

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра наноелектроніки

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Зі спеціальності 6.153 – «мікро- та наносистемна техніка»
на тему:

"МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СТОПІВ"

Завідувач кафедри

_____ проф. О.Д. Погребняк

Науковий керівник

_____ доц. Космінська Ю.О.

« ____ » _____ 2020 р.

« ____ » _____ 2020 р.

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Робота викладена на 54 сторінках, у тому числі містить 19 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури із 26 джерел.

Об'єктом дослідження дипломної роботи є процес формування захисних карбідних покриттів на основі високоентропійних стопів.

Мета роботи – з'ясувати особливості формування захисних багатокомпонентних карбідних покриттів на основі високоентропійних стопів та удосконалити математичну модель масоперенесення розпиленої речовини шляхом урахування неоднорідності інтенсивності іонного бомбардування поверхні мишені-стрижня.

Проведено огляд літературних джерел стосовно методів захисних покриттів, а саме метод магнетронного розпилення та плазмового-дугового покриття. Проведено числові розрахунки розподілу елементного складу покриття.

Робота складається з вступу, опису високоентропійних стопів, опису методів отримання високоентропійних стопів, аналізу карбідних покриттів, числових розрахунків, правил техніки безпеки та висновку

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Високоентропійні стопи, захисні покриття, методи отримання захисних покриттів, карбід, елементний розподіл

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ І УМОВНІ ЗНАЧЕННЯ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СТОПІВ	6
1.1 Високоентропійні стопи.....	6
1.2 Високоентропійні покриття.....	8
1.3 Карбід та властивості багатоконпонентних плівок.....	15
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВЕС	23
2.1 Види і методи нанесення захисних покриттів	23
2.2 Метод плазмового-дугового покриття.....	24
2.3 Магнетронне розпилення.....	26
РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ	28
3.1 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів.....	28
3.2 Розрахункова частина.....	30
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	38
4.1 Аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів.....	38
ВИСНОВОК	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

- ВПЕ – Високоентропійні стопи
НК – Нанокластер
ПС – Постійний струм
ЗС – Змінний струм
ГЦК– Гранецентрирована кубічна решітка
ОЦК– об'ємно-центрована кубічна решітка
ПЕМ – Просвічуюча електронна мікроскопія
СЕМ – Скануюча електронна мікроскопія
WDS – Рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по довжині хвиль
EDS – Рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по енергіям
РР – Рентгенівського розсіювання
ВДФ – Вдосконалене джерело фотонів
АНЛ – Аргоннська національна лабораторія
КТ – Кімнатна температура
РД – Рентгенівська дифракція

ВСТУП

Високоентропійні стопи є актуальною областю досліджень протягом багатьох останніх років. Вони являють собою твердий розчин, щонайменше п'яти елементів у еквіатомному складі. При проектуванні високоентропійних стопів компоненти в суміші не обов'язково повинні бути еквівалентними або майже рівними

Окремий інтерес являють покриття з покращеними механічними та температурними властивостями. Основна ціль розробки таких покриттів – зміна температури плавлення, зменшення зносу, стійкість до корозій тощо. Яскравим прикладом є тонкі наноплівки. Через унікальні властивості високоентропійних стопів було б дуже перспективно використовувати як тонкоплівковий матеріал. Методи якими вони були отриманні принципом іонізацій мають високий ступінь іонізації плазми, що досягає для деяких матеріалів майже 100%, дозволяє за допомогою магнітних полів управляти рухом плазмових потоків.

Предметом дослідження даної роботи є формування багатокомпонентних захисних карбідних покриттів та їх властивостей

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СТОПІВ

1.1 Високоентропійні стопи

Високоентропійні стопи (ВЕС) нині представляють великий дослідницький інтерес у матеріалознавстві та техніці. На відміну від звичайних спопів, які містять один, або, рідше — два базових елементи, ВЕС містять кілька основних елементів, при цьому можливе число композицій ВЕС значно більше, ніж у звичайних стопах. З появою ВЕС також виникають фундаментальні питання, які кидають виклик пропонованим теоріям, моделям і методам для звичайних спопів. Наводимо критичний огляд останніх досліджень, спрямованих на розв'язання фундаментальних питань, пов'язаних з формуванням фаз у ВЕС. Крім того, обговорюються також нові властивості ВЕС, такі як їх чудова питома міцність, чудова механічна продуктивність при високих температурах, виняткова пластичність і тріщиностійкість при криогенних температурах, суперпарамагнетизм і надпровідність. Завдяки своєму значному структурному та функціональному потенціалу, а також багатству конструкції, ВЕС є перспективними кандидатами для нових застосувань, що вимагає подальших досліджень.

При проектуванні високоентропійних стопів компоненти в суміші не обов'язково повинні бути еквівалентними або майже рівними. Структура не відокремлює другорядний або головний елемент у своєму складі, скоріше, головним міркуванням для проектування амальгамних спопів з високою ентропією є те, що елементи в суміші повинні бути принаймні 5 в кількості і, крім того, їх атомні концентрації повинні бути від 5 до 35%. Більш висока конфігураційна ентропія досягається при наявності в складі не менше п'яти елементів оскільки збільшення кількості компонентів збільшує ентропію змішування і найкращим чином пояснює ефект високої ентропії який є важливим фактором для проектування високоентропійних стопів

$$N_{\text{основні елементи}} \geq 5 \text{ ат. \%} \leq 35 \text{ ат. \%} \quad (1.1)$$

$$N_{\text{другорядні елементи}} \geq 0 \geq 5 \text{ ат. \%} \quad (1.2)$$

Коли вільна енергія Гіббса ($\Delta G_{\text{мікс}}$) знаходиться у своїй основі, система, як кажуть, знаходиться в рівновазі.

$$\Delta G_{\text{мікс}} = \Delta H_{\text{мікс}} - T \Delta S_{\text{мікс}} \quad (1.3)$$

де $\Delta H_{\text{мікс}}$ – ентальпія змішування, T – температура, $\Delta S_{\text{мікс}}$ – ентропія змішання.

Виходячи з гіпотези Больцмана про ентропію змішування, конструкція ентропії молярної конфігурації ($\Delta S_{\text{коэф}}$) дає більш помітні результати формування багатоелементної фази твердого розчину за допомогою статистичної термодинаміки, яка визначається

$$\Delta S_{\text{коэф}} = -k \ln w = -R \ln 1/n = -R \ln N \Delta S_{\text{мікс}} = R \ln(n) \quad (1.4)$$

$$\Delta S_{\text{коэф}} = R \ln(n) \quad (1.5)$$

де $\Delta S_{\text{коэф}}$ молярна концентрація, k - постійна Больцмана, w - це термодинамічна ймовірність, R - це газова постійна (8.134 Дж / кмоль), N - кількість елементів у складі.

1.2 Високоентропійні покриття

Було широко відомо, що тонкі плівки можуть бути застосовані для поліпшення властивостей багатьох типів матеріалів, включаючи аморфні і кристалічні плівки, особливо механічних характеристик матеріалів підкладки [1–3]. Через унікальні властивості ВПЕ було б дуже перспективно використовувати ВПЕ як тонкоплівковий матеріал. Серед зареєстрованих ВПЕ тонкоплівкових робіт повідомили про осадження напиленням

аморфної фази плівки $\text{AlCrCoCu}_{0.5}\text{FeNi}$. Дослідники нанесли кристалічні плівки і визначили, що мікроструктура плівки залежить від робочої потужності розпилуваної мішені. Простий гранецентрованої кубічної (ГЦК) кристалічної $\text{Al}_{0.5}\text{CrCoCuFeNi}$ плівка твердого розчину був вперше представлений в 2004 році на основі результатів лабораторної рентгенівської дифракції (РД). Проте роботі повідомлялося про поділ Cr-фаз у ВПЕ [4], тоді як рентгенограма показала лише одну структуру ГЦК. Спостереження монокристалічної структури за допомогою РД не обов'язково означає, що ВПЕ є однофазною, перш за все тому, що РД не обов'язково чутливий до других фаз, які мають надзвичайно малі кількості і/або які мають деяку ступінь когерентності решітки з матрицею, наприклад, можливість осадження Cu в стопах CrCoCuFeNi ВПЕ. Ще одна причина, чому типові рентгенівські дані можуть пропустити існування можливої впорядкованої фази, - це подібність коефіцієнтів розсіювання елементів з упорядкованої фази і матриці. У випадку стопу CrCoCuFeNi всі п'ять елементів мають досить близькі коефіцієнти розсіювання до будь-якої енергії фотона, яка знаходиться далеко від їх країв поглинання. Тому деякі впорядковані фази, такі як упорядкована структура FeNi_3 [5], будуть невидимі для РД. Для того щоб визначити наявність другої фази, особливо в малих концентраціях, необхідно не тільки досліджувати структуру за допомогою високоякісних рентгенівських експериментів, але і провести кількісні зміни складу в різних масштабах довжини.

Незважаючи на висновки, зроблені в попередніх роботах, напилення має перевагу в отриманні структурно-керованих високоентропійних плівок. Основна увага приділяється порівнянню мікроструктурних і композиційних розподілів обложеної напиленої тонкої плівки і литого об'ємного стопу CrCoCuFeNi . Досліджено мікроструктури литого стопу і високоентропійної плівки CrCoCuFeNi з радіочастотним (Р) магнетронним напиленням з використанням високоенергетичного синхротронного рентгенівського випромінювання з дифракцією пропускання для сипучих матеріалів і

падаючого рентгенівського розсіювання (PP) для тонких плівок. Крім того, розподіл хімічного складу було охарактеризовано на різних масштабах довжини з використанням: скануюча електронна мікроскопія (SEM), оснащеної можливостями рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по енергіям (EDS) і рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по довжині хвиль (WDS), а також нанорозмірного елементного аналізу в рамках просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ).

Для виготовлення мішені використовувалися чисті метали: хром, кобальт, мідь, залізо і нікель (>99,99% по масі). Для осадження плівок у вакуумній камері при кімнатній температурі (КТ) з базовим тиском 4×10^{-7} Па використовувалася система радіочастотного магнетронного розпилення. Потужність P була встановлена на 200 Вт. товщина плівки контролювалася як ≈ 800 нм на основі вимірної швидкості розпилення ≈ 4 нм/хв. Морфологію поверхні і хімічний склад досліджували на польовому емісійному випромінювачі LEO 1512 SEM, оснащеному EDS і WDS на електронному мікрозонді Cameca SX-100. Для характеристики EDS робочі умови становили 20 кеВ і час рахунку 100 с. для елементів з надзвичайно малими концентраціями результати EDS можуть бути ненадійними, оскільки їх чутливість становить близько 1%. У таких випадках для вимірювання хімічного складу розбавлених елементів застосовувався більш точний метод- WDS. Для WDS в якості стандартів використовувалися чисті метали, а для корекцій застосовувалася модель Pouchou and Pichoir (PAP) [5]. Робочі умови становили 15 кеВ, 20 нА - електронний пучок і 30 с - підрахуйте час збору на вершинах і тлі. Високоенергетичні синхротронні рентгенівські дослідження були проведені в вдосконаленому джерелі фотонів (ВДФ) Аргоннської національної лабораторії (АНЛ). Передача РД проводилася на об'ємному стопі з енергією падаючого пучка 115 кеВ на лінії пучка 11-ID-C при ВДФ. Для зразка плівки PP виконували з енергією падаючого пучка 20 кеВ і кутом травлення $0,5^\circ$ на лінії пучка 33-ВМ при ВДФ[6]. Поперечний переріз зразка тем було підготовлено шляхом підйому

в системах двопробеневого скануючого електронного мікроскопа / сфокусованого іонного пучка (DB-SEM/FIB) [7]. Слід зазначити, що шар Pt товщиною ≈ 200 Нм був нанесений на весь підйомний стрижень з системи вприскування газу, щоб уникнути пошкодження іонним пучком ламелі. Ламеллу обсіпали іонним пучком 5 кВ для видалення пошкодженого шару на поверхні зразка ПЕМ. Зразок був охарактеризований на JEOL 2100f, що працює при 200 кеВ і оснащеному системою gatan GIF Quantum®. Для отримання елементних розподілів Cr, Co, Fe, Ni і Cu був застосований метод триконного фонового віднімання для енергофільтрованого ТЕП [8].

Результати синхротронної рентгенівської дифракції свідчать про те, що існують дві фази ГЦК структури в литій CrCoCuFeNi стопу, як показано на Рисунку 1(1). Невеликий поділ піків у вставці на Рис. 1 (а) вказує на невелику різницю в константах решітки між двома фазами ГЦК. При усередненні обчислених констант решітки по всіх вимірюваних піках ГЦК одна постійна решітки ГЦК - фази обчислюється рівною 3,61 Å, а інша - 3,58 Å. Тонка плівка показує кристалічні дифракційні особливості тільки з однією структурою ГЦК, також показаної на малюнку 1(б).

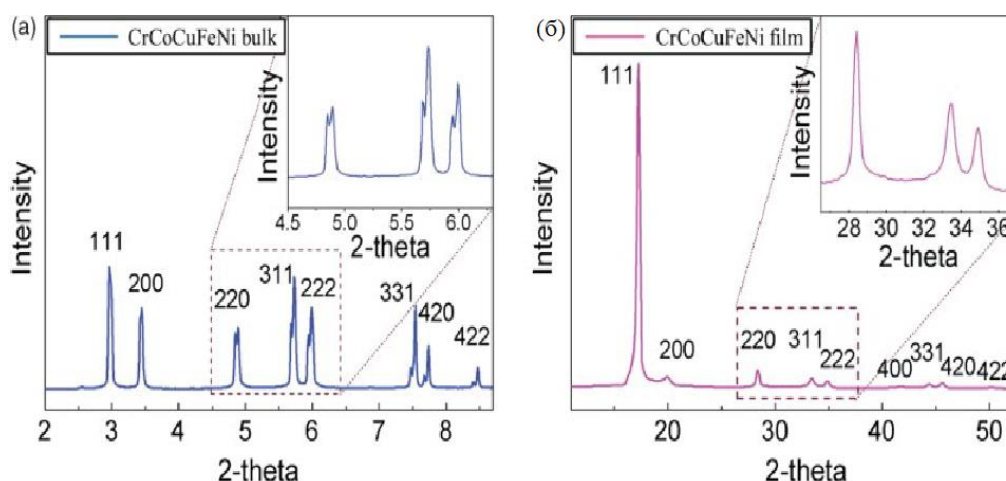


Рисунок 1 – Високоенергетичний синхротронний рентгенівський знімок плівок Cr Co Cu Fe Ni в якості осаду і литих стопів CrCoCuFeNi, службовців в якості матеріалу-мішені для осадження плівки [8]

Плівка має сильну $(111)_{\text{ГЦК}}$ переважну орієнтацію вздовж напрямку росту плівки, що обумовлено контрольованим поверхневою енергією зростанням зерна. Збільшення щільності планарної упаковки зменшує кількість незадоволених атомних зв'язків, що призводить до зниження поверхневої енергії. [9] Для матеріалів з кристалічними структурами ГЦК найнижчими площинами поверхневої енергії є площини сімейства, які були обчислені чисельно з використанням моделі вбудованого атома. Варто відзначити, що кінцева товщина плівки також має сильний вплив на ступінь переважної орієнтації для матеріалів ГЦК, що може бути пов'язано зі наростальним впливом мінімізації енергії деформації при збільшенні товщини плівки. Представлені експериментальні результати показують, що деформація плівки недостатня для того, щоб конкурувати з фактором поверхневої енергії.

