

# МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ К.О. Дядюра  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 року

## КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

Тема: «Дослідження структури та властивостей багатокomпонентних високоентропійних сплавів AlCrFeCoNi, легованих міддю»

Студент гр. МТ.м-71 \_\_\_\_\_ Демченко М.В.

Керівник \_\_\_\_\_ Гапонова О.П.

Консультант  
з економічної частини \_\_\_\_\_ Дядюра К.О.

Консультант  
з охорони праці \_\_\_\_\_ Говорун Т.П.

Нормоконтроль \_\_\_\_\_ Дядюра К.О.

Суми 2018

Сумський державний університет  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій  
Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технології конструкційних  
матеріалів»  
Спеціальність 8.132 «Прикладне матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ К.О. Дядюра

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 року

**ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

Демченко Михайло Владиславович

1. Тема роботи

Дослідження структури та властивостей багатокомпонентних високоентропійних сплавів AlCrFeCoNi, легованих міддю затверджена наказом по університету від “\_\_\_” \_\_\_\_\_

20\_\_р. № \_\_\_\_\_

2. Термін здачі студентом закінченої (роботи) \_\_\_\_\_

3. Вихідні дані до проекту (роботи) 1. Мета роботи. 2. Задачі досліджень

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)

1. Літературний огляд. 2. Методи досліджень. 3. Експериментальні дослідження. 4. Економічна частина. 5. Охорона праці, навколишнього середовища та техніка безпеки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

15-20 плакатів (слайдів), інформація на яких подається у вигляді схем, графіків, таблиць

6. Консультанти по роботі, із значенням розділів проекту, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці, навколишнього середовища та техніка безпеки	Говорун Т.П.		
Економічна частина	Дядюра К.О.		

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний огляд		
2	Методи досліджень		
3	Експериментальні дослідження		
4	Економічна частина		
5	Охорона праці, навколишнього середовища та техніка безпеки		

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

Студент Демченко М.В. \_\_\_\_\_

(підпис)

Керівник проекту Гапонова О.П. \_\_\_\_\_

(підпис)

## АНОТАЦІЯ

**Демченко Михайло Владиславович. Дослідження структури та властивостей багатокomпонентних високоентропійних сплавів AlCrFeCoNi, легованих міддю. – Рукопис.**

Кваліфікаційна робота на здобуття кваліфікації магістра зі спеціальності 132 – Матеріалознавство. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Робота присвячена дослідженню впливу концентрації міді на фазовий склад та структуру сплавів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>.

За результатами проведених досліджень підтверджено, що вміст міді значно впливає на фазовий склад сплавів досліджуваної системи і виявлені закономірності цих структурних змін; встановлено, що найвищу мікротвердість (6,1 ГПа) має сплав AlCrFeCoNiCu<sub>0,5</sub>; експериментально підтверджено високу жаростійкість ВЕСів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>; виявлено зв'язок між їх складом, структурою і жаростійкістю.

**Ключові слова: ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, МІКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ.**

## ABSTRACT

**Demchenko M.V. The research of structure and properties of multi-component high-entropy AlCrFeCoNi alloys, which are alloyed by copper. – The manuscript.**

Qualifying paper for obtaining the qualification of master's degree in the specialty 132 – applied materials science. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The paper is devoted to the study of the influence of copper concentration on the phase composition and structure of AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> system alloys.

According to the results of the research, it was confirmed that the copper content significantly influences the phase composition of the alloys of studied system and revealed the patterns of these structural changes; it was found that an AlCrFeCoNiCu<sub>0.5</sub> alloy has the highest microhardness (6.1 GPa); the high heat resistance of the high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> system was experimentally confirmed; the connection between their composition, structure and heat resistance was revealed.

**Keywords: HIGH-ENTROPY ALLOYS, MICROSTRUCTURE, , PHASE ANALYSIS, MICROHARDNESS, HEAT RESISTANCE**

## АННОТАЦИЯ

**Демченко Михаил Владиславович. Исследование структуры и свойств многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNi, легированных медью. – Рукопись.**

Работа посвящена исследованию влияния концентрации меди на фазовый состав и структуру сплавов системы AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>.

По результатам проведенных исследований подтверждено, что содержание меди значительно влияет на фазовый состав сплавов исследованной системы и выявлены закономерности этих структурных изменений; установлено, что самую высокую микротвердость (6,1 ГПа) имеет сплав AlCrFeCoNiCu<sub>0,5</sub>; экспериментально подтверждена высокая жаростойкость высокоэнтропийных сплавов системы AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>; выявлена взаимосвязь между их составом, структурой и жаростойкостью.

**Ключевые слова: ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ, МИКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, МИКРОТВЕРДОСТЬ, ЖАРСТОЙКОСТЬ.**

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра включає 78 сторінок, у тому числі 7 таблиць, 19 рисунків, бібліографія із 49 літературних джерел на 6 сторінках.

**Мета роботи** – встановлення залежності між хімічним складом, структурою та фізико-механічними властивостями високоентропійних сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ .

### **Задачі досліджень:**

- проведення літературного огляду і аналізу відомих методів отримання високоентропійних сплавів, їх властивостей та сфер застосування;
- дослідження впливу концентрації міді на фазовий склад та структуру сплавів системи  $\text{Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al}$ ;
- експериментальне визначення жаростійкості ВЕСів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  і виявлення зв'язку між їх складом, структурою і жаростійкістю.

**Об'єкт дослідження** – мікроструктури та властивості високоентропійних сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ .

**Предмет дослідження** – високоентропійні сплави системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ , отримані методом аргонно-дугової плавки.

**Методи досліджень:** металографічний, електронно-мікроскопічний, дюрOMETричний аналізи, випробування на жаростійкість, рентгеноспектральний аналіз.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В роботі розширено уявлення щодо основ формування фазового складу та структури ВЕСів систем  $\text{Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al}$ , отриманих шляхом аргонно-дугової плавки; встановлено залежність мікротвердості від вмісту міді і проведені дослідження жаростійкості ВЕСів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ .

**Ключові слова:** **ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, МІКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ**

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....</b>	<b>11</b>
<b>ВСТУП .....</b>	<b>12</b>
<b>РОЗДІЛ 1 .....</b>	<b>15</b>
<b>ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....</b>	<b>15</b>
1.1 Високоентропійні сплави та їх властивості .....	15
1.2 Способи отримання високоентропійних сплавів .....	20
1.3 Галузі застосування високоентропійних сплавів .....	23
Висновки до розділу .....	26
<b>РОЗДІЛ 2 .....</b>	<b>28</b>
<b>МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....</b>	<b>28</b>
2.1 Виготовлення зразків .....	28
2.2 Металографічні та електронно-мікроскопічні дослідження .....	30
2.3 МікродюрOMETричний аналіз .....	34
2.4 Дослідження жаростійкості .....	36
2.5 Рентгеноспектральний аналіз .....	38
Висновки до розділу .....	39
<b>РОЗДІЛ 3 .....</b>	<b>40</b>
<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ .....</b>	<b>40</b>
3.1. Дослідження мікроструктури ВЕСів .....	40
3.2 Дослідження жаростійкості сплавів AlCrFeCoNiCu <sub>x</sub> .....	48
Висновки до розділу .....	52
<b>РОЗДІЛ 4 .....</b>	<b>54</b>
<b>ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА .....</b>	<b>54</b>
4.1 Склад витрат на проведення дипломної роботи .....	54
4.2 Розрахунок матеріальних витрат на проведення	



дипломної роботи .....	54
4.3 Розрахунок кошторису витрат на проведення науково-дослідницької роботи .....	59
Висновки до розділу .....	60
<b>РОЗДІЛ 5 .....</b>	<b>61</b>
<b>ОХОРОНА ПРАЦІ, НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ТА</b>	
<b>ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ .....</b>	<b>61</b>
5.1 Загальні положення .....	61
5.2 Небезпечні і шкідливі виробничі фактори при термічній обробці .....	61
5.3 Засоби індивідуального захисту працівників .....	67
5.4 Техніка безпеки при роботі з печами .....	68
5.5 Заходи з охорони навколишнього середовища .....	69
Висновки до розділу .....	70
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>72</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>74</b>
<b>Додаток А</b>	

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ВЕС - високоентропійний сплав

ГЦК- гранецентрована кубічна гратка

ОЦК - об'ємноцентрована кубічна гратка

ВГП - вакуумне гаряче пресування

ГП - гаряче ізостатичне пресування

СВС - саморухомий високотемпературний синтез

РЕМ - растровий електронний мікроскоп

ПЕМ - просвітлювальний електронний мікроскоп

РФА - рентгенівський флуоресцентний аналіз

СВЧ - струми високої частоти

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Сучасний розвиток техніки висуває нові вимоги до деталей машин і механізмів, що працюють в екстремальних умовах. Одним із ефективних методів підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей деталей є заміна традиційних конструкційних матеріалів (сталей та сплавів) на нові перспективні матеріали. До таких матеріалів належать високоентропійні сплави (ВЕСи). Високоентропійні сплави – це сплави, що містять у своєму складі п'ять і більше металевих елементів (зазвичай від п'яти до тринадцяти) в еквімолярних або майже еквімолярних пропорціях (тобто концентрація кожного елемента знаходиться в межах від 5 до 35 атомарних відсотків) і відрізняються високою ентропією змішування.

Високоентропійні сплави можуть застосовуватися в умовах ударних, динамічних навантажень, тертя, підвищених температур. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і покриття для застосування у різних галузях промисловості. Властивості високоентропійних сплавів роблять їх потенційно придатними для виготовлення інструментів, прес-форм і штампів, форм для литва, деталей печей, які вимагають високої міцності, термостійкості, опору окисленню і зносу. Вони також мають високу корозійну стійкість і можуть бути використані як антикорозійні високоміцні матеріали для виготовлення деталей обладнання і трубопровідної арматури, що експлуатуються в морській воді, на підприємствах хімічної промисловості або в умовах інших агресивних середовищ. ВЕСи мають перспективу практичного застосування в якості корозійно-, зносостійких та функціональних покриттів.

**Мета роботи** – встановлення залежності між хімічним складом, структурою та фізико-механічними властивостями високоентропійних сплавів системи  $AlCrFeCoNiCu_x$ .

**Задачі досліджень:**

- проведення літературного огляду і аналізу відомих методів отримання високоентропійних сплавів, їх властивостей та сфер застосування;
- дослідження впливу концентрації міді на фазовий склад та структуру сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al;
- експериментальне визначення жаростійкості ВЕСів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> і виявлення зв'язку між їх складом, структурою і жаростійкістю;
- розрахунок кошторису витрат на проведення науково-дослідницької роботи;
- визначення небезпечних і шкідливих виробничих факторів, необхідних засобів індивідуального захисту працівників, правил техніки безпеки при роботі та заходів з охорони навколишнього середовища.

**Об'єкт дослідження** – мікроструктури та властивості високоентропійних сплавів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>.

**Предмет дослідження** – високоентропійні сплави системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>, отримані методом аргонно-дугової плавки.

**Методи досліджень:** металографічний, електронно-мікроскопічний, дюрOMETричний аналізи, випробування на жаростійкість, рентгеноспектральний аналіз.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В роботі розширено уявлення щодо основ формування фазового складу та структури ВЕСів систем Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al, отриманих шляхом аргонно-дугової плавки; встановлено залежність мікротвердості від вмісту міді і проведені дослідження жаростійкості ВЕСів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>.

**Практичне значення отриманих результатів.** Матеріали роботи можуть бути використані в навчальному процесі при підготовці лекцій та лабораторних робіт з дисциплін «Технологія нанесення та властивості покриттів», «Методи локальної поверхневої обробки та відновлення

виробів», «Леговані сталі і сплави», «Фізика і механіка тертя та зношування», «Сплави з особливими властивостями» спеціальності 132 «Матеріалознавство», а також при виконанні курсових та дипломних проектів. Результати роботи рекомендовані до впровадження у виробництво.

**Особистий внесок здобувача.** Автору належать: огляд та аналіз літературних джерел; постановка завдання та визначення мети досліджень; виготовлення досліджуваних зразків; проведення експериментальних досліджень (дослідження мікроструктури, визначення мікротвердості, випробування на жаростійкість); висновки, зроблені на основі експериментальних результатів; оформлення роботи.

**Апробація результатів роботи** проведена на трьох наукових конференціях:

- Міжнародна науково-технічна конференція “Матеріали для роботи в експериментальних умовах – 7”, що проходила 30 листопада – 2 грудня 2017 р. в м. Київ.
- Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології в науці та освіті», що проходила 19-22 лютого 2018 р. в м. Северодонецьк.
- V всеукраїнська міжвузівська науково-технічна конференція “Сучасні технології у промисловому виробництві”, що проходила 17-20 квітня 2018 р. в м. Суми.

**Публікації.** Тези у трьох збірках доповідей наукових конференцій; стаття “Microstructure and Properties of AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> High-Entropy Alloys” в журналі JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES, Volume 5, Issue 1 (2018).

**Структура й обсяг кваліфікаційної роботи магістра.** Робота складається із вступу, п’яти розділів, списку використаних джерел і 1 додатку. Повний обсяг кваліфікаційної роботи магістра становить 78 сторінок, у тому числі 19 рисунків, 7 таблиць, бібліографія із 49 джерел на 6 сторінках, 1 додаток.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Високоентропійні сплави та їх властивості

Високоентропійні сплави (ВЕСи) – сплави, що містять у своєму складі 5 і більше металевих елементів (зазвичай від п'яти до тринадцяти) в еквімолярних або майже еквімолярних пропорціях (тобто концентрація кожного елемента знаходиться в межах від 5 до 35 атомарних відсотків).

Високоентропійні сплави – це принципово новий клас матеріалів [1]. Принциповою відмінністю ВЕС від традиційних сплавів, які містять розчинник і розчинену речовину, є формування неупорядкованого твердого розчину, в якому атоми складових елементів мають рівну ймовірність зайняти вузол кристалічної ґратки, при цьому ігноруючи хімічний порядок. Особливістю ВЕСів є те, що вони мають високі значення ентропії змішування ( $S_{\text{mix}} > 1,61R$ , де  $R = 8,314 \text{ Дж/моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  – газова стала) в вихідному (шихта) і рідкому (розплав) стані. Як вважалося спочатку, висока ентропія змішування може значно зменшити вільну енергію Гіббса, пригнічує утворення інтерметаллідних фаз, і тим сприяє формуванню однофазних стабільних твердих розчинів заміщення з відносно простою кристалічною структурою (переважно з ГЦК- або ОЦК-ґраткою) і гарною комбінацією властивостей. Однак більш пізні дослідження різних систем сплавів показали, що в багатьох випадках формуються впорядковані тверді розчини або інтерметаллідні фази [2]. Утворення подібних структур відбувається за рахунок значних спотворень ґратки, викликаних різницею атомних радіусів елементів заміщення, які зменшують швидкість дифузійних процесів, тим самим знижуючи темпи зростання кристалітів [3].

На рисунку 1.1 подано залежність ентропії змішування від кількості складових елементів у сплаві. Дана залежність показує, що зі збільшенням кількості компонентів сплаву його ентропія змішування зростає.

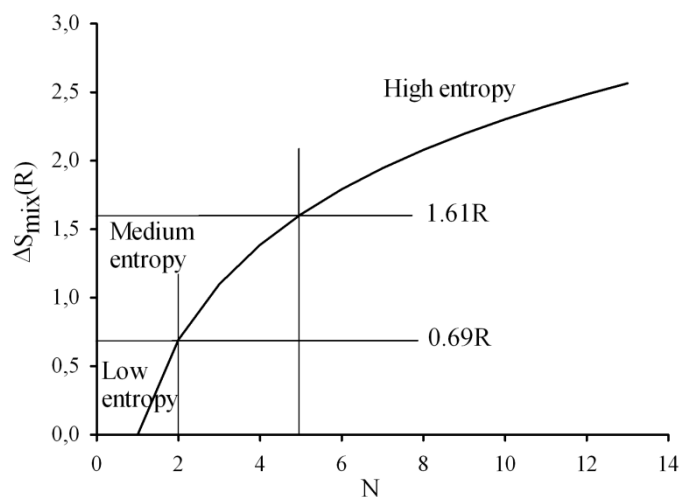


Рисунок 1.1 – Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості складових елементів [3]

Суттєве спотворення кристалічної ґратки, що виникає внаслідок наявності різнорідних атомів елементів з різною електронною будовою, розмірами і термодинамічними властивостями, суттєво впливає як на структуру, так і на властивості отриманого сплаву. Даний процес зображений на рисунку 1.2. Ріст числа складових елементів супроводжується помітними змінами структури сплаву.

