснюється очистка робочого місця, апаратури від горючих відходів, пилу, вилучення пожежонебезпечних відходів виробництва.

Приміщення обладнано засобами колективного та індивідуального захисту людей від небезпечних факторів пожежі та 95роти димним захистом.

На ділянках виробничого приміщення передбачено встановлення протипожежних щитів, укомплектованих вуглекислотними вогнегасниками, баграми, ломами, відрами, сокирами. Біля щитів передбачаємо наявність ящиків з піском, сухість якого регулярно перевіряється. Для гасіння можливих пожеж передбачаємо також використання азбестових покривал.

Для автоматичного виявлення пожеж у виробничому приміщенні передбачено наявність датчиків, які своєчасно сповіщають про виниклу пожежу і дають команду на вмикання автоматичної системи гасіння пожежі.

4.4.2 Безпека в аварійних ситуаціях

У випадку пробою електричної напруги на корпус електричного обладнання необхідно відключити рубильник і довести до відома про це майстра або начальника ділянки.

У випадку потрапляння кого-небудь під напругу, необхідно відключити обладнання від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову ватник, викликати лікаря за телефоном 103 і, якщо це необхідно, зробити постраждалому штучне дихання.

У випадку загорання обладнання необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загорання, зобов'язаний:

- негайно сповістити про це за телефоном 101;
- приступити до гасіння вогню пожежі наявними в виробничому приміщенні (цеху, ділянці) засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо);
- викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, ділянки).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника ділянки та звернутися в медпункт.

ВИСНОВКИ

1. Методом холодного газодинамічного напилення (ХГН) отримано покриття з порошку високоентропійного AlNiCoFeCrTi сплаву, синтезованого під час короткочасного механічного легування та наступного відпалу і розмелу агломератів. Показано, що нанокмпозитний порошок з AlNiCoFeCrTi сплаву, отриманий МЛ та відпалом, може бути використаний в якості вихідного матеріалу для холодного газодинамічного напилення наноструктурованих покриттів з ВЕС на сталеву підкладу.

2. За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що після механічного легування сплав складається з пересиченого твердого розчину заміщення з ОЦК кристалічною структурою, який є метастабільним. Зі збільшенням часу механічного легування структурний стан ОЦК твердого розчину стає нанокристалічним, а його період решітки збільшується.

3. Після відпалу при температурі 1200 °С протягом 1 години фазовий склад сплаву змінюється і він складається з впорядкованого ОЦК твердого розчину (В2 фази), інтерметалідної σ -фази (FeCr) з тетрагональною структурою і карбиду титану TiC з ГЦК кристалічною структурою.

4. Після розмелу порошкових агломератів в планетарному млині сплав залишається трифазним, але впорядкована В2 фаза перетворюється на невпорядкований ОЦК твердий розчин, який знаходиться в наноструктурному стані. Крім того, відбувається подрібнення частинок TiC та інтерметалідної σ -фази та її часткове розчинення в ОЦК твердому розчині.

5. Методом ХГН сформовано щільні композиційні AlNiCoFeCrTi покриття, без дефектів типу тріщин або розшарувань та з хорошим зчепленням зі сталеву підкладкою. Показано повне збереження фазного складу і наноструктурного стану вихідного порошку після напилення.

6. Встановлено підвищення мікротвердості AlNiCoFeCrTi ХГН покриття до 10,3 ГПа проти 7,1 ГПа для вихідного порошку. Мікротвердість AlNiCoFeCrTi ХГН покриття значно вища ніж у більшості покриттів з ВЕС, отриманих лазерним

наплавленням та плазмовим напиленням. Це пояснюється додатковим деформаційним зміцненням матеріалу при низькій температурі та надзвичайно високою швидкістю деформації, яка під час ХГН за порядком величини досягає від $10^5 - 10^7 \text{ c}^{-1}$, поряд з ефектами твердорозчинного, наноструктурного і дисперсійного зміцнення включеннями інтерметалідної σ -фази та карбиду TiC.

7. Показано, що на відміну від інших методів отримання покриттів із високоентропійних сплавів холодне газодинамічне напилення пропонує суттєві переваги у збереженні наструктурного стану та фазового складу вихідного порошку, при цьому зміцнюючи матеріал покриття та підкладки за рахунок деформаційного зміцнення під впливом інтенсивної пластичної деформації порошкових частинок з надзвичайно високою швидкістю при низьких температурах.