Можливим поясненням цієї тенденції може бути те, що плівка була нанесена на КТ без додаткового зміщення підкладки, що дозволяє значно зменшити вплив термічних деформацій. У таких експериментах з осадження з парової фази широко спостерігається зростання плівки з переважанням поверхневої енергії при КТ [10].

Ці дві фази в литому об'ємному стопі добре видно на картах EDS, отриманих в СЕМ, як показано на Рис.2 (а). Ці фази містять бідну Cu фазу з дендритною морфологією, яка утворилася під час лиття, і багату Cu міжклітинну фазу. Середній розмір дендритних рукавів становить близько 10 мкм. Досліджено механізми фазової сегрегації у ВПЕ та аморфних стопах з використанням підходу моделювання теорії функціоналу щільності [11,12]. Їх результати показують, що для стопа CrCoFeNi ВПЕ енергії утворення вакансій Co, Fe і Ni позитивні, що очікується в якості стабільного твердого тіла.

Однак енергія утворення вакансій Cr негативна, що вказує на термодинамічне прагнення Cr до сегрегації. Цей механізм сегрегації також може бути застосований для пояснення явища, що спостерігається в цій

роботі. Відмінності елементного складу двох фаз в об'ємному стопі наведені в таблиці 1. Можна відзначити, що елемент Cr має найнижчий відсоток складу в міждендритній області об'ємних зразків ВПЕ в порівнянні з іншими складами, що вказує на те, що більша частина Cr служить стабілізатором і призводить до сегрегації поточних стопів ВПЕ

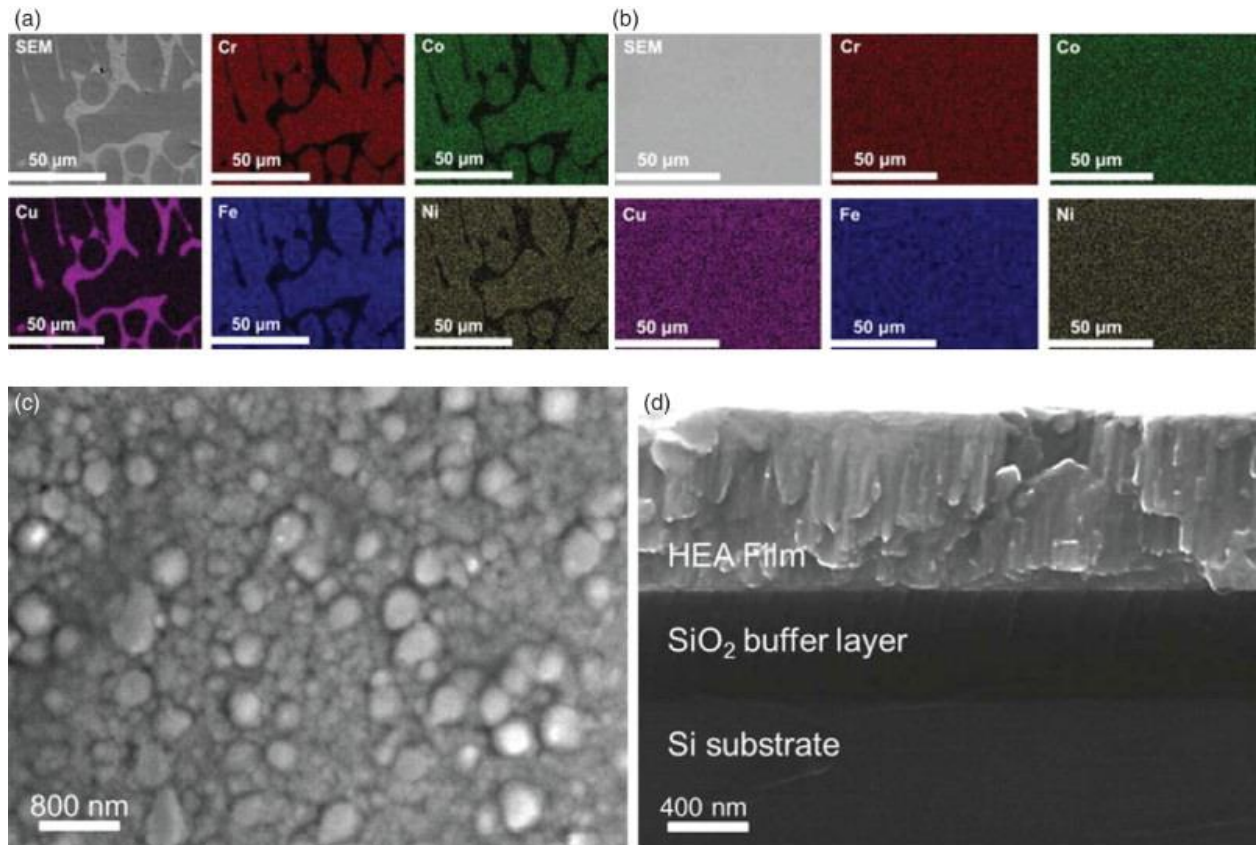


Рисунок 2 – Сім зображень мікроструктури і елементного розподілу визначається EDS: (а) литі об'ємні стопи Cr Co Fe Ni (б)- осадженні плівки зі стопу Cr Co Cu Fe Ni; (в) зернисті структури на верхній поверхні осадженої плівки; і (д) зернисті структури на поверхні поперечного перерізу осадженої плівки [11, 12]

Таблица 1. Химические составы объемной мишени Cr Co Cu Fe Ni (средняя, дендритная и межкристаллитная) и осажденной пленки измеряются различными методами [11, 12]

Образец	метод	Cu	Cr	Co	Fe	Ni
Масове середнє значення	WDS	+19,5	20,4	20,0	20,2	19,9
Об'ємні дендрити	WDS	10,1	22,9	23	23,6	20,4
Об'ємні междендрити	WDS	83,2	2,4	3	3,2	8,2
середнє значення атомної концентрації в плівці	EDS	23,3	18,9	18,9	18,9	20,0
середнє значення атомної концентрації в плівці	WDS	23,7	19,1	18,8	18,8	19,6

На відміну від сильного поділу елементів Cu, що спостерігається в об'ємному стопі, тонкоплівковий зразок демонстрував відносно рівномірний розподіл всіх елементів в мікрометровому масштабі на поверхні (Рис.2 К/с) для тонких плівок, тим самим мінімізуючи флуктуації концентрації в плівках, що узгоджується з роботою Сінгха та ін. [13] вони виявили, що в загартованому стопі з'являється тільки одна об'ємно-центрована кубічна фаза (ОЦК) (швидкість охолодження 106-107 К/с), в той час як в литому стопі виявляються багатофазні структури, що включають одну ОЦК і дві ГЦК фази (швидкість охолодження 10-20 К / с). Хоча поверхнева дифузія від частинок, що надходять не по нормалі до підкладки, і нагрівання підкладки при високих швидкостях розпилення можуть впливати на осаджувану композицію, представляється, що в умовах, що

використовуються в цій роботі, коливання концентрації, що спостерігаються в плівкових матеріалах, були значно зведені до мінімуму.

1.3 Карбіди та властивості багатокомпонентних плівок

Отримання карбідів вимагає подачі іонів вуглецю, які можна отримувати безпосередньо з вуглецевого електрода при використанні магнетрона або з газів, що містять вуглець. Для вуглецю залежності обсягу зерна (Рис. 8, а), мінімальної (Рис. 8, б) і максимальної (Рис. 8, в) глибин залягання дозволяють отримати просторову картину утворення зерна в зоні дії іона вуглецю. Видно, що нанозерно може бути отримано при енергіях іонів від 200 до 2000 еВ, тоді як поблизу 20 кеВ ймовірність його утворення невисока, а при зарядових числах 2 і 3 взагалі неможлива. Діапазон мінімальних глибин залягання становить величини $1,2 \cdot 10^{-9} \dots 9,29 \cdot 10^{-8}$ м, а максимальні – $2,94 \cdot 10^{-9} \dots 1,07 \cdot 10^{-7}$ м (Рис. 8). Видно, що в цьому випадку досягається максимальна глибина зони, де утворюється зерно, збільшується практично до десятка мікрометрів, що в останньому випадку утворює субмікрозерно.

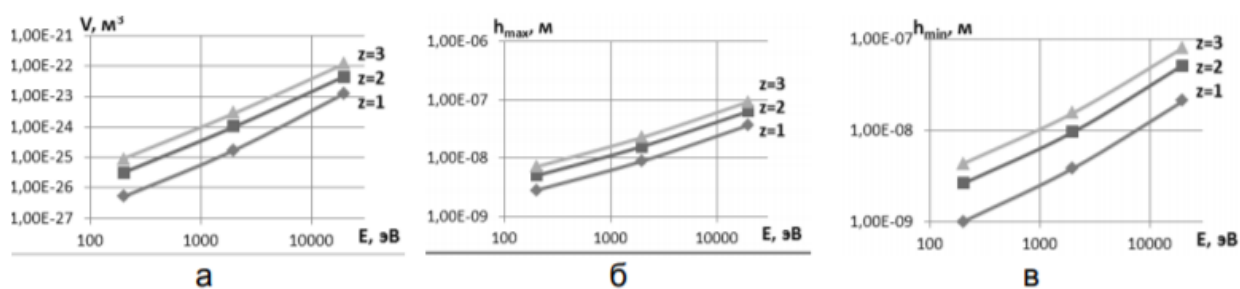


Рисунок 3 – Залежності обсягу НК(а), мінімальної (б) і максимальної (в) глибини залягання НК при дії іонів вуглецю (C^+) з різним зарядом ($z = 1$, $z = 2$, $z = 3$) для T12A [14]

На утворення вуглецевмісних багатокомпонентних сполук впливають взаємодії М-С (М = перехідний метал). Для розуміння фазових

стабільностей і елементних сегрегації в вуглецевмісних багатокомпонентних матеріалах необхідно більш детальне обговорення таких бінарних взаємодій. У цьому розділі ми обговоримо тенденції взаємодії М-С для перехідних металів в групі 4-11 і Al, який є загальним елементом в деяких системах ВЕС. Огляд різних стабільностей карбіду наведено в періодичній таблиці на Рис. 3.

1												18						
1	H	2											13	14	15	16	17	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ключ до таблиці:

Картинний тип	
Сильний	А
Слабкий	А
Металева	А
Ковалентний	А
Сольовий	А

Рисунок 4 – Схематична тенденція в здатності карбіду формувати в періодичній таблиці. Jansson and Lewin [15]

Тенденція до утворення міцних зв'язків М-С, а також карбідів металів різна у атомів перехідних металів. Як правило, ранні перехідні метали в групі 4-6 є сильними карбідоутворюючими речовинами. Прикладами таких карбідів є TiC , ZrC , TaC і WC . Як правило, міцність зв'язку М-С знижується, переходячи з групи 4 в групу 11. Наприклад, ентальпія утворення ZrC більша (-103 кДж / моль), ніж WC (-41 кДж / моль), але всі елементи в групі 4-6 утворюють термодинамічно стабільні карбіди [15]. Навпаки, в групі 8-11 термодинамічно стабільні карбіди не утворюються (Рис. 9.). Такі фази, як Fe_3C (цементит) і Ni_3C , часто спостерігаються експериментально (наприклад, в сталі), але вони не є фазами термодинамічної рівноваги. Благородні метали, такі як Ag і Cu , взагалі не утворюють карбідів, в той час як платинові метали утворюють карбіди в екстремальних умовах.

Кристалічна структура карбїду також залежить від металу. Карбїди ранніх перехідних металів у групі 4-5 зазвичай утворюють монокарбїди зі структурою NaCl, в той час як Mo і W утворюють безліч різних фаз, включаючи гексагональні фази зі структурою WC. Cr, а також Fe, Ni і Co, де відношення радіусів $r_C/r_M > 0,59$, як правило, утворюють складні карбїдні структури, такі як $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 і Fe_3C .

В цілому добре відомо, що карбїди металів володіють багатьма цікавими властивостями, такими як висока твердість і зносостійкість, потенціал до низького тертя (при високому вмісті вуглецю), висока корозійна стійкість і т.д. . Багатокомпонентні карбїдні плівки відкривають широкий конструктивний потенціал, де різні метали можуть бути використані або для подальшого підвищення, наприклад, твердості за рахунок зміцнюючих ефектів, або для оптимізації властивостей шляхом вибору металів, які можуть дати, наприклад, як високу твердість, так і відмінну корозійну стійкість. Це дійсно було помічено в літературі. Брейк і його колеги в своїх дослідженнях досліджували механічні (твердість, тертя і знос) [16 , 17 , 18 , 19] властивості і досліджували можливе застосування цих лакофарбових матеріалів в якості захисних покриттів. Були повідомлені значення твердості між 13 і 30 ГПа, і найвища спостережувана твердість спостерігалася для плівки $NC-(CrCuNbTiY)C_x/a-C$. [19]

Покриття з низькою твердістю або містять інтерметалічні фази, або мають нещільні мікроструктури. Кілька досліджень на об'ємних зразках показують, що твердість багатокомпонентних матеріалів вище, ніж у звичайних сумішей для подвійних зразків .Аналогічна тенденція спостерігається і для плівок з магнетронним напиленням. Наприклад, нанесення плівок $HfNbTaTiZr$, $HfNbTaTiZrC$ і $HfNbTaTiZrN$ з магнетронним напиленням з елементарних мішеней і порівняння твердості та швидкості зносу з бінарними плівками TiC і TiN . Вони спостерігали приблизно 30% збільшення твердості з 21,6 ГПа до 27,5 ГПа в багатокомпонентній карбїдній плівці у порівнянні з плівкою TiC . Були

вивчені властивості зразків (HfNbTaTiZr) C і спостережена висока твердість 18-48 гПа, що залежить від кількості реакційноздатного вуглеводневого газу, використовуваного в процесі осадження. Дуже висока твердість була досягнута як для покриттів з однією твердостоповою фазою твердого розчину типу NaCl (43 гПа), що припускає, що багатокомпонентні карбідні плівки мають потенціал надтвердості, так і для двофазних покриттів (48 гПа) [20]. Також спостерігається значно вища твердість для реактивно напилених (CrNbSiTiZr)C_x покриттів.

Вони спостерігали твердість 33 гПа для плівки з приблизно 37 Ат.% C і твердість 22 гПа для плівки з 88 Ат. Остання плівка була Рентгеноаморфною і, ймовірно, містила значну кількість вільного вуглецю, але ніякого рентгенівського аналізу для підтвердження цього не проводилося. Цікаво, що Jhong et al. [20] досліджено співвідношення H/E і H³/E² для їх плівок (CrNbSiTiZr) в залежності від вмісту вуглецю. Вони спостерігали високі значення обох параметрів, що свідчать про високу пластичність і опір пластичному перебігу. Плівки CX (CrNbSiTiZr) демонстрували більш високі співвідношення H/E і H³/E², ніж інші звичайні покриття.