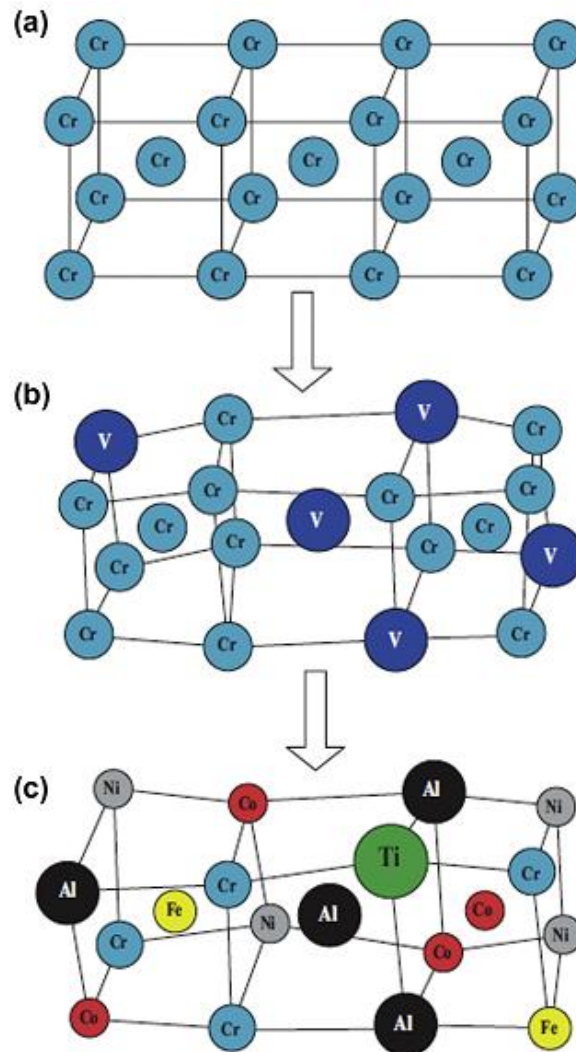


Рисунок 1.2 – Схема формування ОЦК-ґратки багатоконпонентного сплаву  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  [3]

Сповільнена дифузія атомів і їх кооперативне переміщення забезпечують стабільність фазового складу при термообробці. Взаємодія різномірних атомів, які утворюють в тому числі і гібридні зв'язки в кристалічній ґратці твердого розчину, забезпечує композиційний ефект зміцнення сплаву на атомарному рівні.

Протягом останніх років було опубліковано (в основному в зарубіжних виданнях) велику кількість статей, що описують властивості ВЕСів [4–10]. В даних роботах описана термодинаміка високоентропійних сплавів, розглянуто результати моделювання їх мікроструктури, пропонуються



методи отримання. В ході дослідження ВЕСів було з'ясовано, що вони термостабільні і мають високі механічні властивості, такі як висока твердість, зносостійкість, міцність при високих температурах, корозійна стійкість, пластичність при низьких температурах і надпластичні властивості [3].

В роботі [11] були проаналізовані механічні властивості різноманітних ВЕСів. За допомогою графіків наглядно показані високі порівняно з іншими матеріалами відношення межі пружності до твердості (рис. 1.3) та межі текучості до пластичності (рис. 1.4) високоентропійних сплавів, що дозволяє використовувати ці сплави у якості високоміцних.

Таким чином, високі характеристики ВЕСів (твердість, міцність, зносостійкість, опір окисленню та корозії, пластичність, магнітні властивості) забезпечуються гомогенністю розподілу різнорідних атомів в твердих розчинах і наявністю нанорозмірних субструктур, а також сильним спотворенням кристалічної ґратки через відмінності атомних радіусів елементів заміщення. Властивості ВЕСів залежать від складу і мікроструктури сплаву. Однак підходи, що дозволяють передбачити формування необхідної структури, на сьогоднішній день вивчені недостатньо. Для отримання сплавів, які володіють заданими механічними характеристиками, необхідні ретельні дослідження.

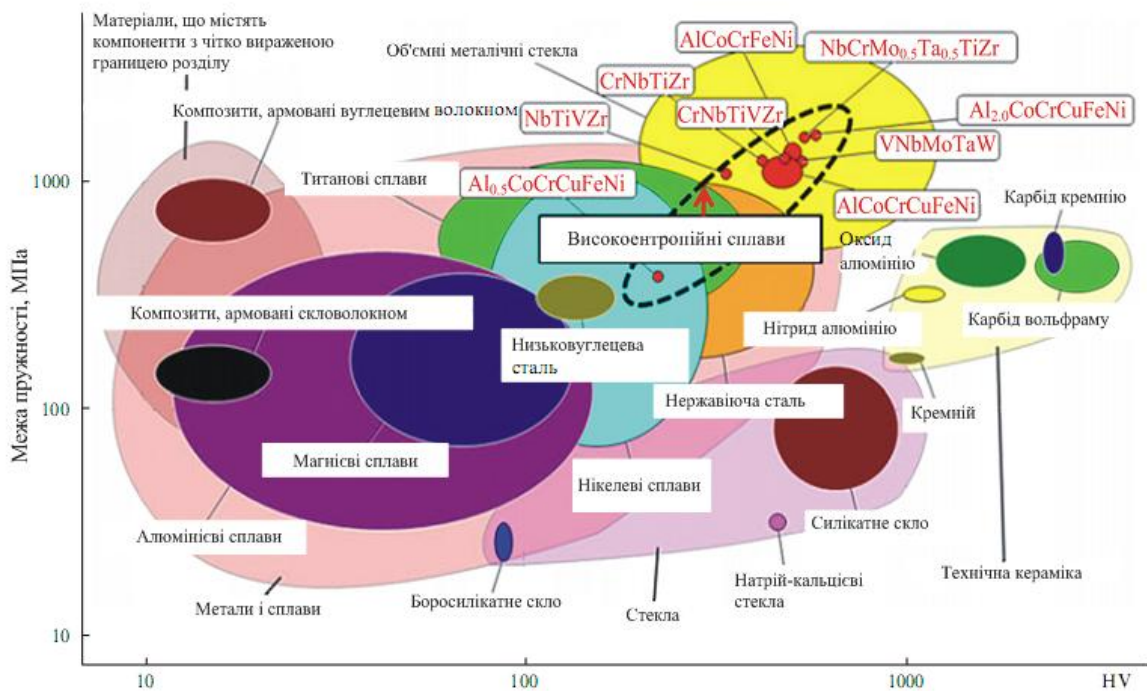


Рисунок 1.3 – Відношення межі пружності до твердості для композитів, кераміки, скла, металевих сплавів, високоентропійних сплавів [11]

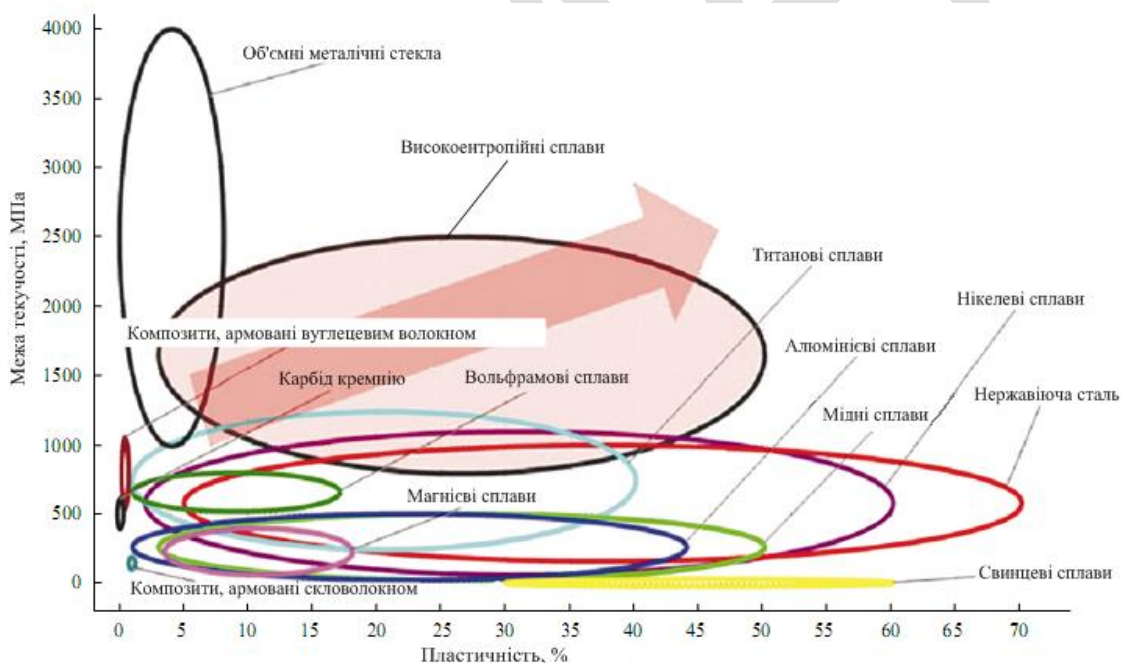


Рисунок 1.4 – Відношення межі текучості до пластичності (розтягуюча і стискуюча деформація при кімнатній температурі) для композитів, кераміки, скла, металевих сплавів, високоентропійних сплавів [11]

## 1.2 Способи отримання високоентропійних сплавів

Аналіз літератури показує, що високоентропійні сплави на сьогоднішній день отримують методами лиття, механічного легування, порошкової металургії, електролізу, а також наносять у вигляді покриттів. Кожен із методів має свої переваги і недоліки. Вибір конкретного методу синтезу визначається властивостями компонентів, які входять до складу сплаву, а також необхідною формою кінцевої продукції (об'ємні деталі, порошки, стрічки, плівки) [12]. Найчастіше для отримання високоентропійних сплавів застосовується метод лиття.

До найбільш поширених методів отримання ВЕСів відноситься метод вакуумно-дугового плавлення. При цьому сплавається суміш високочистих (чистотою вище 99%) металів. Формування структури твердого розчину, утвореного багатьма елементами, може викликати неоднорідний розподіл елементів і виникнення значних внутрішніх напружень в зливку. Найчастіше процес плавлення повторюють не менше п'яти разів, щоб досягти максимальної однорідності хімічного складу сплаву. Також необхідний контроль швидкості охолодження при кристалізації. Плавлення суміші металів відбувається в атмосфері інертного газу або у вакуумі [13]. Кристалізація розплаву в дуговій печі може відбуватися як на поді, так і у водоохолоджуваному кокільі малого діаметра. При заливці розплаву в кокіль збільшується швидкість його кристалізації [12]. Поверхня зливків ВЕСів, одержаних методом вакуумно-дугового плавлення, досить пориста і має неоднорідний рельєф. З метою покращення властивостей отриманий сплав піддають гарячому ізостатичному пресуванню.

При отриманні ВЕСів можливе застосування і інших видів плавки (зокрема, в індукційних печах та печах опору). Вибір методу плавки визначається тими ж міркуваннями, що і при виплавці звичайних сплавів, а саме: забезпечення належної змішаності компонентів і запобігання

насичення розплаву небажаними домішками. Наприклад, в роботі [13] сплав системи  $\text{CoCrFeNiAlCu}$  був отриманий за допомогою індукційної плавки складових елементів з подальшим електрошлаковим переплавом і литтям у охолоджувану водою мідну виливницю, а сплави  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $\text{CoCrFeNiMn}$ ,  $\text{CoCrFeNiV}$ ,  $\text{CoCrFeNiMnV}$  отримувалися методом вакуумно-дугової плавки з литтям в охолоджувану водою мідну виливницю. В роботі [14] сплав  $\text{Al}_x\text{FeNiCoCuCr}$  також було отримано методом вакуумно-дугової плавки з литтям в охолоджувану водою мідну виливницю.

Для отримання високоентропійних сплавів також застосовується метод механічного легування (механічного сплавлення), тобто механічної обробки в високоенергетичному механічному млині суміші металевих порошків протягом 10-20 годин. При цьому мають місце повторювані процеси руйнування частинок порошку і їх холодного зварювання, в результаті чого отримується гомогенний порошковий матеріал. Високоентропійні сплави, одержані за допомогою механічного сплавлення, за своїми властивостями не поступаються одержаним іншими методами. В ході інтенсивної пластичної деформації та міжчастинкового зварювання утворюється нанокристалічна структура сплаву. Одночасно з цим всі елементи рівномірно розподіляються, що призводить до підвищення твердості сплаву. Головними вимогами, які висуваються до млинів для механічного легування, є високоенергетичність та невеликі габарити. Таким вимогам відповідають декілька видів кульових млинів, зокрема, атриторні, планетарні та вібраційні. Наприклад, в роботі [15] для отримання сплаву  $\text{CuNiAlFeCr}$  використовували планетарний млин з розмельними стаканами і кулями діаметром 10 мм із загартованої сталі ШХ6. В якості вихідних матеріалів були взяті порошки  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  високої чистоти (99,8%) з розміром частинок 45 мкм. Швидкість обертання розмельних стаканів становила 580 об/хв. Для запобігання окисленню і надмірному агломеруванню порошку розмелювання виконували в середовищі очищеного бензину. Після обробки у млині порошки  $\text{VCEsiv}$

піддають гарячому пресуванню або іскроплазмовому спіканню. Метод іскроплазмового спікання є більш перспективним, оскільки дозволяє отримати щільні зразки при нижчій температурі і в коротший час. Отримані порошки також можуть використовуватися для нанесення покриттів [12].

Можливе отримання високоентропійного сплаву з нанопорошків шляхом холодного пресування і спікання, вакуумного гарячого пресування (ВГП) та гарячого ізостатичного пресування (ГІП), що забезпечує стабільність структури сплаву і спрощує його обробку.

Отримувати ВЕСи можна шляхом електролізу (осадження металів з кількох окремих електролітів) за умови точного контролю перемішування електроліту і параметрів електричного струму (зокрема, напруги). За допомогою підбору таких параметрів, як рН, температура, щільність струму і т.д. можна отримувати сплави з декількох різних металів одночасно у вигляді твердих розчинів.

В роботі [16] для отримання литих ВЕСів системи  $\text{NiCrCoFeMnAl}_x$  вперше було використано метод «СВС-технологія високотемпературних розплавів» або «СВС-металургія». Використання високоекзотермічних СВС-складів термітного типу дозволило реалізувати температури достатні для отримання розплавів продуктів горіння (понад  $2500^\circ\text{C}$ ) і як наслідок – отримання литих продуктів синтезу. Для приготування екзотермічних складів використовували оксиди металів (Ni, Cr, Fe, Mn і Co) і активний відновник (Al). Експерименти проводилися на відцентровій СВС-установці під дією перевантаження 10...60 g, що дозволило запобігти розкиду продуктів в процесі горіння при температурі понад  $2500^\circ\text{C}$ , реалізувати інтенсивне перемішування розплаву над фронтом горіння і отримати високу конверсію вихідної суміші у фронті горіння. На стадії гравітаційної сепарації і охолодження вплив перевантаження дозволив реалізувати високий вихід металевої фази у зливках і видалити з нього газоподібні продукти, а також сприяв вирівнюванню хімічного складу сплаву за об'ємом зливка. При

поперечному розрізі зливків не були виявлені видимі пори, порожнечі або усадочні раковини, що свідчить про високу якість отриманого сплаву.

Метод лазерного плакірування полягає в наступному: суміш порошків, з яких буде отримано сплав, оброблюється в механічному млині (механічне легування), після чого наноситься на поверхню підкладки. Щоб уникнути потрапляння домішок, процес проводять в атмосфері аргону.

Метод має наступні переваги [3]:

- висока щільність енергії, велика швидкість нагрівання, і малий вплив термічних ефектів на підкладку;
- метод дозволяє отримувати шар, який не містить пор, між покриттям і підкладкою;
- покриття мають однорідну структуру без значної кількості дефектів.

Отримання ВЕСів у вигляді покриттів досягається такими методами, як вакуумно-конденсаційне напилення, наплавка лазерним променем із суміші порошків вихідних компонентів та газотермічне (плазмово-дугове) напилення готового порошку високоентропійного сплаву [17].