8. Розроблено заходи, що забезпечують здорові умови праці та засади забезпечення безпеки в надзвичайній ситуації.

CONCLUSIONS

1. The solid-state mechanical alloying (MA) and cold gas-dynamic spraying (CS) technologies were applied to produce AlNiCoFeCrTi HEA powder and coating from it, respectively. It has been shown that nanocomposite powder of AlNiCoFeCrTi alloy produced by MA and annealing can be used as the feedstock for cold spray deposition of nanostructured HEA coatings on the low carbon steel substrate.

2. According to the results of X-ray diffraction analysis, it was found that after short-term mechanical alloying (3 h), the alloy consists of a supersaturated substitutional solid solution with a BCC crystalline structure, which is metastable. As the time of mechanical alloying increases, the structural state of the BCC solid solution becomes nanocrystalline, and its lattice parameter increases.

3. After annealing at a temperature of 1200 °C for 1 hour the phase composition of the alloy changes and consists of ordered BCC solid solution (B2 phase), intermetallic σ -phase (FeCr) with a tetragonal structure and titanium carbide TiC with FCC crystalline structure.

4. After milling powder agglomerates in a planetary mill, the alloy remains three-phase, but the ordered B2 phase turns into a disordered BCC solid solution, which is in a nanostructured state. In addition, particles of intermetallic σ -phase and TiC are grinded.

5. The CS AlNiCoFeCrTi coatings exhibit the nanostructured state and the same phase composition as the feed-stock powder, i.e. the disordered BCC solid solution, intermetallic σ -phase (FeCr) and TiC. The coatings are hard, dense, relatively uniform, and adherent with no evidence of interfacial debonding.

6. The increase of the microhardness of CS AlNiCoFeCrTi coating up to 10.5 GPa against 7.1 GPa for the feed-stock powder was established. The microhardness of CS AlNiCoFeCrTi coating is much higher than most of the HEA coatings prepared by laser cladding and plasma spraying. That is explained by the additional strain hardening of the material at low temperature and extremely high strain rate which reaches in the order of magnitude from 10^5 s^{-1} to 10^7 s^{-1} during CS, along with the effects of solid

solution and nanostructured hardening and dispersive hardening by the inclusion of intermetallic σ -phase and TiC carbide particles.

7. It is shown that in contrast to other methods of obtaining coatings from high-entropy alloys the cold gas-dynamic spraying offers essential advantages in remaining nanostructured state and phase composition presented in feedstock powder at the same time strengthening the material of coating and substrate due to strain hardening under the influence of intense plastic strain rate of powder particles at extremely high speed at low temperatures.

8. The measures to ensure healthy working conditions and principles of safety in an emergency were developed.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. High-Entropy Alloys : Second Edition [Text] / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – London : Elsevier, 2019. – 388 p.
2. Tsai M. H. High-Entropy Alloys: A Critical Review [Text] / M. H. Tsai, J. W. Yeh // Materials Research Letters. – 2014. – Vol. 2. – P. 107–123.
3. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts [Text] / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
4. High-entropy alloy : challenges and prospects [Text] / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu and [et al.] // Materials Today. – 2016. – Vol. 19. – P. 349–362.
5. Vaidya M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review [Text] / M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, B. S. Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34. – P. 664–686
6. Tsai K. Y. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [Text] / K. Y. Tsai, M. H. Tsai, J. W. Yeh // Acta Materials. – 2013. – Vol. 61. – P. 4887–4897.
7. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties [Text] / J. Chen, X. Zhou, W. Wang and [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 760. – P. 15–30.
8. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys [Text] / L. Jiang, Y. P. Lu, H. Jiang, T. Wang // Materials Science and Technology. – 2016. – Vol. 32. – P. 1–5.
9. Examination of solid solution phase formation rules for high entropy alloys from atomistic Monte Carlo simulations [Text] / Z. Liu, Y. Lei, C. Gray, G. Wang // JOM : the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2015. – Vol. 64. – P. 2364–2374.
10. Zhang Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys [Text] / Y. Zhang, Y. J. Zhou // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 561–565. – P. 1337–1339.