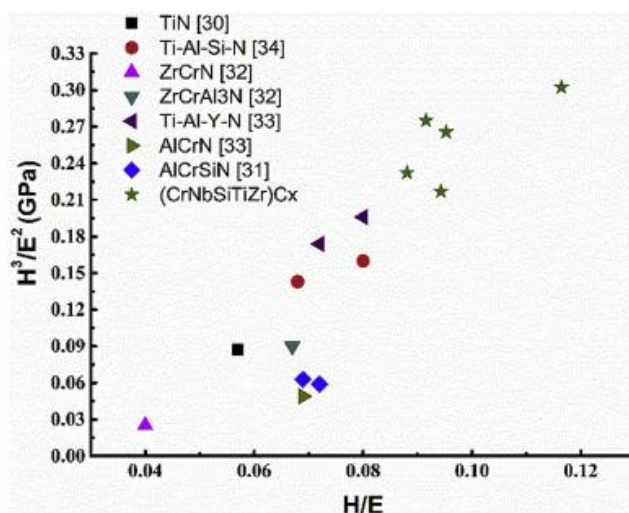


Рисунок 5 – Співвідношення H/E і H³/E² для магнетронних напилених (Cr Nb Si Ti Zr) плівок C_x в порівнянні з іншими звичайними покриттями. [21]

Також спостерігали значно вищу твердість у багатокомпонентних плівках (CrNbTaTiW)C зі структурою типу NaCl, ніж для бінарних плівок, нанесених у тому ж обладнанні. Вони спостерігали вплив складу, температури осадження і кристалічності на твердість. Найбільш тверді плівки (35 ГПа) спостерігалися при більш високих температурах осадження з багатим TaW складом. Вивчені механічні властивості плівок ОЦК CrNbTaTiW з 8 ат.% С [21]. Додавання С в інтерстиціальні ділянки в багатих TaW плівках зі структурою ОЦК збільшує твердість з 15 ГПа до всього лише 19 ГПа. Однак плівки також стають більш пластичними, що дозволяє припустити, що вуглець впливає на пластичну деформацію плівок. Це може бути пов'язано з подрібненням зерна, викликаним додаванням вуглецю.

В цілому спостереження твердості аналогічні тому, що очікується від традиційних бінарних і потрійних карбідних покриттів, і явно залежать від мікроструктури і кількості аморфної вуглецевої фази в матеріалі. В цілому, зв'язок між мікроструктурою та властивостями, здається, слідує тим же тенденціям, що і в "простіших" бінарних або потрійних матеріалах. Однак через складний взаємозв'язок між включеними елементами, складом, мікроструктурою і властивостями важко зробити які-небудь загальні висновки. Наприклад, незрозуміло, чи висока твердість у багатокомпонентних плівках викликана твердінням, подібним до твердіння розчину. Крім того, ефект сегрегації на межах стовпців або локальні явища кластеризації можуть сприяти підвищенню жорсткості.

Карбіди перехідних металів можуть також демонструвати дуже низькі коефіцієнти тертя і низькі швидкості зносу, що робить їх придатними в якості трибологічних покриттів. Трибологічні властивості сильно залежать від кількості вільного вуглецю в плівках. Багато багатокомпонентні покриття також володіють чудовими трибологічними властивостями. У багатьох випадках спостережуваний коефіцієнт тертя зазвичай нижче 0,2, а деякі зразки, багаті вуглецем, досягають рівня нижче 0,1 і, таким чином,

порівнянні з бінарними і потрійними покриттями на основі карбідів [16]. Також спостерігається низький знос, причому покриття а $(\text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr})\text{C}_x$ показує значно нижчий знос, ніж посилання TiC [17] в тому ж дослідженні, причому аналогічні значення (тобто $< 1,0 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ N}^{-1} \text{ м}^{-1}$) також спостерігаються для покриттів $(\text{CrCuNbTiY})\text{C}_x$ і $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{NbTi}, \text{Y})\text{C}_x$. Приклади вимірювань тертя багатоконпонентних карбідних покриттів і потрійних посилань з різним вмістом вуглецю, показані на Рис. 11.

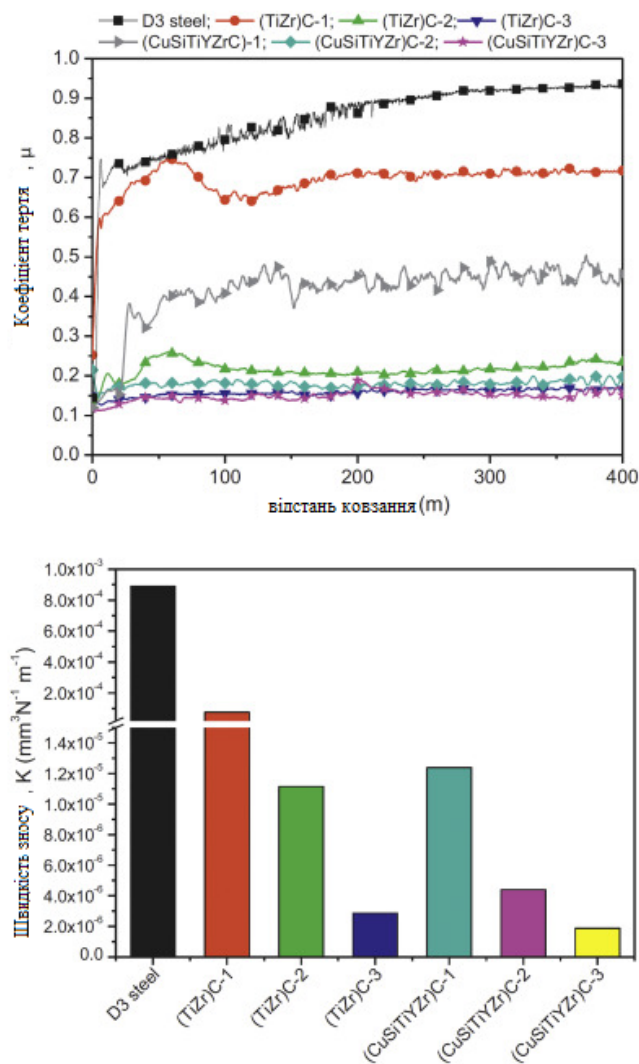


Рисунок 6 – Коефіцієнт тертя (μ) в залежності від відстані ковзання (зверху) і зносу (знизу) для багатоконпонентних карбідних покриттів $(\text{CuSiTiYZr})\text{C}_x$ і потрійних посилань $(\text{TiZr})\text{C}_x$ з різним вмістом вуглецю (1-са 41 ат.% C, 2-са 51 ат.% C, і 3-са 55 ат.% C), і сталевий еталон. [17]

Покриття з карбідів металів також можуть проявляти високу корозійну стійкість. Такі покриття можуть тоді запропонувати чудову конструктивну можливість для корозійної стійкості, оскільки метали з високою корозійною стійкістю можуть бути додані, наприклад, до твердих матеріалів. Наприклад, корозійну стійкість Рентгеноаморфних $(\text{CuSiTiYZr})\text{C}_x$ покриттів у розчині NaCl і спостерігали поліпшення корозійних властивостей у порівнянні з $(\text{TiZr})\text{C}$ [20]. Корозійна стійкість підвищувалася зі збільшенням вмісту вуглецю, що пояснювалося утворенням вільної вуглецевої фази. Підвищена корозійна стійкість також може бути обумовлена зменшенням пористості більшості вуглецевмісних покриттів.

Були також досліджені можливості біомедичного застосування, вивчаючи корозійні властивості плівок $(\text{HfNbTaTiZr})\text{C}$ в модельованій рідині тіла (включаючи варіанти тонкоплівкового матеріалу, де один з металів був замінений Si), а також біосумісність за допомогою тестів росту клітин. Також в цьому випадку вони спостерігали сильне поліпшення корозійної стійкості при більш високому вмісті вуглецю, але також і вплив вибору металу [20,24]. Це частково пояснювалося утворенням більш щільних і безпористих плівок при більш високому вмісті вуглецю. Малиновскис та ін. досліджені корозійні властивості плівок $(\text{CrNbTaTiW})\text{C}$ в 1 м розчинах HCl і спостерігаються відмінні корозійні опори.

Таким чином, багатокомпонентні тврдосплавні плівки можуть демонструвати відмінні механічні та трибологічні характеристики, а також високу корозійну стійкість. Однак через сильний вплив мікроструктурних параметрів як на механічні, так і на корозійні властивості і відсутність великого набору еталонних зразків, що порівнюють включення або видалення різних елементів, важко визначити, чи є спостережувана продуктивність "істинною" характеристикою багатокомпонентного матеріалу або просто ефектом досягнутої мікроструктури. Наприклад, з порівняння трибологічних характеристик $(\text{CuSiTiYZr})\text{C}_x$ і $(\text{TiZr})\text{C}_x$

встановлено, що багатокомпонентні покриття працюють краще [20]. Однак відомо, що додавання Cu до TiC буде, внаслідок слабких взаємодій між Cu і C, зменшувати вміст вуглецю в карбідній фазі (роблячи її субстехіометричною), і таким чином при постійному загальному вмісті вуглецю збільшувати кількість аморфної вуглецевої тканини або матричної фази, яка діє як тверда мастило.

Спостережуване збільшення трибологічних характеристик, ймовірно, є прямим наслідком збільшення кількості аморфної вуглецевої фази. Однак багатокомпонентна природа карбідної фази $(\text{CuSiTiYZr})\text{C}_x$ може також діяти стабілізуючи, наприклад, внаслідок ефекту високої ентропії, сприяючи механічній стабільності, твердості і високій зносостійкості покриття, яка може бути нижче для гіпотетичного покриття $(\text{CuTiZr})\text{C}_x$. Крім того, включення додаткових елементів може надати додаткову функціональність, наприклад корозійну стійкість, для обговорюваних (CuSiTiYZr) покриттів C_x . Це також ілюструє складність порівняння продуктивності багатокомпонентних і традиційних матеріалів.

2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВЕС

2.1 Види і методи нанесення захисних покриттів

Класифікують захисні покриття за групами: на неорганічній основі і на органічній. До першої відносяться метали (цинк, кадмій, алюміній, нікель, мідь, хром, срібло та ін.) і їх стопи (наприклад, бронза або латунь), неорганічні оксидні і сольові плівки. У другу входять покриття на основі лаків, фарб, емалей, полімерів, пластмас, гуми.

Розрізняються методи антикорозійної технології захисних покриттів.

- Гарячий спосіб. Процес являє собою занурення виробу в місткість з рідким металом, що має температуру плавлення нижче, ніж у покриваючого металу (оцинковка, лудіння, алітірованіє, свинцювання).

- Гальванізація (електролітичний метод). Захисний метал або стопи осідає на оброблювану поверхню при пропущенні струму через електроліт у вигляді водних розчинів їх солей (оцинковка, кадмування, нікелювання, хромування).

- Плакування (термомеханічний метод). При цьому способі на поверхню металу, що захищається наносять пластини захисного матеріалу, а потім піддають гарячій прокатці, отримуючи міцне з'єднання з декількох шарів.

- Метод дифузійної обробки (алітірованіє, хромування, силіціювання).

- Металізація. На основний метал за допомогою повітряного струменя розпилюють розплавлене захисне покриття. Захист металу від корозії методами металізації є одним з найбільш надійних способів запобігання корозії сталі. Захисні властивості цинку, алюмінію або їх стопів гарантують антикорозійний захист не менше 20 років. Проводити електродугову металізацію можна як в умовах стаціонарного виробництва (в цеху), так і після монтажу або під час ремонту металоконструкцій.

- Застосування порошкових полімерів. Однією з сучасних технологій обробки металів є нанесення полімерних порошкових покриттів без органічних розчинників, що дозволяє не тільки захистити метал від корозії, але і поліпшити його теплоізоляційні, діелектричні, шумопоглинаючі та естетичні якості. При цьому технологія порошкової полімеризації забезпечує якісний захист навіть дуже тонких виробів і менш витратна в порівнянні з фарбуванням (приблизно втричі), або гальванізацією (майже в десять разів).

2.2 Метод плазмового-дугового покриття

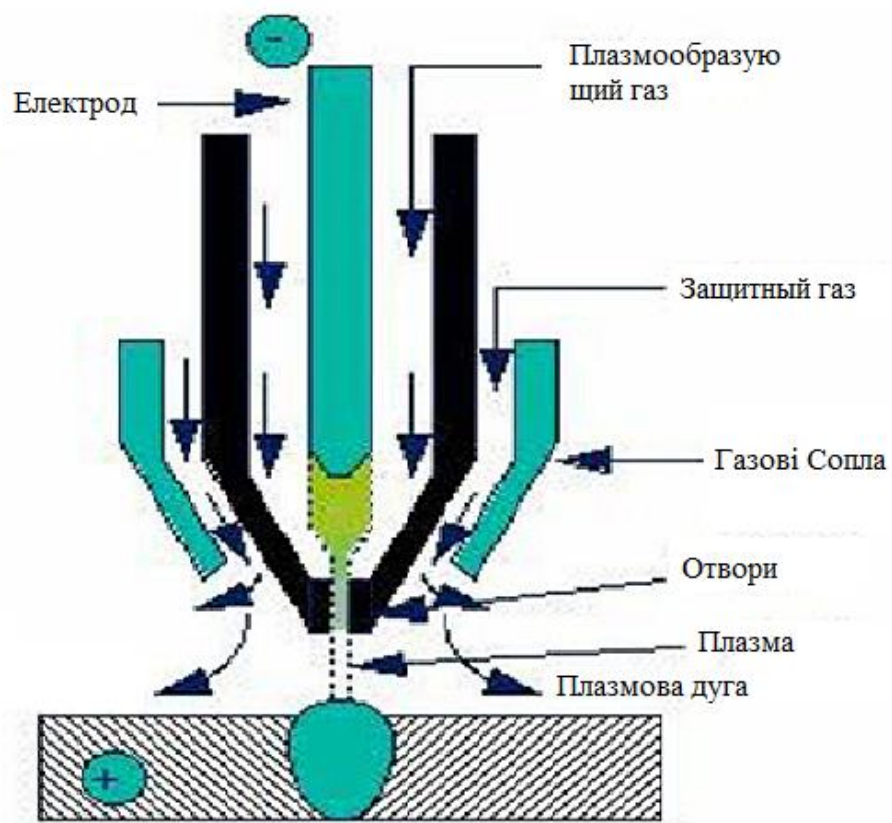


Рисунок 7 – Схема плазменного наплення[27]

Плазмове наплення - це процес нанесення покриття, при якому порошки матеріалів покриття подаються в плазмовий струмінь при

температурі близько 10 000 К. Плазмове напилення часто використовує дугу як джерело тепла, яка вдаряється між двома несакрифікованими електродами. Потік газу, що проходить повз дуги, видуває дугову плазму через сопло, при якій матеріали покриття плавляться і розпорошуються на підкладку, що підлягає покриттю.