Таким чином, можна зробити висновок, що найбільш часто для отримання високоентропійних сплавів використовується вакуумно-дугова плавка з повторним переплавом від 3 до 5 разів і розливанням у вакуумі або в атмосфері аргону. Методи механічного легування, порошкової металургії, електролізу застосовуються менш широко (переважно через більшу технологічну складність або нижчу якість отриманого продукту). Існують також методи безпосереднього отримання покриттів на основі ВЕСів із суміші порошків вихідних компонентів.

### 1.3 Галузі застосування високоентропійних сплавів

Варіативність елементного складу ВЕС сприяє появі у них ряду корисних властивостей, таких як високотемпературна міцність, опір зносу і корозії, висока твердість наряду з пластичністю та ін. Вищезгадані характеристики дозволяють застосовувати дані сплави для виготовлення деталей різноманітного обладнання та устаткування, що працюють у важких умовах (наприклад, сприймають дію значних механічних навантажень у поєднанні з впливом високих температур, корозійних середовищ).

Проведені експерименти показали [6], що високоентропійний сплав системи AlCrFeMnNi надзвичайно добре піддається прокатуванню, дозволяючи отримати фольгу завтовшки 70 мкм без будь-яких ознак тріщиноутворення (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Зовнішній вигляд стрічки зі сплаву AlCrFeMnNi після прокатки [6]

Жароміцні ВЕСи можуть використовуватися для виготовлення теплових бар'єрів для надзвукових літаків, лопаток газових турбін і т.п. з робочими температурами до 1500°C. Для таких сплавів характерна межа текучості вище 400 МПа. Здійснене в роботі [18] порівняння механічних властивостей суперсплавів (Haupes 230, Інконель 718) і високоентропійних

сплавів (систем NbMoWTa і VNbMoWTa) показало, що в інтервалі температур  $T = 800 \dots 1600^\circ\text{C}$  межа текучості ВЕСів значно перевищує межу текучості жароміцних суперсплавів (рисунок 1.6).

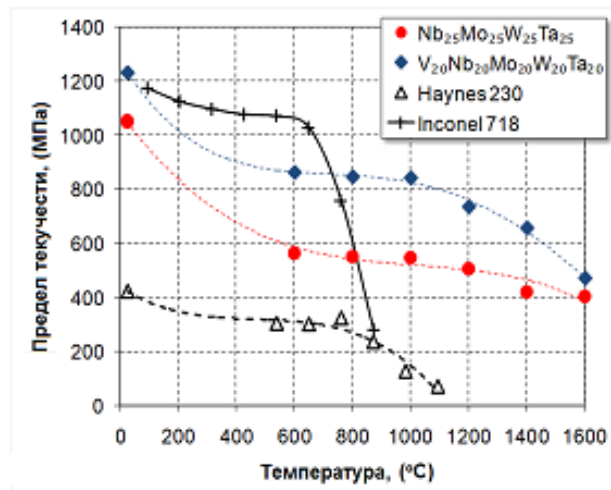


Рисунок 1.6 – Залежність межі текучості ВЕСів (NbMoWTa і VNbMoWTa) та суперсплавів (Haynes 230 і Inconel 718) від температури [18]

Дослідження сплаву  $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$  показало, що він в литому стані має твердість 378 HV, а після старіння при  $800^\circ\text{C}$  протягом 5 годин максимальна твердість досягає 513 HV [19]. До того ж, після старіння сплав виявляє незначну намагніченість і високий питомий опір, має незначні втрати на вихрових токах у змінному магнітному полі. Також даний сплав краще протистоїть абразивному зношуванню і має вищу корозійну стійкість в розчині  $0,5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 10,5 \cdot \text{NaCl}$ , ніж Стелліт 6. На рисунку 1.7 представлені механічно оброблені підшипники, виготовлені методом лиття по виплавленим моделям. Такі підшипники можуть використовуватися у важких умовах роботи – наприклад, в конструкції погрузних насосів для нафтових свердловин.





Рисунок 1.7 – Підшипники, виготовлені зі сплаву  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$  [19]

Сплав  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$  завдяки таким своїм характеристикам, як високотемпературна міцність і висока окислостійкість, в перспективі може бути використаний для виготовлення шатунів, високотемпературних тримачів для розривних машин, ливарних форм, штампів, фільтрів та інших подібних виробів, що працюють при температурах до  $1000^\circ\text{C}$ . Високотемпературна твердість вищевказаного сплаву – близько 250 HV, що вище, ніж у більшості комерційних жароміцних сплавів [13].

Інтерес до покриттів на основі багатоконпонентних сплавів викликаний їх високими фізико-хімічними властивостями, що зумовлені деформаційним ефектом зміцнення твердих розчинів та спотвореннями кристалічної ґратки [3]. Однією з основних сфер застосування нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів на даний час є дифузійні бар'єри для металізації. Наприклад, в роботі [20] проводилося дослідження структури і властивостей дифузійного бар'єру на основі нітридного покриття  $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})_{50}\text{N}_{50}$ , а в роботі [19] в якості дифузійного бар'єру автори використовували покриття  $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}_{0.4}$  і  $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ . Високоентропійні сплави можуть бути використані в якості захисних покриттів, що наносяться на поверхню сталі плазмовим напиленням. При цьому формується щільний і тонкий окисний шар, який перешкоджає окисненню сталі при високих температурах. Такі покриття мають високу адгезійну міцність на відрив.

## 1.4 Висновки до розділу

Аналіз літературних даних дозволяє зробити висновки, що властивості високоентропійних сплавів роблять їх потенційно придатними для виготовлення інструментів, прес-форм і штампів, форм для литва, деталей печей та інших навантажених деталей, які вимагають високої міцності, термостійкості, опору окисленню і зносу. Високоентропійні сплави також мають високу корозійну стійкість і можуть бути використані як антикорозійні високоміцні матеріали для виготовлення деталей обладнання і трубопровідної арматури, що експлуатуються в морській воді, на підприємствах хімічної промисловості або в умовах дії інших агресивних середовищ. Високоентропійні сплави мають перспективи практичного застосування в якості корозійно- та зносостійких покриттів. Крім того, можливе і доцільне застосування ВЕСів у якості функціональних покриттів (таких, як дифузійні бар'єри для з'єднань міді в надвеликих інтегральних схемах) і магнітом'яких плівок для високочастотного зв'язку.

Отже, метою роботи є встановлення залежності між хімічним складом, структурою та фізико-механічними властивостями високоентропійних сплавів системи  $AlCrFeCoNiCu_x$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- проведення літературного огляду і аналізу відомих методів отримання високоентропійних сплавів, їх властивостей та сфер застосування;
- дослідження впливу концентрації міді на фазовий склад та структуру сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al;
- експериментальне визначення жаростійкості ВЕСів системи  $AlCrFeCoNiCu_x$  і виявлення зв'язку між їх складом, структурою і жаростійкістю.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження структури, твердості, мікротвердості та властивостей сплаву в роботі використовувалися наступні методи: мікроструктурний, растрова електрона мікроскопія, мікродюретричний, випробування на жаростійкість, рентгеноспектральний аналіз.

#### 2.1 Виготовлення зразків

Досліджувані зразки були виготовлені методом аргонно-дугової плавки в печі МИФИ-9-3, схему якої подано на рисунку 2.1. По завершенню процесу плавки відбувався контроль хімічного складу за втратою маси при плавці, яка в більшості випадків була невеликою і не перевищувала 0,3% мас.

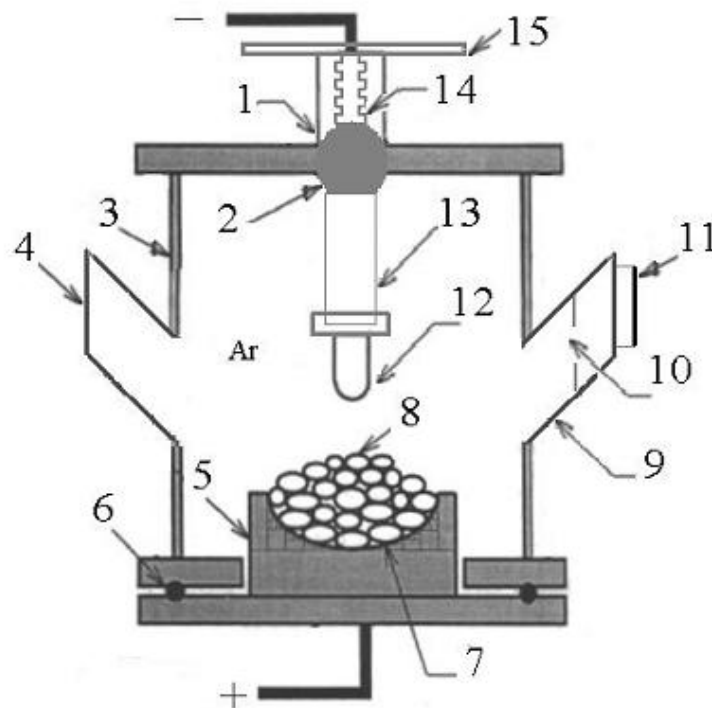


Рисунок 2.1 – Схема аргонно-дугової печі МИФИ-9-3: 1 - обмежувач; 2 - шарова опора; 3 - металевий водоохолоджуваний корпус; 4 - відвід для

освітлювальної системи; 5 - мідний водоохолоджуваний под; 6 - вакуумне ущільнення; 7 - частинки чистих легкоплавких металів; 8 - шматочки чистих тугоплавких металів; 9 - відвід для спостереження за процесом плавлення; 10 - щілина діафрагми; 11 - відкидна рамка з темним світлофільтром; 12 - вольфрамовий водоохолоджуваний електрод; 13 - струмопровід; 14 - сільфон; 15 - рукоятка для управління електродом.

Піч МИФИ-9-3 встановлена на спеціальний стіл зі стояками. Дані стояки утворюють ферму, за допомогою якої лебідкою можна піднімати корпус плавильної камери 3, щоб отримати доступ до поду 5. Стояки, виготовлені з труб, одночасно використовуються для подачі і відводу води в систему охолодження. Для спостереження за процесом плавлення використовують відвід 9, на торці якого встановлене оглядове скло. Для захисту очей оператора на оглядове скло надівається відкидна рамка 11 з темним світлофільтром. Для запобігання перегріву світлофільтру перед оглядовим склом у відводі встановлена щілинна діафрагма 11. В лівому відводі 4 встановлена система для внутрішнього освітлення. До верхньої стінки камери кріпиться струмопровід 13, на якому встановлено невитратний вольфрамовий електрод 12. Рукоятками 15 електрод можна підвести до будь-якої точки поверхні поду 5 без порушення герметичності. Для цього передбачені сільфон 14 з відповідними гумовими ущільненнями і шарова опора 2. Для запобігання зминання сільфону під час відкачування ставиться обмежувач 1. Струмопровід врівноважений противагою, що забезпечує його установку на будь-якій відстані від зразка. Шихта для переплавки 7-8 розміщується в спеціальних плавильних заглибленнях поду 5. Перед плавленням шихти для поглинання домішок кисню, які є в аргоні, розплавляється титановий чи цирконієвий гетер. Після переплавки та охолодження гетеру плавиться шихта, що представляє собою шматочки

чистих металів. Для переплавки зворотного боку неохолоджений зразок підхоплюється та перевертається електродом та знову проплавляється [12].

По завершенню процесу плавки відбувався контроль хімічного складу за втратою маси при плавці, яка в більшості випадків була невеликою і не перевищувала 0,3% мас.

В якості шихтових матеріалів використовували: Cr – воднево рафінований у виді шматочків; Ni – катодний у виді пластин товщиною 10 мм.; Co – пресовані гранули; Cu – вакуум-плавлений у виді гранул; Fe – карбонільне у виді гранул. Cr, Co, Ni, Cu мали чистоту не нижче 99,95 % мас., Fe – не нижче 99,8 % мас.

## 2.2 Металографічні та електронно-мікроскопічні дослідження

Дослідження мікроструктури проводилося на нетравлених і травлених поперечних шліфах. Підготовка шліфа включала наступні операції: відрізання, шліфування, полірування. Шліфування зразків здійснювалось на абразивному папері різної зернистості (від 800 до 2000), полірування – на сукні у водному розчині з додаванням оксиду хрому. На всіх етапах обробки зразки охолоджувалися водою.

Для вивчення структури поверхневих шарів сплавів застосовували травлення шліфів у царській горілці (суміш концентрованих соляної і азотної кислот в об'ємних пропорціях 3:1).

Мікроструктурний аналіз (мікроаналіз) – дослідження внутрішньої будови (мікроструктури) металу при великих збільшеннях за допомогою металографічного оптичного мікроскопа (при збільшенні 50...1500 разів).

Дослідження мікроструктури сплавів проводилося на металографічному мікроскопі МИМ-7 при різних збільшеннях. Схему мікроскопа МИМ-7 подано на рисунку 2.2.

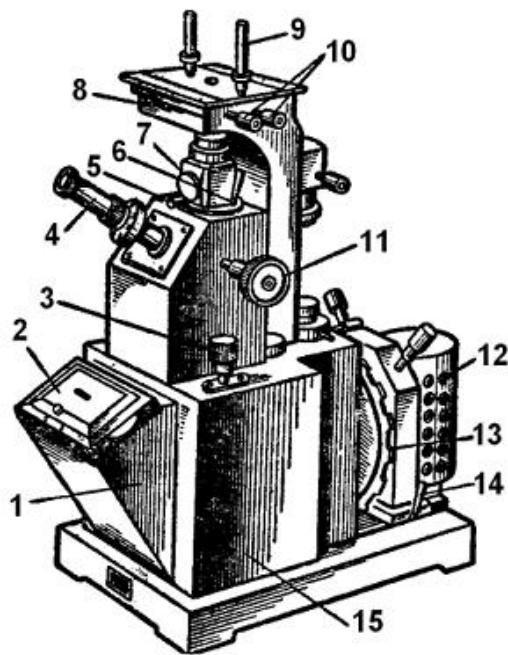


Рисунок 2.2 – Схема мікроскопа МИМ-7: 1 – фотокамера; 2 – касета з матовим склом; 3 – мікрометричний гвинт подачі об'єктива; 4 – окуляр; 5 – вкладний аналізатор; 6 – рукоятка діафрагми темного поля; 7 – ілюмінатор; 8 – предметний столик; 9 – клеми для фіксації мікрошліфа; 10 – гвинти для переміщення предметного столика; 11 – гвинт грубої подачі предметного столика; 12 – освітлювач; 13 – диск з набором світлофільтрів; 14 – рукоятка, що закріплює освітлювач; 15 – корпус

В металографічному мікроскопі МИМ-7 мікрошліф освітлюється спеціальною освітлювальною системою, що складається з джерела світла, серії лінз, світлофільтрів і діафрагм. Світло потрапляє на поверхню досліджуваного зразка, після відбивання спрямовується в об'єктив мікроскопа і через систему лінз та окуляр – до ока спостерігача. Об'єктив дає дійсне збільшене зображення структури зразка. Це зображення за допомогою лінзи переноситься в площину, близьку до фокуса окуляра. Окуляр збільшує зображення, отримане об'єктивом, в результаті чого остаточне зображення виходить уявним, зворотним, збільшеним і знаходиться на відстані 250 мм від ока спостерігача [21].

Електронно-мікроскопічні дослідження структури сплавів проводилися за допомогою растрового електронного мікроскопа з камерою низького вакууму РЕМ-106И (рис. 2.3).