11. Pickering E. J. High-entropy alloys : A critical assessment of their founding principles and future prospects [Text] / E. J. Pickering, N. G. Jones // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61. – P. 183–202.

12. Analysis of Si addition on phase formation in AlCoCrCuFeNiSi_x high entropy alloys [Text] / A. Kumar, P. Dhekne, A. K. Swarnakar, M. K. Chopkar // Materials Letters. – 2017. – Vol. 188. – P. 73–76.

13. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys [Text] / M. Vaidya, A. Karati, A. Marshal and [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 770. – P. 1004–1015.

14. Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements [Text] / C. J. Tong, M. R. Chen, S. K. Chen and [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36A. – P. 1263–1271.

15. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications [Text] / M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang. – New York : Springer Publishing co., 2016. – 514 p.

16. Jiang L. Verification and Optimization of Single Phase Solid Solution Rule in High Entropy Alloys [Electronic resource] / L. Jiang // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2020. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03977-9>. – Title from screen. – Date of the review: 23.02.20.

17. Change in the primary solidification phase from fcc to bcc-based B2 in high entropy or complex concentrated alloys [Text] / D. Choudhuri, B. Gwalani, S. Gorsse and [et al.] // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 127. – P. 186–190.

18. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the Al_xCrNbTiVZr (x = 0; 0.25; 0.5; 1) high-entropy alloys [Text] / N. Y. Yurchenko, N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov and [et al.] // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 121. – P. 125–134.

19. Effect of aluminum addition on the properties of CoCuFeNiTi high entropy alloys [Text] / CH. V. Sathyanarayana Raju, D. Venugopal, P. R. Srikanth and [et al.] // Materials Today : Proceedings. – 2018. – Vol. 5. – P. 26823–26828.

20. Microstructure and corrosion behavior of AlCoCrFeNiSi_{0.1} high-entropy alloy [Text] / C. Xiang, Z. M. Zhang, H. M. Fu and [et al.] // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 114. – P. 106599.

21. Effect of Cr content on corrosion behavior of AlCr_xFeNi₂Cu_{1.6} high entropy alloys [Electronic resource] / S. Yang, W. Yu, T. Liu and [et al.] // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6. – Mode of access: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab12ad/meta>. – Title from screen. – Date of the review: 23.02.20.

22. Effect of Co content on phase formation and mechanical properties of (AlCoCrFeNi)_{100-x}Co_x high entropy alloys [Text] / G. Qin, W. Xue, C. Fan and [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2018. – Vol. 710. – P. 200–205.

23. Effect of Cobalt Content on Thermal, Mechanical, and Microstructural Properties of Al_{0.4}FeCrNiCo_x (x = 0, 0.25, 0.5, 1.0 mol) High-Entropy Alloys [Text] / S. Kumar, A. Patnaik, A. K. Pradhan, V. Kumar // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – Vol. 28. – P. 4111–4119.

24. Dry Sliding Wear Behavior of Al_{0.4}FeCrNiCo_x (x = 0, 0.25, 0.5, 1.0 mol) High-Entropy Alloys [Text] / S. Kumar, A. Patnaik, A. K. Pradhan, V. Kumar // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2019. – Vol. 8. – P. 545–557.

25. Zhuang Y. X. Effect of molybdenum on phases, microstructure and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFeMo_xNi high entropy alloys [Text] / Y. X. Zhuang, X. L. Zhang, X. Y. Gu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 743. – P. 514–522.

26. Effect of Molybdenum Additives on Corrosion Behavior of (CoCrFeNi)_{100-x}Mo_x High-Entropy Alloys [Electronic resource] / W. Wang, J. Wang, H. Yi and [et al.] // *Entropy*. – 2019. – Vol. 20. – Mode of access: <https://www.mdpi.com/1099-4300/20/12/908>. – Title from screen. – Date of the review: 23.02.20.

27. Characterization of BCC phases in AlCoCrFeNiTi_x high-entropy alloys [Text] / Y. Yu, J. Wang, J. Li and [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 138. – P. 78–80.

28. Microstructures and properties of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiMn}_x$ high-entropy alloys [Text] / S. K. Wong, T. T. Shun, C. H. Chang, C. F. Lee // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 210. – P. 146–151.