Плазма емітується катодною плямою мікрометрових розмірів, в якому розвивається температура, достатня для випаровування і звернення в плазму будь-яких металів, в тому числі та важкотопних. Іонний потік, який може бути витягнутий з плазми розряду, становить (в залежності від катодного матеріалу) 4...19% від розрядного струму[30]. При контакті потоку з підкладкою на її поверхні конденсується шар катодного матеріалу. Товщина шару (плівки, покриття) пропорційна щільності іонного потоку на підкладку і часу експозиції. У присутності реакційного газу (азоту, кисню, углеродсодержащего) в процесі конденсації металевої плазми синтезується шар з'єднань металу з даним газом (нітридів, оксидів, карбідів). Високий ступінь іонізації плазми, що досягає для деяких матеріалів майже 100%, дозволяє за допомогою магнітних полів управляти рухом плазмових потоків (фокусувати, транспортувати, відхиляти), а за допомогою електричного поля, прикладаючи негативний потенціал до підкладки, – регулювати в широких межах енергію конденсованих іонів. Це, своєю чергою, забезпечує можливість синтезувати покриття із заданими фізико-механічними, хімічними і службовими характеристиками, в ряді випадків – унікальними.

Вакуумно-дуговий метод забезпечує відмінне зчеплення покриттів з поверхнею підкладки. Це досягається тим, що перед осадженням покриття поверхню підкладки піддають очищенню іонним бомбардуванням. Для цього на підкладку подають високу негативну напругу (близько 1000 В), що прискорює іони до енергій, достатніх для розпилення поверхневого шару підкладки разом із забрудненнями. Поверхня стає не тільки ідеально чистою, але й активованою, що й обумовлює надзвичайно міцне зчеплення покриття з основою.

Внаслідок взаємодії між матеріалами плазмового покриття і підкладкою, що підлягає покриттю, на кінцеві властивості покриття впливають кілька факторів, таких як природа порошків покриття, склад плазмового газу, витрата газу, енерговитрати, форма факела, відстань від підкладки і кінцеві параметри охолодження покриття / підкладки

2.3 Магнетронне розпилення

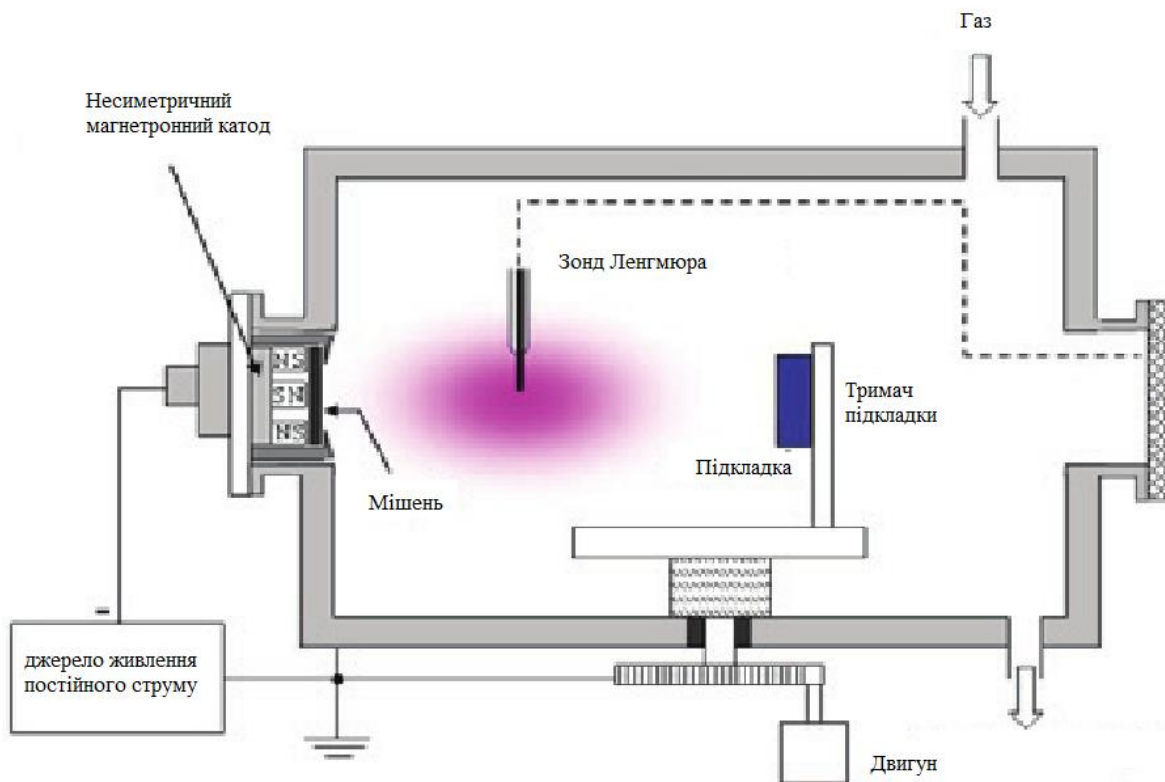


Рисунок 8 – Магнетрон.[28]

Магнетронне розпилення — це процес плазмового осадження з парової фази(ПОПФ), при якому створюється плазма і позитивно заряджені іони з плазми прискорюються електричним полем, накладеним на негативно заряджений електрод або "мішень". Позитивні іони прискорюються потенціалами в діапазоні від декількох сотень до декількох тисяч електрон-вольт і вдаряють по негативному електроду з достатньою силою, щоб витіснити і викинути атоми з мішені. Ці атоми будуть викинуті в типовому

косинусному розподілі прямої видимості від поверхні мішені і будуть конденсуватися на поверхнях, розташованих в безпосередній близькості від магнетронного розпилюючого катода.

Мішені виготовляються з матеріалів, які згодом необхідно нанести на поверхню компонента, зверненого до електрода. Провідні матеріали можуть бути нанесені за допомогою Джерела живлення постійного струму (ПС), а ізолятори - за допомогою Джерела живлення радіочастоти (Р). 13,56 МГц - це одна з частот в радіочастотному спектрі, яка була виділена для "промислового застосування", оскільки на нині є найбільш поширеною частотою, використовуваної в розпиленні.

Осадження методом магнетронного розпилення використовує магнітне поле для фокусування електронів, підвищуючи як ефективність початкового процесу іонізації, і дозволяючи генерувати плазму за більш низьких тисків, що зменшує як включення фонового газу в зростаючу плівку, так і втрати енергії в розпиленому атомі при зіткненні газів. Цей метод був вперше застосований в 1852 році і отримав комерційний успіх в мікроелектронної та архітектурної скляної промисловості в 1960-х і 1970-х роках. В цей час джерела магнетронного розпилення комерційно доступні в багатьох геометричних конфігураціях, де мішені можуть бути круглими, прямокутними або трубчастими за формою. За останні кілька років були розроблені та впроваджені в польових умовах підходи, засновані на розгортанні магнітного поля над поверхнею мішені, щоб стимулювати застосування конкретних рішень.

РОЗДІЛ 3. РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ

3.1 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів

У цьому розділі пропонується математична модель масоперенесення розпорошених атомів, для багатокомпонентної конфігурації мішені-стрижня у вигляді послідовного набору шайб. Така структура складеної мішені являє собою спосіб регулювати склад ВЕС-покриттів за рахунок зміни послідовності, кількості та товщині складових. Результативна математична модель дозволяє обчислювати розподіл молярних часток всіх компонентів мішені залежно від координати вздовж осі пристрою. На Рисунку 9 [25] в поздовжньому перерізі показано схематичну будову шестикомпонентної мішені-стрижня та параметри математичної моделі

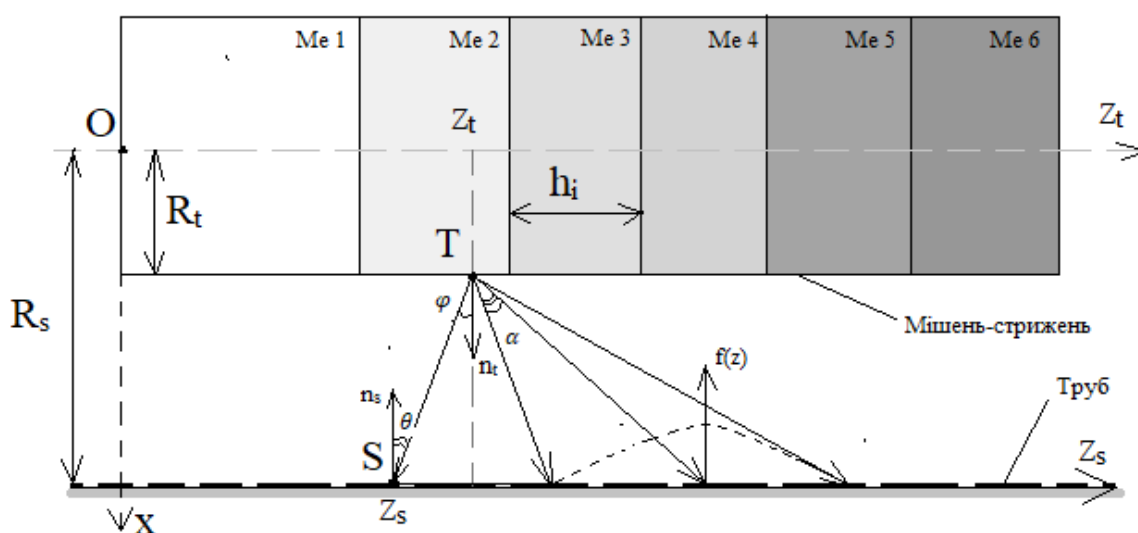


Рисунок. 9. Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної мішені-стрижня, що представляє собою послідовність декількох шайб різних металів, в осьовому перерізі розпорошувальної системи.

Модель описує масоперенесення розпилювальних атомів для заданої циліндричної геометрії та дозволяє визначити кількість N атомів окремого хімічного елементу i , розпиленого з бідь-якої точки поверхні мішені та осадженого на будь-яку точку внутрішньої поверхні циліндричного підкладкотримача або труби[29]:

$$\frac{dN(z_s)}{dd_s dl_t} = \int_{z_t} \int_{\varphi} \frac{N_0 f(z)}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi}{R_s^t (1-\rho)^2 + (z_s - z_t)^2} \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R_s \frac{1-\rho}{\lambda \cos \varphi} \right] d\varphi dz \quad (3.1)$$

При інтегруванні (3.1) за координатою z_t необхідно брати до уваги послідовність та товщину наборних шайб. За кутом ϕ інтегрування (3.1) проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$, див. додаток 1 (1.4). N_0 – швидкість розпорошення матеріалу (в $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$). $\rho = R_t/R$, де R_t та R – радіуси мішені та зовнішньої труби відповідно; σ – Відхилення розпилювального потоку від прямолінійного шляху внаслідок розсіяння та α – кут розсіяння, який враховує зіткнення розпиленних атомів з частинками аргону. З рис. 5 можна виразити кут розсіяння α через координати z_s , z_t і кут ϕ :

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z_t}{R(1-\rho)} \right] \quad (3.2)$$

Наступним важливим параметром, який необхідно детальніше визначити, це швидкість розпилення $N_0 f(z)$ в рівнянні (3.1). У наших дослідженнях ми визначили, що швидкість розпилення у вигляді простого рівномірного розподілу уздовж вісі z не відповідає експериментальним результатам. Таким чином, її потрібно визначити або з експериментальних вимірювань густини іонних потоків на мішень, або взяти як добуток коефіцієнту розпилення N_{0i} на функцію апроксимації $f(z)$. На основі експериментальних спостережень ми пропонуємо $f(z)$ у наступному вигляді[29]:

$$f(z) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(\frac{z-c}{d}\right)} \quad (3.3)$$

де a , b , c та d – емпіричні коефіцієнти, які підлягають визначенню. В нашому випадку вони були підорані шляхом аналізом даних моделі та експерименту. Інтегрування проводиться за кутом розпилення φ та координатою z поверхні мішені. Використовуємо $f(z)$ коли він прирівнюється до 1, й коли не дорівнює 1, див. додаток 1 (1.2). Після інтегрування (15) всіх значень N_0 потрібно зробити співвідношення кожного елемента для отримання концентрацій на всій ділянці зовнішнього циліндра

$$\frac{N_0(z')}{\Sigma(z')} * 100\% \quad (3.4)$$

Після чого ми будуємо послідовність точок по z координат, що дає нам можливість будувати графіки, див. додаток (1.5)

3.2 Розрахункова частина

Всі розрахунки проведені з допомогою математичної програми Maple. Вхідні дані, з якими ми працюємо в даній роботі: $\lambda = 3,35$ – середня довжина вільного пробігу для металів, $\lambda_C = 4,65$ – середня довжина вільного пробігу для вуглецю, $R_s = 2$ см – радіус труби, $R_t = 0,55$ см – радіус стержня, $m_x = 200$ – кількість точок -1, $m_r = \rho$. Коефіцієнт розпилення іонами Ar с энергией 200 eV N_0 для кожного елемента: $KNi=1,5$; $KCo=1,4$; $KFe 1,3$; $KCr 1,3$; $KTi=0,6$; $KC=0,2$ [26]; $h = 0,6$ – відстань між шайбами. Після ознайомлення з даними ми вводимо масиви для: кількість масивів, відносна кількість масивів, вона же концентрація точок, див. додаток 1 (1.1).

Знаходження $f(z)$ для 1 та коли він не дорівнює 1. Додаток 1 (1.2)

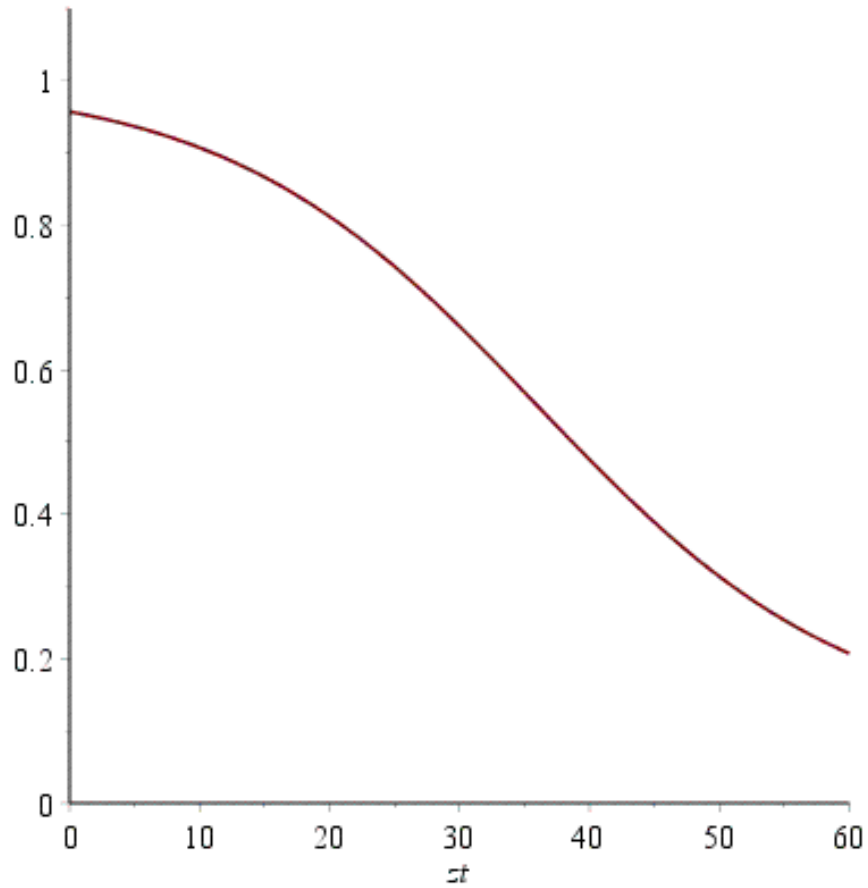
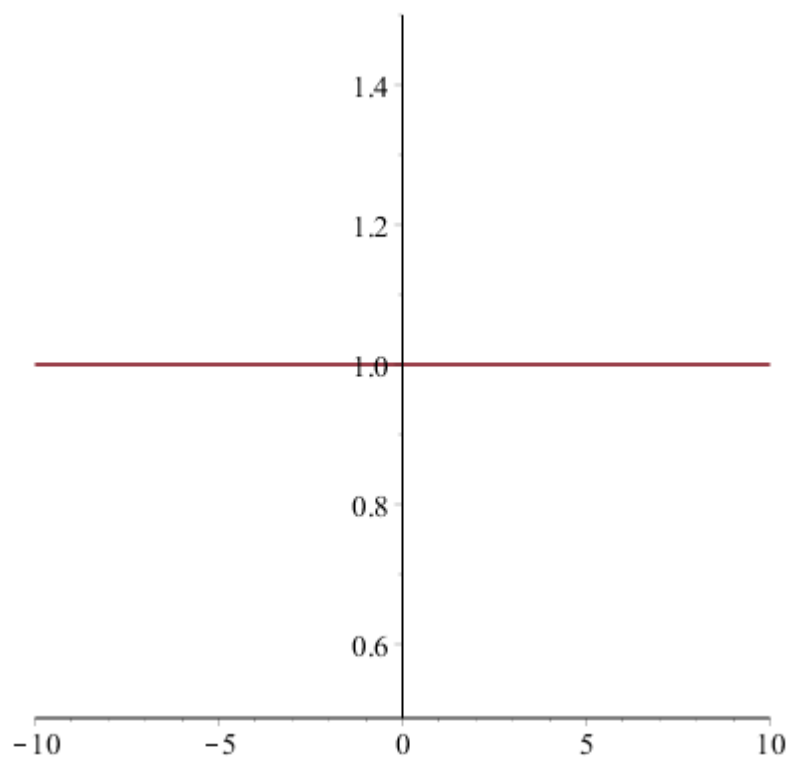
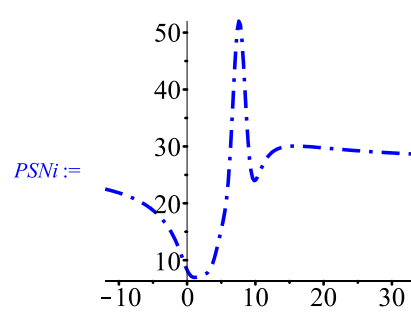
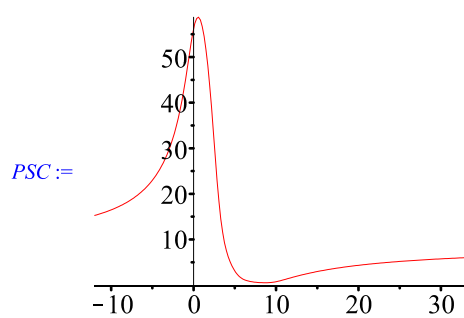


Рисунок 10. Залежність при $f(z) \neq 1$

$$f := \frac{0.9}{1 + e^{0.08333333335zt - 3.000000000}} + 0.1$$

Рисунок 11. Залежність при $f=1$

Відображаємо графік точок:



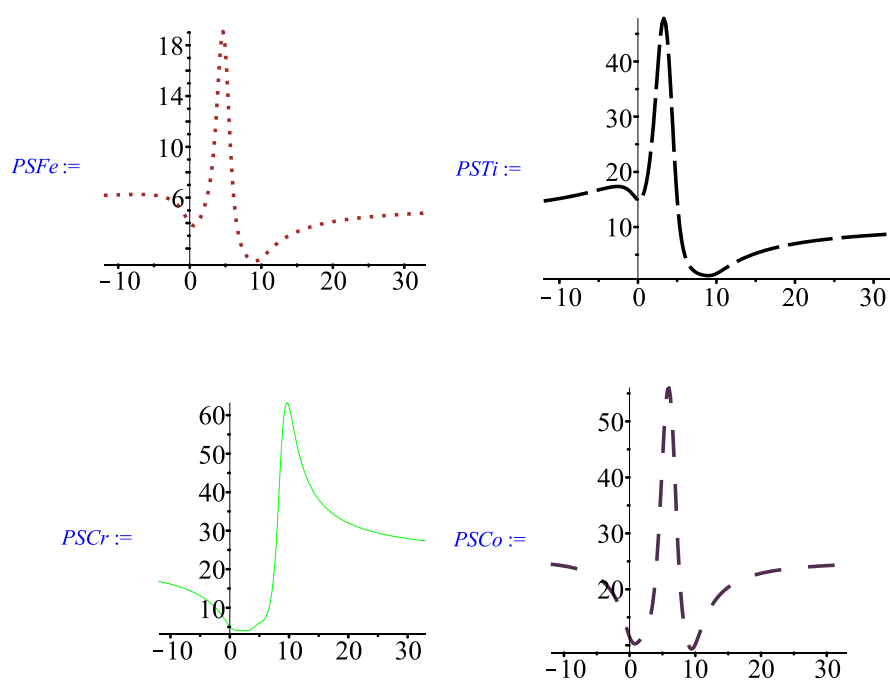


Рисунок 12-16.

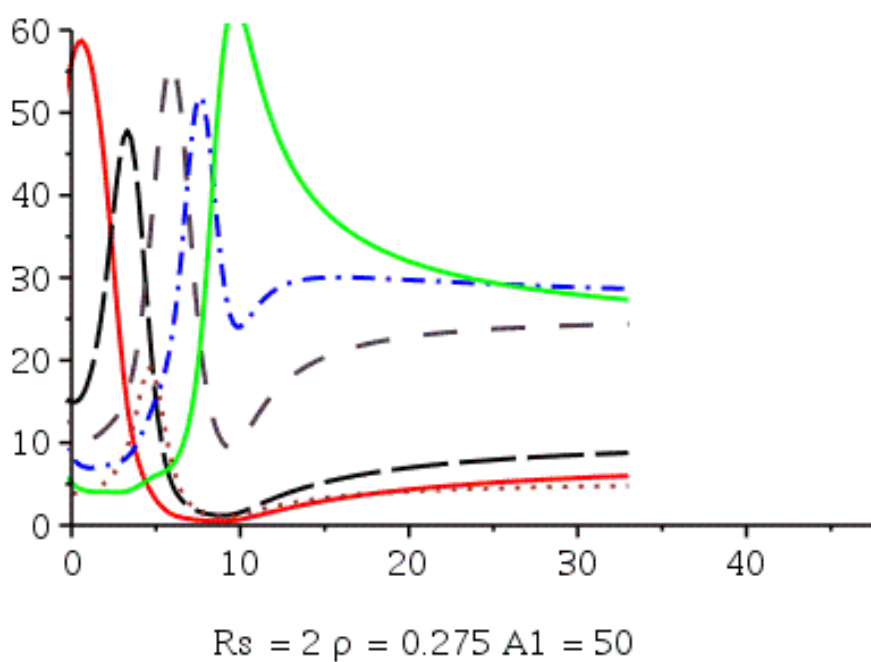


Рисунок. 17 Загальний графік для всіх елементів

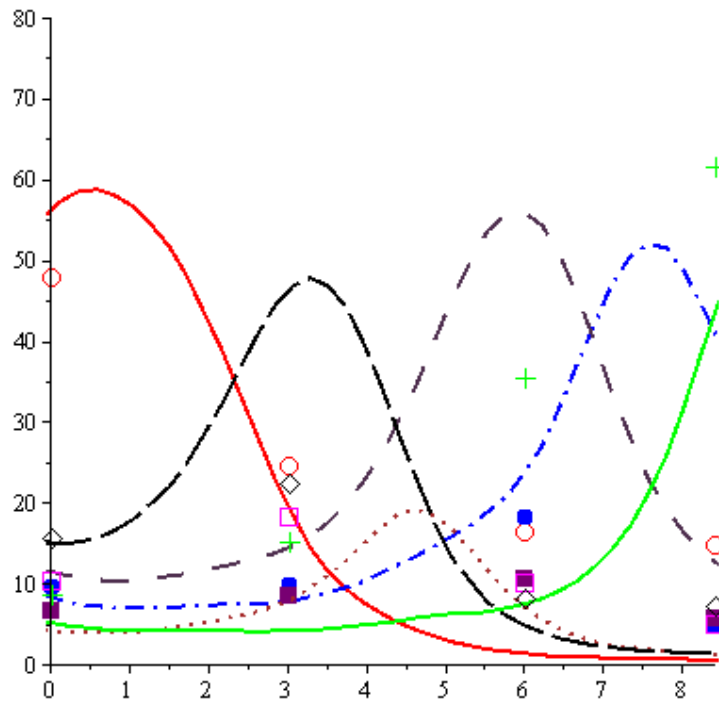
Експериментальні дані:

```

C1 := Array([48.08, 24.81, 16.47, 14.82]) :
Ni1 := Array([9.84, 10.08, 18.39, 4.95]) :
Ti1 := Array([15.88, 22.61, 8.47, 7.49]) :
Cr1 := Array([8.9, 15.41, 35.59, 61.73]) :
Fe1 := Array([10.55, 18.37, 10.31, 5.12]) :
Co1 := Array([6.75, 8.72, 10.77, 5.89]) :
AA := [seq(i, i=1..4)] :
pC := plot(AA, C1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=circle, color=red) :
pNi := plot(AA, Ni1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=solidcircle, color=blue) :
pTi := plot(AA, Ti1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=diamond, color=black) :
pCr := plot(AA, Cr1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=cross, color=green) :
pFe := plot(AA, Fe1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=box, color=magenta) :
pCo := plot(AA, Co1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=solidbox, color=purple) :
plots[display](pC, pNi, pTi, pCr, pFe, pCo);

```

Можна порівняти наші графіки з експериментальними точками и побачмо що отримали дві різні конфігурації які сильно залежать від $f(z)$.

Рисунок 18. При $f \neq 1$

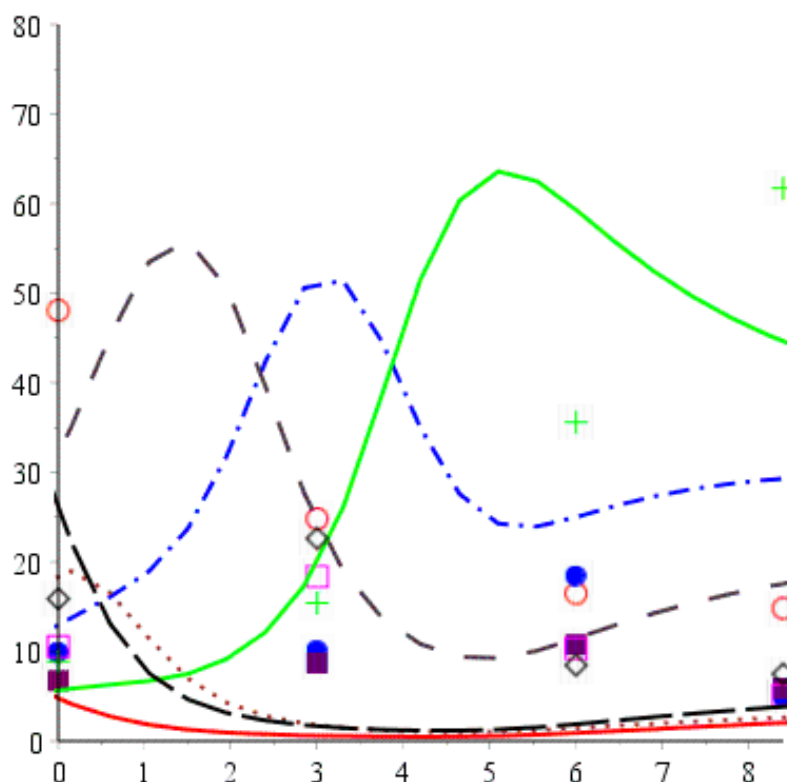


Рисунок. 19 При $f=1$

Детальніше в Додатку 1.

Ураховуючи вищезазначені зміни, було обчислено елементний розподіл для покриттів системи $(\text{NiTiCrFeCo})\text{C}$, який приведений на Рис. 18 та 19. Розподіл має характерний набір концентраційних піків, водночас як їх послідовність відповідає розташуванню складових частин стрижньової мішені. Можна припустити, що ширина піків може варіюватися залежно від емпіричних коефіцієнтів моделі. Необхідно відзначити, що для більш детального визначення конфігурації розпорошувача для отримання ВЕС-покриттів можна попередньо залучати методи дизайну їх складу на основі статистичної термодинаміки. А проведені вище дослідження вказують на сильну залежність графіків від $f(z)$

4. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

4.1 Аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів

У процесі трудової діяльності кожна людина піддається впливу комплексу виробничих факторів, які мають шкідливий вплив на його працездатність і стан здоров'я.[31]

Небезпечні і шкідливі виробничі фактори:

- виникнення на екрані монітора статистичних зарядів, які змушують частинки пилу рухатися до найближчого заземленого предмета, часто їм виявляється особа оператора;
- підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони;
- забруднення повітря шкідливими речовинами, пилом, мікроорганізмами і позитивними аероіонами;
- підвищена або знижена температура поверхонь обладнання, матеріалів і повітря робочої зони;
- небезпечний рівень напруги в електричному ланцюзі, замикання якого може пройти через тіло людини;
- підвищений рівень шуму на робочому місці, статичної електрики вібрацій і електромагнітних випромінювань;
- підвищена або знижена вологість і рухливість повітря;
- великий обсяг інформації, що переробляється призводить до значних навантажень на органи зору;
- монотонність праці, нервово-психічні навантаження, нервово-емоційні стресові навантаження;
- небезпека виникнення пожежі;
- відсутність або нестача природного світла, недостатнє освітлення робочого місця.

Постійний вплив опромінення і особливо надвисоких частот (НВЧ) може привести до стійких функціональних змін у центральній нервовій і серцево-судинній системах.

Коли людина потрапляє в зону випромінювання, енергія частково поглинається тілом людини.

Поля НВЧ, особливо сантиметрового і міліметрового діапазонів, викликають також зміни у крові, помутніння кришталика (катаракта), погіршення нюху, а в окремих випадках - трофічні явища: випадання волосся, ламкість нігтів.

Профілактика професійних захворювань повинна передбачати, поряд з розробкою технічних засобів захисту, організаційні заходи.

Нормування електромагнітних випромінювань радіочастотного діапазону.

Стандартом ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ «Електромагнітні поля радіочастот.

Допустимі рівні на робочих місцях і вимоги до проведення контролю» встановлено допустимі рівні впливу ЕМП радіочастот.

Електромагнітні поля радіочастот варто оцінювати в діапазоні частот 60 КГц - 300 МГц - напруженістю електромагнітної складової поля; в діапазоні частот 300 МГц - 300 ГГц - поверхневою щільністю потоку енергії випромінювання (ПЕВ) і створюваного цим потоком енергетичного навантаження (ЕН).

ВИСНОВОК

1. В даній роботі було досліджено еволюцію, розвиток та сучасний стан захисних покриттів на основі вискоентропійних стопів, методів їх отримання, а саме плазмове-дугове та магнетронне розпилення. До переваг методів відносяться високий ступінь іонізації плазми, що забезпечує необхідний рівень іонного бомбардування для отримання високої поверхневої мобільності атомів, можливість тонкої настройки складу і структури покриття та їх унікальні властивості, такі як: генерування плазми за більш низьких тисків, що зменшує як включення фонового газу в зростаючої плівці, втрати енергії в розпиленому атомі при зіткненні газів, розпилення при високих температурах для випаровування і звернення в плазму будь-яких металів, в тому числі і важкотопних.

2. Карбідні захисні покриття на основі високоентропійних стопів надають бажані якості. Карбіди перехідних металів можуть демонструвати дуже низькі коефіцієнти тертя і низькі швидкості зносу, що робить їх придатними в якості трибологічних покриттів.

3. Запропонований вигляд функції $f(z)$, яка враховує неоднорідність інтенсивності іонного бомбардування уздовж центральної осі розпилювача.

4. В період виконання дипломної роботи, були дотримані всі норми та рекомендації з правил техніки безпеки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jia HL, Liu FX, An ZN, Li WD, Wang GY, Chu JP, Jang JSC, Gao Y F, Liaw PK. Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements. *Thin Solid Films*. 2014. – С. 2–27.
2. Chu JP, Greene JE, Jang JSC, Huang JC, Shen YL, Liaw PK, Yokoyama Y, Inoue A, Nieh TG. Bendable bulk metallic glass: effects of a thin, adhesive, strong, and ductile coating. *Acta Mater*. 2012
3. Chu JP, Liu T-Y, Li C-L, Wang C-H, Jang JSC, Chen M-J, Chang S-H, Huang W-C. Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: antibacterial property and durability study for medical application. *Thin Solid Films*. 2014. – С. 102–107
4. Chen TK, Shun TT, Yeh JW, Wong MS. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surf Coat Technol*. 2004. – С. 193–200
5. Lucas MS, Wilks GB, Mauger L, Munoz JA, Senkov ON, Michel E, Horwath J, Semiatin SL, Stone MB, Abernathy DL, Karapetrova E. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi. *Appl Phys Lett*. 2012
6. Pouchou JL, Pichoir F. Quantitative microanalytic possibilities using a new formulation of matrix effects. *J Phys*. 1984. – С.17–20.
7. Mihajlovic G, Schreiber DK, Liu YZ, Pearson JE, Bader SD, Petford-Long AK, Hoffmann A. Enhanced spin signals due to native oxide formation in Ni₈₀Fe₂₀/Ag lateral spin valves. *Appl Phys Lett*. 2010. – С. 112-502
8. Hofer F, Warbichler P, Grogger W. Imaging of nanometer-sized precipitates in solids by electron spectroscopic imaging. *Ultramicroscopy*. 1995. – С.15–31
9. Penn RL, Banfield JF. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*. 1998. – С.969–971.

10. Zhang JM, Xu KW, Ji V. Competition between surface and strain energy during grain growth in free-standing and attached Ag and Cu films on Si substrates. *Appl Surf Sci.* 2002. – C.60–67

11. King DJM, Middleburgh SC, Liu ACY, Tahini HA, Lumpkin GR, Cortie MB. Formation and structure of V–Zr amorphous alloy thin films. *Acta Mater.* 2015. – C. 269–275.

12. Middleburgh SC, King DM, Lumpkin GR, Cortie M, Edwards L. Segregation and migration of species in the CrCoFeNi high entropy alloy. *J Alloys Compd.* 2014. – C. 179–182.

13. Singh S, Wanderka N, Murty BS, Glatzel U, Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2011. – C.182–190.

14. Г.И. Костюк, Ю.А. Сысоев, О.М. Мелкозерова. Научные основы создания высокоэнтропийных нитридных, карбидных, боридных и оксидных нанопокрывтий на твёрдом сплаве Т12А 2017. – С.121–131

15. M. Dinu, I. Pana, V. Braic, F. Miculescu, M. Balaceanu, A. Vladescu, M. Braic. In vitro corrosion resistance of Si containing multi-principal element carbide coatings *Mater. Corros.*, 2016. – C. 908-914,

16. P. Ettmayer, W. Lengauer. Carbides: transition metal solid state chemistry R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1994. – C. 519-531

17. M. Braic, M. Balaceanu, C.N. Zoita, A. Vladescu, E. Grigore. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.*, 2010. – C. 2010-2014

18. V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings *Surf. Coat. Technol.*, 2012. – C. 117-121

19. M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C.N. Zoita, V. Braic. Deposition and characterization of multi-principal-element (CuSiTiYZr)C coatings *Appl. Surf. Sci.*, 2013. – C. 671-678

20. M. Dinu, I. Pana, V. Braic, F. Miculescu, M. Balaceanu, A. Vladescu, M. Braic In vitro corrosion resistance of Si containing multi-principal element carbide coatings Mater. Corros, 2016. – С. 908-914
21. V.F. Gorban, A.A. Andreyev, G.N. Kartmazov, A.M. Chikryzhov, M. V. Karpets, A.V. Dolomanov, A.A. Ostroverkh, E.V. Kantsyr Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy Journal of Superhard Materials, 2017. – С. 166-171
22. Y.-S. Jhong, C.-W. Huang, S.-J. Lin Effects of CH₄ flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (CrNbSiTiZr)C_x coatings Mater. Chem. Phys., 2018. – С. 348-352
23. S. Fritze, P. Malinovskis, L. Riekehr, L. von Fieandt, E. Lewin, U. Jansson Hard and crack resistant carbon supersaturated refractory nanostructured multicomponent coatings Sci. Rep., 2018, Article 14508,
24. V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications
25. Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра Ю. О. Космінська, В. І. Перекрестов, Г. С. Корнющенко 2019. – С. 733-747
26. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Том 1. Справочник 1977.
27. PV Senthil , Aakash Shirrushti. Finite Element Simulation of Plasma Transferred ARC Welding[PTAW] of Structural Steel 2014. – С. 06-11
28. K. Honglertkongsakul, S. Chaiyakun, N. Witit-anun, W. Kongsri, P. Limsuwan Single Langmuir Probe Measurements in an Unbalanced Magnetron Sputtering System (2012). – С.962 – 968
29. Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб

малих діаметрів [Текст]: звіт про НДР (проміжний) / кер. Ю.О. Космінська.
- Суми: СумДУ, 2018. - 54 с.

30. Структура і властивості вакуумно-дугових нітридних покриттів, що містять кремній V. N. Karazin Kharkiv National University (KKNU) (Фізико-технічний факультет - кафедра матеріалів реакторобудування та фізичних технологій) Круглова В.В.

31. ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартів безпеки труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация (с Изменением N 1) 2002

ДОДАТКИ

Додаток А

Код, формули та графіки які використовувались для побудови
фазових портретів у Maple

>

$\lambda := 3.35$: # в см - середня длина свободного пробега

$\lambda_C := 4.65$: # в см - средняя длина свободного пробега

$R_s := 2$: # в см , радиус трубы

$R_t := 0.55$: # в см, радиус стержня

$\rho := \text{evalf}\left(\frac{R_t}{R_s}\right)$;

$\rho\text{list} := [0.275]$:#[0.1, 0.25, 0.6];#` [0.05, 0.25, 0.5] :

$K_{Cu} := 2.3$: # 600 eV, 1.1 коэфф.распыления ионами Ar с энергией 200 эВ - Майссел, том 1, стр.454

$K_{Ni} := 1.5$:

$K_{Co} := 1.4$:

$K_{Fe} := 1.3$:

$K_{Cr} := 1.3$:

$K_{Ti} := 0.6$:

$K_C := 0.2$:

$K_{Zr} := 0.75$: #0.3 at 200 eV

$K_{Ta} := 0.3$: #0.6 at 200 eV

$K_W := 0.3$: #0.6 at 200 eV

$K_{Hf} := 0.8$:

$m_x := 200$: # кількість точок -1

$m_r := \text{nops}(\rho\text{list})$: # кількість значень ρ

$A_0 := 2.5$:

$A_1 := 50$:

$C := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$Ti := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$Fe := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$Co := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$Ni := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$Cr := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$SC := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$STi := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$SFe := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$SCo := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$SNi := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$SCr := \text{Array}(1..m_r, 1..m_x + 1)$:

$h := 0.05$:

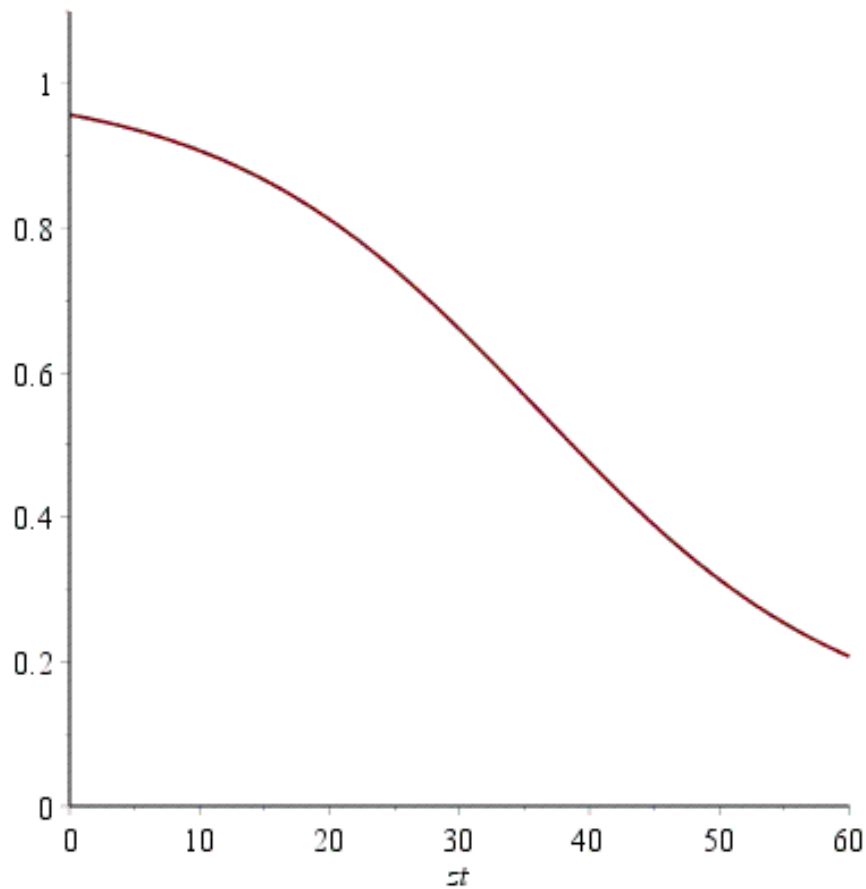
(1.1)

$\rho := 0.2750000000$

>

 $x := 3 :$ $h := 0.6 :$ # $f := 1 - \left(\frac{1 - \frac{1}{x}}{209 \cdot h} \right) \cdot zt;$ # $f := \exp\left(-\frac{zt}{209 \cdot h} \cdot \ln(x)\right);$ # $f := 1$ $f := \left(\left(\frac{0.9}{1 + \exp\left(\frac{zt - 60 \cdot h}{20 \cdot h}\right)} + 0.1 \right) \right);$ # $\text{plot}(f);$ $\text{plot}\left(\left(\frac{0.9}{1 + \exp\left(\frac{zt - 60 \cdot h}{20 \cdot h}\right)} + 0.1\right), zt = 0..100 \cdot h, \text{view} = [0..100 \cdot h, 0..1.1]\right);$ **(1.2)**

$$f := \frac{0.9}{1 + e^{0.08333333335zt - 3.000000000}} + 0.1$$

**(1.3)**

(1.4)

$$\begin{aligned}
SC[j, i + 1] &:= (C[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]); \\
STi[j, i + 1] &:= (Ti[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]); \\
SFe[j, i + 1] &:= (Fe[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]); \\
SCo[j, i + 1] &:= (Co[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]); \\
SNi[j, i + 1] &:= (Ni[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]); \\
SCr[j, i + 1] &:= (Cr[j, i + 1] \cdot 100) / (C[j, i + 1] + Ti[j, i + 1] + Fe[j, i + 1] + Co[j, i + 1] \\
&\quad + Ni[j, i + 1] + Cr[j, i + 1]);
\end{aligned}$$

od:

(1.5)

$$\begin{aligned}
SCl &:= \text{convert}(SC, \text{list}); \\
STil &:= \text{convert}(STi, \text{list}); \\
SFel &:= \text{convert}(SFe, \text{list}); \\
SCol &:= \text{convert}(SCo, \text{list}); \\
SNil &:= \text{convert}(SNi, \text{list}); \\
SCrl &:= \text{convert}(SCr, \text{list});
\end{aligned}$$

$$> B := \left[\text{seq} \left(-20 \cdot h + \frac{75 \cdot h}{mx} \cdot i, i = 0 \dots mx \right) \right];$$

```

B := [-12.0, -11.77500000, -11.55000000, -11.32500000, -11.10000000, -10.87500000, -10.65000000,
-10.42500000, -10.20000000, -9.97500000, -9.75000000, -9.52500000, -9.30000000, -9.07500000,
-8.85000000, -8.62500000, -8.40000000, -8.17500000, -7.95000000, -7.72500000, -7.50000000,
-7.27500000, -7.05000000, -6.82500000, -6.60000000, -6.37500000, -6.15000000, -5.92500000,
-5.70000000, -5.47500000, -5.25000000, -5.02500000, -4.80000000, -4.57500000, -4.35000000,
-4.12500000, -3.90000000, -3.67500000, -3.45000000, -3.22500000, -3.00000000, -2.77500000,
-2.55000000, -2.32500000, -2.10000000, -1.87500000, -1.65000000, -1.42500000, -1.20000000,
-0.97500000, -0.75000000, -0.52500000, -0.30000000, -0.07500000, 0.15000000, 0.37500000, 0.60000000,
0.82500000, 1.05000000, 1.27500000, 1.50000000, 1.72500000, 1.95000000, 2.17500000, 2.40000000,
2.62500000, 2.85000000, 3.07500000, 3.30000000, 3.52500000, 3.75000000, 3.97500000, 4.20000000,
4.42500000, 4.65000000, 4.87500000, 5.10000000, 5.32500000, 5.55000000, 5.77500000, 6.00000000,
6.22500000, 6.45000000, 6.67500000, 6.90000000, 7.12500000, 7.35000000, 7.57500000, 7.80000000,
8.02500000, 8.25000000, 8.47500000, 8.70000000, 8.92500000, 9.15000000, 9.37500000, 9.60000000,
9.82500000, 10.05000000, 10.27500000, 10.50000000, 10.72500000, 10.95000000, 11.17500000, 11.40000000,
11.62500000, 11.85000000, 12.07500000, 12.30000000, 12.52500000, 12.75000000, 12.97500000, 13.20000000,
13.42500000, 13.65000000, 13.87500000, 14.10000000, 14.32500000, 14.55000000, 14.77500000, 15.00000000,
15.22500000, 15.45000000, 15.67500000, 15.90000000, 16.12500000, 16.35000000, 16.57500000, 16.80000000,
17.02500000, 17.25000000, 17.47500000, 17.70000000, 17.92500000, 18.15000000, 18.37500000, 18.60000000,
18.82500000, 19.05000000, 19.27500000, 19.50000000, 19.72500000, 19.95000000, 20.17500000, 20.40000000,
20.62500000, 20.85000000, 21.07500000, 21.30000000, 21.52500000, 21.75000000, 21.97500000, 22.20000000,
22.42500000, 22.65000000, 22.87500000, 23.10000000, 23.32500000, 23.55000000, 23.77500000, 24.00000000,
24.22500000, 24.45000000, 24.67500000, 24.90000000, 25.12500000, 25.35000000, 25.57500000, 25.80000000,
26.02500000, 26.25000000, 26.47500000, 26.70000000, 26.92500000, 27.15000000, 27.37500000, 27.60000000,
27.82500000, 28.05000000, 28.27500000, 28.50000000, 28.72500000, 28.95000000, 29.17500000, 29.40000000,
29.62500000, 29.85000000, 30.07500000, 30.30000000, 30.52500000, 30.75000000, 30.97500000, 31.20000000,
31.42500000, 31.65000000, 31.87500000, 32.10000000, 32.32500000, 32.55000000, 32.77500000, 33.00000000]

```

(1.6)

```

ss := 15 :
h := 0.6 :

```

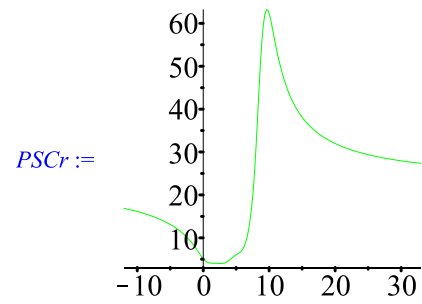
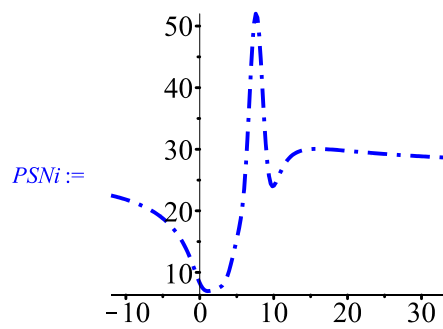
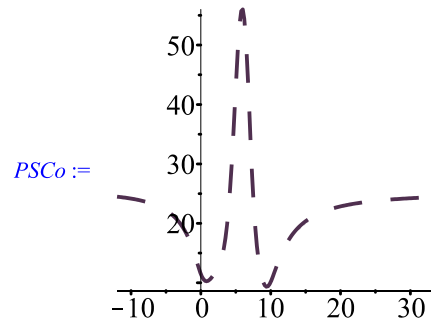
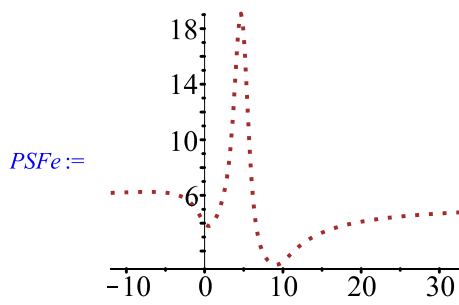
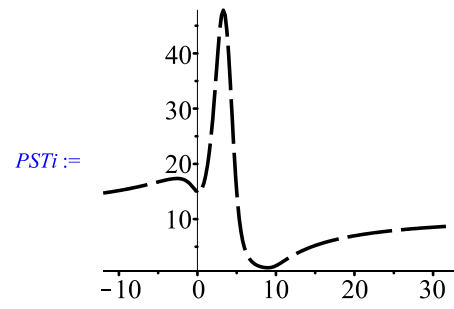
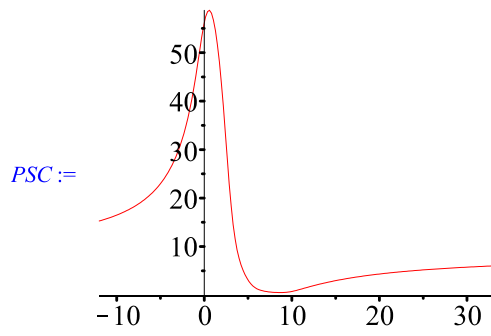
```

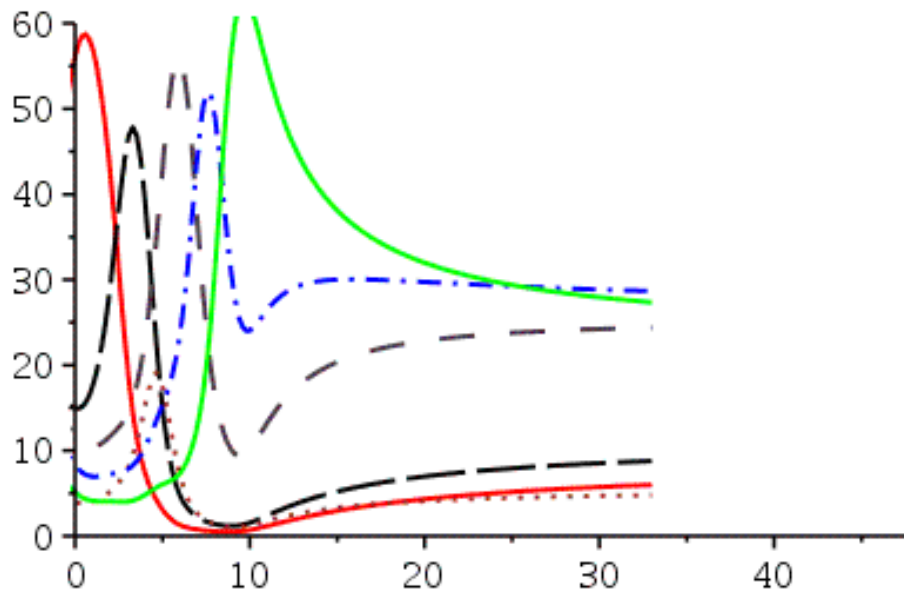
PSC := plot(B, SC1, style = line, color = red, symbol = solidcircle, symbolsize = ss, linestyle
= solid, thickness = 2);
PSTi := plot(B, STi1, style = line, color = black, symbol = diagonalcross, symbolsize = ss,
linestyle = longdash, thickness = 2);
PSFe := plot(B, SFel, style = line, color = brown, symbol = solidcircle, symbolsize = ss,
linestyle = dot, thickness = 2);
PSCo := plot(B, SCol, style = line, color = violet, symbol = diagonalcross, symbolsize = ss,
linestyle = spacedash, thickness = 2);
PSNi := plot(B, SNil, style = line, color = blue, symbol = solidcircle, symbolsize = ss, linestyle
= dashdot, thickness = 2);
PSCr := plot(B, SCrl, style = line, color = green, symbol = solidcircle, symbolsize = ss,
linestyle = solid, thickness = 2);
plots[display](PSC, PSTi, PSFe, PSCo, PSNi, PSCr, view = [0..80·h, 0..60], axis = [thickness
= 1, location = low], font = [Times, roman, 12], caption = typeset("Rs = ", Rs, " ρ = ", ρ,
" A1 = ", A1)); #axis[1] = [tickmarks = [-2·h, 0·h, 2·h, 4·h, 6·h, 8·h]] :

```

(1.7)

(1.8-1.14)





$$R_s = 2 \quad \rho = 0.275 \quad A_1 = 50$$

(1.15)

>

```

C1 := Array([48.08, 24.81, 16.47, 14.82]) :
Ni1 := Array([9.84, 10.08, 18.39, 4.95]) :
Ti1 := Array([15.88, 22.61, 8.47, 7.49]) :
Cr1 := Array([8.9, 15.41, 35.59, 61.73]) :
Fe1 := Array([10.55, 18.37, 10.31, 5.12]) :
Co1 := Array([6.75, 8.72, 10.77, 5.89]) :
AA := [seq(i, i = 1 .. 4)] :
pC := plot(AA, C1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = circle, color = red) :
pNi := plot(AA, Ni1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = solidcircle, color = blue) :
pTi := plot(AA, Ti1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = diamond, color = black) :
pCr := plot(AA, Cr1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = cross, color = green) :
pFe := plot(AA, Fe1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = box, color = magenta) :
pCo := plot(AA, Co1, style = pointline, symbolsize = 20, symbol = solidbox, color = purple) :
plots[display](pC, pNi, pTi, pCr, pFe, pCo);

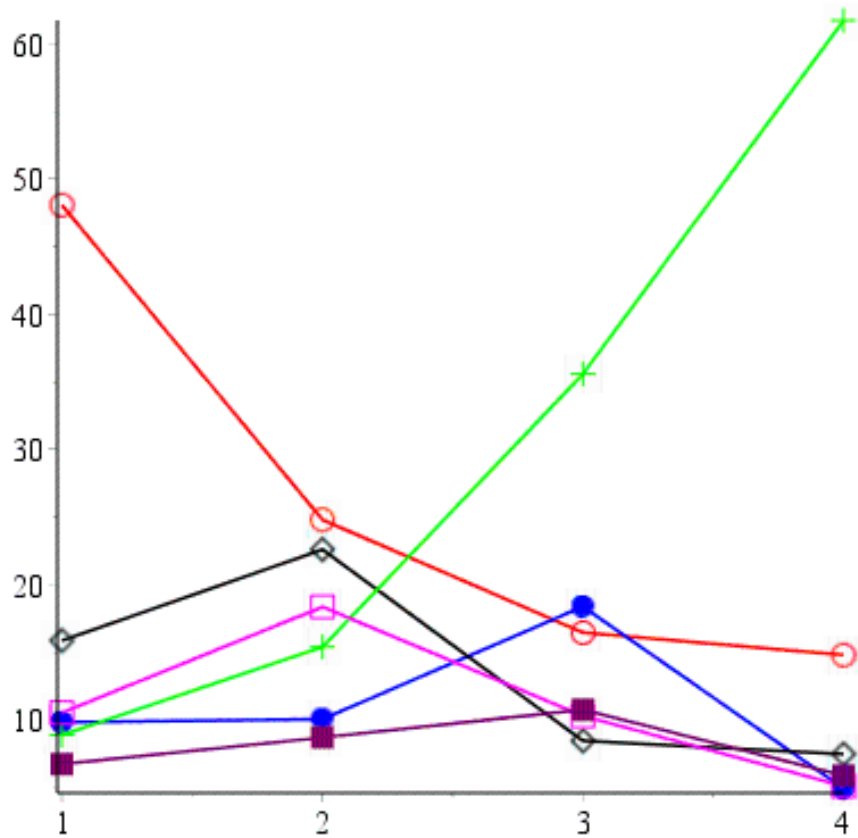
```

(1.16)

```

C1 := Array([48.08, 24.81, 16.47, 14.82]) :
Ni1 := Array([9.84, 10.08, 18.39, 4.95]) :
Ti1 := Array([15.88, 22.61, 8.47, 7.49]) :
Cr1 := Array([8.9, 15.41, 35.59, 61.73]) :
Fe1 := Array([10.55, 18.37, 10.31, 5.12]) :
Co1 := Array([6.75, 8.72, 10.77, 5.89]) :
AA := [seq(i, i=1..4)] :
pC := plot(AA, C1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=circle, color=red) :
pNi := plot(AA, Ni1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=solidcircle, color=blue) :
pTi := plot(AA, Ti1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=diamond, color=black) :
pCr := plot(AA, Cr1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=cross, color=green) :
pFe := plot(AA, Fe1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=box, color=magenta) :
pCo := plot(AA, Co1, style=pointline, symbolsize=20, symbol=solidbox, color=purple) :
plots[display](pC, pNi, pTi, pCr, pFe, pCo);

```



(1.17)

> (1.18)

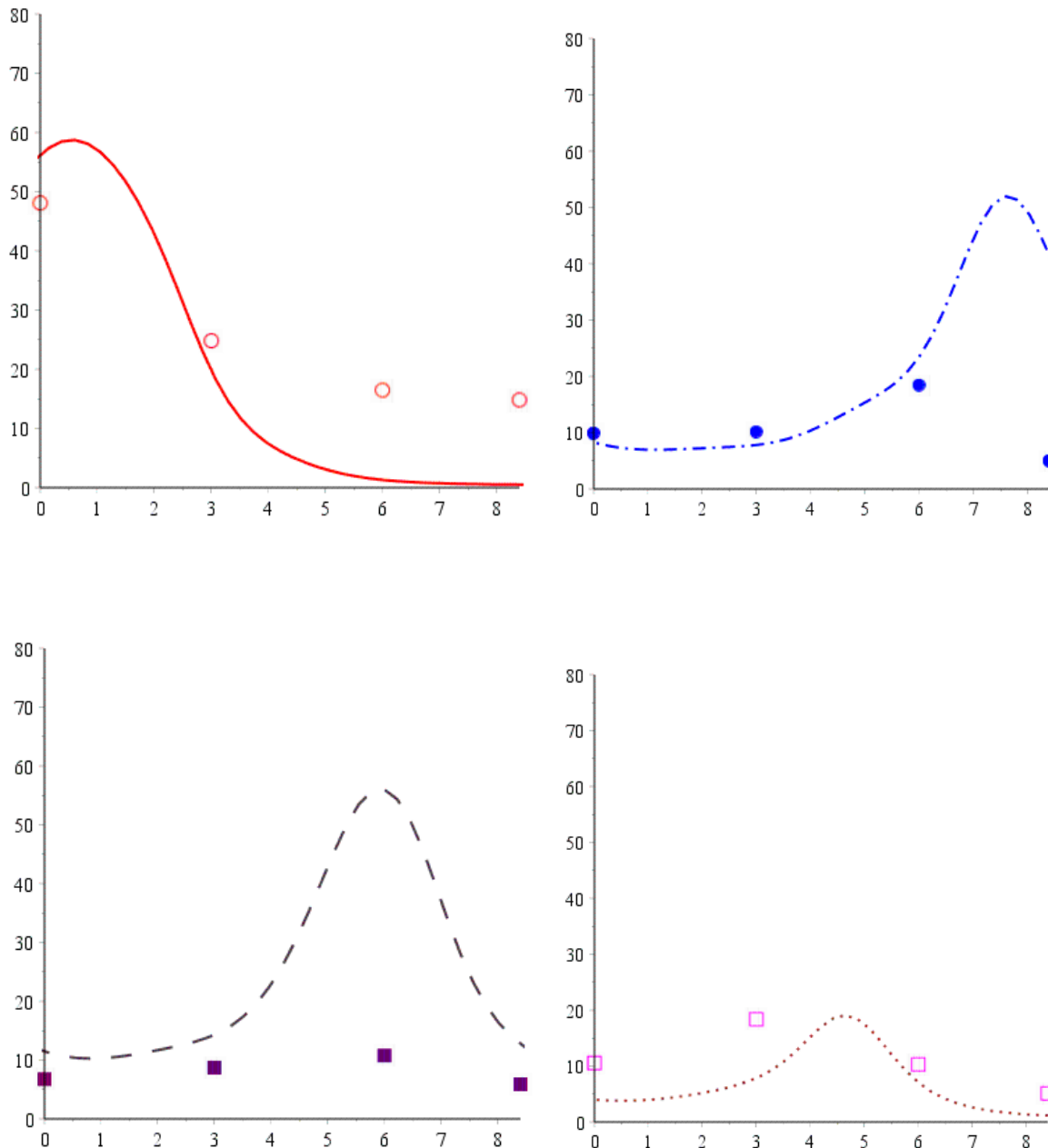
>

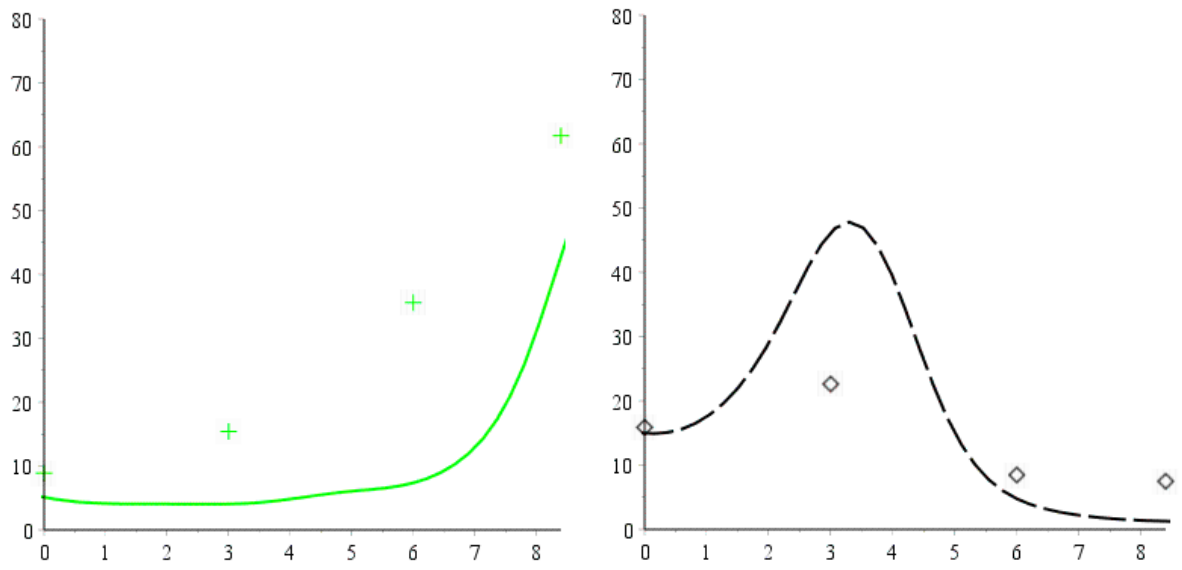
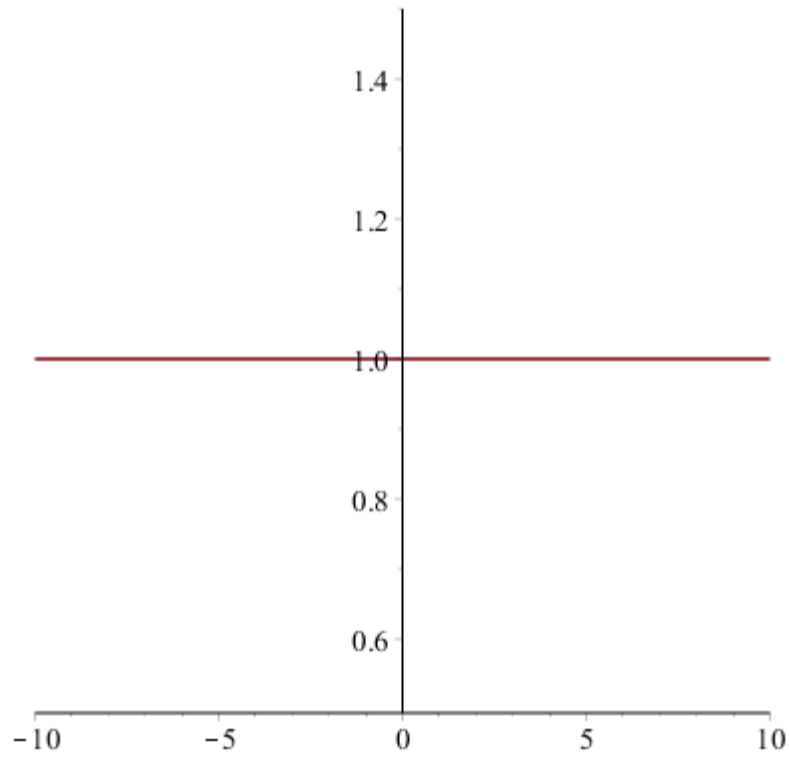
```

plots[display](pCl, PSC, view = [0..14·h, 0..80]);
plots[display](pNi1, PSNi, view = [0..14·h, 0..80]);
plots[display](pCo1, PSCo, view = [0..14·h, 0..80]);
plots[display](pFe1, PSFe, view = [0..14·h, 0..80]);
plots[display](pCr1, PSCr, view = [0..14·h, 0..80]);
plots[display](pTi1, PSTi, view = [0..14·h, 0..80]);

```

(1.19-1.25)

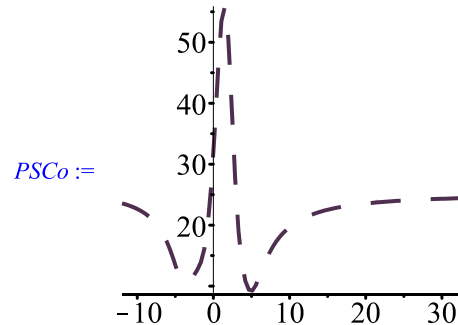
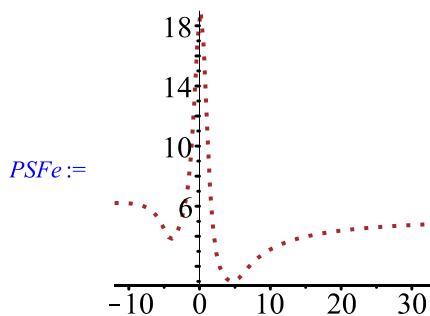
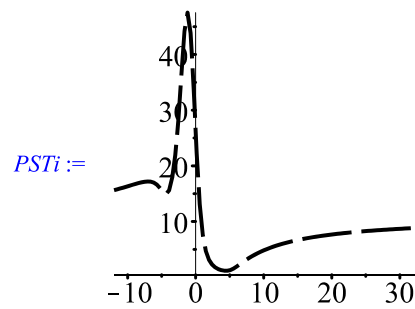
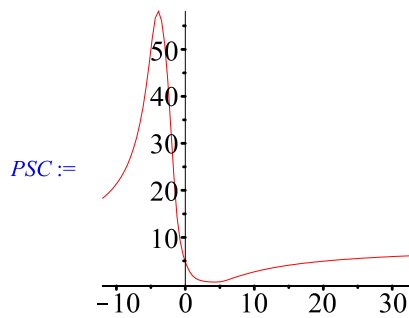


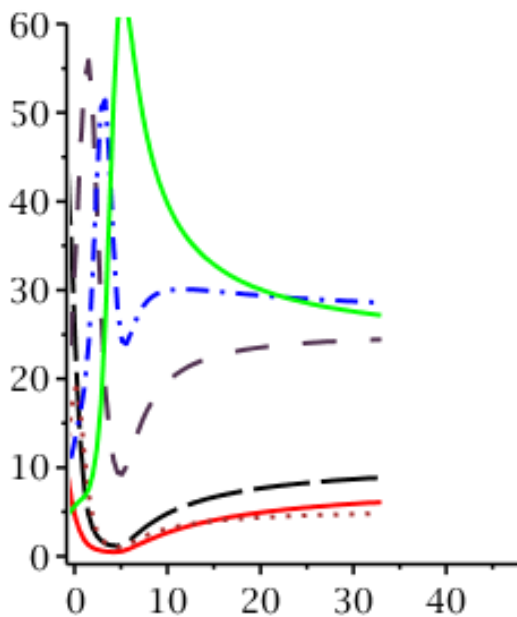
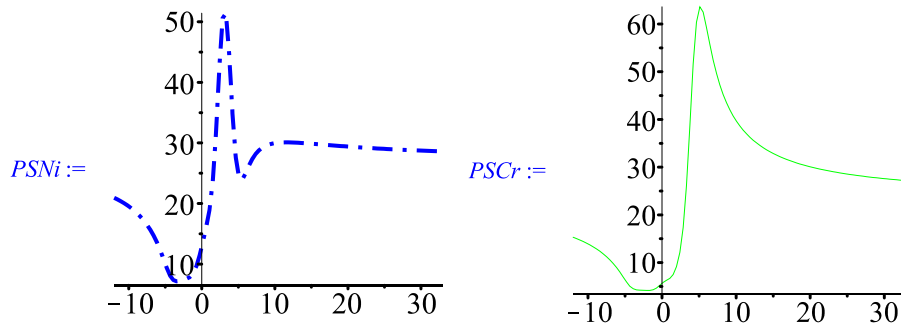
 $F=1$ **(2.1)**

$$B := \left[seq\left(-20 \cdot h + \frac{75 \cdot h}{mx} \cdot i, i = 0 .. mx \right) \right]; >$$

$B := [-12.0, -11.55000000, -11.10000000, -10.65000000, -10.20000000, -9.75000000, -9.30000000,$
 $-8.85000000, -8.40000000, -7.95000000, -7.50000000, -7.05000000, -6.60000000, -6.15000000,$
 $-5.70000000, -5.25000000, -4.80000000, -4.35000000, -3.90000000, -3.45000000, -3.00000000,$
 $-2.55000000, -2.10000000, -1.65000000, -1.20000000, -0.75000000, -0.30000000, 0.15000000,$
 $0.60000000, 1.05000000, 1.50000000, 1.95000000, 2.40000000, 2.85000000, 3.30000000, 3.75000000,$
 $4.20000000, 4.65000000, 5.10000000, 5.55000000, 6.00000000, 6.45000000, 6.90000000, 7.35000000,$
 $7.80000000, 8.25000000, 8.70000000, 9.15000000, 9.60000000, 10.05000000, 10.50000000, 10.95000000,$
 $11.40000000, 11.85000000, 12.30000000, 12.75000000, 13.20000000, 13.65000000, 14.10000000, 14.55000000,$
 $15.00000000, 15.45000000, 15.90000000, 16.35000000, 16.80000000, 17.25000000, 17.70000000, 18.15000000,$
 $18.60000000, 19.05000000, 19.50000000, 19.95000000, 20.40000000, 20.85000000, 21.30000000, 21.75000000,$
 $22.20000000, 22.65000000, 23.10000000, 23.55000000, 24.00000000, 24.45000000, 24.90000000, 25.35000000,$
 $25.80000000, 26.25000000, 26.70000000, 27.15000000, 27.60000000, 28.05000000, 28.50000000, 28.95000000,$
 $29.40000000, 29.85000000, 30.30000000, 30.75000000, 31.20000000, 31.65000000, 32.10000000, 32.55000000,$
 $33.00000000]$

(2.2)





$$Rs = 2 \quad \rho = 0.275 \quad A1 = 50$$

> (2.10)

$BB := [0, 5 \cdot h, 10 \cdot h, 14 \cdot h];$

$pCl := plot(BB, Cl, style=point, symbolsize=20, symbol=circle, color=red) :$

$pNi1 := plot(BB, Ni1, style=point, symbolsize=20, symbol=solidcircle, color=blue) :$

$pTi1 := plot(BB, Ti1, style=point, symbolsize=20, symbol=diamond, color=black) :$

$pCr1 := plot(BB, Cr1, style=point, symbolsize=20, symbol=cross, color=green) :$

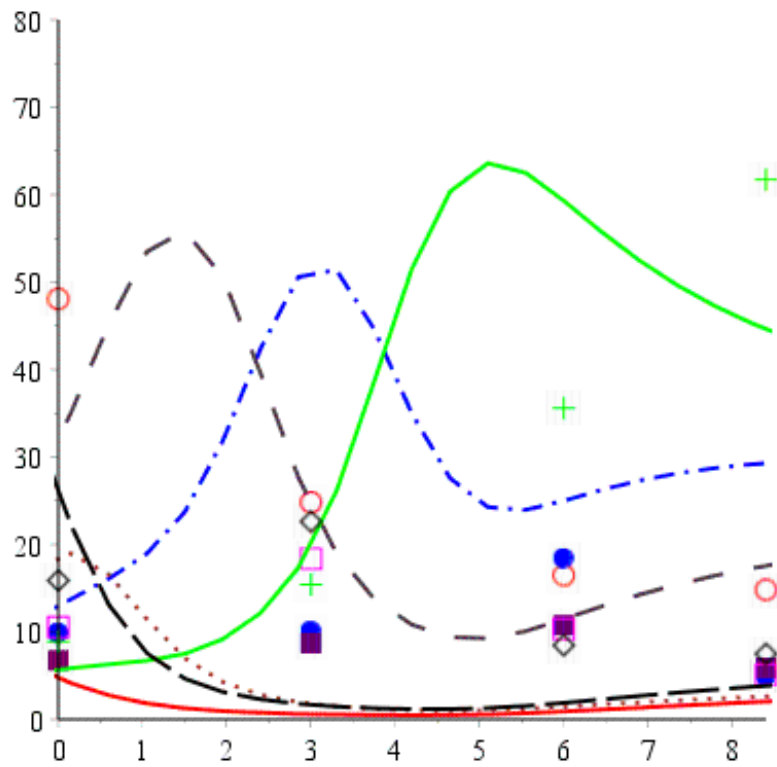
$pFe1 := plot(BB, Fe1, style=point, symbolsize=20, symbol=box, color=magenta) :$

$pCo1 := plot(BB, Co1, style=point, symbolsize=20, symbol=solidbox, color=purple) :$

$BB := [0, 3.0, 6.0, 8.4]$

>

$plots[display](pCl, PSC, pNi1, PSNi, pCo1, PSCo, pFe1, PSFe, pCr1, PSCr, pTi1, PSTi, view=[0..14 \cdot h, 0..80]);$



(2.11)

```

plots[display](pCl, PSC, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);
plots[display](pNi1, PSNi, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);
plots[display](pCo1, PSCo, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);
plots[display](pFe1, PSFe, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);
plots[display](pCr1, PSCr, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);
plots[display](pTi1, PSTi, view = [0 ..14·h, 0 ..80]);

```

(2.12-2.18)