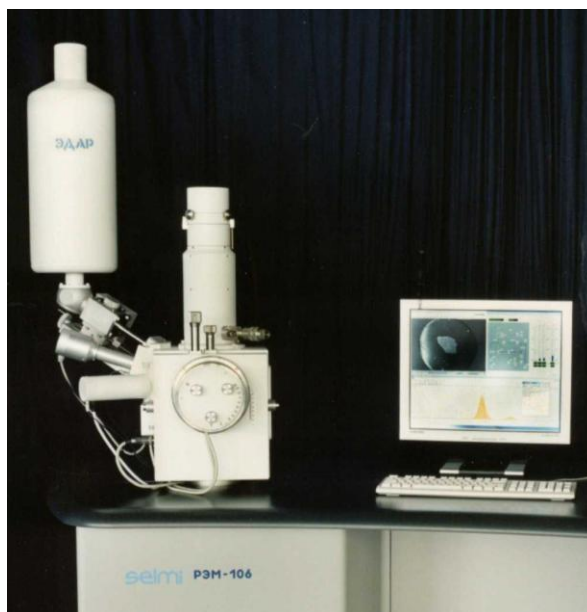


Рисунок 2.3 – Растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И

Растрові електронні мікроскопи (РЕМ) призначені для дослідження масивних об'єктів з роздільною здатністю, нижчою, ніж у просвітлювального електронного мікроскопа (ПЕМ) – від 5 до 20 нм. У растровому електронному мікроскопі об'єкт дослідження сканується за допомогою електронного пучка (зонда), сфокусованого магнітною або електростатичною системою. Сучасні РЕМ мають діаметр зонда від 5...10 мкм. Якомога менший діаметр пучка є основною вимогою для одержання растрових зображень із високою просторовою роздільною здатністю. Універсальність растрового електронного мікроскопа при дослідженні твердих тіл значною мірою викликана великою кількістю взаємодій, що зазнають електрони пучка усередині зразка. Для отримання зображення поверхні зразка використовуються вторинні, відбиті і поглинені електрони [22].

РЭМ-106И – сучасний растровий електронний мікроскоп вітчизняного виробництва (ВАТ “SELMI”, м. Суми) з системою енергодисперсійного мікроаналізу. РЭМ-106И має високу роздільну здатність, велику глибину фокусування, достатньо простий в користуванні, має сучасне програмне забезпечення для отримання високоякісних РЕМ-зображень, а також порівняно невисоку вартість. Мікроскоп призначений для дослідження рельєфу поверхні об'єктів в твердій фазі і визначення кількісного і якісного елементного складу об'єктів методом рентгенівського мікроаналізу по енергіях квантів характеристичного рентгенівського випромінювання в двох режимах: високого вакууму і низького вакууму в камері об'єктів. Мікроскоп забезпечує отримання зображення поверхні об'єкта у вторинних і відбитих електронах в режимі високого вакууму, зображення в відображених електронах в режимі низького регульованого вакууму, рентгенівський експрес-аналіз за допомогою спектрометра енергетичної дисперсії [23].

Зразки для РЕМ можуть бути підготовлені за допомогою звичайних методів шліфування та полірування, аналогічних методам підготовки шліфів для металографічних досліджень. Щоб уникнути перегріву зразка, потрібно застосовувати шліфування мокрим способом. Полірування необхідно виконувати виключно механічно, оскільки при хімічному поліруванні виникає небезпека збагачення або збіднення компонентів поверхні внаслідок селективного травлення. Щоб відшукати необхідне місце на зразку, можна після полірування слабо протравити зразок і зазначити необхідні місця відбитками мікротвердості або коловим маркуванням. Потім зразок потрібно знову переполірувати до такої міри, коли травлення зникає, а маркування залишається. Розміри зразків для РЕМ визначаються габаритними розмірами камери мікроскопа. Зразки повинні бути електропровідними. Для забезпечення їх доброго електричного контакту з предметним столиком і фіксації при нахилі столу використовують спеціальні струмопровідні клеї. Перед випробуванням зразки повинні бути ретельно очищені для запобігання



утворенню газоподібних продуктів, які ускладнюють отримання необхідного вакууму при відкачуванні мікроскопа і забруднюють його колону. Рекомендується проводити очищення зразків у різних розчинниках з використанням ультразвуку.

### 2.3 МікродюрOMETричний аналіз

Вимірювання мікротвердості проводили на приладі ПМТ-3 відповідно до стандарту ГОСТ 9450-76 «Вимірювання мікротвердості вдавлюванням алмазних наконечників» [24].

В основу визначення твердості за Віккерсом покладено вдавлювання в поверхню (шліфовану чи поліровану), що підлягає випробуванню, чотиригранної алмазної піраміди з кутом при вершині  $\alpha = 136^\circ$  (рис. 2.4). Метод використовують для визначення твердості деталей малої товщини і тонких поверхневих шарів, які мають високу твердість. При вимірюванні твердості застосовують навантаження від 10 до 500 Н.

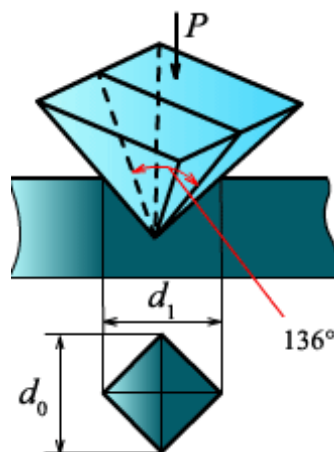


Рисунок 2.4 – Схема визначення твердості за Віккерсом

Значення твердості за Віккерсом визначають за спеціальними таблицями по діагоналі відбитка  $d$  (за формулою):

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} 10^{-6}, \text{ МПа},$$

де  $P$  – навантаження на піраміду, Н;  $d$  – середнє арифметичне двох діагоналей відбитка, виміряних після зняття навантаження, м.

Прилад для вимірювання мікротвердості – це механізм вдавлювання алмазної піраміди та металографічний мікроскоп. Зразки для вимірювань мають бути підготовані так само ретельно, як мікрошліфи.

ДюрOMETричні дослідження проводили на приладі ПМТ-3 (рис. 2.5) не менш, ніж в 10-15 полях зору при навантаженні 0,49-0,98 Н. В якості індентора використовували стандартну алмазну пірамідку з квадратною основою і двограним кутом при вершині  $136^\circ$ . Точність вимірювання мікротвердості складала  $\pm 250$  МПа.

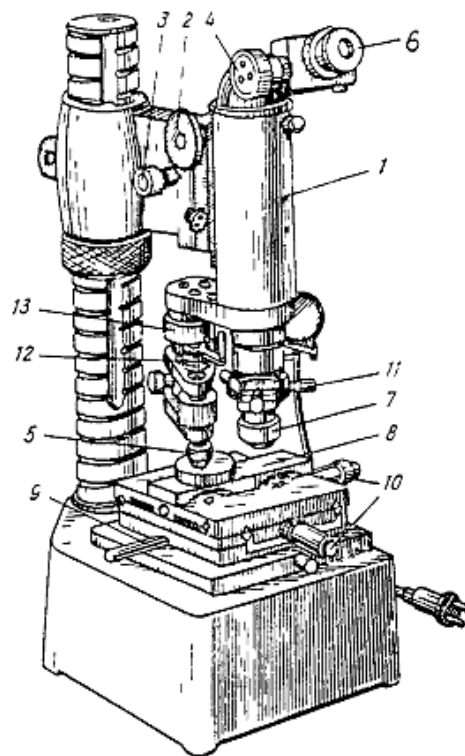


Рисунок 2.5 – Прилад для вимірювання мікротвердості ПМТ-3 [25]

Прилад для вимірювання мікротвердості (мікротвердомір) ПМТ-3 (рис. 7) має стоек, яким може пересуватися кронштейн з мікроскопом 1. Гвинти 2 і 3 призначені для грубого і точного налаштування мікроскопа шляхом його пересування над предметним столиком 8 із зразком. До тубуса мікроскопа прикріплено механізм навантаження, до якого входять вантаж 12 і шток 5 з алмазною пірамідкою. Предметний столик можна пересувати горизонтально за допомогою гвинтів 10 у взаємно перпендикулярних напрямках, а за допомогою рукоятки 9 – обертати навколо осі на  $90^\circ$ . На зразку, дивлячись в окуляр 6 мікроскопа, вибирають місце дослідження. Обертанням столика на  $90^\circ$  за допомогою рукоятки 9 підводять зразок під механізм навантаження, на якому попередньо розташували вантаж 12. Здійснюють навантаження вручну за допомогою ручки навантаження 13 або автоматично, опускаючи шток з алмазною пірамідкою. Навантаження триває 5-10 с, після чого шток підіймається вручну або автоматично. Столик обертають у початкову позицію, підводячи зразок під об'єктив 7 мікроскопа; за необхідності коригують за допомогою регулюючих гвинтів 11 розташування відбитку відносно відміток, що є на окулярі. Вимірюють діагональ відбитка, обертаючи окулярний мікрометр 4, після чого по довжині діагоналі відбитку за спеціальною таблицею знаходять значення твердості [25].

## 2.4 Дослідження жаростійкості

Жаростійкість (або окалиностійкість) – здатність металів та сплавів чинити опір окисленню і газовій корозії при підвищених температурах.

Випробування на жаростійкість металів і сплавів проводиться згідно з ГОСТ 6130-71, який визначає методи дослідження жаростійкості в умовах впливу газових середовищ і повітря при високих температурах.

Жаростійкість визначалася після витримки зразків у печі протягом заданого часу при постійній температурі, ваговим методом по збільшенню маси зразків.

Ваговий метод по збільшенню маси зразка полягає у визначенні товщини шару металу, що піддався корозії в процесі випробування, по збільшенню маси зразка, яка визначається безпосередньо в процесі випробування.

При випробуванні на жаростійкість необхідно забезпечити рівномірне омивання поверхні зразків газовим середовищем, зразки розміщувати в печі на жаростійких керамічних підставках або в керамічних тиглях; зразки повинні контактувати з підставкою або тиглем тільки в окремих точках [26].

Зразки для визначення жаростійкості досліджуваних сплавів приблизно однакових розмірів вирізалися із литих заготовок методом іскрової різки. Поверхня зразків шліфувалася дрібним наждачним папером і перед випробуванням знежирювалася. Перед випробуванням зразки були просушені і зважені на аналітичних вагах з точністю до  $\pm 0,1$  мг. Також вимірювалася їх площа поверхні. Після цього зразки в тиглях з окису алюмінію поміщали в піч. Кожен зразок знаходився в окремому тиглі. Нагрівання зразків до температури  $1000^{\circ}\text{C}$  проводилося в електричній печі опору (температура контролювалася термопарою), витримка становила 100 годин. Жаростійкість сплаву визначали по збільшенню ваги зразка після кожних 3-7 годин витримки в печі, віднесеного до його площі поверхні. Збільшення маси зразка визначалося за різницею результатів зважування холодного зразка до і після витримки в печі [27].

## 2.5 Рентгеноспектральний аналіз

Сутність рентгеноспектрального аналізу полягає у визначенні елементного складу досліджуваного зразка за спектром характеристичного рентгенівського випромінювання.

Рентгеноспектральний аналіз окалини проводився за допомогою рентгенофлуорисцентного спектрометра ElvaX Light SDD (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Рентгенофлуорисцентний спектрометр ElvaX Light SDD

Метод рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА) – неруйнівний, експресний і дозволяє визначати вміст багатьох елементів одночасно [28].

Метод РФА заснований на зборі та подальшому аналізі спектра, отриманого шляхом впливу на досліджуваний матеріал рентгенівського випромінювання. При опроміненні атом переходить в збуджений стан, що супроводжується переходом електронів на більш високі квантові рівні. У збудженому стані атом перебуває вкрай малий час (порядку однієї мікросекунди), після чого повертається в основний стан. При цьому електрони із зовнішніх оболонок або заповнюють утворені вакантні місця, а надлишок енергії випромінюється у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок. При цьому кожен атом випускає

фотоелектрон з енергією строго певного значення. Відповідно до цього можна встановити елементний склад зразка. Сучасні рентгеноспектральні аналізатори фіксують спектрограму тільки як проміжний результат. Вони мають у своєму складі електронно-обчислювальні машини, програмне забезпечення яких дозволяє одразу видавати досліднику необхідний йому кінцевий результат у вигляді даних про якісний та кількісний склад зразка.

Підготовка зразків окалини для рентгенівського флуоресцентного аналізу здійснювалася шляхом їх пресування. Тонко розмелена (до розміру ~50 мкм) окалина спресовувалася у таблетки в ячейках з борної кислоти пресом із зусиллям не менше 20 тонн протягом 30 секунд. Підготовка пресованих таблеток є необхідною умовою для отримання високоточних результатів (хоча можливо аналізувати порошкоподібні матеріали і без пробопідготовки, засипавши в кювету шаром не менше 5 мм і закривши спеціальною плівкою).

## **2.6 Висновки до розділу**

В даному розділі було наведено спосіб отримання досліджуваних зразків високоентропійних сплавів, а також описано методи дослідження, що застосовувалися в роботі. Для дослідження структури, твердості, мікротвердості та властивостей сплаву в роботі використовувалися наступні методи: мікроструктурний аналіз за допомогою металографічного оптичного мікроскопа, електронно-мікроскопічні дослідження структури за допомогою растрового електронного мікроскопа, мікродюрOMETРИЧНИЙ аналіз (вимірювання мікротвердості), випробування на жаростійкість за ГОСТ 6130-71 ваговим методом по збільшенню маси зразків, рентгеноспектральний аналіз за допомогою рентгенофлуорисцентного спектрометра.

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 3.1 Дослідження мікроструктури ВЕСів

Раніше у роботах [12, 29, 30] проводилися дослідження особливостей структуроутворення сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ . Авторами показано, що всі сплави кристалізуються у виді простих твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- і ГЦК-структурами. Вихідний сплав  $\text{AlCrFeCoNi}$  має середню електронну концентрацію, розраховану за шихтовим складом  $\text{VEC} = 7,2$  ел/ат та кристалізується у виді однофазного неупорядкованого твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. При збільшенні концентрації міді ( $x = 0,5$ ; 1 моль) в розплаві разом з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою утворюється твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою, а при  $x = 2$  та  $x = 3$  виділяється ще одна ГЦК фазова складова.

Таблиця 3.1

Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  [12]

Сплав	Фазовий склад		$a_{\text{експ}}$ , нм	$a_{\text{теор}}$ , нм
	Структура	% мас.		
$\text{AlCrFeCoNi}$	ОЦК	100	0,2884(2)*	0,2894
$\text{AlCrFeCoNiCu}_{0,5}$	ОЦК	88,5	0,2873(2)	0,2873
	ГЦК	11,5	0,3600(9)	0,3590
$\text{AlCrFeCoNiCu}$	ОЦК	71	0,2883(2)	0,2885
	ГЦК	29	0,3632(3)	0,3628
$\text{AlCrFeCoNiCu}_2$	ОЦК	41,5	0,2877(2)	0,2890
	ГЦК <sub>1</sub>	36,5	0,3634(8)	0,3560
	ГЦК <sub>2</sub>	21	0,3603(8)	0,3636
$\text{AlCrFeCoNiCu}_3$	ОЦК	5	0,2877(8)	0,2858

	ГЦК <sub>1</sub>	51	0,3632(8)	0,3641
	ГЦК <sub>2</sub>	44	0,3602(8)	0,3642

Результати фазового аналізу складу досліджуваних сплавів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> в узагальненому вигляді представлено у таблиці 3.1. З неї видно, що при зростанні вмісту міді від  $x = 0$  до  $x = 3$  моль кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою зменшується від 100% до 5% мас.

У таблиці 3.2. наведено хімічний склад і середню електронну концентрацію фазових складових для всіх досліджуваних ВЕСів системи AlCrCoNiFeCu<sub>x</sub>.

Таблиця 3.2

Хімічний склад (% ат.), середня електронна концентрація фазових складових ВЕСів системи AlCrCoNiFeCu<sub>x</sub> [12]

Сплав	Місце аналізу	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	VEC, ел/ат
Cu <sub>0</sub>	NC	20	20	20	0	20	20	7,2
Cu <sub>0,5</sub>	NC	18,2	18,2	18,2	9	18,2	18,2	7,54
	GR (ОЦК)	17,7	19	17,5	9,3	18	18	7,55
	GB	17,6	20,3	16,1	8,4	19,6	18	7,61
Cu <sub>1</sub>	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	DR (ОЦК)	15	20	25	7	21	12	7,40
	ID (ГЦК)	14	9	7	50	8	12	8,99
Cu <sub>2</sub>	NC	14,3	14,3	14,3	28,6	14,3	14,3	8,28
	DR (ОЦК)	18	19,4	19,9	11	16,3	15,4	7,50
	SDR (ГЦК <sub>1</sub> )	11	21,5	19	15	18,5	15	8,03
	ID (ГЦК <sub>2</sub> )	11	8,2	6,6	55,7	7,5	11,5	9,34
Cu <sub>3</sub>	NC	12,5	12,5	12,5	37,5	12,5	12,5	8,64
	DR (ОЦК)	8,5	23	23	12	20	13,5	7,97
	SDR (ГЦК <sub>1</sub> )	12,5	4,5	3,5	65	3,5	11	9,52
	ID (ГЦК <sub>2</sub> )	11	2,5	2,5	73	3	8	9,78



На рисунках 3.1 та 3.2 представлені мікроструктури сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  (первинні дендрити позначено – DR, вторинні дендрити – SDR, міждендритна область – ID, межі зерен – GB, зерна – GR). Як і фазовий склад, мікроструктури сплавів по мірі збільшення кількості міді зазнають істотних змін. В усьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту міді спостерігається різна морфологія фаз.