29. On the influence of Mn on the phase stability of the $\text{CrMn}_x\text{FeCoNi}$ high entropy alloys [Text] / K. A. Christofidou, E. J. Pickering, P. Orsatti and [et al.] // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 92. – P. 84–92.

30. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах [Текст] / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка [и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения : Сб. научн. тр.* – К. : ИПМ НАН України, 2009. – Вып. 18. – С. 140–147.

31. Блинков И. В. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы [Текст] / И. В. Блинков, А. О. Волхонский, В. Н. Аникин. – М. : ООО "Интерконтакт Наука", 2010. – Вып. 4. – С. 37–43.

32. Sherif El-Eskandarany M. Mechanical Alloying. Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy : Second Edition [Text] / M. Sherif El-Eskandarany. – London : Elsevier, 2015. – 333 p.

33. Юркова А. И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического CuNiAlFeCr сплава методом механического легирования [Текст] / А. И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – Том 36. – С. 477–490.

34. Формування структури та фазового складу еквіатомних сплавів системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr під час механічного легування [Текст] / О. І. Юркова, В. В. Чернявський, О. І. Кравченко, Б. А. Кальян // «Наукові вісті НТУУ «Київський політехнічний інститут». – 2014. – № 5. – С. 93–99.

35. Юркова О. І. Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву, отриманого методом механічного легування [Текст] / О. І. Юркова, В. В. Чернявський, Ю. М. Романенко // *Металознавство та обробка металів*. – 2014. – № 4. – С. 11–18.

36. Structure formation and mechanical properties of high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering [Text] / V. V. Chernyavsky, V. Bolbut, M. Krüger, I. Bogomol // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 786. – P. 139–148.

37. Yurkova A. I. Structure and Mechanical Properties of High-Entropy AlCuNiFeTi and AlCuNiFeCr Alloys Produced by Mechanical Activation Followed by Pressure Sintering [Text] / A. I. Yurkova, V. V. Chernyavskii, V. F. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 55. – P. 152–163.

38. Юркова А. И. Структура и механические свойства высокоэнтروпийных AlCuNiFeTi и AlCuNiFeCr сплавов, полученных механическим легированием с последующим спеканием под давлением [Текст] / А. И. Юркова, В. В. Чернявский, В. Ф. Горбань // Порошковая металлургия. – 2016. – № 3/4. – С. 37–52.

39. Phase and structural evolution during mechanical alloying, subsequent annealing and pressure sintering of AlCuNiFeCr high-entropy alloy [Text] / A. I. Yurkova, V. V. Chernyavsky, O. A. Scheretskiy, O. M. Matveev // Scientific Technical journal metal Science and Treatment of Metals. – 2015. – № 4. – P. 17–23.

40. Yurkova A. I. Structural evolution during mechanical milling and subsequent annealing of high-entropy AlCuNiFeTi alloy [Text] / A. I. Yurkova, V. V. Chernyavsky, O. A. Scheretskiy // Material Science. Nonequilibrium Phase Transformations”. – 2015. – № 1. – P. 32–35.

41. Високоентропійні AlCoFeCrVNi та AlCoFeCrVTi сплави, отримані механічним легуванням і наступним спіканням [Текст] / В. В. Чернявський, О. І. Юркова, В. В. Кушнір, О. В. Степанов // Металознавство та обробка металів. – 2018. – № 4. – С. 35–42.

42. Yurkova. A. Synthesis and Key Characteristics of Nanocrystalline AlCuNiFeCr High-entropy Alloy by Mechanical Alloying and Sintering [Text] / A. Yurkova, V. Chenyavsky, D. Hushchyk // Proceedings of the, 2018 IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2018, Part I. – 2018. – P. 01SPN09-1–01SPN09-5.

43. Чернявський В. В. Фазово-структурний стан високоентропійного AlCoNiFeCrTi сплаву в процесі механічного легування та гомогенізації [Текст] / В. В. Чернявський, Д. В. Гущик, О. І. Юркова // *Металознавство та обробка металів*. – 2019. – № 1. – С. 3–8.