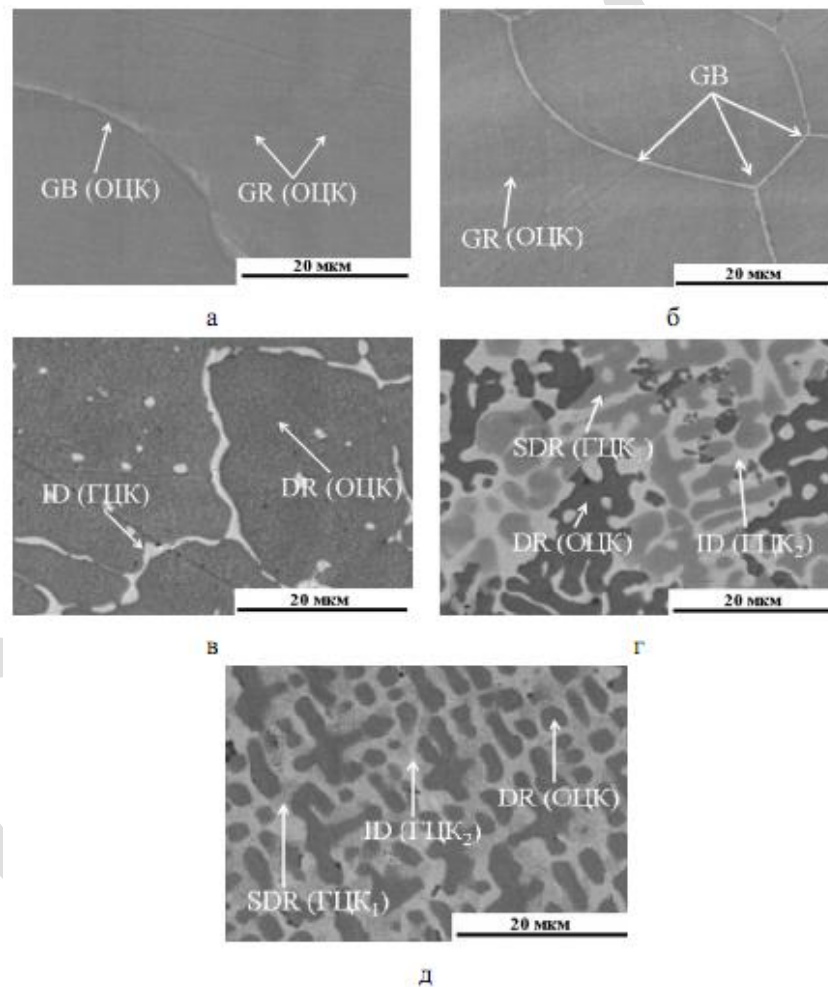


Рисунок 3.1 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  у відбитих електронах в залежності від вмісту міді:

а)  $x = 0$ ; б)  $x = 0.5$ ; в)  $x = 1$ ; г)  $x = 2$ ; д)  $x = 3$

Вихідний сплав  $\text{AlCrFeCoNi}$  є однорідним із структурою, що складається з рівновісних зерен. Їх середній розмір зерен складає  $\sim 320$   $\mu\text{m}$ .

Мікроструктура сплаву, в який додано  $x = 0,5$  моль міді має подібну будову, за виключенням того що у ній границями зерен є прошарок світлої фази. Також в даному зразку спостерігається істотне зменшення розміру зерен, який складає близько  $\sim 30$  мкм (рис. 3.3).

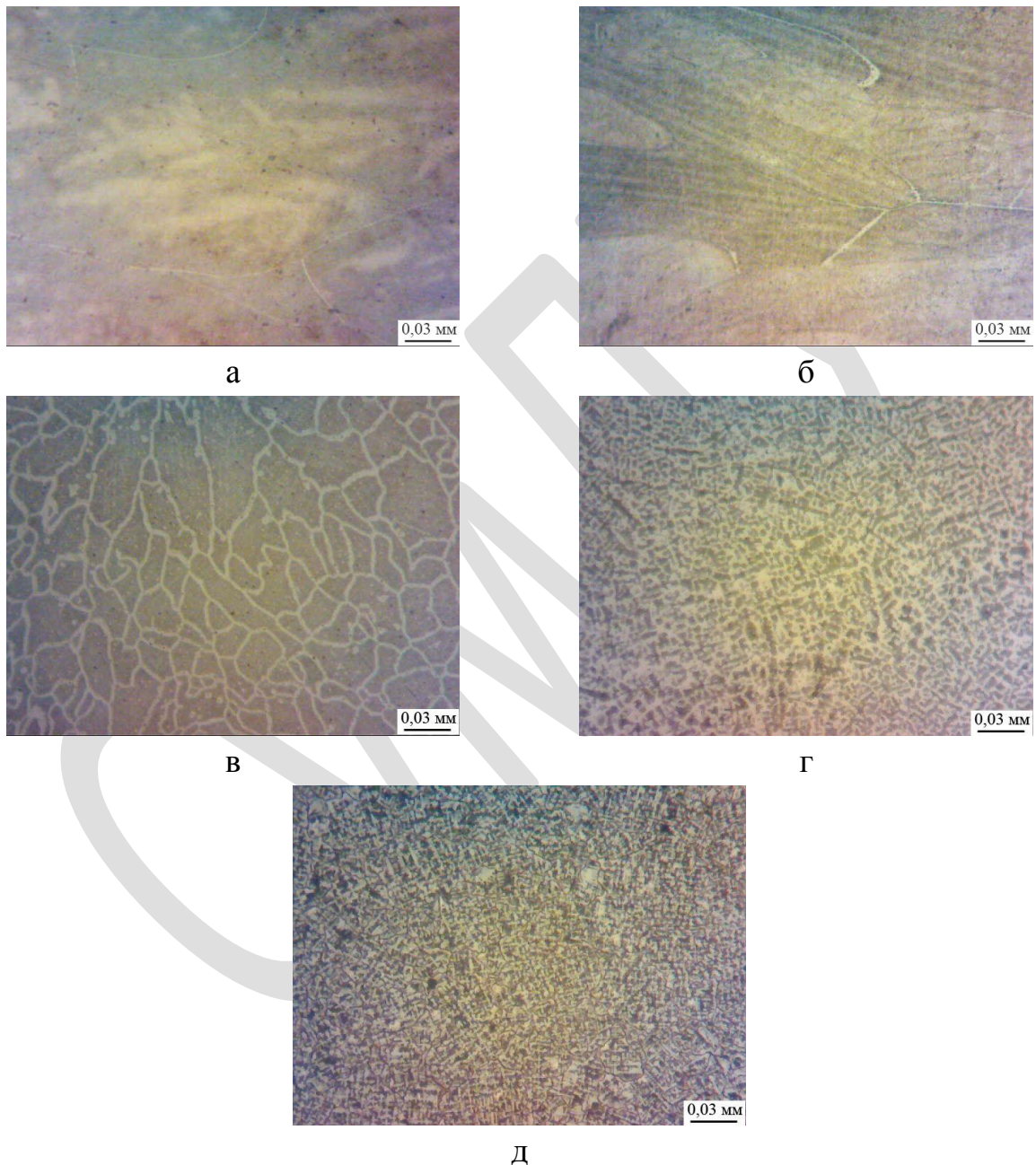


Рисунок 3.2 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи

$\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  у світловому мікроскопі:

а)  $x = 0$ ; б)  $x = 0.5$ ; в)  $x = 1$ ; г)  $x = 2$ ; д)  $x = 3$

При  $x = 1$  моль міді (рис. 3.1 в) спостерігається дендритний характер кристалізації, дендрит асоціюється з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою, а міждендритна область – з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою. В тілі дендриту спостерігаються фрагменти міждендритної області (білі точки всередині дендриту). При вмісті міді в сплаві  $x = 2$  моль твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою, як і до того кристалізується першим у виді гарно розгалуженого дендриту. Структура міждендритного простору більш складна. Більша частина цього простору заповнена фазою сірого кольору, яка умовно може бути названа вторинним дендритом. В просторі між первинними і вторинними дендритами кристалізується найбільш легкоплавка фаза ( $\text{ГЦК}_2$ ) світлого кольору.

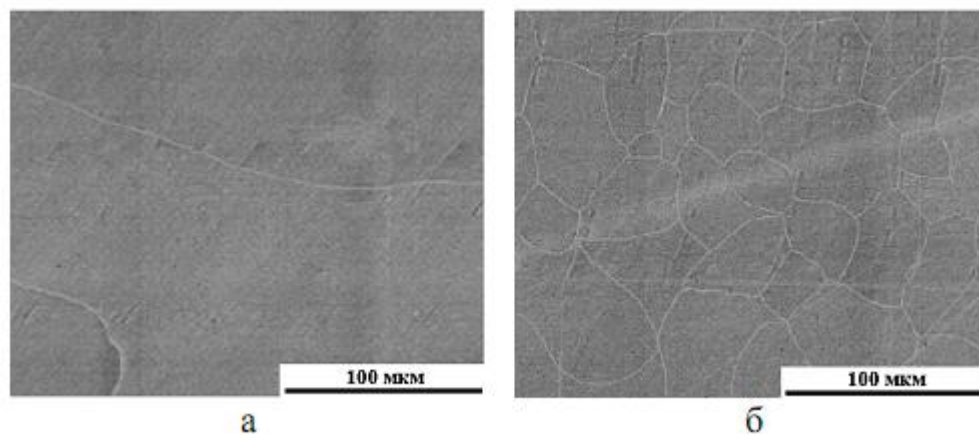


Рисунок 3.3 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  у відбитих електронах в залежності від вмісту міді:

а)  $x = 0$ ; б)  $x = 0.5$

При вмісті міді  $x = 3$  моль характер кристалізації не змінюється, але контраст між фазами, що асоціюються з вторинними дендритами та міждендритною областю, стає ледве помітним.

Кількісний елементний хімічний аналіз різних областей всіх зразків було розраховано з використанням енергодисперсійного аналізатора мікроскопу РЕМ-106И.

Оскільки сплав AlCrFeCoNi складається з твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, то його хімічний склад в різних точках не відрізняється від заявленого. Немає істотних сегрегацій елементів в сплаві з  $x = 0,5$ . Аналіз хімічного складу зерна і міжзеренної області показує, що в даному сплаві мідь майже не ліквує і її вміст в зерні виявляється навіть вищим, ніж в міжзеренній області. Оскільки локальний хімічний аналіз здійснювався з площі  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ , а товщина границь зерен складає  $\sim 0,5 \text{ мкм}$ , то під пучок аналізатору, крім границь зерен, частково потрапляє і саме зерно, що безумовно підвищує похибку визначення хімічного складу і, відповідно, розрахунок середньої електронної концентрації.

В сплаві AlCrFeCoNiCu<sub>2</sub> надлишок міді призводить до утворення трьох твердих розчинів (рис. 3.1 г). Варто відмітити, що первинні дендрити мають таку ж структуру, близький склад і період ґратки, як і в попередніх сплавах. Послідовність утворення фаз в даному сплаві буде наступною. По мірі росту первинних дендритів з ОЦК-структурою атоми міді збираються перед фронтом кристалізації у вигляді прошарку, який обмежує дифузійний обмін між дендритом, що росте, та матричним розплавом. Наявність такого прошарку на фронті кристалізації змушує дендрит розгалужуватися в верхній частині, а в нижній частині процес росту сповільнюється внаслідок слабого притоку елементів, необхідних для його росту. В результаті подальшого зниження температури розплаву даний прошарок починає кристалізуватися самостійно (вторинний дендрит), перекриваючи доступ первинного дендриту до вихідного розплаву. Кристалізація вторинного дендриту проходить гомогенно (не на поверхні первинного дендриту, а з рідини). Решта розплаву, що відтісняється фронтом кристалізації, кристалізується як самостійна третя

фаза ID ( $\text{ГЦК}_2$ ). Така послідовність кристалізаційних процесів і призводить до структурного стану сплаву, який ми бачимо на рисунку 3.1 г.

В сплаві  $\text{AlCrFeCoNiCu}_3$  більш висока концентрація міді призводить до подальшого зменшення об'ємної частки дендритів, що асоціюються з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою (рис. 3.1 д). Фазоутворення в цьому сплаві подібне до фазоутворення сплаву  $\text{AlCrFeCoNiCu}_2$  з тою відмінністю, що кристалізація вторинного дендриту проходить гетерогенно на поверхні первинного. На мікроструктурі сплаву  $\text{AlCrFeCoNiCu}_2$  (рис. 3.1 г) спостерігається чіткий контраст між вторинним дендритом та міждендритною областю (SDR та ID), в той час у сплаві  $\text{AlCrFeCoNiCu}_3$  вторинні дендрити (SDR) ледь помітні. Дане явище пояснюється тим, що вторинний дендрит та міждендритна область  $\text{AlCrFeCoNiCu}_3$  мають подібний хімічний склад, коли в сплаві  $\text{AlCrFeCoNiCu}_2$  лише міждендритна область суттєво збагачена міддю ( $\text{Cu} = 55,7\% \text{ ат.}$ ), а у вторинному дендриті її вміст на рівні інших елементів ( $\text{Cu} = 15\% \text{ ат.}$ ).

Можна зробити висновок, що вміст  $\text{Cu}$  значно впливає на фазовий склад системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$ , який при збільшенні концентрації міді змінюється від початкового однофазного (ОЦК) до трифазного (ОЦК+ $\text{ГЦК}_1$ + $\text{ГЦК}_2$ ).

В роботах [31–33] показано, що дендрити не є однофазними, а містять дисперсні включення міждендритної області. На мікроструктурах (рис. 3.1 в) можна спостерігати фрагменти ліквуючої фази, збагаченої міддю, між гілками дендриту (білі точки в середині тіла дендриту). Оскільки локальний хімічний аналіз здійснювався з області близько  $1 \text{ мкм}^2$ , куди потрапляють одночасно тверді розчини на основі фаз з структурою ОЦК- і  $\text{ГЦК}$ -структурою, то даний аналіз призводить до уявного зростання кількості міді і, відповідно, середньої електронної концентрації фази твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою.

ДюрOMETричний аналіз показав, що найвищу мікротвердість має сплав  $\text{AlCrFeCoNiCu}_{0,5}$  – 6,1 ГПа (рис. 3.4). В інших сплавах мікротвердість пропорційна об'ємній частці твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, який в свою чергу обернено пропорційний вмісту міді в сплавi. Високу мікротвердість сплаву  $\text{AlCrFeCoNiCu}_{0,5}$  можна пояснити наявністю дрібнозернистої структури, оскільки мідь в кількості, яка дорівнює половині від еквіатомної, є гарним модифікатором II роду, що, відповідно до закону Холла-Петча, приводить до зміцнення. Механізм зменшення розміру зерна виглядає наступним чином: мідь або її сполуки адсорбуються на поверхні кристалів, що ростуть і гальмують їх ріст. Це призводить до збільшення кількості переохолодженого розплаву перед фронтом кристалізації і створює сприятливі умови для виникнення нових центрів зародження кристалів, що в результаті призводить до подрібнення зерна.

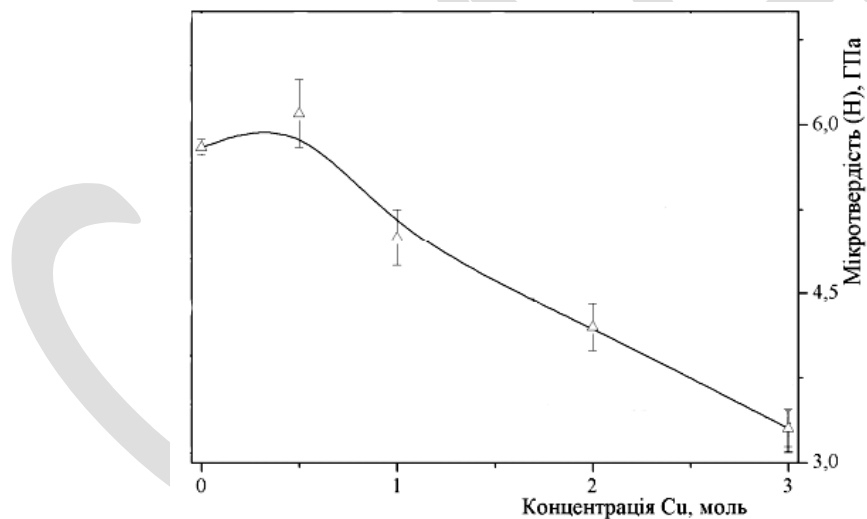


Рисунок 3.4 – Концентраційна залежність мікротвердості для сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$

### 3.2 Дослідження жаростійкості сплавів $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$

Як відомо, деякі ВЕСи володіють достатньо високою корозійною стійкістю та жаростійкістю. Автор роботи [13] пояснює особливості поведінки в агресивному середовищі при підвищеній температурі структурою ВЕСів, яка складається з однорідного твердого розчину. Автори роботи [34] вважають, що підвищені значення жаростійкості властиві для ВЕСів на основі тугоплавких металів.

У зв'язку з цим актуальною є задача дослідження жаростійкості сплавів системи Al-Cr-Fe-Co-Ni та вплив на показники їх жаростійкості атомів міді.

Випробування на жаростійкість проводили за стандартною методикою згідно ГОСТ 6130-71. Випробування, проведені в повітряній атмосфері при температурі  $1000^\circ\text{C}$  впродовж 100 годин (рис. 3.5) показали, що досліджувані сплави характеризуються високими показниками жаростійкості ( $\Delta g$  – втрата маси на одиницю площі поверхні випробуваних зразків,  $\text{мг}/\text{см}^2$ ).

З рисунка 3.5 видно, що найвищу жаростійкість мають сплави  $\text{AlCrFeCoNi}$  та  $\text{AlCrFeCoNiCu}$ , жаростійкість сплаву  $\text{AlCrFeCoNiCu}_2$  дещо нижча, а найвищу втрату маси на одиницю площі поверхні (і, відповідно, найнижчу жаростійкість) показав сплав  $\text{AlCrFeCoNiCu}_3$ .

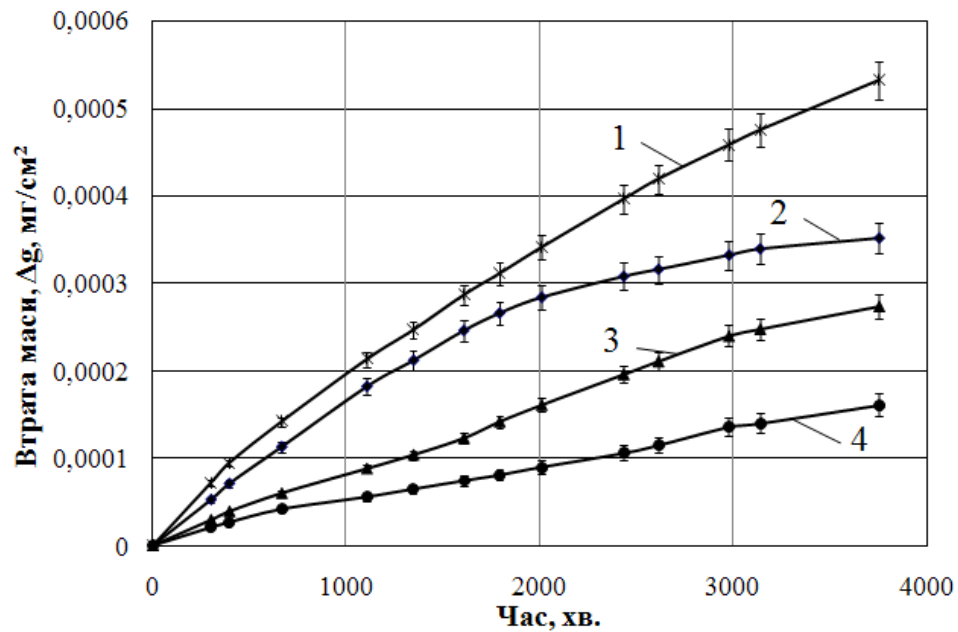


Рисунок 3.5 – Криві втрати маси сплавів системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  при випробуваннях на жаростійкість (повітря,  $1000^\circ\text{C}$ , 100 годин):  
 1 –  $\text{AlCrFeCoNiCu}_3$ ; 2 –  $\text{AlCrFeCoNiCu}_2$ ; 3 –  $\text{AlCrFeCoNi}$ ; 4 –  $\text{AlCrFeCoNiCu}$

Раніше авторами роботи [29] вже було виявлено, що мідь при концентрації більше половини еквіатомної призводить до ліквідації, утворення декількох ГЦК фаз замість одного початкового ОЦК твердого розчину. Очевидно, що такий вплив міді на мікроструктуру та фазовий склад погіршує показники жаростійкості при її підвищеному вмісті за рахунок того, що збагачена Cu міждендритна область є легкоплавкою.

В роботі [35] було висунуто припущення, що механізм окислення даних ВЕСів може бути описаний на основі теорії окислення Ni-Cr-Al сплавів Хіггінса-Петтіта. Це емпірична теорія, яка ділить Ni-Cr-Al сплави на 3 групи, ґрунтуючись на схемі їх окиснення. Група I відповідає сплавам, в яких концентрації Cr і Al надто низькі для утворення суцільної окалини  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Натомість зовнішній шар окалини складається з  $\text{NiO} + \text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  і шпінелевих фаз  $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  у поєднанні з внутрішнім окисленням Al. Група II відповідає сплавам з досить великими концентраціями Cr, але відносно



низькою концентрацією Al, що призводить до селективного окислення Cr з утворенням зовнішнього шару окалини  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Формування внутрішнього підшару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відбувається внаслідок внутрішнього окислення. Група III відповідає сплавам, що містять досить великі концентрації Al для сприяння його селективному окисленню, внаслідок чого формується зовнішня окалина  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

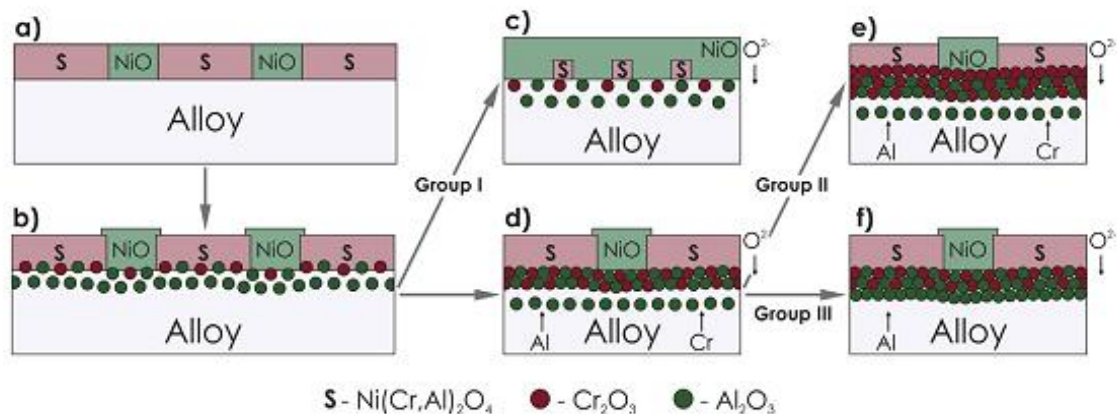


Рисунок 3.6. – Схематична ілюстрація механізмів окиснення сплавів Ni-Cr-Al на основі [36]. Дифузійні напрямки представлені стрілками:

- a) перетворення тонкого поверхневого шару сплаву на оксид шляхом швидкого поглинання кисню. Формування оксидних фаз визначається складом сплаву;
- b) дифузія в межах сплаву приводить до утворення підшару  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  під зовнішньою окалиною;
- c) для сплавів з низьким вмістом хрому та алюмінію підшар не може стати безперервним, а NiO переважає у зовнішньому шарі (I група);
- d) для сплавів з вищими концентраціями хрому та алюмінію підшар стає неперервним, але алюміній все ще окислюється внутрішньо під цим дуплексним внутрішнім оксидним шаром;
- e) для сплавів з меншими концентраціями алюмінію, алюміній продовжує окислюватися всередині і безперервний дуплексний шар збагачується хромом (група II);

f) для сплавів з більшою концентрацією алюмінію, підшарова зона  $Al_2O_3$  стає постійною під дуплексним оксидним шаром (група III) [30]

Кожна з груп характеризується різними механізмами процесу окиснення, що призводить до різних складів окалини. Схема цих процесів представлена на рисунку 3.6. Всі вивчені сплави завдяки відносно високому вмісту Al можуть бути віднесені до групи III за теорією Хіггінса-Петтіта. У всіх випадках шар окалини складається тільки з  $Al_2O_3$ . Однак, інші оксиди можуть бути виявлені лише за дуже короткий час або взагалі не виявляються. Механізм дифузії під час процесу окиснення не є повністю зрозумілим і потребує подальших системних досліджень. Однак, спираючись на загальну слабку адгезію окалини, можна припустити, що у всіх досліджених сплавах вона була сформована головним чином внаслідок дифузії алюмінію, що відповідає механізму групи III, показаному на рисунку 3.6.

Результати рентгенофлуорисцентного аналізу, наведені у таблиці 3.3, зафіксували високий вміст Al в окалині порівняно з неокисленим сплавом, що підтверджує вищезазначені припущення. Експериментальні дослідження свідчать про дифузію алюмінію на поверхню сплаву під час окиснення і відповідно утворення оксидної плівки  $Al_2O_3$ .

Таблиця 3.3

Результати спектрального аналізу окалини після випробування на жаростійкість

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, % мас.
Сплав AlCrFeCoNi				
13	Al	K	56124	16,4093 ± 0,1305
24	Cr	K	323339	29,2553 ± 0,1020
26	Fe	K	188479	21,1143 ± 0,0970
27	Co	K	228360	20,3330 ± 0,1021
28	Ni	K	142385	12,8881 ± 0,0860
29	Cu	K	0	< 0,0343%
Сплав AlCrFeCoNiCu				
13	Al	K	210233	31,8171 ± 0,1130

24	Cr	K	175297	16,5350 ± 0,0819
26	Fe	K	163873	14,0406 ± 0,0720
27	Co	K	233312	15,8340 ± 0,0797
28	Ni	K	137857	9,9116 ± 0,0696
29	Cu	K	176183	11,8617 ± 0,0640
Сплав AlCrFeCoNiCu <sub>2</sub>				
13	Al	K	232208	33,0242 ± 0,1124
24	Cr	K	121213	13,1214 ± 0,0788
26	Fe	K	140157	12,2647 ± 0,0698
27	Co	K	184363	12,7072 ± 0,0757
28	Ni	K	116441	8,9282 ± 0,0678
29	Cu	K	282603	19,9544 ± 0,0800
Сплав AlCrFeCoNiCu <sub>3</sub>				
13	Al	K	257037	32,7679 ± 0,1070
24	Cr	K	96288	11,2138 ± 0,0754
26	Fe	K	114405	9,8994 ± 0,0637
27	Co	K	154714	10,5938 ± 0,0710
28	Ni	K	121810	9,4739 ± 0,0682
29	Cu	K	367425	26,0512 ± 0,0883

Таким чином, високоентропійні сплави системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub> характеризуються високою жаростійкістю за рахунок відносно високого вмісту Al в оксиді. Найвищу жаростійкість мають сплави AlCrFeCoNi та AlCrFeCoNiCu, а при підвищеному вмісті міді показники жаростійкості сплавів погіршуються. Мідь при концентрації більше половини еквіатомної призводить до ліквідації, утворення декількох ГЦК фаз замість одного початкового ОЦК твердого розчину. Очевидно, що такий вплив міді на мікроструктуру та фазовий склад погіршує показники жаростійкості при її підвищеному вмісті за рахунок того, що збагачена Cu міждендритна область є легкоплавкою.

### 3.3 Висновки до розділу

Вміст Cu значно впливає на фазовий склад системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>, який при збільшенні концентрації міді змінюється від початкового однофазного (ОЦК) до трифазного (ОЦК+ГЦК<sub>1</sub>+ГЦК<sub>2</sub>). Серед досліджених сплавів найвищу мікротвердість (6,1 ГПа) має сплав AlCrFeCoNiCu<sub>0,5</sub>, в інших сплавах мікротвердість пропорційна об'ємній частці твердого розчину

на основі фази з ОЦК-структурою, який в свою чергу обернено пропорційний вмісту міді в сплаві. ВЕСи системи  $\text{AlCrFeCoNiCu}_x$  характеризуються високою жаростійкістю за рахунок відносно високого вмісту Al, що сприяє його селективному окисненню. У всіх випадках шар окалини складається тільки з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Найвищу жаростійкість мають сплави  $\text{AlCrFeCoNi}$  та  $\text{AlCrFeCoNiCu}$ , а при підвищеному вмісті міді показники жаростійкості сплавів погіршуються.

## **РОЗДІЛ 4**

### **ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА**

#### **4.1 Склад витрат на проведення науково-дослідницької роботи**

Витрати на проведення науково-дослідницьких робіт складаються з наступних складових:

- витрати на теоретичні дослідження (вибір об'єкта і методів дослідження, літературний огляд, патентні дослідження тощо);
- витрати на лабораторні дослідження (проведення експериментів, обробка та узагальнення їх результатів);
- витрати на дослідне виробництво (проекування і спорудження дослідної установки, отримання і випробування дослідної партії виробів або продукту);
- витрати на промислове проектування.

Проведена робота охоплювала лише дві перші стадії дослідження, тому в кошторисі витрат на їх виконання враховуються тільки витрати на матеріали, електроенергію, заробітну плату, інші витрати [37].

#### **4.2 Розрахунок матеріальних витрат на проведення науково-дослідницької роботи**

Матеріальні витрати на проведення науково-дослідницьких робіт складаються з поточних і капітальних. Капітальні витрати в даній роботі не мали місця, оскільки для проведення досліджень не було необхідності у придбанні та монтажі додаткового обладнання і спеціальних приладів.

До складу поточних витрат входять:

- витрати на основні і допоміжні матеріали і реактиви;
- витрати на різні види енергії;

- заробітна плата виконавця, керівника, залучених осіб;
- амортизаційні відрахування, накладні витрати.

Для визначення загальної суми поточних витрат складається кошторис, що представляє собою зведення всіх поточних витрат на виконання науково-дослідницької роботи.

Вартість витрачених при проведенні досліджень основних і допоміжних матеріалів і реактивів розраховується, виходячи з їх фактичних витрат і цін за формулою:

$$V_M = V \cdot C, \text{ грн,}$$

де  $V$  – витрата даного виду матеріальних ресурсів, одиниць вимірювання;  $C$  – ціна за одиницю вимірювання даного виду матеріальних ресурсів, грн.