44. Nanocrystalline AlNiCoFeCrTi high-entropy alloy resulted from mechanical alloying and annealing / A. Yurkova, V. Chernyavsky, D. Hushchuk, I. Bilyk, S. Nakonechnyi [Text] // *Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2019, September 15. – 2019. – P. 01TFC15-1–01TFC15-5.*

45. Xu J. Effect of annealing treatment on the microstructure and magnetic properties of FeSiBAlNi(C, Ce) high entropy alloys [Text] / J. Xu, Z.F. Zhao, Y. Wang // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 849. – P. 52–57.

46. Microstructure, thermal properties, and corrosion behaviors of FeSiBAlNi alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering [Text] / H. L. Wang, T. X. Gao, J. Z. Niu and [et al.] // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2016. – Vol. 23. – P. 77–82.

47. High entropy alloys obtained by field assisted powder metallurgy route : SPS and microwave heating [Text] / E. Colombini, R. Rosa, L. Trombi and [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 210. – P. 78–86.

48. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys [Text] / M. Vaidya, A. Karati, A. Marshal and [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 770. – P. 1004–1015.

49. Varalakshmi S. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying [Text] / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2010. – Vol. 41. – P. 2703–2709.

50. Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying [Text] / M. Vaidya, A. Prasad, A. Parakh, B. S. Murty // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 126. – P. 37–46.

51. Phase Evolution, Microstructure and Mechanical Property of AlCoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Mechanical Alloying and Laser Cladding [Text] / W. Yu , Y. Wang, R. Li, J. Mao. // Metals. – 2019. – Vol. 9. – P. 1036–1047.

52. On the study of thermal-sprayed Ni_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.2}CrSi_{0.2}AlTi_{0.2} HEA overlay coating [Text] / W. L. Hsu, H. Murakami, J. W. Yeh and [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 316. – P. 71–74.

53. Gupta K. Materials Forming, Machining and Tribology : Materials Forming, Machining and Post Processing [Text] / K. Gupta. – Heidelberg : Springer, 2020. – 268 p.

54. Direct laser deposition cladding of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys on a high-temperature stainless steel [Text] / Q. Chao, T. Guo, T. Jarvis and [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 332. – P. 440–451.

55. A Perspective on Plasma Spray Technology [Text] / A. Vardelle, C. Moreau, N. J. Themelis, C. Chazelas // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2015. – Vol. 35. – P. 491–509.

56. Gill B. J. Plasma spray coating processes [Text] / B. J. Gill, R. C. Tucker // Materials Science and Technology. – 1986. – Vol. 2. – P. 207–213.

57. Plasma-Sprayed High Entropy Alloys: Microstructure and Properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi [Text] / A. S. Ming Ang, C. C. Berndt, M. L. Sesso and [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – P. 791–800.

58. Microstructure and Properties of Coating of FeAlCuCrCoMn High Entropy Alloy Deposited by Direct Current Magnetron Sputtering [Text] / X. Li, Z. Zheng, D. Dou, J. Lib // Materials Research. – 2016. – Vol. 19. – P. 802–806.

59. Mechanical Properties and Corrosion Resistance of NbTiAlSiZrN_x High-Entropy Films Prepared by RF Magnetron Sputtering [Text] / Q. Xing, H. Wang, M. Chen and [et al.] // Entropy. – 2019. – Vol. 21. – P. 396–409.

60. A Review of Advanced Composite and Nanostructured Coatings by Solid-State Cold Spraying Process [Text] / W. Li, H. Assadi, F. Gaertner and [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2019. – Vol. 44. – P. 109–156.

61. Cold Spray Technology [Text] / A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov and [et al.]. – London : Elsevier, 2006. – 336 p.

62. Pat. 5,302,414 US, B05D 1/12. Gas-dynamic spraying method for applying a coating [Electronic resource] / A. P. Alkhimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev and [et. al.] ; Anatoly Nikiforovich Papyrin. № 781,233 ; filed: 19.05.90 ; public.: 12.04.94. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/US5302414A/en>. – Title from screen. – Date of the review: 19.01.20.

63. Review Cold spray coating: review of material systems and future perspectives [Text] / A. Moridi, S. M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao // Surface Engineering. – 2014. – Vol. 36. – P. 369–395.

64. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications [Text] / S. Yin, P. Cavaliere, B. Aldwell and [et al.] // Additive Manufacturing. – 2018. – Vol. 21. – P. 628–650.

65. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date [Text] / R. N. Raoelison, Y. Xie, T. Sapanathan and [et al.] // Additive Manufacturing. – 2018. – Vol. 19. – P. 134–159.

66. Покриття з композиційного квазікристалічного сплаву на основі алюмінію / О. І. Юркова, Д. В. Гущик, О. В. Бякова, С. О. Наконечний // Металознавство та обробка металів. – 2018. – № 1. – С. 10–16.

67. First report on cold-sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy and its isothermal oxidation [Text] / A. Anupam, S. Kumar, N. M. Chavan and [et al.] // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34. – P. 796–806.

68. Deposition of FeCoNiCrMn high entropy alloy (HEA) coating via cold spraying [Text] / S. Yin, W. Li, B. Song and [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – Vol. 35. – P. 1003–1007.

69. Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys [Text] / C. R. LaRosa, M. Shih, C. Varvenne, M. Ghazisaeidi // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 151. – P. 310–317.

70. Mechanical behavior and solid solution strengthening model for face-centered cubic single crystalline and polycrystalline high-entropy alloys [Text] / J. Moon, M. J. Jang, J. W. Bae and [et al.] // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 98. – P. 89–94.

71. Computational design of light and strong high entropy alloys (HEA): Obtainment of an extremely high specific solid solution hardening [Text] / E. Menou, F. Tancret, I. Toda-Caraballo and [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 156. – P. 120–123.

72. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys [Text] / A. K. Singh, K. Kumar, A. Dwivedi, A. Subramaniam // *Intermetallics*. – 2014. – Vol. 53. – P. 112–119.

73. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. И. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

74. Microtrac S3500 (2011). Tri-laser system, particle size analyser [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.microtrac.com/products/particle-size-shape-analysis/laser-diffraction/s3500/>. – Title from screen. – Date of the review: 03.05.20.

75. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на мікро- та макрорівнях [Текст] / О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, О. В Білоцький – К. : Гаран-Сервіс, 2010. – 144 с.

76. Бякова А. В. Сопротивление разрушению и оценка хрупкой прочности покрытий с начальным полем остаточных напряжений [Текст] / А. В. Бякова, В. Г. Горбач // *Проблемы прочности*. – 1994. – № 1. – С.51–61.

77. Золоторевский В. С. Механические свойства металлов [Текст] / В. С. Золоторевский. – М. : Металлургия, 1983. – 350 с.

78. Материаловедение / под общей редакцией Б. Н. Арзамасова. – М. : Машиностроение, 1986. – 384 с.

79. Бякова А. В. Методика испытаний для определения характеристик вязкости разрушения [Текст] / А. В. Бякова, В. Г. Горбач, А. А. Власов // Автоматическая сварка. – 1992. – № 4. – С. 43–45.

80. Бякова А. В. Сопротивление разрушению и оценка хрупкой прочности покрытий с начальным полем остаточных напряжений [Текст] / А. В. Бякова, В. Г. Горбач // Проблемы прочности. – 1994. – №1. – С. 51–61.

81. Колесников Ю. В. Механика контактного разрушения [Текст] / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. – М. : Наука, 1989. – 224 с.

82. The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by highenergy ball milling [Text] / H. X. Sui, M. Zhu, M. Qi and [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 71. – P. 2945–2949.

83. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements [Text] / J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong and [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103. – P. 41–46.

84. Microstructure and Mechanical Properties of New AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni High-Entropy Alloys [Text] / C. Y. Hsu, W. R. Wang, W. Y. Tang and [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2010. – Vol. 12. – P. 44–49.

85. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy [Text] / M. H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng and [et al.] // Intermetallics. – 2013. – Vol. 33. – P. 81–86.

86. Praveen S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys [Text] / S. Praveen, B. S. Murty, R. S. Kottada // Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 534. – P. 83–89.

87. Wear behavior of HVOF-sprayed Al_{0.6}TiCrFeCoNi high entropy alloy coatings at different temperatures [Text] / L. Chen, K. Bobzin, Z. Zhou and [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2019. – Vol. 358. – P. 215–222.

88. Fracture toughness and fracture micromechanism in a cast AlCoCrCuFeNi high entropy alloy system [Text] / U. Roy, H. Roy, H. Daoud and [et al.] // Materials Letters. – 2014. – Vol. 132. – P. 186–189.

89. Bonding mechanism in cold gas spraying / H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff, H. Kreye // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, No15. – P. 4379–4394.

90. A systematic approach to material eligibility for the cold-spray process / J. Vicek, L. Gimeno, H. Huber, E. Lugscheider // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2005. – Vol. 14, No 1. – P.125–133.

91. Stoltenhoff T. An analysis of the cold spray process and its coatings / T. Stoltenhoff, H. Kreye, H. J. Richter // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2002. – Vol. 11. – P. 542–550.

92. Measurement of particle velocity and characterization of deposition in aluminum alloy kinetic spraying process / J. W. Wu, H. Y. Fang, S. H. Yoon and [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 252. – P. 1368–1377.

93. Effect of gas temperature on critical velocity and deposition characteristics in kinetic spraying / J. H. Lee, S. M. Shin, H. J. Kim, C. H. Lee // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253. – P. 3512–3520.

94. Klinkov S. V. Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena / S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, M. Rein // *Aerospace Science Technology*. – 2005. – Vol. 9. – P. 582-591.

95. Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings / T. Stoltenhoff, B. Borchers, F. Gartner, H. Kreye // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P.4947–4960.

96. Nanostructured AlNiCoFeCrTi high-entropy coating performed by cold spray [Text] / D. V. Hushchyk, A. I. Yurkova, V. V. Cherniavsky and [et al.] // *Applied Nanoscience*. – 2020. (Scopus)

97. Покриття з композиційного квазікристалічного сплаву на основі алюмінію [Текст] / О. І. Юркова, Д. В. Гущик, О. В. Бякова, С. О. Наконечний // *Металознавство та обробка металів*. – 2018. – № 1. – С. 10–16.

98. Високоентропійні AlNiCoFeCrTi покриття на сталі, отримані методом холодного газодинамічного напилення [Текст] / С. О. Наконечний, Д. В. Гущик, В. В. Чернявський [та ін.] // *XI Міжнародна науково-технічна конференція : Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2019 : матеріали науково-технічної*

конференції, 30 – 31 травня.2019. – К. : «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2019. – С. 144–147.

99. Nanostructured AlNiCoFeCrTi high-entropy coating performed by Cold Spray [Text] / D.V. Hushchuk, A. I. Yurkova, V. V. Chernyavsky and [et al.] // 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019, 27 – 30 August 2019. – Lviv : «Lviv Polytechnic National University», 2019.

100. Structure and mechanical properties of Cold Spray AlNiCoFeCrTi high-entropy alloy coating on steel [Text] / A. I. Yurkova, D.V. Hushchuk, V. V. Chernyavsky and [et al.] // HighMatTech : Матеріали VI міжнародної конференції «HighMatTech 2019», 28 – 30 жовтня 2019 р. – К. : «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2019.

101. Direct laser deposition cladding of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys on a high-temperature stainless steel [Text] / Q. Chao, T. Guo, T. Jarvis and [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2017. – Vol. 332. – P. 440–451.

102. Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding [Text] / X. Li, Y. Feng, B. Liu and [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 778. – P. 485–494.

103. Plasma-sprayed high entropy alloys: Microstructure and properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi [Text] / S. M. Ang, C. C. Berndt, M. L. Sesso and [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46. – P. 791–800.

104. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2} high-entropy alloys [Text] / L. M. Wang, C. C. Chen, J. W. Yeh, S. T. Ke // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 126. – P. 880–885.

105. Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ synthesized TiC–TiB₂/CoCrCuFeNi high entropy alloy coatings [Text] / J. Cheng, D. Liu, X. Liang, Y. Chen // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 281. – P. 109–116.

106. Cheng J. B. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings [Text] / J. B. Cheng, X. B. Liang, B. S. Xu // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 240. – P. 184–190.
107. Microstructure and Wear Resistance of ALCoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coatings Produced by HVOF [Text] / M. Löbel, T. Lindner, T. Mehner, L. Thomas // *Coatings*. – 2017. – Vol. 7. – P. 144–152.
108. Plasma-sprayed high entropy alloys: Microstructure and properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi [Text] / S. M. Ang, C. C. Berndt, M. L. Sesso and [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2015. – Vol. 46. – P. 791–800.
109. Tian L. Microstructure and Wear Behavior of Atmospheric Plasma-Sprayed AlCoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coating [Text] / L. Tian // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2016. – Vol. 25. – P. 5513–5521.
110. Characterization of Al_{0.5}FeCu_{0.7}NiCoCr high-entropy alloy coating on aluminum alloy by laser cladding [Text] / S. C. Ni, Y. Shi, J. Liu, G. Huang // *Optics & Laser Technology*. – 2018. – Vol. 104. – P. 257–263.
111. Modified criteria for phase prediction in the multi-component laser-clad coatings and investigations into microstructural evolution/wear resistance of FeCrCoNiAlMo_x laser-clad coatings [Text] / Y. F. Juan, J. Li, Y. Q. Jiang and [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 465. – P. 700–714.
112. Qiu X. Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coating prepared by rapid solidification [Text] / X. Qiu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 359–364.
113. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser alloying [Text] / S. Zhang, C. L. Wu, J. Z. Yi and [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 262. – P. 64–69.
114. Guo Y. MoFeCrTiWAlNb refractory high-entropy alloy coating fabricated by rectangular-spot laser cladding [Text] / Y. Guo, Q. Liu // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 102. – P. 78–87.

115. Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding [Text] / W. Zhang, R. Tang, Z. B. Yang and [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2018. – Vol. 347. – P. 13–19.

116. A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment [Text] / L. Junchen, H. Yongxian, M. Xiangchen, X. Yuming // Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 21. – P. 1900343.

117. ГОСТ 12.0.003-74. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – [Действительный с 1976-01-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1976. – 5 с. – (Межгосударственный стандарт).

118. ДНАОП 0.00-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. – [Чинний від 2001-06-21]. – К. : Держнаглядохоронпраці, 2001. – 71 с. – (Державні Нормативні Акти з Охорони Праці).

119. ДНАОП 0.00-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів. – [Чинний від 1998-02-20]. – К. : Держнаглядохоронпраці, 1998. – 71 с. – (Державні Нормативні Акти з Охорони Праці).

120. Наказ № 0472-14 про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу». – [Чинний від 2014-04-08]. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 2014. – 37 с. – (Державні Санітарні Правила і Норми).

121. НПАОП 28.0-1.37-14. Правила охорони праці при нанесенні металопокриттів. – [Чинний від 2014-08-20]. – К. : Держнаглядохоронпраці, 2014. – 28 с. – (Державні Нормативні Акти з Охорони Праці).

122. ДБН В.2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення : Зміна № 2. – [Чинний від 2012-09-01]. – К. : МінБуд України, 2012. – 97 с. – (Державні Будівельні Норми).

123. ДСН 3.3.6.042-99. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Міністерство охорони

здоров'я України, 1999. – 10 с. – (Державні Санітарні Правила і Норми).

124. ДСН 3.3.6.039-99. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації. – [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 39 с. – (Державні Санітарні Правила і Норми).

125. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку. – [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 34 с. – (Державні Санітарні Правила і Норми).

126. ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009. Система стандартів безпеки праці. Устаткування виробниче. Загальні вимоги безпеки до робочих місць. – [Чинний від 2009-02-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2009. – (Державний Стандарт України).

127. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування. – [Чинний від 2013-01-25]. – К. : Мінрегіон України, 2013. – 147 с. – (Державні Будівельні Норми).

128. ПУЕ-2017 : Правила улаштування електроустановок. – К. : Міненерговугілля України, 2017. – 617 с.

129. ДСТУ 7239:2011. Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація. – [Чинний від 2011-08-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2011. – 10 с. – (Державний Стандарт України).

130. ДСТУ EN 133:2005. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація. – [Чинний від 2006-07-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2006. – 22 с. – (Державний Стандарт України).

131. ДСТУ EN 169:2017 Засоби індивідуального захисту очей. Фільтри для зварювання та споріднених процесів. Вимоги до пропускання та рекомендації щодо використання. – [Чинний від 2018-02-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2018. – 32 с. – (Державний Стандарт України).

132. ДСТУ EN 420:2017 Рукавички захисні. Загальні вимоги та методи випробування. – [Чинний від 2019-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2019. – 19 с. – (Державний Стандарт України).

133. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. – [Чинний від 2017-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2017. – 52 с. – (Державний Стандарт України).