Результати розрахунку представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

## Вартість витрачених матеріалів і реактивів

Найменування матеріалу	Одиниця вимірювання	Ціна за одиницю, грн	Витрачено одиниць	Сума витрат, грн
Наждачний папір P800 ГОСТ Р 52381-2005	шт.	13,64	1	13,64
Наждачний папір P1000 ГОСТ Р 52381-2005	шт.	13,64	1	13,64
Наждачний папір P1500 ГОСТ Р 52381-2005	шт.	13,64	1	13,64
Наждачний папір P2000 ГОСТ Р 52381-2005	шт.	13,64	1	13,64
Оксид хрому (III) абразивний ОХА-1 ГОСТ 2912-79	кг	164,34	0,1	16,43

Нафтовий розчинник Нефрас С2-80/120 ГОСТ 443-76	л	39,95	0,4	15,98
Царська горілка	л	115	0,05	5,75
Вата медична гігроскопічна нестерильна ГОСТ 5556-81	упак. 25 г	5,04	1	5,04
Ватні палички	упак. 100 шт.	6,63	1	6,63
Рукавички медичні нестерильні латексні ГОСТ Р 52239-2004	пара	2,47	1	2,47
Відрізний армований круг по металу для гравера Ø32 мм	шт.	10	5	50
Полотно ножовочне по металу ГОСТ 6645-86	шт.	3	3	9
Тигель корундовий циліндричний, 20 мл	шт.	110	4	440
Разом				605,86

Вартість електроенергії, витраченої в процесі проведення досліджень, розраховується, виходячи з потужності обладнання, часу його роботи та ціни 1 кВт·год за формулою:

$$V_E = M \cdot n \cdot T \cdot Ц, \text{ грн,}$$

де  $M$  – потужність обладнання або електроприладу (за паспортом), кВт;  
 $n$  – кількість застосованого обладнання, шт.;  $T$  – час роботи обладнання, год.;  
 $Ц$  – ціна 1 кВт·год електроенергії, грн

Результати розрахунку представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

## Вартість спожитої електроенергії

Найменування обладнання	Потужність, кВт	Кількість, шт.	Час роботи обладнання, год	Ціна 1 кВт·год електроенергії, грн	Сума витрат, грн
Верстат шліфувально-полірувальний двошпindelний для шліфів 3E881	1,5	1	5	2,39	17,92
Металографічний мікроскоп МИМ-7	0,17	1	5	2,39	2,03
Растровий електронний мікроскоп РЭМ-106И	2,5	1	5	2,04	25,50
Гравер (пряма шліфувальна машина)	0,17	1	1	2,39	0,41
Аналітичні ваги	0,02	1	5	2,39	0,24
Піч муфельна СНОЛ 15/1100	3,9	1	100	2,39	932,10
Спектрометр ElvaX Light SDD	0,04	1	4	2,04	0,33
Комп'ютер	0,2	1	150	0,9	27,00
Разом					1005,53

Витрати на заробітну плату складаються з заробітної плати виконавця, керівника, залучених осіб (в даному випадку – терміста і лаборанта).



Витрати на заробітну плату виконавця ( $Z_B$ ) роботи визначаються множенням розміру місячної стипендії на число місяців, що були витрачені на виконання роботи [37]:

$$Z_B = 2460,20 \cdot 4 = 9840,80 \text{ грн}$$

Заробітна плата керівника роботи ( $Z_{\text{КЕР}}$ ) визначена, виходячи зі “ставок погодинної оплати праці науково-педагогічного персоналу за проведення навчальних занять” і норми витрат його робочого часу на керівництво однією роботою (10 год/чол) [38, 39]:

$$Z_{\text{КЕР}} = 100,43 \cdot 10 = 1004,30 \text{ грн}$$

Заробітна плата залучених осіб (терміста і лаборанта) визначена, виходячи з розміру мінімальної заробітної плати у погодинному вираженні (22,41 грн) і витрат їх робочого часу при проведенні.

Результати розрахунків у зведеному вигляді представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

## Витрати на заробітну плату

Посада	Розмір місячної стипендії, грн	Час виконання науково-дослідницької роботи, місяців	Сума, грн
Виконавець роботи	2460,20	4	9840,80
<b>Витрати на заробітну плату персоналу:</b>			
Посада	Ставка погодинної оплати праці, грн	Відпрацьований час, год	Сума, грн
Керівник роботи	100,43	10	1004,30
Терміст	22,41	100	2241,00
Лаборант	22,41	20	448,20
<b>Всього</b>			<b>13534,30</b>

Накладні витрати визначаються в розмірі 25% від суми прямих витрат [37]. До них відносяться загальноінститутські витрати на амортизацію і ремонт будівель та обладнання, опалення, освітлення, водопостачання, витрати на утримання навчально-допоміжного та адміністративно-управлінського персоналу, закупівлю канцелярського приладдя тощо.

#### 4.3 Розрахунок кошторису витрат на проведення науково-дослідницької роботи

Кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи являє собою суму результатів розрахунків суми витрат по всіх статтях матеріальних витрат за період її виконання. Результати розрахунку представлені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

##### Кошторис витрат на науково-дослідницьку роботу

Найменування статті витрат	Сума, грн	Доля даної статті у загальній сумі витрат, %
Сировина, матеріали, реактиви	605,86	3,20
Витрати на електроенергію	1005,53	5,31
Заробітна плата виконавця	9840,80	51,97
Заробітна плата керівника	1004,30	5,31
Заробітна плата терміста	2241,00	11,84
Заробітна плата лаборанта	448,20	2,37
Всього заробітна плата	13534,30	71,49
Всього прямих витрат	15145,69	80,00
Накладні витрати	3786,42	20,00
Всього	18932,11	100,00

#### **4.4 Висновки до розділу**

В даному розділі було проведено розрахунок матеріальних витрат на проведення дипломної роботи. Розраховано вартість витрачених при проведенні досліджень основних і допоміжних матеріалів і реактивів; вартість спожитої електроенергії; витрати на заробітну плату виконавця, керівника, консультантів, рецензентів, голови та членів державної екзаменаційної комісії; накладні витрати. Для визначення загальної суми витрат на основі вищевказаних розрахунків було складено кошторис – зведення всіх поточних витрат на виконання науково-дослідницької роботи.

## **РОЗДІЛ 5**

### **ОХОРОНА ПРАЦІ, НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ**

#### **5.1 Загальні положення**

Охорона праці включає систему законодавчих актів, соціально-економічних, технічних, гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів, що забезпечують, безпеку, збереження здоров'я і працездатність людини в процесі праці.

Техніка безпеки і виробнича санітарія – це система організаційних заходів і технічних засобів, що запобігають вплив на працюючого небезпечних і шкідливих виробничих факторів. До числа небезпечних відносяться фактори, які призводять до травми або раптового різкого погіршення здоров'я працюючого. На відміну від них шкідливі виробничі фактори призводять до захворювання або зниження працездатності працюючого.

#### **5.2 Небезпечні і шкідливі виробничі фактори при термічній обробці**

Небезпечні і шкідливі виробничі фактори, що виникають при термічній і хіміко-термічній обробці, поділяються на фізичні, хімічні та психофізіологічні.

До фізичних факторів належать: підвищена температура повітря робочої зони, підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони, підвищені або знижені вологість і рухливість повітря, небезпечний рівень напруги в електричних колах обладнання, підвищений рівень електромагнітного випромінювання, шуму та вібрації на робочому місці, рухомі машини і механізми, переміщувані вироби та матеріали. З

перерахованих факторів перші чотири впливають на формування метеорологічних умов в робочій зоні і в цеху в цілому. До хімічних факторів відносяться загальнотоксичні, дратівливі, канцерогенні. Психофізіологічні чинники включають фізичні і нервово-психологічні перевантаження.

Склад і температура атмосфери термічного цеху в великій мірі залежать від видів застосовуваних технологічних процесів, типів обладнання. Важливе значення має справність і належний режим роботи загальної та місцевої вентиляційних систем, а також необхідна аерація цеху.

Оскільки в термічних цехах основним видом устаткування є нагрівальні печі і пристрої (установки індукційного нагріву, газополум'яні установки), то і температурні умови в цеху і на робочих місцях залежать від їх типу, особливостей конструкції і дотримання умов нормальної експлуатації. Виділення тепла в атмосферу цеху відбувається при конвекції і випромінювання (радіації). Від нагрітих стінок корпусів обладнання, а також від деталей, що мають температуру нижче  $600^{\circ}\text{C}$ , тепло поширюється конвекцією. Через відкриті завантажувально-розвантажувальні вікна нагрітих печей, від дзеркала печей-ванн, від деталей, вивантажених з печей з температурою понад  $700^{\circ}\text{C}$ , тепло поширюється в цех випромінюванням. Кількість тепла, що передається випромінюванням, пропорційно четвертому ступеню температури, тому при збільшенні температури випромінюючого тіла нагрів випромінюванням різко зростає.

Тепловий потік, що передається випромінюванням через відкриті вікна печей або від дзеркала печей-ванн, поширюється направлено пучком променів, який розходить. Тому інтенсивність нагріву залежить від того, під яким кутом до джерела випромінювання і на якій відстані від нього знаходиться працюючий.

Кількість тепла, що передається від печі, нагрітої до температури  $900^{\circ}\text{C}$ , через відкрите вікно на відстані 1 м по осі потоку, досягає 1-8

кДж/м<sup>2</sup>с. Згідно з ССБТ (ГОСТ 12.3.004-75) [41] інтенсивність теплового випромінювання на робочих місцях не повинна перевищувати 0,35 кДж/м<sup>2</sup>с.

Нагрівання атмосфери цеху випромінюванням може також відбуватися внаслідок несправності і негерметичності печей, при різноманітних порушеннях правил експлуатації обладнання (наприклад, при роботі печей-ванн з відкритими кришками).

Нагрівання атмосфери цеху внаслідок передачі тепла від стінок печей конвекцією повністю усунути неможливо, але його необхідно звести до необхідного мінімуму.

Втрати тепла через стінки і склепіння печі можна істотно знизити, застосовуючи теплоізоляційний шар достатньої товщини. Однак при цьому потрібно мати на увазі, що теплоізоляційні матеріали можуть витримувати температуру тільки до певної межі, що вимагає збільшення товщини внутрішньої вогнетривкої кладки (футерування). При цьому збільшуються габаритні розміри печі. Крім того, зростають втрати тепла на акумуляцію кладки. Тому в якості вихідних даних при конструюванні і тепловому розрахунку печі приймають допустиму температуру зовнішньої поверхні стінки печі (кожуха) і робочу температуру внутрішньої її стінки. Згідно з СН 245-71, температура зовнішньої поверхні стінки печі не повинна перевищувати 45°C [42].

Істотний вплив на температуру цеху мають оброблювані деталі, які після нагрівання в печі вивантажуються для проведення подальших операцій, наприклад гартування, охолодження до внутрішньоцехової температури при нормалізації, після відпуску та ін. Тому всі нагріті після термічної обробки деталі необхідно розміщувати в місцях, обладнаних ефективною витяжною вентиляцією, або в спеціально обладнаних приміщеннях.

Передача тепла від нагрітих деталей безпосередньо в цехову атмосферу може відбуватися також в процесі термічної обробки з нагріванням струмами високої частоти (СВЧ).

Наряду з температурою всередині цеху і безпосередньо на робочих місцях на самопочуття і працездатність працюючих великий вплив мають вологість і швидкість руху повітря під дією природної і штучної вентиляції. Для знов проєктованих промислових підприємств санітарними нормами СН 245-71 передбачені оптимальні та допустимі норми температури, вологості і швидкості руху повітря для виробничих приміщень з різним надлишком явного тепла, наведені рекомендовані швидкості руху повітря при повітряному душуванні робочої зони в залежності від категорії роботи, інтенсивності теплового опромінення і температури повітря [42].

За умовами роботи термічного цеху в ньому неминуче відбувається виділення пилу і газів. Атмосферне повітря зазвичай містить близько 78% азоту, 21% кисню, 0,9% інертних газів, 0,08% вуглекислого газу і незначна кількість інших домішок. В атмосфері такого складу забезпечується нормальна життєдіяльність людського організму. Зміна складу атмосфери понад допущених меж порушує роботу органів дихання. Збільшення концентрації вуглекислого газу в атмосфері викликає сильну реакцію організму: частішає дихання, дратуються слизові оболонки, з'являється кашель, проявляється його наркотичну та токсичну дію.

Зміни в складі атмосфери термічного цеху можуть викликатися виходом продуктів горіння палива через відкриті вікна і нещільності печей, випаровуванням розплавлених солей з печей-ванн, витоком газів з печей для хіміко-термічної обробки, а також з печей із захисною атмосферою, випаровуванням масла і виділенням продуктів його згорання з гартівних масляних баків, виділенням газів, що утворюються при згорянні різних забруднень, неминуче наявних на поверхні виробів, що піддаються термічній обробці у печах. Деякі з газів, що утворюються, є токсичними (наприклад, ціаністий водень), інші чинять подразнюючу дію на дихальні шляхи (наприклад, аміак). Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин (ГДК) в повітрі робочої зони визначаються ССБТ (ГОСТ 12.1.005-76) [43].

Запилення атмосфери цеху частинками твердих матеріалів, присутніх в атмосфері у вигляді аерозолів, відбувається різними шляхами: внесенням частинок пилу разом з повітрям, що поступає в цех завдяки аерації, внаслідок застосування в цеху сипучих матеріалів і матеріалів, які легко дробляться (наприклад, вогнетривкі і теплоізоляційні матеріали, засипки для хіміко-термічної обробки), забрудненнями з поверхні деталей, що надходять в цех на обробку, застосуванням різноманітних технологічних матеріалів (карбюризатор, солі, пісок). Деякі з цих речовин, присутні в повітрі у вигляді аерозолів, також є шкідливими.

Робота обладнання у термічних цехах (особливо вентиляторів, пальників, дробометних і піскоструминних установок для очищення від окалини) супроводжується виникненням шуму, вібрацій або ультразвуку. Постійний вплив цих факторів робить шкідливий вплив на здоров'я працюючих. Шум викликає передчасну стомлюваність, негативно впливає на нервову систему і, як наслідок, підвищує ймовірність травматизму. Надмірна вібрація призводить до стійких порушень фізіологічних функцій організму: порушення кровообігу під впливом спазмів судин, втрати чутливості шкіри, зменшення рухливості суглобів. Шум, вібрація і ультразвук є наслідком механічних коливань, які передаються від джерела коливань через навколишнє середовище – газове (повітряне), рідке або тверде. Коливання можуть передаватися також безпосередньо, коли людина приходить в контакт з тілом, що коливається. Людське вухо сприймає коливання як звук, якщо частота їх знаходиться в межах від 16 до 20000 Гц. Коливання з частотою від часток герца до 12 Гц сприймаються людиною як окремі поштовхи. Коливання з більш високою частотою, які сприймаються безпосередньо людським тілом, відносяться до вібрацій. Серйозну небезпеку становлять вібраційні коливання з частотою 6-9 Гц, що сприймаються безпосередньо людиною, оскільки найбільші внутрішні органи мають



частоту власних коливань в цих же межах і при настанні резонансу можуть відбутися небезпечні порушення їх функцій.

У виробничих умовах шуми сприймаються людським вухом через повітряне середовище у вигляді звуків різної сили і тону (висоти). Допустимі рівні шуму на робочих місцях і загальні вимоги щодо захисту від шуму передбачені ССБТ (ГОСТ 12.1.003-83) [44].

За частотним складом шуми підрозділяються на низькочастотні (до 300 Гц) – шуми тихохідних агрегатів не ударної дії, а також шуми, що проникають крізь ізолюючі перешкоди (стіни, перекриття, кожухи), допустимий рівень 90-100 дБ; середньочастотні (300-1000 Гц) – шуми більшості механізмів і агрегатів не ударної дії, допустимий рівень 85-90 дБ; високочастотні (понад 1000 Гц) – дзвінки, шиплячі і свистячі шуми, характерні перш за все для агрегатів швидкісної дії.

У термічних цехах ультразвук обмежено застосовується для очищення і знежирення деталей. Контактна взаємодія працюючого з деталями або рідиною, що знаходяться під дією ультразвукових коливань, не допускається, оскільки ультразвук чинить шкідливий вплив на здоров'я людини. Завантаження, вивантаження деталей і інші операції, пов'язані з обслуговуванням ванн, повинні проводитися тільки при вимкненому джерелі ультразвукових коливань. Вимоги до допустимих рівнів тиску, створюваного ультразвуком, передбачені ГОСТ 12.1.001-83 [45].

Основні засоби боротьби з шумом і вібраціями полягають в усуненні джерела їх виникнення. Якщо це неможливо в силу специфіки застосовуваного обладнання або технології, зниження рівня шуму досягається застосуванням засобів звукопоглинання типу кожухів, які обкладаються звукопоглинальними матеріалами.

### 5.3 Засоби індивідуального захисту працівників

Для захисту працівників від дії небезпечних і шкідливих виробничих факторів при існуючій технології та умовах робіт необхідне застосування засобів індивідуального захисту.

Основними засобами індивідуального захисту при процесах термічної обробки є: спеціальне взуття, спеціальний одяг, окуляри, респиратори.

При роботі з кислотами і лугами слід застосовувати захисні дерматологічні засоби для рук: плівкоутворювальну пасту, крем та рукавички.

Для захисту обличчя і очей від бризок розплавлених солей і теплового випромінювання необхідно застосовувати металеву сітку з ячейками 0,8x0,8 мм, у якій на рівні очей вставлене органічне скло розміром 80x80 мм і завтовшки 3 мм, вигнуте по овалу обличчя.

Видача працівникам засобів індивідуального захисту здійснюється відповідно до Положення про порядок забезпечення працівників спеціальним одягом, спеціальним взуттям та іншими засобами індивідуального захисту, затвердженого наказом Державного комітету України по нагляду за охороною праці від 29.10.96 №170 (НПАОП 0.00-4.26-96) [46], та Типових норм безкоштовної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту робітникам і службовцям скрізних професій і посад усіх галузей народного господарства та окремих виробництв (із змінами) (НПАОП 0.00-3.03-81) [47].

Засоби індивідуального захисту, що застосовуються працівниками при термообробці металів, повинні задовольняти вимоги відповідних стандартів безпеки праці по конкретних видах захисту. Засоби індивідуального захисту повинні мати сертифікат виготовлювача. Класифікація і загальні вимоги до засобів захисту працівників наведені в ГОСТ 12.4.011-89 [48].

Керівники дільниць повинні періодично інструктувати працівників щодо правильного застосування засобів індивідуального захисту і догляду за ними.

Адміністрація зобов'язана забезпечувати збереження, прання, сушіння, дезінфекцію, дегазацію, дезактивацію і ремонт виданих працівникам спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту.

Для заміни спецодягу, що здається працівниками для прання або ремонту, у організації повинен бути запас комплектів спецодягу.

На дільницях ціанування, свинцевих ванн і рідинного азотування термічного цеху необхідно вживати заходів, що унеможливило б винесення працівниками спецодягу, спецвзуття та інших засобів індивідуального захисту за межі цеху і вихід працівників цих ділянок у спецодязі.

Спецодяг, спецвзуття та інші засоби індивідуального захисту працівників дільниць ціанування, рідинного азотування і свинцевих ванн повинні зберігатися окремо від засобів індивідуального захисту працівників інших ділянок термічних цехів.

#### **5.4 Техніка безпеки при роботі з печами**

При обслуговуванні електропечей повинні бути дотримані наступні вимоги безпеки:

1. Всі струмоведучі частини електропечей, з якими можливе зіткнення обслуговуючого персоналу, повинні бути ізольовані або огорожені;
2. Огородження й прилади контролю, до яких підводиться електроживлення, повинні бути заземлені;
3. Електричні печі повинні мати блокування для автоматичного відключення нагрівальних елементів при відкриванні дверцял печі.

4. При експлуатації електротермічного устаткування повинні використовуватися ізоляційні засоби індивідуального захисту: рукавиці, діелектричні калоші, килими й т.п.

5. При обслуговуванні електротермічного устаткування Правилами експлуатації електроустановок споживачів [49] передбачені спеціальні міри безпеки для захисту обслуговуючого персоналу від впливу високих температур і теплового випромінювання. Всі механізми керування й обслуговування печей повинні бути встановлені так, щоб робітник не піддавався впливу високих температур і шкідливих газів. Різниця температур на поверхні печей і навколишнього повітря не повинна перевищувати 45-60 °С.

### **5.5 Заходи з охорони навколишнього середовища**

Термічна обробка металу й експлуатація електроустаткування в тому або іншому ступені шкідливо впливає на навколишнє середовище, тому що супроводжується утворенням великої кількості шкідливих газів, пилу, забруднених вод. Тому при експлуатації електротермічного устаткування і виборі середовища при термічній обробці необхідно враховувати ступінь негативного впливу цих факторів на навколишнє середовище.

У термічному виробництві до основних факторів, які мають шкідливий вплив на навколишнє середовище відносяться наступні:

1. Майже вся електроенергія, споживана печами, перетворюється в тепло й розсіюється в біосфері у вигляді втрат або при охолодженні нагрітих деталей, тобто відбувається виділення тепла в біосферу. Чим потужніші електропечі, тим істотніше впливає цей фактор. Для зменшення марного розсіювання тепла доцільні поліпшення теплоізоляції й скорочення всіх видів втрат, використання тепла газів, що відходять, і охолоджувальної води для технологічних або комунальних цілей;

2. У термічних цехах при нагріванні в контрольованих атмосферах, сушінні й деяких інших операціях в атмосферу виділяються шкідливі гази. Для зменшення забруднення атмосфери проводяться наступні заходи: застосування систем газозуловлення й газоочищення, заміна технологічних процесів з більшим газовиділенням на удосконалені;

3. Забруднення водою виробничими стічними водами, у які в термічних цехах потрапляють розчини кислот, лугів і солей, що застосовуються для травлення деталей; вода, яка використовується для гартування й промивання виробів, охолодження устаткування. Для знешкодження стічних вод проводяться наступні заходи: стічні води повинні перед скиданням проходити різні методи очищення, що забезпечують концентрацію шкідливих речовин у воді не вище гранично допустимої; після обробки, відстоювання й фільтрування стічні води скидаються в побутову каналізацію;

4. Електротермічне устаткування є великим споживачем води, що витрачається на охолодження елементів печей і пристроїв. До неї пред'являються високі вимоги: для зменшення забору води із джерел і забезпечення її якості необхідно застосовувати системи оберненого водопостачання.

## 5.6 Висновки до розділу

В даному розділі роботі було розглянуто питання охорони праці при термічній обробці. Описано небезпечні і шкідливі виробничі фактори, що мають місце при термічній обробці, джерела їх виникнення, вплив на самопочуття і працездатність працюючих, методи усунення або зменшення цих негативних впливів, а також наведено державні стандарти, в яких вказані вимоги до допустимих рівнів небезпечних і шкідливих виробничих факторів. Крім цього, наведені основні засоби індивідуального захисту працівників, що застосовуються при процесах термічної обробки, і правила їх видачі. Наведені також правила техніки безпеки при обслуговуванні електропечей і заходи з охорони навколишнього середовища у термічному виробництві (щодо скорочення втрат, зменшення забруднення атмосфери та водойм, зменшення споживання води).

## ВИСНОВКИ

1. Високоентропійні сплави є перспективним класом матеріалів для роботи у важких умовах.

2. В роботі проведений аналіз відомих методів отримання високоентропійних сплавів, досліджено їх структуру і властивості.

3. Досліджено вплив концентрації міді на фазовий склад та структуру сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al. Підтверджено, що вміст Cu значно впливає на фазовий склад системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>, який при збільшенні концентрації міді змінюється від початкового однофазного (ОЦК) до трифазного (ОЦК+ГЦК<sub>1</sub>+ГЦК<sub>2</sub>).

4. Проведені дюрOMETричні дослідження показали, що зі сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al найвищу мікротвердість (6,1 ГПа) має сплав AlCrFeCoNiCu<sub>0,5</sub>, що пояснюється наявністю дрібнозернистої структури. При збільшенні концентрації міді мікротвердість сплавів знижується.

5. Експериментально визначено жаростійкість ВЕСів системи AlCrFeCoNiCu<sub>x</sub>, виявлено зв'язок між їх складом, структурою і жаростійкістю. Найвищу жаростійкість мають сплави AlCrFeCoNi та AlCrFeCoNiCu. Підвищений вміст міді в сплавах сприяє утворенню декількох ГЦК фаз замість одного початкового ОЦК твердого розчину; крім того, збагачена Cu міждендритна область є легкоплавкою, що погіршує показники жаростійкості досліджуваних сплавів.

6. Проведено розрахунок матеріальних витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Розраховано вартість витрачених при проведенні досліджень основних і допоміжних матеріалів і реактивів; вартість спожитої електроенергії; витрати на заробітну плату виконавця, керівника та залучених осіб; накладні витрати. Для визначення загальної суми витрат на

основі вищевказаних розрахунків було складено кошторис – зведення всіх поточних витрат на виконання науково-дослідницької роботи.

7. Розглянуто питання охорони праці при термічній обробці. Описано небезпечні і шкідливі виробничі фактори, що мають місце при термічній обробці, джерела їх виникнення, вплив на самопочуття і працездатність працюючих, методи усунення або зменшення цих негативних впливів, а також наведено державні стандарти, в яких вказані вимоги до допустимих рівнів небезпечних і шкідливих виробничих факторів. Наведені основні засоби індивідуального захисту працівників, що застосовуються при процесах термічної обробки, і правила їх видачі; правила техніки безпеки при обслуговуванні електропечей; заходи з охорони навколишнього середовища у термічному виробництві.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву  $\text{AlCrCoNiCuFe}_x$  / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т.15, №3. – С. 661-665.
2. Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава  $\text{VCrMnFeCoNi}_x$  / М.В. Карпец, В.Ф. Горбань, А.Н. Мысливченко, С.В. Марченко, Н.А. Крапивка // Новые материалы. – 2015. – №1. – С. 56-61.
3. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев // Успехи химии. – 2014. – №83 (11). – С. 1027-1061.
4. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys / Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2012. – Volume 64, Issue 7, pp. 830-838.
5. Yeh J. W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys / J.W. Yeh // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2013. – Volume 65, Issue 12. – pp. 1759-1771.
- 6 Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys / J.W. Yeh // Annales De Chimie – Science des Materiaux. – 2006. – Volume 31. – pp. 633-648.
7. Recent Progress in High-Entropy Alloys / L.S. Zhang, G.L. Ma, L.C. Fu, J.Y. Tian // Advanced Materials Research. – 2013. – Volume 227. – pp. 631-632.
8. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // Progress in Materials Science. – 2014. – Volume 61. – pp. 1-93.
9. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen // Materials Science Forum. – 2007. – Volume 560. – pp. 1-9.

10. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Volume 6(5), pp. 299-303.

11. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems / Z. Tang, M.C. Gao, H. Diao, T.F. Yang, J.P. Liu, T.T. Zuo, Y. Shang, Z.P. Lu, Y.Q. Cheng, Y.W. Zhang, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, T. Egami // *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. – 2013. – Volume 65. – p. 1848.

12. Мисливченко О.М. Особливості структуроутворення та властивості високоентропійних сплавів системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V: автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів / Олександр Миколайович Мисливченко. – Київ, 2016. – 23 с.

13. Шайсултанов Д. Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы  $\text{CoCrFeNi}_x$  ( $X=\text{Mn, V, Mn и V, Al и Cu}$ ): автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов / Дмитрий Георгиевич Шайсултанов. – Екатеринбург, 2015. – 24 с.

14. Влияние алюминия на тонкую структуру и распределение химических элементов в высокоэнтропийных сплавах  $\text{Al}_x\text{FeNiCoCuCr}$  / В.М. Надутов, С.Ю. Макаренко, П.Ю. Волосевич // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – Т.116, №5. – С. 467-472

15. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава  $\text{CuNiAlFeCr}$  методом механического легирования / А.И. Юркова, В.В. Чернявский, А.И. Кравченко // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 477-490.

16. СВС литых высокоэнтропийных сплавов. Новый подход к формированию металлических материалов / В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.М.

Икорников, Д.Е. Андреев, В.Н. Борщ, Д.Ю. Ковалев, Н.В. Сачкова // Доклады академии наук. – 2016. – Т.470, №4.

17. Чернявський, В.В. Закономірності формування структури та механічних властивостей високоентропійних сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V в процесі механічного легування та спікання: автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали / Чернявський Вадим Вікторович. – Київ, 2016. – 26 с.

18. Mechanical Properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // *Intermetallics*. – 2011. – Volume 11. – pp. 698-706.

19. High-Entropy Alloys. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. – Butterworth-Heinemann (Elsevier). – 2014. – 218 p.

20. Thermally stable amorphous  $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$  nitride film as diffusion barrier in copper metallization / M.H. Tsai, C.W. Wang, C.H. Lai, J.W. Yeh, J.Y. Gan // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P. 1-3.

21. Лабораторний практикум з курсу «Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство». Частина 2 «Матеріалознавство» / укладачі Т.П. Говорун, О.П. Гапонова, В.М. Раб, Н.А. Харченко. – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 86 с.

22. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисциплін «Практичні методи електронної мікроскопії», «Плазмово-дугові технології» і «Нанотехнології селективної конденсації» / Укладач В.І. Перекрестов. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. –120 с.

23. Дослідження похибок збільшення (масштабу) цифрових РЕМ-зображень, отриманих на РЕМ-106І (Суми, Україна) за допомогою спеціальних тест-об'єктів / О.М. Іванчук, М.В. Чекайло // *Геодезія, картографія і аерофотознімання*. – 2014. – Вип. 79. – С. 82-88.

24. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

25. Даніленко Т.П., Брайковська Н.С. Методичні рекомендації до лабораторної (практичної) роботи «Визначення твердості металевих матеріалів» з дисципліни «Матеріалознавство та технологія матеріалів» для студентів механічних спеціальностей усіх форм навчання – К.: ДЕТУТ. – 2013. – 20 с.

26. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости.

27. Жаростійкість порошкових кобальтових сплавів, зміцнених карбідами ніобію або титану / Т.С. Черепова, Г.П. Дмитрієва, В.К. Носенко // Наука та інновації. – 2016. – №12(1). – С. 5-11.

28. Особенности использования рентгеновского флуоресцентного анализа для определения состава вакуумно-дуговых покрытий нитридов / Е.Н. Решетняк // Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11, №4. – С. 318-325.

29. Властивості багатоконпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi легованного міддю / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань, А.В. Самелюк // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – №2. – С. 103-111.

30. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of AlCoCrCu<sub>x</sub>FeNi high entropy alloys (x = 0; 0.5; 1) / Juliusz Dabrowa , Grzegorz Cieslak, Mirosław Stygar, Krzysztof Mroczka, Katarzyna Berent, Tadeusz Kulik, Marek Danielewski // Intermetallics. – 2017. – Volume 84. – pp. 52-61.

31. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle // Acta Materialia. – 2013. – №5. – P. 1545-1557.

32. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty et al. // Acta Materialia. – 2011. – №1. – P. 182-190.

33. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions / A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – №533. – P. 107-118.

34. Высокoэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов / Л.А. Древаль, П.Г. Агравал, М.А. Турчанин // *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. – 2014. – №1 (32). – С. 58-64.

35. High temperature oxidation behavior of Al-Co-Cr-Ni-(Fe or Si) multicomponent high-entropy alloys / T.M. Butler, J.P. Alfano, R.L. Martens, M.L. Weaver // *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. – 2015. – Volume 16. – pp. 246-259.

36. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000°C and 1200°C / C.S. Giggins, F.S. Pettit // *Journal of The Electrochemical Society*. – Volume 118 (1971). – pp. 1782-1790.

37. Хмелевская Г.Г. Расчет затрат на дипломную научно-исследовательскую работу: методические указания. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 6 с.

38. Наказ «Про затвердження “Норм часу для планування й обліку навчальної роботи науково-педагогічних працівників СумДУ”» // *Сумський державний університет*. – 2018. – № 0587-І

39. Наказ МОН України “Про впорядкування умов оплати праці та затвердження схем тарифних розрядів працівників навчальних закладів, установ освіти та наукових установ” // *Міністерство освіти і науки України*. – 2005. – № 557.

40. Наказ «Про затвердження складу екзаменаційних комісій на 2018 календарний рік» // *Сумський державний університет*. – 2018. – № 0199-І.

41. ГОСТ 12.3.004-75. Система стандартов безопасности труда. Термическая обработка металлов. Общие требования безопасности.

42. СН 245-71. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий.

43. ГОСТ 12.1.005-76. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования.

44. ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.

45. ГОСТ 12.1.001-83. Система стандартов безопасности труда. Ультразвук. Общие требования безопасности.

46. НПАОП 0.00-4.26-96. Положення про порядок забезпечення працівників спеціальним одягом, спеціальним взуттям та іншими засобами індивідуального захисту.

47. НПАОП 0.00-3.03-81. Типові галузеві норми безплатної видачі спецодягу, спецвзуття та інших засобів індивідуального захисту робітникам і службовцям скрізних професій та посад усіх галузей народного господарства і окремих виробництв.

48. ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

49. НПАОП 40.1-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів.