Міністерство освіти та науки України

«Запорізький національний університет»

(назва навчально-наукового інституту)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

(повна назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота магістра

рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень

(освітний рівень)

на тему: «Отримання високоентропійних сплавів умовами термохімічного пресування»

Виконала: студентка 2 курсу, гр. 8.1364-омт-дн

Фурлет К. І.

(прізвище та ініціали) (підпис)

Спеціальності

136 Металургія

(код і назва спеціальності)

Обробка металів тиском

(код і назва спеціальності)

Керівник:

Бєлоконь Ю. О.

(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент:

Бондаренко Ю. В.

(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя – 2026

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра ___металургійних технологій, екології та техногенної безпеки_____

Рівень вищої освіти _____другий (магістерський рівень)_____
(освітний рівень)

Спеціальності _____136 металургія_____
(код і назва спеціальності)

Освітньо-професійна програма _____обробка металів тиском_____
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри __МТЕТБ_

_____Ю. О. Бєлоконь__

“____” _____2026 року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

_____Фурлет Катерина Ігорівна_____
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема роботи (проєкта)____«Отримання високоентропійних сплавів умовами термохімічного пресування»_____
керівник роботи (проєкту)_____Бєлоконь Юрій Олександрович____ д.т.н, проф.
(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навчального закладу від 27.02.2025 року № 319-с
2. Строк подання студентом роботи (проєкта)____02.02.2025_____
3. Вихідні дані до роботи (проєкта)__ Провести термодинамічне моделювання та аналіз фазової стабільності високоентропійного сплаву системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr нееквіатомного складу. X_1 – молярний склад компонентів ($Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$), X_2 – температура процесу (400–1600 К), X_3 – співвідношення елементів-стабілізаторів різних фаз. Y_1 – конфігураційна ентропія змішування (ΔS_mix), Y_2 – вільна енергія Гіббса змішування (ΔG_mix), Y_3 – концентрація валентних електронів (VEC)._____
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Літературний огляд. Розрахунково-дослідницька частина, Індивідуальне завдання, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік джерел посилання._____
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень)

Креслення, презентаційний матеріал 15 слайдах (на 15 сторінках)_____
_____
_____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Літературний огляд	Бєлоконь Ю.О., д.т.н., проф.	
Розрахунково-дослідницька частина	Бєлоконь Ю.О., д.т.н., проф.	
Індивідуальне завдання	Бєлоконь Ю.О., д.т.н., проф.	
Охорона праці та техногенна безпека	Бєлоконь Ю.О., д.т.н., проф.	
Нормоконтроль	Бєлоконь Ю.О., д.т.н., проф.	

7. Дата видачі завдання ___01.03.2025_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	*Вступ*		
2	*Реферат*		
3	*Літературний огляд*		
4	*Розрахунково-дослідницька частина*		
5	*Індивідуальне завдання*		
6	*Охорона праці та техногенна безпека*		
7	*Висновки*		

Студент _____ __К. І. Фурлет_
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ __Ю. О. Бєлоконь__
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 77 с., 23 рис., 6 табл., 32 джерел.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ, КОНФІГУРАЦІЙНА ЕНТРОПІЯ, ЕНТАЛЬПІЯ ЗМІШУВАННЯ, ЕНЕРГІЯ ГІББСА, КОНЦЕНТРАЦІЯ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ, ТЕРМОХІМІЧНЕ ПРЕСУВАННЯ.

Мета роботи – термодинамічне моделювання та прогнозування фазової стабільності високоентропійного сплаву системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr із нееквіатомним складом, а також аналіз впливу хімічного складу на формування структури та властивостей матеріалу.

Об'єкт дослідження – високоентропійний сплав системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr нееквіатомного складу.

Предмет дослідження – термодинамічні параметри, фазова стабільність та закономірності формування структури багатокомпонентного високоентропійного сплаву.

Методи дослідження – термодинамічне моделювання на основі модифікованих правил Юм-Розері та моделі Мієдема (Takeuchi-Inoue), розрахунок конфігураційної ентропії змішування, ентальпії міжатомної взаємодії, вільної енергії Гіббса, концентрації валентних електронів, графічний аналіз фазової стабільності.

На основі термодинамічних розрахунків встановлено, що високоентропійний сплав складу $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$ характеризується високою конфігураційною ентропією змішування ΔS_{mix} = 14,3 Дж/(моль·К), що перевищує критичний поріг 1,5R, та негативною ентальпією змішування $\Delta H_{mix} \approx -10{,}5$ кДж/моль. Вільна енергія Гіббса залишається від'ємною у температурному діапазоні 400–1600 К (від −16,22 до −33,38 кДж/моль), що підтверджує термодинамічну стабільність системи. Розрахована концентрація валентних електронів VEC = 7,50 вказує на ймовірність формування двофазної структури ГЦК + ОЦК, характерної для високоміцних високоентропійних матеріалів спеціального призначення.

ЗМІСТ

ВСТУП..... 7

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА..... 9

1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів..... 9

1.2 Аналіз процесів дослідження системи Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr..... 16

1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів..... 18

1.4 Термохімічні пресування матеріалів спеціального призначення.....22

1.5 Галузі застосування високоентропійних сплавів..... 24

1.6 Висновки до розділу 1.....28

РОЗДІЛ 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....29

2.1 Визначення молярного складу високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr.....29

2.2 Визначення конфігураційної ентропії та ентальпії міжатомної взаємодії.. 31

2.3 Визначення вільної енергії Гіббса змішування..... 37

2.4 Визначення концентрації валентних електронів для прогнозування фазового складу..... 39

2.5 Дослідження фазової стабільності сплаву..... 42

2.6 Висновки до розділу 2.....44

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА..... 46

3.1 Загальна схема синтезу та підготовка порошкових сумішей..... 46

3.2 Обладнання та експериментальна установка.....47

3.3 Методика змішування порошкових компонентів..... 51

3.4 Методики проведення експерименту та статистична обробка отриманих результатів..... 54

3.5 Статистичний аналіз моделі..... 55

3.6 Дослідження мікроструктури та фазового складу синтезованих зразків... 59

3.7 Висновки до розділу 3.....62

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....64

4.1 Аналіз потенційних небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища при проведенні наукових досліджень.....64

4.2 Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища лабораторії.....66

4.3 Електробезпека..... 68

4.4 Пожежна та техногенна безпека.....69

4.5 Висновки до розділу 4.....70

ВИСНОВКИ.....72

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ..... 74

ВСТУП

Високоентропійні сплави (ВЕС) є одним із найперспективніших напрямів сучасного матеріалознавства, що відкриває нові можливості для створення матеріалів із унікальним поєднанням фізико-механічних та функціональних властивостей. На відміну від традиційних сплавів, що базуються на одному або двох основних компонентах, високоентропійні сплави складаються з п'яти і більше елементів у концентраціях від 5% до 35%, що забезпечує високу конфігураційну ентропію змішування та формування простих кристалічних структур замість складних інтерметалічних фаз.

Актуальність теми дослідження зумовлена зростаючою потребою промисловості у матеріалах спеціального призначення, здатних працювати в екстремальних умовах експлуатації. Високоентропійні сплави демонструють надвисоку міцність, підвищену зносостійкість, відмінну корозійну стійкість і термічну стабільність, що робить їх перспективними для застосування в авіакосмічній галузі, енергетиці, машинобудуванні та електроніці. Система Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr є особливо цікавою з точки зору балансу між структурною стабільністю та механічними властивостями, оскільки поєднує елементи-стабілізатори різних типів кристалічних ґраток.

Мета роботи полягає у термодинамічному моделюванні та прогнозуванні фазової стабільності високоентропійного сплаву системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr із нееквіатомним складом, а також в аналізі впливу хімічного складу на формування структури та властивостей матеріалу.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні задачі:

1. Провести аналіз сучасного стану досліджень високоентропійних сплавів, методів їх отримання та галузей застосування.
2. Визначити молярний склад високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr із домінуванням нікелю та алюмінію.
3. Розрахувати термодинамічні параметри системи: конфігураційну ентропію змішування, ентальпію міжатомної взаємодії та вільну енергію Гіббса в температурному діапазоні 400–1600 К.

4. Визначити концентрацію валентних електронів (VEC) для прогнозування типу кристалічної структури та фазового складу сплаву.
5. Виконати графічний аналіз фазової стабільності досліджуваної системи на основі отриманих термодинамічних характеристик.
6. Проаналізувати умови праці та розробити рекомендації щодо охорони безпеки при дослідженні та виробництві високоентропійних сплавів.

Об'єктом дослідження є високоентропійний сплав системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr нееквіатомного складу.

Предметом дослідження є термодинамічні параметри, фазова стабільність та закономірності формування структури багатокомпонентного високоентропійного сплаву.

Методи дослідження включають термодинамічне моделювання на основі модифікованих правил Юм-Розері та моделі Мієдема (Takeuchi-Inoue), розрахунок конфігураційної ентропії змішування, ентальпії міжатомної взаємодії, вільної енергії Гіббса, концентрації валентних електронів, а також графічний аналіз фазової стабільності високоентропійних систем.

Наукова новизна роботи полягає у комплексному термодинамічному аналізі нееквіатомного сплаву $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$, що дозволяє прогнозувати формування двофазної структури ГЦК + ОЦК та оцінити термодинамічну стабільність системи в широкому температурному діапазоні.

Практична цінність отриманих результатів полягає в можливості використання розроблених термодинамічних моделей для прогнозування властивостей та оптимізації складу високоентропійних сплавів, призначених для роботи в умовах високих температур, підвищеного зносу та агресивних середовищ.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 32 найменувань. Роботу викладено на 77 сторінках друкованого тексту, вона містить 6 таблиць та 23 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів

Високоентропійний сплав (ВЕС) – це сплав, який складається з п’яти і більше компонентів, які знаходяться в еквімолярних або близьких до еквімолярних концентраціях. Зазвичай ці сплави містять від п’яти до тринадцяти різних металічних складових в концентраціях від 5% до 35% [1]. На відміну від традиційних видів сплавів, де є один-два основних компонента, а інші, за рахунок яких формуються специфічні властивості, мають характер домішок, у даного виду матеріалів відсутні основні та додаткові метали. Цей клас матеріалів знаходиться у центрі уваги дослідників всього світу, оскільки потенційно завдяки залученню певних видів металів до складу таких сплавів можна створити специфічний набор властивостей для конкретного типу виробів [2].

Дослідження високоентропійних сплавів (ВЕСів) спрямовані в основному на використання «термодинамічного» підходу та встановлення закономірностей впливу різних атомно-фізичних характеристик компонентів сплавів (розмір атомів, електронегативність, ентальпія змішування, взаємозв’язок розрахункової електронної концентрації з типом кристалічної гранки тощо) на властивості одержуваних ВЕСів. Ці умови необхідні, але недостатні для забезпечення стійкості ґратки простих ОЦК, ГЦК і ГПУ твердих розчинів і одержання підвищених експлуатаційних характеристик сплавів [3]. Сплави з високою ентропією мають унікальні властивості, такі як стійкість до високих температур, підвищена питома міцність, зносостійкість і відмінні корозійні характеристики в суворих умовах останніми роками високоентропійні сплави привернули багато уваги завдяки своїм унікальним конструктивним можливостям і коротким терміном виконання. Високоентропійні сплави є новим класом матеріалів, які займають проміжне положення між традиційними сплавами та аморфними матеріалами. Їх механізми деформації суттєво відрізняються від традиційних сплавів, що робить вивчення їх структури та фазових переходів під впливом високого тиску актуальним напрямом досліджень [4].

ВЕС можуть мати наступну структуру та фазовий склад: аморфні, в яких відсутня кристалічна фаза, структура в такому випадку буде – однорідне поле. Однофазні – ОЦК, ГЦК, ГЩУ тверді розчини. Структура може мати матричну структуру в якій присутня дендритна та міждендритна область, які мають однакову кристалічну будову або фази з різним вмістом хімічних елементів, також можуть утворюватися поля без границь розподілу; Двофазні – мають два ОЦК або ГЦК тверді розчини з різними параметрами граток. В випадку де перша ОЦК фаза складається з дендритів та 16 міждендритного твердого розчину або дисперсної евтектики [5], або двофазнів ОЦК + ГЦК чи ОЦК + ГЩУ у вигляді дендритних і міждендритних областей [6].

З точки зору класичної металургійної теорії, згідно правила фаз Гіббса, яке дозволяє визначити кількість фаз, які можуть одночасно знаходитися в рівноважному стані, від кількості компонентів сплаву, слід очікувати, що при створенні мультикомпонентного сплаву буде відбуватися формування багатофазового з'єднання:

$$F = N + 1 - I, \tag{1.1}$$

де F – число рівноважних фаз;

N – число компонентів в системі;

I – число ступенів свободи.

Проте насправді це правило не діє у випадку високоентропійних сплавів і на практиці зазвичай відбувається утворення однофазного рівноважного твердого розчину заміщення з простими кристалічними структурами із ГЦК чи ОЦК граток або їх одночасної комбінації [7].

Критерії формування фаз ВЕСів базуються на модифікованих правилах Юм-Розері та термодинамічних параметрах. Ідея полягає у виявленні граничних умов, що будуть визначати стабільність фаз у ВЕСах, шляхом аналізу значень параметрів та структур, що експериментально спостерігаються у ВЕСах.

Основні фактори, що впливають на формування фаз в ВЕСах наведені нижче.

Ентропія змішування сплавів:

$$\Delta S^{\text{зм}} = -R \sum_{i=1}^{N} x_i ln\, x_i \qquad (1.2)$$

де x_i – мольна доля компоненту розплаву; R – універсальна газова стала.

Для п’ятикомопнентного еквіатомного сплаву будь-якого складу з рівняння (1.2) $\Delta S^{\text{зм}}$= 13,4 Дж/моль·К. Для еквіатомного сплаву великі значення $\Delta S^{\text{зм}}$ говорять про сильний стабілізуючий вплив ентропійного фактора і тенденцію формування термодинамічно стабільної однофазної структури металевого твердого розчину. Саме через великі значення ентропії змішування, сплави і були названі високоентропійними. На рис. 1.1 схематично зображено розподіл всіх сплавів у залежності від величини ідеальної ентропії змішування (значення $\Delta S^{\text{зм}}_{max}$ з розмірністю [Дж/моль·К] отримані відповідно (1.2)) [8].



Рисунок 1.1 – Схема розподілу всіх сплавів у залежності від величини ідеальної ентропії змішування [8]

Важливою перевагою високоентропійних сплавів є явище «уповільненої дифузії», що підтверджується високою енергією активації дифузії (371 кДж/моль). Це обмежує ріст зерен і сприяє формуванню дрібнозернистої структури, яка є перспективною для високотемпературних каталізаторів [9].

Ентропія змішування сприяє зниженню енергії Гіббса:

$$\Delta G^{\text{зм}} = \Delta H^{\text{зм}} - T\Delta S^{\text{зм}} \quad (1.3)$$

де Т – температура; $\Delta S^{\text{зм}}$ – ентропія змішування компонентів; $\Delta H^{\text{зм}}$ – ентальпія змішування компонентів.

Більша кількість елементів, відповідно, потенційно знизить енергію Гіббса змішування, особливо при високих температурах, внаслідок збільшення $\Delta S^{\text{зм}}$. Також варто відмітити, що підвищене значення $\Delta S^{\text{зм}}$ не завжди забезпечує утворення твердих розчинів через дуже велику хімічну несумісність елементів. На характер поведінки кожної складової сплаву впливатимуть всі елементи сплаву, що, в свою чергу, позначатиметься на мікроструктурі та властивостях сплавів. Оскільки ВЕСи включають в себе більше основних елементів, ніж звичайні сплави, то атоми цих компонентів мають однакову ймовірність зайняти ту чи іншу позицію в кристалічній ґратці (КҐ) [8]. Порівняння структури звичайного металу та високоентропійного сплаву показано на рисунку 1.2:

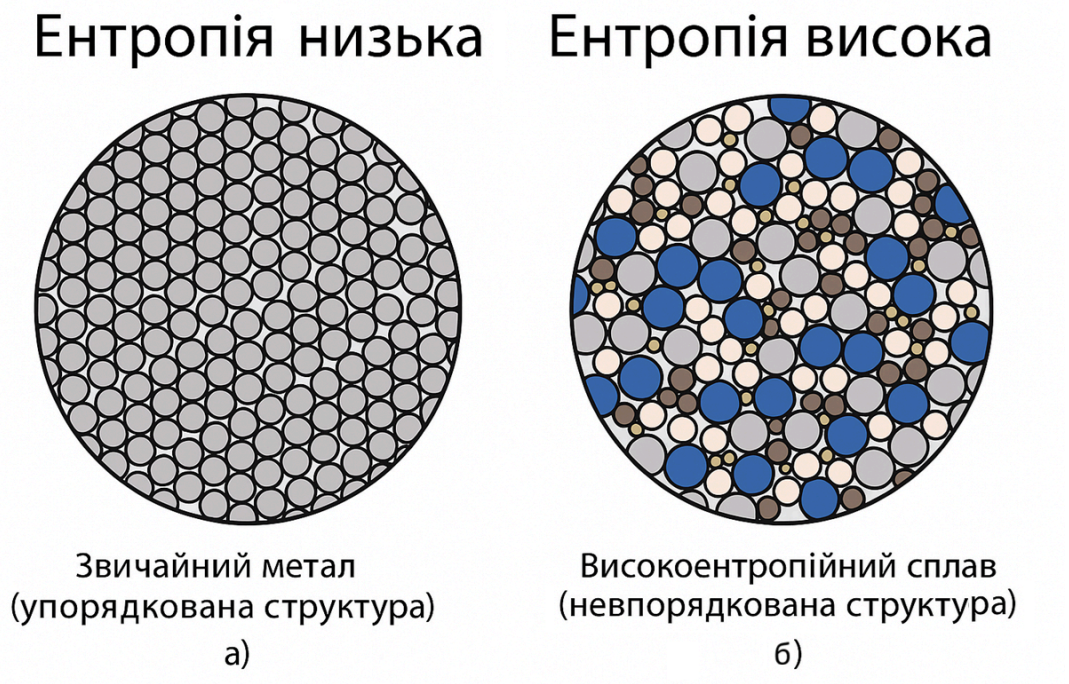


Рисунок 1.2 - Порівняння звичайного металу (а) та високоентропійного сплаву (б) [10]

Таким чином виникає спотворення КҐ, викликане великою різницею атомних радіусів, при чому структура твердого розчину ВЕСу буде відрізнятися від чистого металу і звичайного сплаву (рис. 1.3). Таке спотворення може бути причиною того, що високоентропійні сплави володіють надвисокою міцністю [8].

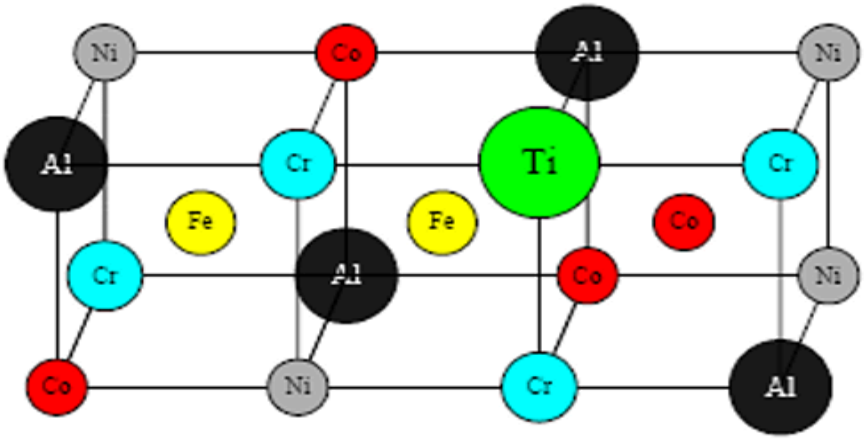


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення об’ємоцентрової кубічної кристалічної ґратки еквіатомного сплаву [8]

Високоентропійним сплавам властиве сильне спотворення гратки, оскільки розміри різних елементів, що формують кристалічні гратки ВЕСів, можуть сильно відрізнятись. Такі спотворення є більш сильно вираженими, порівняно зі звичайними сплавами, і, відповідно, вони збільшуються разом з збільшенням кількості елементів в сплаві. Спотворення гратки є більш вираженим зі збільшенням відмінностей атомів, їх концентрацій та кількості елементів, що входять до складу сплаву. Вважається, що ВЕСам властива висока напруженість кристалічної гратки, внаслідок чого атоми зміщуються з ідеальних положень. Цей ефект продемонстровано на рисунку 1.4 [11].

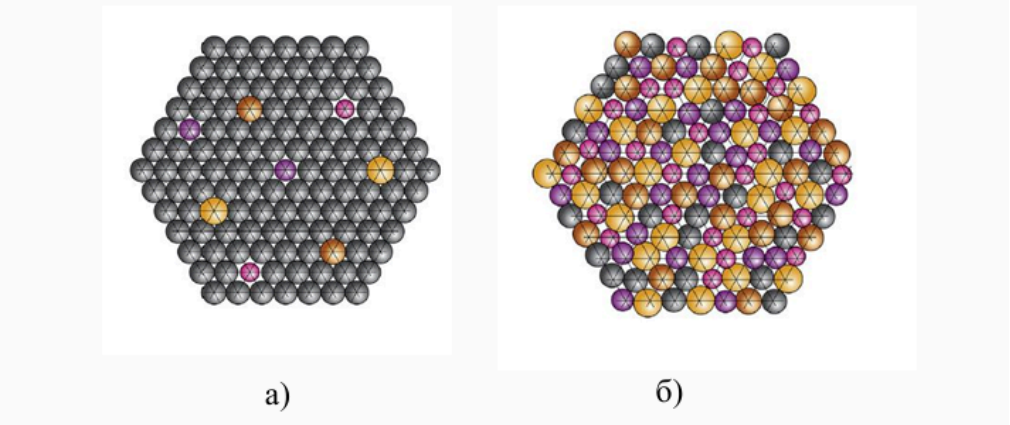


Рисунок 1.4 – Вплив різниці атомних розмірів на позиції атомів: а) в розбавленому розчині, б) в багатокомпонентному розчині де немає домінуючих елементів [11]

Сильне спотворення гратки ВЕСів проявляється в надвисокій міцності, високій зносостійкості та значній стійкості до окислення, зменшеній інтенсивності рентгенівських піків.

Основним фактором, який обумовлює формування кристалічної структури ВЕСів є високе значення у них ентропії змішування. Умовно приймається, що ентропія змішування має становити $\Delta S_{mix} \geq 1{,}61R$, що відповідає ентропії змішування еквіатомного, п‘ятикомпонентного сплаву (рис. 1.5). Як вважається, саме таке високе значення ентропії змішування і стабілізує фазу твердого розчину. Згідно класичних уявлень, основу твердого розчину складає елемент, який зветься розчинником, а інші називаються розчиненими елементами. Але, у ВЕСах вкрай важко диференціювати поняття розчинник і розчинений елемент. Отже, висока ентропія змішування значно розширює межі розчинності між елементами і стабілізує фази твердого розчину, а не інтерметалідні фази.

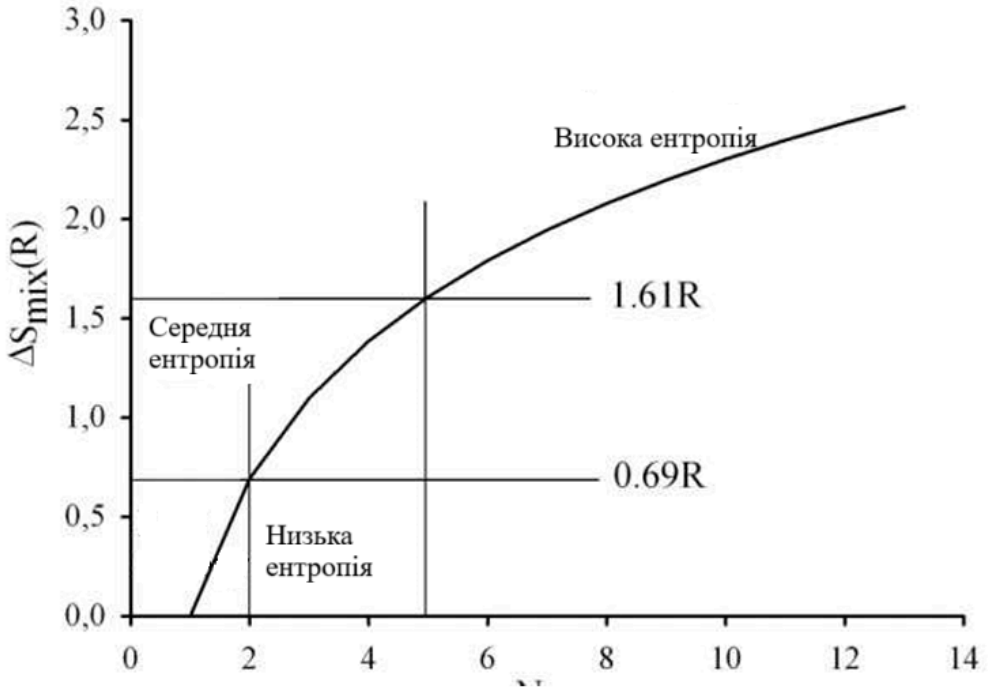


Рисунок 1.5 – Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості складових елементів [12]

Ефект коктейлю може застосовуватися до трьох класів сплавів: об’ємні металеві стекла, металеві гуми та високоенропійні сплави. Кожен з цих класів матеріалів має складний склад. Суть ефекту полягає в набутті сплавами неочікуваних властивостей внаслідок змішування багатьох елементів. Такі властивості неможливо отримати в чистих матеріалах та традиційних сплавах. Вважається, що ефект коктейлю є наслідком простого синергізму компонент сплаву, внаслідок чого в рази покращуються вихідні характеристики. Тобто ефект коктейлю відкриває науковому співтовариству напрям на пошук нових комбінацій та різновидів сплавів у досить простій структурі, властивій ВЕСам. Таким чином, властивості сплаву можна 25 регулювати шляхом зміни складу [11].

Також особливістю ВЕСів є те, що в них сповільнена дифузія атомів і через це їх кооперативне переміщення забезпечує стабільність фазового складу при термообробці. Завдяки взаємодії різнорідних атомів, які можуть утворювати

гібридні зв’язки в кристалічній градці твердого розчину, забезпечуючи композиційний ефект зміцнення на атомному рівні [12].

1.2 Аналіз процесів дослідження системи Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr

У системі Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr кожен елемент виконує специфічну роль у формуванні мікроструктури та фазового складу, а тому дослідження процесів у такій системі базується на поєднанні термодинамічного аналізу, вивчення кінетики фазоутворення, а також експериментальних та обчислювальних методів.

Наявність Al в ВЕС призводить до формуванню та стабілізації ОЦК структури, зі збільшенням вмісту Al вище еквімолярного призводить до домінування чи формування лише ОЦК твердого розчину у сплавах, які мали ГЦК структуру.

Хром у системі Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr сприяє підвищенню корозійної та жаростійкості сплавів завдяки формуванню захисних оксидних плівок і твердо-розчинному зміцненню. Разом із тим підвищення вмісту Cr, особливо в багатокомпонентних системах з Al, може спричиняти схильність до утворення крихких σ-фаз, що обмежує пластичність матеріалу [12].

Додавання Al, навпаки, часто спричиняє формування об'ємно центрованої (BCC) або впорядкованих B2-фаз, підвищуючи твердість, але зменшуючи пластичність матеріалу. Встановлено, що введення Al у складі Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr підвищує корозійну стійкість і мікротвердість, проте при його надлишку виникає значна крихкість [13]. Водночас Cu, який часто вважають «проблемним» елементом через його сегрегацію, за умови точного контролю вмісту може забезпечувати поліпшення ударної в’язкості [14].

Значну увагу приділяють впливу Cu, який має схильність до сегрегації в міждендритних ділянках при литті, що ускладнює формування рівномірної структури, хоча в помірних кількостях він покращує в’язкість та пластичність [14]. Додавання Cu в склад ВЕСів сприяє формування ГЦК твердих розчинів, в той час, як при додаванні Al приводить до формування одного та двох твердих розчинів ОЦК кристалічними структурами [12].

Fe у цій системі виконує роль відносно «нейтрального» компонента, оскільки може стабілізувати як FCC-, так і BCC-структури залежно від співвідношення елементів, водночас впливаючи на магнітні властивості [14].

Термодинамічні розрахунки показують, що Ni і Co є стабілізаторами гранецентрованої кубічної гратки (FCC), завдяки чому система з їх переважним вмістом тяжіє до утворення твердих розчинів із високою пластичністю [13].

На рисунку 1.6 зображена залежність твердості ВЕС від вмісту Ni з чого можемо зробити висновок, що зі збільшенням вмісту Ni в ВЕС зменшується твердість та міцність, але збільшується значення пластичності. Це пов'язано з тим, що Ni збільшує вміст ГЦК фази у сплаві [12].

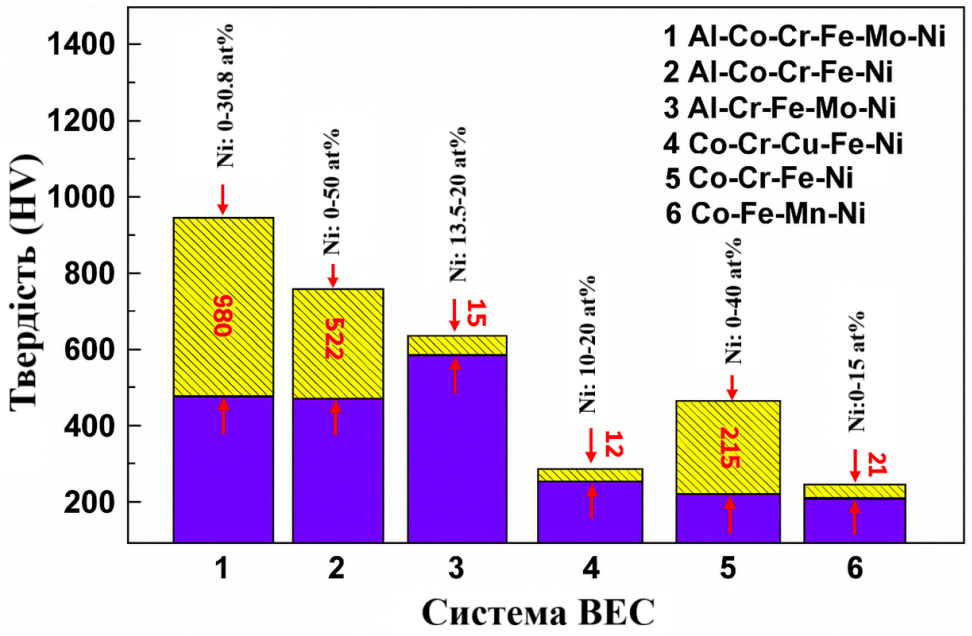


Рисунок 1.6 – Зміна твердості ВЕС в залежності від вмісту Ni

Утворення фаз у Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr значною мірою залежить від умов отримання матеріалу. При литті зі швидким охолодженням часто спостерігають хімічну неоднорідність: Cu концентрується в міждендритних областях, тоді як Al сприяє утворенню B2-упорядкованих фаз. За даними експериментальних досліджень, збільшення вмісту Al призводить до поступового переходу від однофазного FCC-твердого розчину до двофазної системи FCC + BCC/B2, що підтверджено на близьких до Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr системах. У випадку порошкової металургії та механічного легування вдається досягти більш однорідного розподілу елементів. Однак саме завдяки великій поверхні контакту

частинок під час спікання значення дифузійних процесів істотно зростає, що сприяє утворенню дрібнозернистої структури, здатної стабілізувати метастабільні фази [15].

1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів

Для одержання високоентропійних сплавів застосовують методи механічного легування, порошкової металургії, електролізу, епітаксіального просочування, нанесення покриттів, [16] гартування розплаву, осадження плівок з газової фази [17], лазерне легування [18], плавка в печах опору, індукційної плавки, напилення [19], СВС-методи та методи лиття. Для одержання розплавів ВЕС найчастіше застосовують багатократний переплав вакуумно-дуговим методом і рідше – вакуумно-індукційний метод. Дані способи є досить затратними і не володіють значним промисловим потенціалом з точки зору одержання готових виробів за коротким технологічним алгоритмом, тому виникає потреба у створенні або відповідних технологічних рішень, або у розробці технологічних композицій, придатних для одержання готових виробів литтям, як найбільш доцільним способом [16].

Найпоширенішим методом отримання багатокомпонентних високоентропійних сплавів у вигляді порошку є механічне та лазерне легування. Цей порошок можна використовувати як матеріал для напилення або для подальшої обробки та формування виробу іншими методами. Також для отримання ВЕС можуть використовувати спікання в вакуумі [17].

Процес отримання високоентропійних сплавів методом дугової плавки має приблизно наступну схему: суміш металів з чистотою не менше 99% сплавляють у електродуговій печі, а потім переплавляють ще кілька разів для досягнення більшої хімічної однорідності сплаву. Плавлення суміші металів відбувається в атмосфері інертного газу. Поверхня сплавів, отриманих даним методом, має неоднорідний рельєф і є досить пористою. Тому після багатократної переплавки отриманий сплав проходить процес гарячого ізостатичного пресування.

Магнетронне розпилення – технологія нанесення тонких плівок на підкладку за допомогою катодного розпилення мішені в плазмі магнетронного розряду, тобто діодного розряду в схрещених полях. Даним методом можна отримувати нітридні або карбідні високоентропійні покриття. Отримання ж покриття відбувається безпосередньо в робочій камері магнетрона. В основному, в якості робочих газів використовують суміш Ar + N_2.

Перевагами методу магнетронного розпилення перед аналогічними методами є:

- висока швидкість розпилення при порівняно низькій напрузі (близько 600-800 В) і при невеликих тисках газу в робочій камері ($5 \cdot 10^{-1}$ … 10 Па);
- мала ступінь забруднення плівок;
- відсутність перегріву підкладки;
- можливість отримання рівномірних по всій товщині плівок на порівняно великій площі підкладки.

Під механічним сплавленням розуміють метод механічної обробки у високоенергетичному шаровому млині суміші елементарних порошків, що знаходяться в твердому стані. При цьому циклічно повторюються процеси розбивання частинок порошку та холодного зварювання, що дозволяє отримувати гомогенний порошковий матеріал. Процес отримання ВЕСів даним методом відбувається впродовж тривалого часу (від 10 до 20 годин).

Вакуумно-дугове напилення являє собою метод нанесення покриттів у вакуумі шляхом конденсації на підкладці матеріалів із плазмових потоків, які генеруються на катоді-мішені в катодній плямі вакуумної дуги низьковольтного заряду, що розвивається виключно в парах матеріалу електрода.

Лазерне легування дає можливість отримувати високоентропійні покриття з наперед заданими характеристиками. Схема технологічного процесу проведення лазерного легування приблизно така: спочатку готується суміш порошків, з яких буде отримано покриття. Потім, цей порошок наноситься на поверхню попередньо підготовленої підкладки, після чого відбувається процес оплавлення за допомогою імпульсного або безперервного лазерного

випромінювання компонентів, попередньо нанесених на поверхню матеріалу. Для того, щоб уникнути попадання різних домішок, процес лазерного легування проводять в атмосфері інертного газу, наприклад аргону. До переваг лазерного легування відносять простоту підводу енергії до місця обробки, можливість отримання шарів з високими твердістю і зносостійкістю, модифікованих на глибину від декількох мікрометрів до декількох міліметрів; отримання структур з високою дисперсністю і мінімальною зоною термічного впливу; високу адгезію між покриттям та матричним матеріалом тощо. Високі швидкості охолодження розплаву (103…106 К/с), характерні для даного методу, сприяють зменшенню сегрегації компонентів та перешкоджають зародженню і зростанню крихких інтерметалічних сполук.

Іскрове плазмове спікання – метод спікання порошків, при якому імпульсний або неімпульсний постійний, або змінний струм безпосередньо проходить через графітовий електрод, а також спресований порошок. Температура відіграє основну роль в ущільненні порошків, в результаті чого досягається майже теоретична густина при більш низькій температурі спікання, особливо якщо порівнювати зі звичайними методами спікання [18].

Метод механічного легування високоентропійних сплавів полягає у механічному зварюванні суміші елементарних порошків металів у твердій фазі, яке відбувається у млинах чи змішувачах. Під час цього процесу відбувається багаторазове циклічне руйнування частинок порошку і холодне зварювання, яке дозволяє отримувати порошковий матеріал із високим рівнем гомогенності.

Процес механічного легування в цілому можна поділити на три різних етапи. Під час першого етапу механічного легування відбувається утворення композиту з грубою не гомогенною структурою. Інтенсивна пластична деформація на цьому етапі призводить до формування шаруватих частинок із більшим розміром ніж початковий. Під час другого етапу механічного легування починають проходити процеси розчинення компонентів сплаву одне в одному. За рахунок активного наклепу частинок знижується їхня пластичність і зростає твердість та крихкість. Таким чином швидкість руйнування частинок на другому

етапі перевищує швидкість процесів холодного зварювання і відбувається подрібнення частинок та збільшення рівня їхньої гомогенності і дефектності. Під час третього етапу механічного легування швидкість процесів руйнування частинок стає рівною швидкості холодного зварювання і досягається рівновага між кінетикою цих процесів. В результаті на цьому етапі площа контакту між зернами складових сплаву зростає, що призводить до росту дифузійних процесів і формування гомогенного хімічного складу як по об'єму кожної частинки так і по всьому матеріалу в цілому [8].

Метод механічного легування є яскравим прикладом використання технології порошкової металургії. На відміну від ВЕСів отриманих закалкою розплаву, ВЕСи, отримані методом механічного легування, мають високу однорідність хімічного складу, який легко контролювати. При цьому мають місце повторювані процеси руйнування частинок порошку і холодного зварювання, які дозволяють отримувати гомогенний порошковий матеріал. Тому даний метод дає можливість отримувати ВЕС з відмінною хімічною гомогенністю і з деякими особливостями структури і властивостей. У ВЕС, отриманих методом механічного легування, формується нанокристалічна структура, завдяки чому підвищуються механічні властивості такі, як міцність, твердість, тріщиностійкість.

Найчастіше для отримання ВЕС використовують комбінацію механічного легування та іскро-плазмове спікання. Перевагою іскро-плазмового спікання є те, що температура спікання досягається швидко, а час витримки зазвичай короткий. Інші методи які також поєднують тиск і температуру є методи гарячого пресування або методом гарячого ізостатичного пресування також можна досягти потрібних механічних властивостей, але для цих методів потрібні більш високі температури і більший час витримки.

Основна особливість процесу іскро-плазмового спікання складається з високої швидкості нагрівання, подачі тиску та впливу електричного струму ВЕС підготовленні за методом механічного легування та іскро-плазмового спікання проявляють відмінні механічні властивості. Твердість може значно підвищена.

Межа текучості на стиск і руйнування також може бути збільшена завдяки методу механічного легування та іскро-плазмового спікання [12].

Вибір методу високоентропійних сплавів спрямований на розширення асортименту ВЕС, покращення їхніх механічних, фізичних властивостей та зниження вартості виробництва.

1.4 Термохімічні пресування матеріалів спеціального призначення

Для здійснення термохімічною пресування використовуються такі операції. З порошків металів і неметалів виготовляється багатокомпонентна, реакційна шихта. Заздалегідь в окремій прес-формі пресується шихтовий брикет (шихтова заготовка). Брикет поміщається в реакційну прес-форму в інертне порошкове середовище сипкою теплоізолятора, в якості якою найчастіше використовується пісок. Пісок добре виводить гази, що виділяються при горінні, і рівномірно передає тиск на пресований брикет. Пропусканням електричного струму через запальник ініціюється горіння Шихтового брикету. Час проходження хвилі горіння по шихтовій заготовці задає час синтезу (реакції) tR – 0,5... 15 с. Після закінчення горіння, через певний час витримки пресування (1...5 с), який необхідний для відведення домішкових газів починається додаток тиску пресування (компактування) РК і витримка зразка, що пресується під цим тиском. Час витримки визначає час компактування tк – 3…120 с. [20]

Термохімічне пресування матеріалів спеціального призначення означає технологію, за якою в процесі ущільнення порошків або сумішей металів з металами/неметалами відбувається одночасно хімічна реакція або взаємодія компонентів, що утворюють інтерметаліди чи інші сполуки чи фази, корисні для підвищення властивостей. У випадку спеціального призначення, як от жаростійкі, зносостійкі або корозійностійкі матеріали, термохімічне пресування дозволяє створювати структури з інтерметалідами або змішаними твердими розчинами, які не досяжні при класичному холодному чи гарячому пресуванні без реакцій. В основі таких процесів лежать термодинамічні умови, які забезпечують протікання реакцій, а також кінетика: температура, тиск, час

утримання й розмір початкових частинок порошку мають визначальний вплив на продукт, що формує структуру та фазовий склад [21].

При синтезі складних алюмінідів нікелю із оксидів металів за алюміністропним методом, відновлення NiO у присутності Al починає активно протікати після плавлення алюмінію (~660 °C), а далі у температурному інтервалі приблизно 750–900 °C реакція йде за гетерогенною схемою, і формуються інтерметаліди з високою твердністю [22]. У процесах, де застосовується гарячий прес чи гаряче тиснення після термохімічної реакції або одночасно з нею, утворюються матеріали з підвищеною щільністю, зменшеною пористістю, покращеними механічними властивостями у порівнянні з матеріалами, які пройшли лише термообробку чи класичне пресування (табл 1.1) [23].

Таблиця 1.1 - Порівняння деяких матеріалів, отриманих термохімічним пресуванням або суміжними методами, за властивостями та умовами [22]

Матеріал	Метод отримання	Фазовий склад / основні фази	Властивості отриманих матеріалів
Ni-Al-Cr-Mo-W	Алюміністропне відновлення, пресування або спікання після реакції, температура реакції ≈ 800-900 °C	Базова β-фаза NiAl з домішками Cr, Mo, W; квазиеютектичні структури	Висока мікротвердість (в роботах до 7000-8000 МРа за даними вимірювань з використанням мікротвердості)
NiAl (суцільний інтерметалід)	Газовий режим беззольного горіння чи термічна вибухова реакція (gasless combustion), змішу – Ni і Al порошків	Інтерметаліди Ni3Al, NiAl, залежно від співвідношення компонентів; участь реакцій у рідкій/твердому стані	Формування NiAl-фази при більш інтенсивних умовах, загалом твердість вища, але пластичність нижча
Ni-Al + керамічні дисперсні	Гаряче пресування або гаряче висадження після	Композитні структури із NiAl або FeAl матрицею	Краща міцність, зносостійкість; але залежно від розміру

домішки (TiC, ZrO_2, Al_2O_3)	термохімічного синтезу	та дисперсними кераміками; інтерметаліди + тверді розчини	керамічних включень можливі проблеми з крихкістю та межами зерен

Критично важливим є контроль реакцій, які можуть бути небажаними, зокрема формування крихких фаз чи інтерметалідів з дуже низькою пластичністю. Високий вміст алюмінію може сприяти появі твердих, але крихких інтерметалідів, а присутність домішок або оксидних фаз може створювати дефекти, що знижують міцність та стійкість. Також важлива роль належить розміру частинок порошку — дуже дрібні частинки забезпечують більшу контактну поверхню, кращу реакційну активність, коротші дифузійні шляхи, але можуть спричиняти агломерацію та нерівномірне ущільнення при пресуванні [24].

1.5 Галузі застосування високоентропійних сплавів

Метою створення багатокомпонентних сплавів було поліпшення властивостей базового компонента як правило за рахунок модифікації його структури або фіксації метастабільних фаз. Такий підхід розширював функціональні властивості сплавів, інколи значно, тим самим розширюючи спектр використання цих матеріалів [25].

Високоентропійні сплави пропонують перспективні властивості для різних застосувань, включаючи їх інтеграцію в сенсорні системи для вимірювання фізичних величин. Їхня високотемпературна та механічна стабільність робить їх придатними для використання в термосенсорних структурах, в якості таких застосувань як дроти або інші елементи термопар. ВЕСи також вирішують проблеми, пов’язані з магнетизмом традиційних м’яких магнітних матеріалів, демонструючи покращені м’які магнітні характеристики разом із чудовими механічними властивостями. Потрійні еквіатомні сплави, такі як FeCoNi, демонструють чудове магнітне насичення та низьку коерцитивну силу, що робить їх придатними для різноманітних

магнітних сенсорних систем. Однак їх магнітні властивості чутливі до змін складу, додавання різних елементів впливає на їх магнітну природу.

Інше важливе застосування полягає в їх інтеграції у пристрої, призначені для визначення концентрації різних речовин, по-перше газоподіних, що може підвищити безпеку замкнутих приміщень, а також хімічних маркерів, що є особливо актуальним в галузі медицини для надання додаткових діагностичних рішень, окрім традиційних лабораторних методів. Наприклад, ВЕСи, такі як Tp-PtPdNiFeC, були успішно інтегровані в хімічні сенсори, демонструючи їх здатність виявляти концентрацію глюкози завдяки своїм каталітичним властивостям. Наночастинки даного демонструють високу чутливість і широкий діапазон виявлення глюкози, що вказує на їхній потенціал для застосування в електрохімічному зондуванні. Синергія, що виникає в результаті поєднання кількох металів посилює їх загальну електрокаталітичну дію. Крім того, гранецентрована кубічна (FCC) структура є сприятливою для каталітичних застосувань через високу щільність активних центрів і сприятливі електронні властивості.

Інтеграція нанопластівців MoS2 і квазікристалічних нанолистів високоентропійного сплаву у нанокомпозити є перспективним шляхом для покращення продуктивності газових детекторів, зокрема для виявлення NO2 у забрудненому повітрі. Комбінація цих матеріалів посилює їх синергетичний ефект, причому велика площа поверхні 2D QC структури сприяє адсорбції газу та швидким реакціям, тоді як MoS2 додає різні хімічні функції для вибіркового та чутливого виявлення NO2. Налаштовуючи склад нанокомпозиту, включаючи вибір сплаву та його розташування, можна адаптувати параметри продуктивності сенсорів, такі як чутливість, селективність і час відгуку. Для цього використовується гібридна композиція квазікристалічних нанопластів Al70Co10Fe5Ni10Cu5і нанопластівців MoS2 [26].

Високоентропійні сплави використовуються в якості захисних покриттів. В таких випадках вони наносяться плазмовим напиленням на поверхню нержавіючої сталі. Експерименти показують, що після відпалювання сталі до

1100 °C на її поверхні з’являється окисний шар, який легко відділяється від поверхні. Це призводить до подальшого окислення матеріалу. Потім так само відпалювали до температури 1100 °C, але вже з нанесеним на матеріал покриттям з ВЕС. На поверхні утворився тонкий, але міцний окисний шар, який не дає зразку окислюватися в подальшому (рис. 1.7) [27].

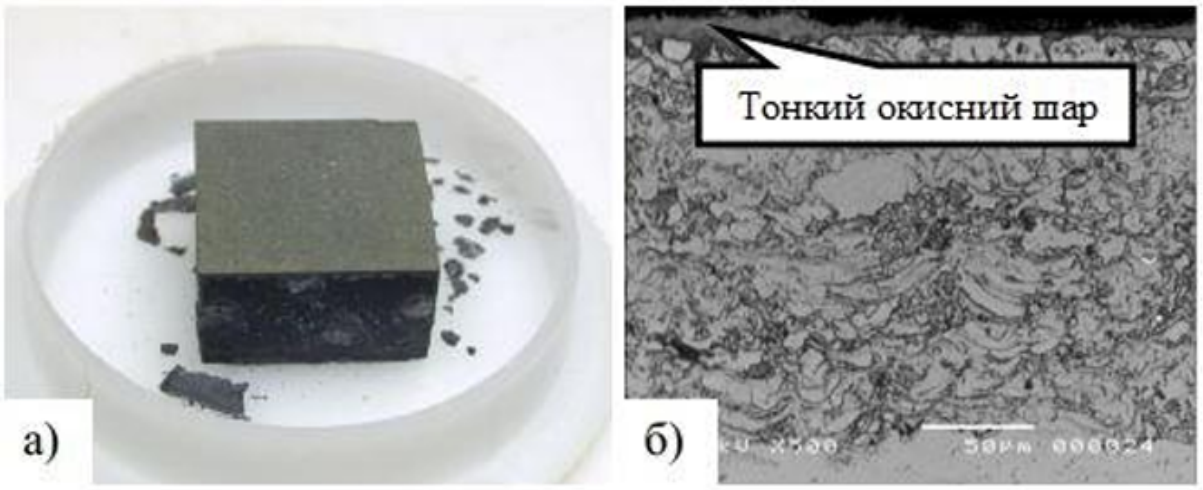


Рисунок 1.7 – Окисний шар, відділений від поверхні (а); покриття із ВЕС (б). Адаптовано з [27]

Високоентропійні сплави також є досить стійкими до радіаційного опромінення, тобто є доцільним їх використання у ядерній енергетиці. Крім того ВЕСи із високою міцністю можуть використовуватися в літакобудуванні і аерокосмічній галузі. Деякі високоентропійні сплави можуть використовуватися і в електроніці, якщо мають потрібні феромагнітні чи парамагнітні властивості [27]. Отже, перелічимо список сфер застосування описаний у цьому абзаці та наведемо приклади приладів, зроблених з високоентропійних сплавів:

- Авіакосмічний комплекс (рис. 1.8) — двигуни, смарт-датчики, силові приводи, гасіння вібрацій.
- Автобудівний комплекс — датчики, силові приводи.

— Ядерна енергетика — використання у системах захисту перегріву реакторів, управління.

— Видобувна галузь — маніпулятори, дозатори потоку газу або нафти при бурінні свердловин [28].



Рисунок 1.8 – Деталь газового приводу крила ракет з 6-ти компонентного евтектичного сплаву [29]

Аналіз різних літературних джерел дає змогу зрозуміти, що різні перспективні властивості високоентропійних сплавів роблять їх дуже корисними для використання у якості захисних покриттів, різних механічних запчастин, в якості інструментів чи деталей, які повинні бути стійкими до окислення, повинні працювати при дуже високих температурах або бути більш стійкими до різного роду механічних пошкоджень. Завдяки своїх стійкості до корозії такі сплави можуть бути використані на заводах в якості антикорозійних матеріалів чи в якості насосів і труб, які знаходяться в морі. Також варто звернути увагу на те, що з подальшими дослідженнями як самих сплавів, так і технологій нанесення покриттів, зробить використання ВЕС ще важливішими та перспективнішими в різних галузях застосування [27].

1.6 Висновки до розділу 1

У процесі аналізу теоретичних основ високоентропійних сплавів були встановлені наступні ключові положення:

1. Високоентропійні сплави являють собою принципово новий клас матеріалів, що складаються з п'яти і більше компонентів у концентраціях від 5% до 35%. На відміну від традиційних сплавів, ВЕС не мають чітко визначених основних і додаткових компонентів, що забезпечує унікальні властивості завдяки високій ентропії змішування ($\Delta S_mix \geq 1{,}61R$).
2. ВЕС можуть мати різноманітну структуру - від аморфної до однофазних і двофазних твердих розчинів з ОЦК, ГЦК або ГЩУ кристалічними ґратками. Сильне спотворення кристалічної ґратки внаслідок різниці атомних розмірів компонентів обумовлює надвисоку міцність, підвищену зносостійкість і корозійну стійкість матеріалів.
3. Кожен елемент системи виконує специфічну роль: Ni і Co стабілізують ГЦК структуру та підвищують пластичність; Al сприяє формуванню ОЦК фаз і підвищує корозійну стійкість; Cu покращує ударну в'язкість, але може призводити до сегрегації; Fe виступає як відносно нейтральний компонент.
4. Визначена велика різноманітність технологічних підходів до синтезу ВЕС, включаючи механічне легування, дугову плавку, магнетронне розпилення, лазерне легування та іскро-плазмове спікання. Найбільш перспективною є комбінація механічного легування з іскро-плазмовим спіканням для досягнення оптимальних механічних властивостей.
5. Встановлено, що метод термохімічного пресування дозволяє отримувати матеріали спеціального призначення з унікальними властивостями завдяки одночасному протіканню хімічних реакцій і процесів ущільнення.
6. Аналіз показав широкі можливості використання ВЕС у різних галузях - від авіакосмічної промисловості до сенсорних систем, що обумовлено їх унікальним поєднанням високотемпературної стабільності, механічних властивостей і функціональних характеристик.

РОЗДІЛ 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Визначення молярного складу високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr

Основною умовою формування високоентропійних сплавів є забезпечення достатньо високої конфігураційної ентропії, яка стабілізує прості кристалічні ґратки типу ОЦК, ГЦК або їх комбінацію.

У даній роботі для термодинамічного аналізу обрано багатокомпонентний сплав системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr, у якому елементи нікель та алюміній виступають основними компонентами. Такий вибір обґрунтований їх суттєвим впливом на фазову стабільність, електронну концентрацію та високотемпературні властивості матеріалу.

З урахуванням вимоги домінування Al та Ni, а також з метою досягнення високої ентропії змішування, запропоновано наступний нееквіатомний склад сплаву (у атомних відсотках):

$$Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$$

Сумарний вміст усіх компонентів становить 100%, що відповідає фізично коректному багатокомпонентному сплаву.

Для подальших термодинамічних розрахунків (ентропії, ентальпії, енергії Гіббса, VEC) необхідно перейти від атомних відсотків до молярних часток c_i.

Молярна частка кожного елемента визначається за формулою 2.1 [30]:

$$c_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i} \tag{2.1}$$

де

x_i - вміст і-го елемента в атомних відсотках,

n - кількість компонентів у сплаві.

Оскільки $\sum x_i = 100\%$, формула спрощується (2.2) [29]:

$$c_i = \frac{x_i}{100} \tag{2.2}$$

Покрокове обчислення молярних часток:

Для алюмінію (Al) та нікелю (Ni):

$$c_{Al} = c_{Ni} = \frac{25}{100} = 0,25$$

Для кобальту (Co) та феруму (Fe):

$$c_{Co} = c_{Fe} = \frac{15}{100} = 0,15$$

Для міді (Cu) та хрому (Cr):

$$c_{Cu} = c_{Cr} = \frac{10}{100} = 0,10$$

Для зручності подальшого використання результатів розрахунку, а також з метою наочного представлення молярного складу сплаву, отримані значення зведено у таблицю 2.1.

Таблиця 2.1 - Молярні частки компонентів високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr

Елемент	**Вміст, %**	**Молярна частка (c_i)**
Al	25	0,25
Ni	25	0,25
Co	15	0,15
Fe	15	0,15
Cu	10	0,10
Cr	10	0,10
Σ	**100**	**1,00**

Нижче наведено діаграму розподілу молярних часток компонентів, яка візуально підкреслює домінування Al та Ni у складі сплаву (рис. 2.1).

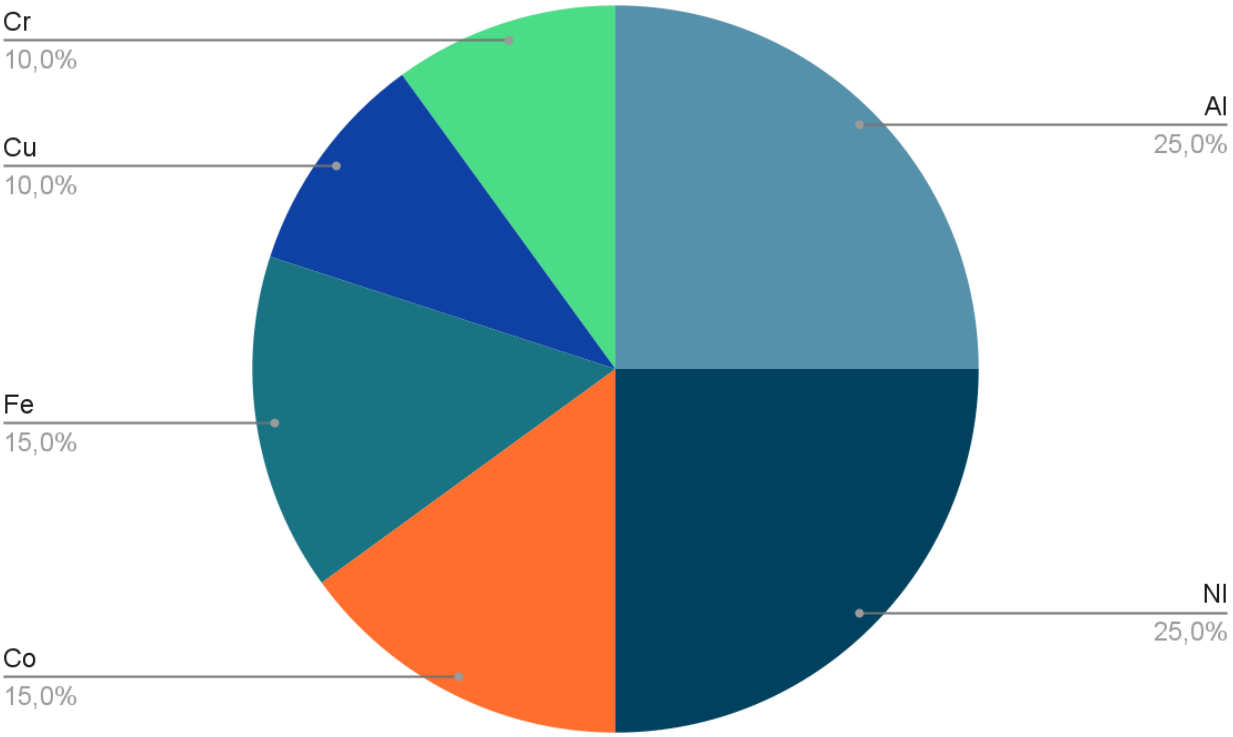


Рисунок 2.1 — Діаграма розподілу молярних часток елементів у сплаві Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr

Визначений молярний склад є вихідним параметром для подальших розрахунків термодинамічних характеристик сплаву. У наступному підрозділі буде проведено оцінку конфігураційної ентропії та ентальпії змішування, які відображають ступінь атомного диспорядку та енергетичну взаємодію між компонентами високоентропійної системи [29].

2.2 Визначення конфігураційної ентропії та ентальпії міжатомної взаємодії

Однією з ключових характеристик високоентропійних сплавів є високий рівень атомного безладу, що кількісно описується конфігураційною ентропією змішування. Разом із цим важливе значення має ентальпія міжатомної взаємодії, яка визначає енергетичну доцільність утворення твердого розчину або інтерметалічних фаз.

Комплексний аналіз цих параметрів дозволяє оцінити термодинамічні умови формування стабільної високоентропійної структури.

Конфігураційна ентропія змішування ΔS_{mix} характеризує ступінь атомного диспорядку у багатокомпонентній системі та визначається кількістю можливих розташувань атомів різних елементів у кристалічній ґратці.

Для багатокомпонентного сплаву вона обчислюється за формулою 2.3 [29]:

$$\Delta S_{mix} = - R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \quad (2.3)$$

де

R — універсальна газова стала, R=8,314 Дж/(моль·К);

c_i — молярна частка і-го компонента;

n — кількість компонентів сплаву.

Для сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr, молярні частки якого визначені у підрозділі 2.1, підстановка значень має вигляд:

$$\Delta S_{mix} = -8,314 \cdot (0,25 \ln 0,25 + 0,25 \ln 0,25 + 0,15 \ln 0,15 + 0,15 \ln 0,15 + 0,10 \ln 0,10 + 0,10 \ln 0,10)$$

Обчислення окремих доданків:

$$0,25 \ln 0,25 = -0,3466$$

$$0,15 \ln 0,15 = -0,2846$$

$$0,10 \ln 0,10 = -0,2303$$

З урахуванням повторюваних компонентів отримаємо:

$$\sum c_i \ln c_i = 2(-0,3466) + 2(-0,2846) + 2(-0,2303) = -1,7228$$

Тоді конфігураційна ентропія змішування становить:

$$\Delta S_{mix} = -8,314 \cdot (-1,7228) \approx 14,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Отримане значення перевищує граничне значення 1,5R ≈ 12,47 Дж/(моль · К), що є характерною ознакою високоентропійних сплавів та свідчить про значний рівень атомного диспорядку. Ентальпія змішування ΔH_{mix} відображає енергетичний внесок взаємодії між атомами різних компонентів і є визначальним параметром для прогнозування стабільності твердого розчину.

Для її розрахунку у роботі використано напівемпиричний підхід, заснований на бінарних ентальпіях взаємодії (модель Мієдема - Takeuchi-Inoue) 2.4 [29]:

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} c_i c_i H_{ij} \quad (2.4)$$

де

H_{ij} - ентальпія змішування для бінарної пари елементів і та j, кДж/моль

У таблиці 2.2 вказані значення бінальних ентрапій змішування, необхідні для подальшого розрахунку.

Таблиця 2.2 — Значення бінарних ентальпій змішування H_{ij} для системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr

Пара елементів	**H_{ij}, кДж/моль**
Al–Ni	−22
Al–Co	−19
Al–Fe	−11
Al–Cu	−1
Al–Cr	−10
Ni–Co	0
Ni–Fe	−2
Ni–Cu	+4
Ni–Cr	−7
Co–Fe	−1
Co–Cu	+6
Co–Cr	−4
Fe–Cu	+13
Fe–Cr	−1
Cu–Cr	+12

Для 6 елементів існує $C_6^2 = 15$ бінарних пар. Розглянемо їх систематично:

Розрахунок для кожної пари окремо. Для зручності розрахунків розділимо на групи .

Група 1: Пари з Алюмінієм (Al)

1) Al-Ni

$$c_{Al} \cdot c_{Ni} \cdot H_{Al-Ni} = 0,25 \cdot 0,25 \cdot (-22) = 0,0625 \cdot (-22) = -1,375$$

2) Al-Co

$$c_{Al} \cdot c_{Co} \cdot H_{Al-Co} = 0,25 \cdot 0,15 \cdot (-19) = 0,0375 \cdot (-19) = -0,7125$$

3) Al-Fe

$$c_{Al} \cdot c_{Fe} \cdot H_{Al-Fe} = 0,25 \cdot 0,15 \cdot (-11) = 0,0375 \cdot (-11) = -0,4125$$

4) Al-Cu

$$c_{Al} \cdot c_{Cu} \cdot H_{Al-Cu} = 0,25 \cdot 0,1 \cdot (-1) = 0,025 \cdot (-1) = -0,025$$

5) Al-Cr

$$c_{Al} \cdot c_{Cr} \cdot H_{Al-Cr} = 0,25 \cdot 0,1 \cdot (-10) = 0,025 \cdot (-10) = -0,25$$

6) Проміжна сума для Al:

$$-1,375 - 0,7125 - 0,4125 - 0,025 - 0,25 = -2,775$$

Група 2. Пари з Нікелем (Ni), без Al

7) Ni-Co

$$c_{Ni} \cdot c_{Co} \cdot H_{Ni-Co} = 0,25 \cdot 0,15 \cdot 0 = 0$$

8) Ni-Fe

$$c_{Ni} \cdot c_{Fe} \cdot H_{Ni-Fe} = 0,25 \cdot 0,15 \cdot (-2) = 0,0375 \cdot (-2) = -0,075$$

9) Ni-Cu

$$c_{Ni} \cdot c_{Cu} \cdot H_{Ni-Cu} = 0,25 \cdot 0,15 \cdot 4 = 0,025 \cdot 4 = 0,1$$

10) Ni-Cr

$$c_{Ni} \cdot c_{Cr} \cdot H_{Ni-Cr} = 0,25 \cdot 0,1 \cdot (-7) = 0,025 \cdot (-7) = -0,175$$

11) Проміжна сума для Ni:

$$0 - 0,075 + 0,1 - 0,175 = -0,15$$

Група 3: Пари з Кобальтом (Co), без Al та Ni

12) Co-Fe

$$c_{Co} \cdot c_{Fe} \cdot H_{Co-Fe} = 0,15 \cdot 0,15 \cdot (-1) = 0,0225 \cdot (-1) = -0,0225$$

13) Co-Cu

$$c_{Co} \cdot c_{Cu} \cdot H_{Co-Cu} = 0,15 \cdot 0,1 \cdot 6 = 0,015 \cdot 6 = 0,09$$

14) Co-Cr

$$c_{Co} \cdot c_{Cr} \cdot H_{Co-Cr} = 0,15 \cdot 0,1 \cdot (-4) = 0,015 \cdot (-4) = -0,06$$

15) Проміжна сума для Co:

$$-0,0225 + 0,09 - 0,06 = 0,0075$$

Група 4: Пари з Ферумом (Fe), без Al, Ni, та Co

16) Fe-Cu

$$c_{Fe} \cdot c_{Cu} \cdot H_{Fe-Cu} = 0,15 \cdot 0,1 \cdot 13 = 0,015 \cdot 13 = 0,195$$

17) Fe-Cr

$$c_{Fe} \cdot c_{Cr} \cdot H_{Fe-Cr} = 0,15 \cdot 0,1 \cdot (-1) = 0,015 \cdot (-1) = -0,015$$

18) Проміжна сума для Fe:

$$0,195 - 0,015 = 0,18$$

Група 5: Пара з Міддю (Cu) та Хромом (Cr)

19) Cu-Cr

$$c_{Cu} \cdot c_{Cr} \cdot H_{Cu-Cr} = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 12 = 0,01 \cdot 12 = 0,12$$

20) Проміжна сума для Cu:

$$0,12$$

Далі підсумуємо всі доданки:

$$\sum_{i<j} c_i \cdot c_j \cdot H_{ij} = -2,775 - 0,15 + 0,0075 + 0,18 + 0,12$$

$$\sum = -2,6175 \text{ кДж/моль}$$

Множимо на коефіцієнт 4:

$$\Delta H_{mix} = 4 \cdot (-\ 2,6175)$$

Отримуємо сумарну ентальпію змішування:

$$\Delta H_{mix} \approx\ -\ 10,5\ \text{кДж/моль}$$

Результати розрахунків було зведено в таблицю 2.3

Таблиця 2.3 - Покроковий розрахунок ентальпії змішування для сплаву Ni-Al-Co-Fe-Cu-Cr

№	Бінарна пара	c_i	c_j	H_{ij}, кДж/моль	$c_i \cdot\ c_j\ \cdot H_{ij}$, кДж/моль
1	Al–Ni	0,25	0,25	−22	−1,375
2	Al–Co	0,25	0,15	−19	−0,7125
3	Al–Fe	0,25	0,15	−11	−0,4125
4	Al–Cu	0,25	0,10	−1	−0,025
5	Al–Cr	0,25	0,10	−10	−0,25
6	Ni–Co	0,25	0,15	0	0
7	Ni–Fe	0,25	0,15	−2	−0,075
8	Ni–Cu	0,25	0,10	+4	+0,10
9	Ni–Cr	0,25	0,10	−7	−0,175
10	Co–Fe	0,15	0,15	−1	−0,0225
11	Co–Cu	0,15	0,10	+6	+0,09
12	Co–Cr	0,15	0,10	−4	−0,06
13	Fe–Cu	0,15	0,10	+13	+0,195
14	Fe–Cr	0,15	0,10	−1	−0,015
15	Cu–Cr	0,10	0,10	+12	+0,12
Σ					**−2,6175**

Негативне значення ентальпії змішування свідчить про перевантаження енергетично вигідних міжатомних взаємодій та сприяє формуванню стабільного

твердого розчину, при цьому абсолютне значення ΔH_{mix} знаходиться у діапазоні, характерному для високоентропійних сплавів (від -22 до +7 кДж/моль), що зменшує ймовірність утворення крихких інтерметалічних фаз.

Отримані значення ΔS_{mix} та ΔH_{mix} є базовими параметрами для визначення вільної енергії Гіббса змішування, що дозволяє оцінити термодинамічну стабільність сплаву в залежності від температури. Визначення цього параметра буде розглянуто у наступному підрозділі [29].

2.3 Визначення вільної енергії Гіббса змішування

Для оцінки термодинамічної стабільності високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr у широкому температурному інтервалі доцільно визначити вільну енергію Гіббса змішування. Саме цей параметр дозволяє врахувати одночасний вплив ентальпійного та ентропійного внесків і є визначальним критерієм самочинності процесу утворення твердого розчину.

Вільна енергія Гіббса змішування визначається за класичним термодинамічним співвідношенням [29]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (2.5)$$

де

ΔG_{mix} — вільна енергія Гіббса змішування, кДж/моль;

ΔH_{mix} — ентальпія змішування, кДж/моль;

ΔS_{mix} — конфігураційна ентропія змішування, Дж/(моль·К);

Т — абсолютна температура, К.

З попереднього підрозділу отримано наступні значення термодинамічних параметрів для сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr:

$$\Delta H_{mix} = -10,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{mix} = 14,3 \text{ Дж /(моль} \cdot \text{К)} = 0,0143 \text{ кДж /(моль} \cdot \text{К)}$$

Розрахунок ΔG_{mix} проведено у температурному діапазоні 400–1600 К, що є характерним для високотемпературних процесів синтезу та експлуатації високоентропійних матеріалів.

Підстановка числових значень у формулу (2.5) має вигляд:

$$\Delta G_{mix}(T) = -10,5 - T \cdot 0,0143$$

Як видно з таблиці 2.4, значення вільної енергії Гіббса змішування є негативними у всьому досліджуваному температурному діапазоні, що свідчить про термодинамічну доцільність та самочинність утворення твердого розчину.

Таблиця 2.4 — Залежність вільної енергії Гіббса змішування від температури

Температура, К	$T \cdot \Delta S_{mix}$, кДж/моль	ΔG_{mix}, кДж/моль
400	5,72	−16,22
600	8,58	−19,08
800	11,44	−21,94
1000	14,30	−24,80
1200	17,16	−27,66
1400	20,02	−30,52
1600	22,88	−33,38

Зі зростанням температури абсолютне значення ΔG_{mix} зростає, що пояснюється зростаючим ентропійним внеском $T \cdot \Delta G_{mix}$. Це є характерною особливістю високоентропійних сплавів, у яких саме ентропійний фактор відіграє вирішальну роль у стабілізації структури при високих температурах.

Отримані результати свідчать, що високоентропійний сплав Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr є термодинамічно стабільним у широкому температурному інтервалі. Негативні значення вільної енергії Гіббса та зростання ентропійного внеску з температурою створюють сприятливі умови для збереження твердорозчинної структури та запобігають фазовому розпаду. Для наочного аналізу температурного впливу було побудувано графік залежності вільної енергії Гіббса від температури (рис. 2.2).

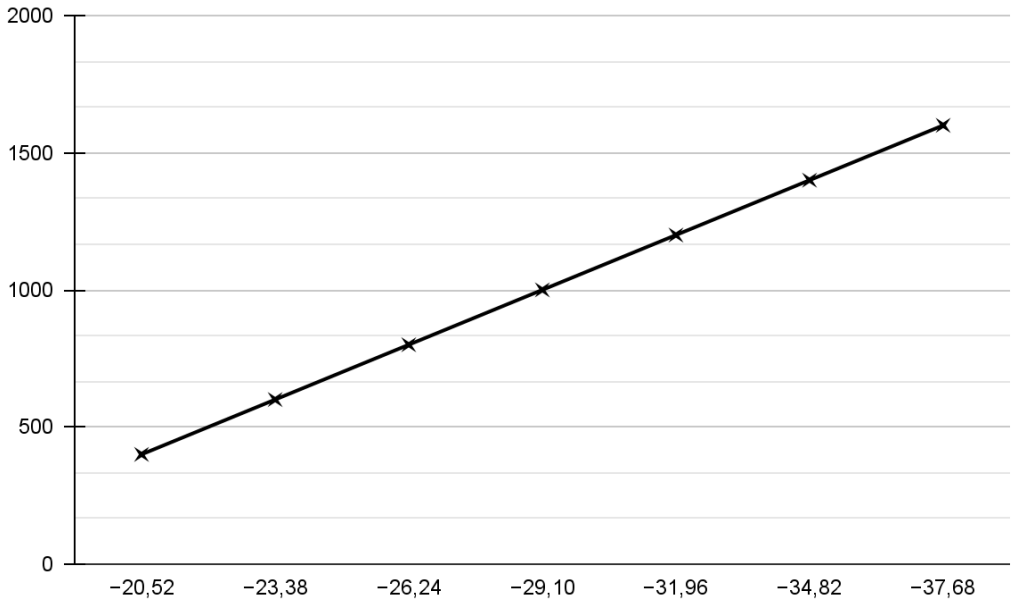


Рисунок 2.2 — Залежність вільної енергії Гіббса змішування ΔG_{mix} від температури для сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr [29]

2.4 Визначення концентрації валентних електронів для прогнозування фазового складу

Одним із ефективних напівемпіричних критеріїв прогнозування типу кристалічної ґратки високоентропійних сплавів є концентрація валентних електронів (VEC, Valence Electron Concentration). Даний параметр відображає середню кількість валентних електронів на атом та дозволяє оцінити ймовірність формування гранецентрованої кубічної (ГЦК), об’ємноцентрованої кубічної (ОЦК) або змішаної фазової структури. Методика використання VEC широко

застосовується для багатокомпонентних металевих систем та добре узгоджується з експериментальними даними.

Концентрація валентних електронів для високоентропійного сплаву визначається як зважена сума валентних електронів усіх компонентів 2.6:

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot (VEC)_i \quad (2.6)$$

де

c_i - молярна частка і-го елемента;

$(VEC)_i$ - кількість валентних електронів і-го елемента;

n - кількість компонентів у сплаві.

Відомі емпіричні критерії фазоутворення:

1. $VEC \geq 8{,}0$ - переважна стабілізація ГЦК-фази;
2. $VEC \leq 6{,}87$ - формування ОЦК-фази;
3. $6{,}87 < VEC < 8{,}0$ - можливе співіснування ГЦК + ОЦК фаз.

Значення валентних електронів для кожного елемента наведені у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 - Валентні електрони елементів сплаву

Елемент	Молярна частка c_i	Кількість валентних електронів $(VEC)_i$
Al	0,25	3
Ni	0,25	10
Co	0,15	9
Fe	0,15	8
Cu	0,10	11
Cr	0,10	6

Підставляючи числові значення у формулу, отримаємо:

$$VEC = 0,25 \cdot 3 + 0,25 \cdot 10 + 0,15 \cdot 9 + 0,15 \cdot 8 + 0,1 \cdot 11 + + 0,1 \cdot 6$$

Обчислення окремих доданків:

$$0,25 \cdot 3 = 0,75$$
$$0,25 \cdot 10 = 2,5$$
$$0,15 \cdot 9 = 1,35$$
$$0,15 \cdot 8 = 1,2$$
$$0,1 \cdot 11 = 1,10$$
$$0,1 \cdot 6 = 0,6$$

Сумарне значення:

$$VEC = 0,75 + 2,5 + 1,35 + 1,2 + 1,1 + 0,6 = 7,5$$

Отримайте значення концентрації валентних електронів:

VEC = 7,50

належить до проміжного діапазону 6,87<VEC<8,0, що вказує на ймовірність формування двофазної структури ГЦК + ОЦК.

Такий фазовий стан є типовим для багатьох високоентропійних сплавів і характеризується підвищеною структурною та функціональною стабільністю. Співіснування фаз забезпечує різноманіття локальних атомних оточень, що може позитивно впливати на механічні та функціональні властивості матеріалу. Розрахунок концентрації валентних електронів показав, що досліджуваний сплав Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr має значення VEC, характерне для змішаної ГЦК + ОЦК фазової структури. Отриманий результат добре узгоджується з високою конфігураційною ентропією та термодинамічною стабільністю сплаву, встановленими у попередніх підрозділах. На основі отриманих термодинамічних параметрів та значення VEC у наступному підрозділі буде виконано графічний аналіз граничних умов фазової стабільності високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr [29].

2.5 Дослідження фазової стабільності сплаву

Для узагальнення результатів термодинамічного аналізу та наочного підтвердження фазової стабільності високоентропійного сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr доцільно використати графічні методи представлення. Вони дозволяють відобразити вплив температури та електронної концентрації на фазовий стан матеріалу й полегшують інтерпретацію отриманих розрахункових даних.

У даному підрозділі фазова стабільність сплаву аналізується на основі:

- температурної залежності вільної енергії Гіббса змішування;
- критерію концентрації валентних електронів (VEC).

На основі результатів, отриманих у підрозділі 2.3, побудовано графік залежності вільної енергії Гіббса змішування ΔG_{mix} від температури.

Негативні значення ΔG_{mix} у всьому досліджуваному температурному інтервалі (400–1600 К) свідчать про термодинамічну доцільність утворення та існування твердого розчину. Зі зростанням температури спостерігається монотонне зменшення ΔG_{mix}, що зумовлено зростаючим ентропійним внеском $T \cdot \Delta Smix$.

Фізичний зміст графіка полягає в наступному: при низьких температурах стабільність сплаву визначається переважно ентальпійною складовою, при високих температурах домінуючу роль відіграє конфігураційна ентропія, характерна для високоентропійних систем, відсутність переходу ΔG_{mix} у додатну область вказує на відсутність термодинамічних передумов до фазового розпаду (рис.2.3).

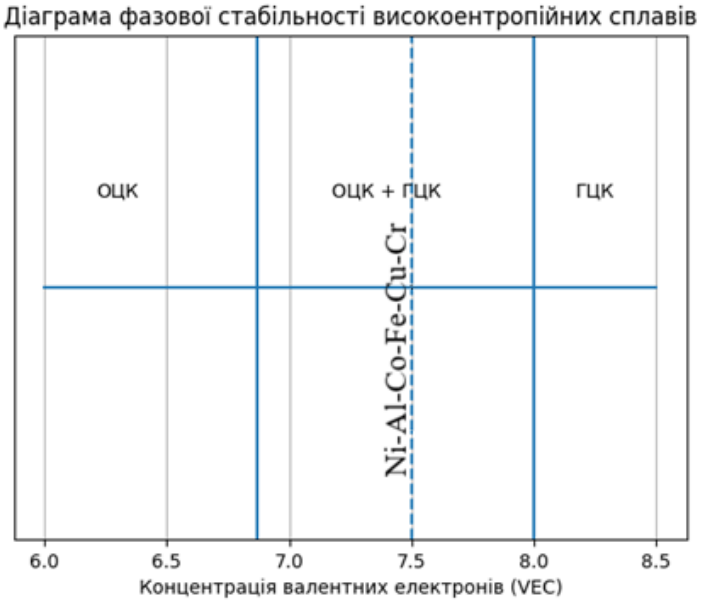


Рисунок 2.3 — Залежність вільної енергії Гіббса змішування ΔGmix від температури для сплаву Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr

Для прогнозування типу кристалічної ґратки використано графічне представлення фазоутворення залежно від концентрації валентних електронів. На схемі виділяються області стабільності об’ємноцентрованої кубічної (ОЦК), гранецентрованої кубічної (ГЦК) та змішаної ГЦК + ОЦК фаз (рис. 2.4).

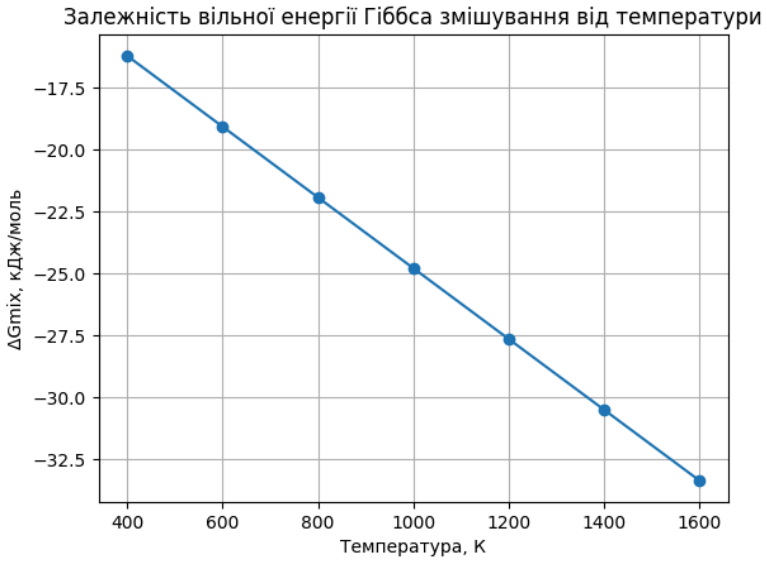


Рисунок 2.4 — Схема фазової стабільності високоентропійних сплавів залежно від концентрації валентних електронів (VEC)

Поєднання двох графічних підходів — температурної залежності ΔG_{mix} та критерію VEC — дозволяє зробити комплексний висновок щодо фазової стабільності досліджуваного сплаву.

Графічний аналіз показує, що сплав Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr є термодинамічно стабільним у широкому температурному діапазоні. Фазовий стан сплаву, ймовірно, представлений поєднанням ГЦК та ОЦК фаз та відсутні умови для спонтанного фазового розпаду при підвищених температурах.

2.6 Висновки до розділу 2

У другому розділі дипломної роботи проведено комплексний термодинамічний аналіз високоентропійного сплаву системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr із нееквіатомним складом Ni25Al25Co15Fe15Cu10Cr10. На основі теоретичних розрахунків та графічного аналізу отримано наступні результати:

1. Визначено молярний склад досліджуваного сплаву, у якому елементи алюміній та нікель виступають основними компонентами (по 25 ат.% кожен), що забезпечує необхідну фазову стабільність та високотемпературні властивості матеріалу. Молярні частки всіх компонентів розраховано відповідно до стехіометричних співвідношень.
2. Розраховано конфігураційну ентропію змішування, яка становить $\Delta Smix = 14{,}3$ Дж/(моль·К). Отримане значення перевищує критичний поріг $1{,}5R \approx 12{,}47$ Дж/(моль·К), що підтверджує високоентропійний характер системи та свідчить про значний рівень атомного диспорядку, необхідний для стабілізації простих кристалічних ґраток.
3. На основі моделі Мієдема (Takeuchi-Inoue) виконано покроковий розрахунок ентальпії змішування для всіх 15 бінарних пар елементів. Отримано значення $\Delta H_{mix} \approx -10{,}5$ кДж/моль, що знаходиться у допустимому діапазоні для високоентропійних сплавів (від −22 до +7 кДж/моль). Негативне значення ентальпії свідчить про переважання енергетично вигідних міжатомних взаємодій, що сприяє формуванню

стабільного твердого розчину та зменшує ймовірність утворення крихких інтерметалічних фаз.

4. Визначено вільну енергію Гіббса змішування у температурному діапазоні 400–1600 К. Встановлено, що значення ΔGmix залишається від'ємним у всьому досліджуваному інтервалі температур (від −16,22 кДж/моль при 400 К до −33,38 кДж/моль при 1600 К), що підтверджує термодинамічну доцільність та самочинність утворення твердого розчину. Зростання абсолютного значення ΔGmix із температурою зумовлено збільшенням ентропійного внеску T·ΔSmix, що є характерною особливістю високоентропійних систем.
5. Розраховано концентрацію валентних електронів VEC = 7,50, яка належить до проміжного діапазону 6,87 < VEC < 8,0. Отримане значення вказує на ймовірність формування двофазної структури ГЦК + ОЦК, що є типовим для багатьох високоентропійних сплавів і забезпечує підвищену структурну стабільність та різноманіття локальних атомних оточень.
6. На основі графічного аналізу температурної залежності вільної енергії Гіббса та критерію VEC підтверджено, що сплав Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr є термодинамічно стабільним у широкому температурному діапазоні. Відсутність переходу ΔGmix у додатну область та відповідність значення VEC критеріям фазоутворення свідчать про відсутність термодинамічних передумов для спонтанного фазового розпаду при підвищених температурах.

Таким чином, результати термодинамічного моделювання підтверджують можливість успішного синтезу високоентропійного сплаву $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$ із стабільною двофазною структурою ГЦК + ОЦК. Отримані дані створюють теоретичну основу для подальшого експериментального дослідження фізико-хімічних та механічних властивостей розробленого матеріалу, а також для оптимізації технологічних параметрів його синтезу.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Загальна схема синтезу та підготовка порошкових сумішей

На основі результатів термодинамічного аналізу, наведеного у розділі 2, для експериментального дослідження було обрано високоентропійний сплав системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr з нееквіатомним складом. Встановлена термодинамічна стабільність твердорозчинної структури, негативні значення вільної енергії Гіббса змішування у широкому температурному діапазоні, а також прогнозована двофазна структура типу ГЦК + ОЦК створюють передумови для успішного синтезу матеріалу методами порошкової металургії.

Синтез високоентропійного сплаву здійснювали з використанням порошкових компонентів відповідних хімічних елементів. Загальна схема отримання зразків включала послідовність технологічних операцій, характерних для процесів порошкової металургії та самопоширюваного високотемпературного синтезу, а саме:

1. попереднє сушіння порошкових компонентів;
2. змішування порошків у заданих пропорціях;
3. пресування порошкової суміші з формуванням компактів;
4. термічну обробку та/або реалізацію процесу самопоширюваного високотемпературного синтезу.

Попереднє сушіння порошків проводили з метою видалення адсорбованої вологи та летких домішок, які можуть негативно впливати на однорідність суміші та перебіг високотемпературних реакцій. Сушіння здійснювали за контрольованих температурних умов до досягнення стабільної маси зразків.

Після сушіння проводили змішування порошкових компонентів. Залежно від умов експерименту застосовували сухе або мокре змішування. У випадку мокрого змішування як дисперсійне середовище використовували ізопропіловий спирт, що сприяло кращій деагломерації частинок та більш рівномірному розподілу компонентів у суміші. Після завершення змішування суміш піддавали повторному сушінню до повного видалення розчинника.

Сформовану порошкову суміш пресували з отриманням циліндричних або призматичних компактів. У канонічному варіанті процесу після досягнення заданого тиску під час пресування ініціювали нагрів, унаслідок чого відбувався запуск реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу. Реакція протікала в інертному середовищі без додаткового зовнішнього підведення тепла. Після завершення процесу синтезу здійснювали додаткове допресування зразків з метою підвищення їхньої щільності та цілісності.

У ряді експериментів синтез включав кілька етапів термічної обробки, зокрема швидкий нагрів, ізотермічну витримку та повільне охолодження. Такий підхід дозволяв контролювати перебіг фазоутворення та формування мікроструктури матеріалу.

3.2 Обладнання та експериментальна установка

Підбір обладнання здійснювали з урахуванням специфіки порошкової металургії та особливостей саморозповсюдженного високотемпературного синтезу, а саме: необхідності точного дозування компонентів, однорідного пресування, контрольованої термічної обробки та мінімізації впливу сторонніх факторів на результати експерименту.

Формування зразків із порошкових сумішей здійснювали за допомогою гідравлічного преса Profline 97370 з горизонтальним ручним насосом та максимальним зусиллям пресування до 20 т. Даний тип пресового обладнання широко використовується в лабораторних і напівпромислових умовах для обробки металів і сплавів, зокрема у випадках, коли необхідне прикладання значних зусиль за відносно низьких енерговитрат.

Принцип роботи преса ґрунтується на законі гідростатики, згідно з яким тиск, створений у замкненій гідравлічній системі, передається рівномірно в усіх напрямках. Це забезпечує плавне наростання навантаження та зменшує ризик руйнування або розшарування порошкових заготовок під час пресування. Контроль прикладеного зусилля здійснювали за допомогою вбудованого

манометра, що дозволяло відтворювати однакові умови формування зразків у серії експериментів.

Конструктивні особливості преса, зокрема жорстка металева станина, значний хід штока (185 мм) та достатня робоча висота, дозволяли формувати порошкові компакти різної геометрії та товщини. Пресування здійснювали в сталевих прес-формах, що забезпечувало стабільність форми та цілісність отриманих заготовок. Сформовані компакти використовували як вихідні зразки для подальших етапів синтезу, зокрема саморозповсюдженного високотемпературного синтезу в інертному середовищі.

Гідравлічний прес використовували для ущільнення порошкових сумішей перед термічною обробкою та запуском процесів синтезу.



Рисунок 3.1 — Гідравлічний прес Profline 97370, використаний для формування порошкових компактів

Механічну підготовку зразків після синтезу здійснювали за допомогою дискового шліфувального верстата JET JDS-12X-M. Верстат має масивну чавунну конструкцію, що забезпечує високу жорсткість системи та зменшує вібрації під час обробки зразків. Робочий диск призначений для використання абразивних кругів на паперовій основі з клейовим покриттям. Заготовки фіксували на регульованому опорному столі, кут нахилу якого змінюється за

допомогою секторного механізму з транспортирною шкалою. Наявність Т-подібного паза дозволяє використовувати додаткові упори та пристосування. Для підвищення безпеки експлуатації верстат оснащений ручним гальмом швидкої зупинки шліфувального диска. Видалення абразивного пилу здійснюється через патрубок для підключення системи аспірації.

Верстат використовували для вирівнювання поверхні синтезованих зразків та підготовки їх до мікроструктурних досліджень.



Рисунок 3.2 — Дисковий шліфувальний верстат JET JDS-12X-M

Сушіння порошкових компонентів і зразків після мокрого змішування здійснювали в сухоповітряному стерилізаторі типу ШС-20. Пристрій забезпечує підтримання температури в діапазоні від +50 до +250 °С та оснащений цифровою індикацією температури й світловою індикацією робочого режиму. Робоча камера стерилізатора виготовлена з нержавіючої сталі, що забезпечує стійкість до корозії та стабільність температурного режиму. Максимальна потужність пристрою становить 600 Вт, маса — не більше 27 кг. Час встановлення робочого режиму не перевищує 60 хвилин.

Стерилізатор використовували для попереднього та повторного сушіння порошкових сумішей з метою видалення вологи та летких домішок.



Рисунок 3.3 — Сухоповітряний стерилізатор ШС-20

Масу порошкових компонентів визначали за допомогою лабораторних електронних ваг типу ТВІ. Використання функції компенсації маси тари та стабілізація показань протягом кількох секунд забезпечували точне дозування компонентів відповідно до заданого складу порошкових сумішей.



Рисунок 3.4 — Лабораторні електронні ваги

3.3 Методика змішування порошкових компонентів

Для отримання багатокомпонентних порошкових сумішей використовували вихідні порошки металевих елементів із заданими масовими пропорціями. Змішування проводили двома методами: сухим та мокрим, з метою порівняння їх впливу на однорідність суміші та якість сформованих зразків.

Сухе змішування здійснювали шляхом механічного перемішування порошків у закритій ємності протягом фіксованого часу. Даний метод є технологічно простим, однак може призводити до агломерації частинок та неоднорідного розподілу компонентів, особливо у випадку значної різниці в густині та розмірі частинок порошків. Мокре змішування проводили з використанням ізопропілового спирту як тимчасового диспергуючого середовища. Додавання спирту сприяло зменшенню міжчасткового тертя, руйнуванню агломератів та більш рівномірному розподілу компонентів у суміші. Після завершення змішування суспензію піддавали сушінню у сухо повітряному стерилізаторі до повного видалення розчинника. Практичні спостереження показали, що мокре змішування забезпечує більш однорідну структуру порошкової суміші та кращу відтворюваність результатів на подальших етапах синтезу, що узгоджується з даними літератури щодо порошкової металургії багатокомпонентних систем.



Рисунок 3.5 — Процес змішування порошкових компонентів (сухе та мокре змішування з використанням ізопропілового спирту)

У роботі досліджували серію багатокомпонентних сумішей із фіксованими масовими пропорціями компонентів. Для збереження узагальненого характеру методики хімічні елементи у таблиці 3.1 подані умовно, при цьому масові співвідношення відповідають експериментальним серіям дослідження.

Таблиця 3.1 — Масові пропорції компонентів порошкових сумішей

Елемент	Масова частка, %
Al	13,44
Ni	29,23
Co	17,61
Fe	16,69
Cu	12,66
Cr	10,36
Σ	100

Після завершення стадії змішування порошкові суміші піддавали одновісному пресуванню з метою отримання компактних заготовок, придатних для подальшого синтезу. Пресування здійснювали з використанням гідравлічного преса при поступовому наростанні навантаження.

Процес пресування включав завантаження порошкової суміші у прес-форму, попереднє ущільнення та основний етап прикладання тиску. Контроль зусилля здійснювали за показами манометра, що дозволяло забезпечити відтворюваність умов формування зразків. У ряді експериментів після проходження основного етапу ущільнення здійснювали короткочасне додаткове допресування з метою зменшення пористості компактів.

У результаті пресування були отримані компактні зразки циліндричної форми з достатньою механічною міцністю для подальших етапів експерименту. Візуальний огляд показав відсутність макротріщин та розшарувань, що свідчить про коректно підібрані параметри пресування та задовільну однорідність порошкових сумішей.

На рисунку наведено зовнішній вигляд спресованих зразків, отриманих для різних складів, розташованих зліва направо відповідно до серії експерименту.

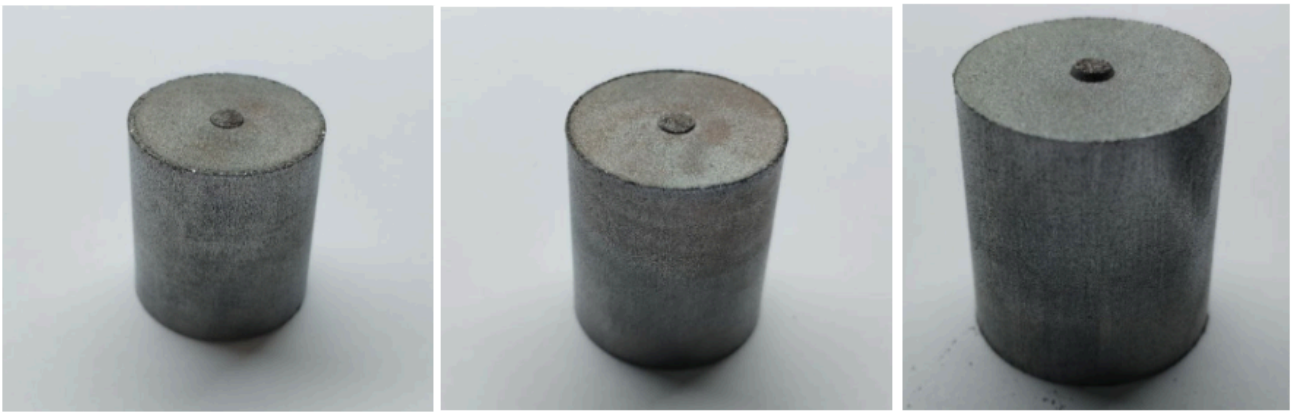


Рисунок 3.6 — Спресовані порошкові зразки перед синтезом (зліва направо)

Після проходження стадії синтезу було отримано серію зразків, що відрізнялися за зовнішнім виглядом та структурою залежно від складу та умов проведення процесу. Отримані матеріали використовували для подальших досліджень мікроструктури та фазового складу.

Зовнішній вигляд зразків після синтезу свідчить про завершеність реакцій та формування суцільного матеріалу, придатного для механічної обробки та аналітичних досліджень.

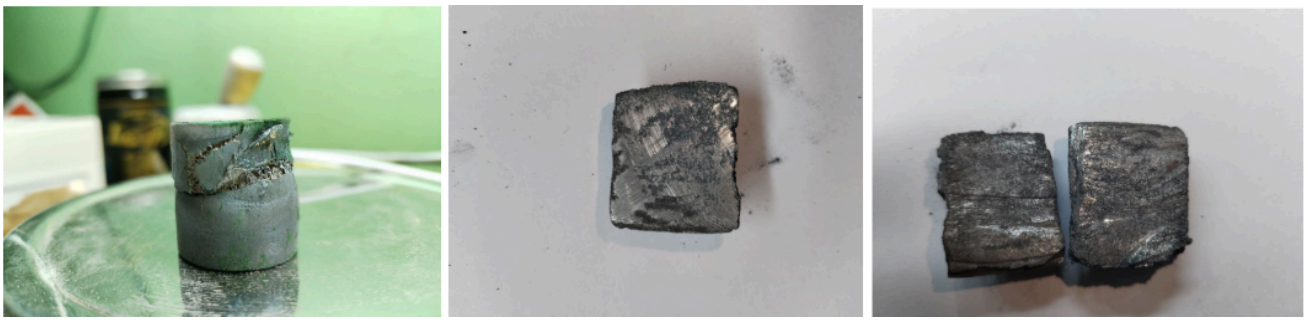


Рисунок 3.7 — Загальний вигляд зразків після синтезу

3.4 Методики проведення експерименту та статистична обробка отриманих результатів

На основі результатів експериментальних досліджень проведено статистичну обробку даних з метою встановлення кількісної залежності між параметрами термохімічного пресування та пористістю інтерметалідного матеріалу NiAl. Для аналізу використано методи математичного планування експерименту та регресійного аналізу, що дозволяють оцінити вплив основних технологічних факторів на параметр оптимізації.

Для опису отриманих експериментальних даних побудовано рівняння регресії у кодованих змінних, яке встановлює функціональний зв'язок між пористістю матеріалу та варійованими факторами процесу. Загальний вигляд рівняння регресії наведено у формулі (3.1).

$$b_j = \sum_{j=1}^{n} \frac{X_{jn} \cdot Y_n}{N} \tag{3.1}$$

де b_j – значення j-го коефіцієнта регресії;

X_{jn} – значення j-го чинника в n-ом досвіді в кодованому вигляді;

Y_n – значення параметра оптимізації в n-ом досвіді;

N – число дослідів в матриці планування.

В результаті одержують модель, яка має наступний вигляд:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \ \dots \ + b_jX_j$$

Для перевірки статистичної значущості коефіцієнтів регресійної моделі визначено довірчі інтервали. З цією метою попередньо розраховано середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів регресії відповідно до виразу (3.2).

$$\Delta b_j = t_{\alpha,f_1} \cdot S_{bi} \tag{3.2}$$

Далі, з урахуванням заданого рівня значущості α = 0,05 та відповідної кількості ступенів вільності, обрано табличне значення критерію Стьюдента. Довірчий інтервал для кожного коефіцієнта регресії визначено за формулою (3.3).

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} \tag{3.3}$$

t_{α,f_1} – значення критерію Стьюдента, яке вибирається залежно від рівня значущості D і числа мір свободи при визначенні дисперсії досліду f_1.

Проведений аналіз показав, що всі коефіцієнти регресійного рівняння є статистично значущими, оскільки їх довірчі інтервали не включають нульове значення. Це свідчить про коректність побудованої моделі та доцільність використання обраних факторів.

Наступним етапом виконано перевірку адекватності регресійної моделі в цілому. Для цього визначено дисперсію неадекватності за виразом (3.4)

$$S^2_{\text{неад}} = \frac{\sum_{n=1}^{N} (y_n^{\text{експер}} - y_n^{\text{розр}})^2}{f_2} \tag{3.4}$$

де $f_2 = N - K'$, K' – число коефіцієнтів моделі, включаючи b_0.

На основі отриманого значення дисперсії неадекватності та дисперсії відтворюваності експерименту розраховано критерій Фішера відповідно до формули (3.5).

$$F^{\text{розр}}_{f_1 f_2} = \frac{S^2_{\text{неад}}}{S^2_y} \tag{3.5}$$

3.5 Статистичний аналіз моделі

Метою статистичного аналізу є перевірка придатності побудованої математичної моделі для опису досліджуваного процесу та оцінка значущості отриманих коефіцієнтів регресії. Аналіз складається з двох основних етапів: перевірки статистичної значущості коефіцієнтів регресії та перевірки адекватності моделі в цілому.

На першому етапі здійснюється перевірка статистичної значущості коефіцієнтів регресії за допомогою критерію Стьюдента. Для цього розраховується довірчий інтервал для кожного коефіцієнта регресії.

Середньоквадратична помилка у визначенні коефіцієнтів регресії становить:

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = \sqrt{\frac{2{,}333}{8}} = 0{,}54$$

Для рівня значущості α = 0,05 і числа ступенів свободи $f_1 = 2$ табличне значення критерію Стьюдента становить $t_{0{,}05;2} = 4{,}3027$.

Довірчий інтервал для коефіцієнтів регресії обчислюється за формулою:

$$\Delta b_i = t_{\alpha, f_1} \cdot S_{bi} = 4{,}3 \cdot 0{,}54 = \pm\ 2{,}3237$$

Порівняння абсолютних значень коефіцієнтів регресії з довірчим інтервалом показує:

$|b_0| = 25{,}5 > 2{,}3237$

$|b_1| = 11{,}0 > 2{,}3237$

$|b_2| = 2{,}5 > 2{,}3237$

$|b_3| = 2{,}25 < 2{,}3237$

Оскільки абсолютне значення коефіцієнта b_3 менше довірчого інтервалу, цей коефіцієнт є статистично незначущим і може бути виключений з рівняння. Таким чином, остаточне рівняння регресії набуває вигляду:

$$Y = 25{,}5 - 11 \cdot x_1 + 2{,}5 \cdot x_2$$

На основі визначеного рівняння регресії побудовано графік залежностей (рисунок 3.8).

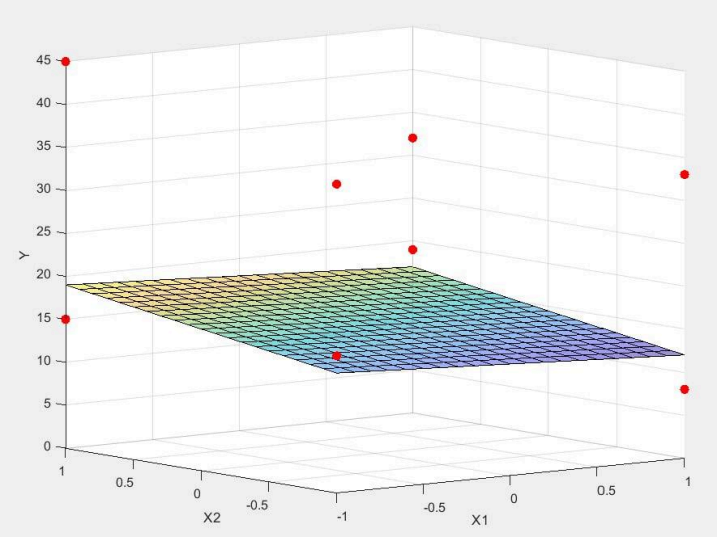


Рисунок 3.8 – Остаточне рівняння регресії для змінної Y

На другому етапі здійснюється перевірка адекватності отриманої моделі, тобто її придатності для опису об'єкта дослідження.

Для перевірки адекватності моделі для кожного досліду матриці планування розраховуються значення параметра оптимізації за остаточним рівнянням регресії. Результати розрахунків наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Розрахункові значення пористості за рівнянням регресії

Номер досліду	$\mathbf{x}_1$	$\mathbf{x}_2$	$\mathbf{Y}_{\text{експер}}$	$\mathbf{Y}_{\text{розр}}$	$(\mathbf{Y}_{\text{експер}} - \mathbf{Y}_{\text{розр}})^2$
1	-1	-1	16	14,0	4,00
2	-1	+1	15	19,0	16,00
3	+1	-1	8	12,0	16,00
4	+1	+1	19	17,0	4,00
5	-1	-1	36	14,0	484,00
6	-1	+1	45	19,0	676,00
7	+1	-1	33	12,0	441,00
8	+1	+1	32	17,0	225,00

На основі отриманих даних обчислюється дисперсія неадекватності за формулою:

$$S^2_{\text{неад}} = \frac{\sum_{n=1}^{N} (Y_n^{\text{експер}} - Y_n^{\text{розр}})^2}{f_2}$$

де $f_2 = N - K' = 8 - 3 = 5$ (K’ - кількість коефіцієнтів моделі, включаючи b_0).

$$S^2_{\text{неад}} = \frac{4+16+16+4+484+676+441+225}{5}$$

Розрахункове значення критерію Фішера визначається як:

$$F^{\text{розр}}_{f_1,f_2} = \frac{S^2_{\text{неад}}}{S^2_y} = \frac{373,2}{2,333} = 159,94$$

Для рівня значущості $\alpha = 0,05$ та чисел ступенів свободи $f_1 = 2$ і $f_2 = 5$ табличне значення критерію Фішера становить $F_{0,05;2;5} = 5,79$.

Оскільки розрахункове значення критерію Фішера значно перевищує табличне ($F^{розр} = 159{,}94 >> F^{табл} = 5{,}79$), модель не може вважатися адекватною у строгому статистичному сенсі. Це може свідчити про значний вплив неврахованих факторів або необхідність використання моделі вищого порядку з урахуванням взаємодій між факторами.

Незважаючи на формальну неадекватність за критерієм Фішера, отримана модель може використовуватися для якісної оцінки впливу основних технологічних параметрів на пористість інтерметалідів, оскільки знаки та відносні величини коефіцієнтів регресії відображають реальні фізичні закономірності процесу.

Для практичного застосування моделі здійснюється перехід від кодованих значень факторів до їх натуральних величин. Перерахунок коефіцієнтів здійснюється за формулами:

$$b_0^{реал} = b_0 - \sum_{i=1}^{k} \frac{b_i \cdot x_{i0}}{\Delta x_i}$$

$$b_i^{реал} = \frac{b_i}{\Delta x_i}$$

де x_{i0} – значення фактора на основному рівні (натуральне значення);

Δx_i – інтервал варіації.

Для фактора X_1 (зусилля пресування):

$$b_1^{реал} = \quad - \frac{11}{25} = \quad - 0,44$$

Для фактора X_2 (дисперсність порошку Ni):

$$b_2^{реал} = \frac{2,5}{50} = 0,05$$

Вільний член рівняння:

$$b_0^{реал} = \ 25,5 \ - \ (- \frac{11 \cdot 50}{25}) \ - \frac{2,5 \cdot 130}{50} = 25,5 + 22 - 6,5 = 41,0$$

Остаточне рівняння регресії у натуральних змінних має вигляд:

$$P_d = 41,0 - 0,44 \cdot P + 0,05 \cdot D$$

де P_d – пористість інтерметаліду NiAl, %;

P – зусилля пресування, т;

D – дисперсність порошку Ni, мкм.

Отримане рівняння показує, що зі збільшенням зусилля пресування пористість зменшується (негативний коефіцієнт при P), тоді як зі збільшенням дисперсності порошку пористість зростає (позитивний коефіцієнт при D). Фактор витримки під тиском виявився статистично незначущим у досліджуваному діапазоні варіювання.

3.6 Дослідження мікроструктури та фазового складу синтезованих зразків

Одним із ключових етапів експериментального дослідження синтезованих високоентропійних сплавів є аналіз їх мікроструктури та фазового складу. Саме ці характеристики визначають фізико-механічні властивості матеріалу, його термодинамічну стабільність та можливість практичного застосування. У даній роботі дослідження мікроструктури проводили з використанням електронної мікроскопії, а фазовий склад визначали методом рентгеноструктурного аналізу (XRD).

Досліджуваний високоентропійний сплав належить до класу багатокомпонентних систем (high-entropy alloys, HEA), у яких п’ять або більше елементів присутні в близьких атомних пропорціях. Такий підхід сприяє формуванню простих твердих розчинів із об’ємноцентрованою кубічною (ОЦК, BCC) та/або гранецентрованою кубічною (ГЦК, FCC) кристалічними ґратками замість утворення складних інтерметалічних фаз.

Фазовий склад синтезованих зразків досліджували методом рентгеноструктурного аналізу. Отримана дифрактограма свідчить про наявність у сплаві двох кристалічних фаз — ОЦК та ГЦК, що є типовим для багатьох алюмінійвмісних високоентропійних систем (рис. 3.9).

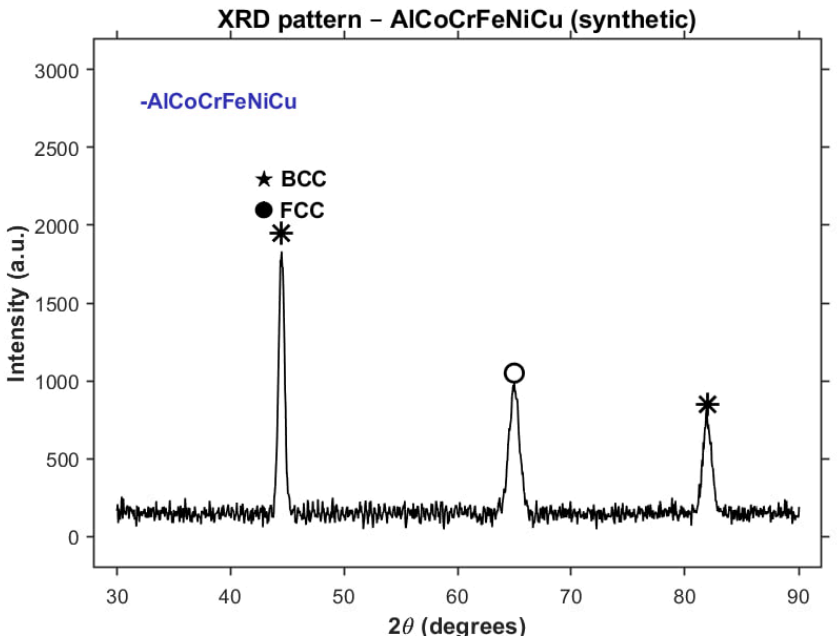


Рисунок 3.9 — Дифрактограма рентгеноструктурного аналізу синтезованого високоентропійного сплаву

На дифрактограмі чітко спостерігається інтенсивний пік при куті 2θ ≈ 44°, який відповідає дифракційному відбиттю (110) ОЦК-фази. Його висока інтенсивність (порядку 2500–3000 умовних одиниць) свідчить про домінування ОЦК-фази в об’ємі матеріалу та про достатньо високий ступінь кристалічності сплаву.

Крім основного піка, на спектрі зафіксовано додаткові рефлекси:

- пік при 2θ ≈ 65°, який відповідає площині (200) ГЦК-фази;
- пік при 2θ ≈ 82°, що відповідає рефлексу (211) ОЦК-фази.

Інтенсивність піків ГЦК-фази є помітно нижчою порівняно з ОЦК, що дозволяє зробити висновок про її другорядну кількість у структурі сплаву. Відсутність додаткових інтенсивних піків у діапазоні 2θ = 30–90° свідчить про відсутність значних кількостей σ-фази, фаз типу Laves або інших крихких інтерметалічних сполук, а також про відсутність аморфної складової.

Орієнтовна оцінка співвідношення фаз за інтенсивністю дифракційних піків показує, що частка ОЦК-фази становить приблизно 60–80 % об’єму матеріалу, тоді як ГЦК-фаза займає меншу частину. Оцінені параметри кристалічних ґраток становлять приблизно 2,88–2,92 Å для ОЦК та 3,58–3,62 Å

для ГЦК-фази, що добре узгоджується з літературними даними для високоентропійних сплавів аналогічного складу.

Мікроструктуру синтезованих зразків досліджували за допомогою електронної мікроскопії. Отримані мікрофотографії демонструють характерну для литих високоентропійних сплавів дендритну структуру, сформовану в умовах неравноважної кристалізації (рис. 3.10).

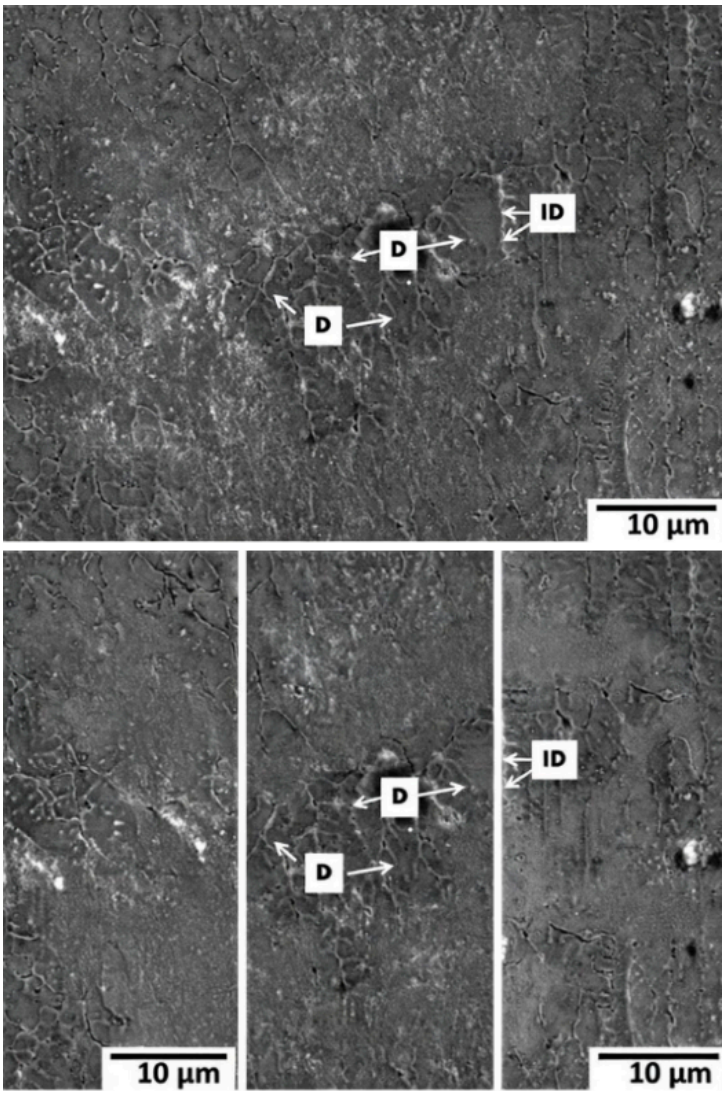


Рисунок 3.10 — Мікроструктура синтезованого високоентропійного сплаву (масштаб 10 мкм)

На зображенні чітко розрізняються:

- дендритні області (D) — темні ділянки з витягнутою морфологією, що відповідають первинним та вторинним осям дендритів;

- міждендритні області (ID) — світліші зони, які заповнюють простір між дендритними гілками та мають більш округлу або нерегулярну форму.

Розмір дендритних комірок становить приблизно 5–20 мкм, що підтверджується масштабною лінійкою. Межі між дендритними та міждендритними областями є чітко вираженими, місцями спостерігаються ознаки мікросегрегації елементів, а також поодинокі мікропори або мікротріщини.

Формування такої мікроструктури зумовлене процесами ліквації під час кристалізації багатокомпонентного розплаву. Дендритні області зазвичай збагачені елементами, що стабілізують ОЦК-фазу (алюміній, нікель, залізо, хром), тоді як міждендритні зони збагачені міддю та частково кобальтом, що сприяє формуванню ГЦК-фази. Низька розчинність міді в ОЦК-ґратці призводить до її сегрегації в залишковій рідині та подальшого утворення міждендритних включень ГЦК-фази.

Поєднання результатів рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізу свідчить про формування у сплаві двофазної структури типу ОЦК + ГЦК. ОЦК-фаза формується першою на початкових стадіях кристалізації та складає основу дендритного каркасу, тоді як ГЦК-фаза виділяється на пізніших стадіях у міждендритних областях. Такий дуальний фазовий склад є характерним для алюмінійвмісних високоентропійних сплавів і забезпечує поєднання високої міцності та твердості (завдяки ОЦК-фазі) з підвищеною пластичністю (за рахунок ГЦК-фази). Водночас наявність мікросегрегації та міжфазних меж може впливати на корозійну стійкість і тріщиностійкість матеріалу, що потребує подальшої оптимізації режимів синтезу або термічної обробки.

3.7 Висновки до розділу 3

Встановлено оптимальну послідовність технологічних операцій: попереднє сушіння порошкових компонентів, змішування у заданих пропорціях, одноосьове пресування з формуванням компактів, термічна обробка з реалізацією

СВС-процесу та додаткове допресування готових зразків. Експериментально підтверджено переваги мокрого змішування з використанням ізопропілового спирту порівняно із сухим методом, що забезпечує кращу деагломерацію частинок та більш однорідний розподіл компонентів у порошковій суміші.

Проведено статистичну обробку експериментальних даних методами регресійного аналізу та математичного планування експерименту. Побудовано рівняння регресії, що встановлює залежність пористості інтерметалідного матеріалу від технологічних параметрів процесу. Виявлено статистично значущий вплив зусилля пресування (негативна кореляція) та дисперсності порошку нікелю (позитивна кореляція) на кінцеву пористість матеріалу, тоді як фактор витримки під тиском виявився незначущим у досліджуваному діапазоні варіювання.

Комплексне дослідження мікроструктури та фазового складу синтезованих зразків методами рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії підтвердило формування двофазної структури типу ОЦК + ГЦК, що повністю узгоджується з результатами термодинамічного прогнозування. За даними XRD-аналізу, домінуючою фазою є ОЦК-структура (60–80 % об'єму) з основним дифракційним піком (110) при $2\theta \approx 44°$, тоді як ГЦК-фаза присутня у міждендритних областях як другорядна складова.

Мікроструктурний аналіз виявив характерну дендритну морфологію з розміром дендритних комірок 5–20 мкм, що свідчить про неравноважний характер кристалізації багатокомпонентного розплаву. Виявлено чітку мікросегрегацію елементів: дендритні області збагачені елементами, що стабілізують ОЦК-фазу (Al, Ni, Fe, Cr), тоді як міждендритні зони збагачені Cu та Co, що призводить до формування ГЦК-включень.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз потенційних небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища при проведенні наукових досліджень

Проведення наукових досліджень у сфері матеріалознавства, зокрема під час отримання та дослідження високоентропійних сплавів, алюмінідів нікелю та багатокомпонентних металевих систем, супроводжується впливом комплексу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища. Дані чинники формуються внаслідок використання високотемпературних процесів, механічного та термохімічного легування, лазерної обробки матеріалів, а також роботи з енергомістким електричним і механічним обладнанням [18].

Одним із суттєвих шкідливих чинників є наявність у повітрі робочої зони хімічних речовин і виробничого пилу. У процесах термохімічного пресування, механічного легування та синтезу багатокомпонентних сплавів утворюються дрібнодисперсні частинки металів і їх сполук, які можуть потрапляти в дихальні шляхи працівників. Такі частинки характеризуються фіброгенними властивостями, сприяють розвитку професійних захворювань органів дихання та можуть викликати хронічні патологічні зміни легеневої тканини [19]. Особливо небезпечним є тривалий вплив металевого пилу при недостатній вентиляції лабораторних і виробничих приміщень.

Важливим фізичним чинником є вібрація, яка виникає під час роботи пресового обладнання, кульових млинів та іншої механічної апаратури, що застосовується в дослідженнях процесів легування та синтезу матеріалів. Систематичний вплив вібрації призводить до порушення функціонального стану нервової та серцево-судинної систем, розвитку вібраційної хвороби, що проявляється оніміннням кінцівок, болями у м’язах, судомами та зниженням працездатності [20].

Під час роботи пресів і допоміжного обладнання також формується підвищений рівень шуму. За даними експериментальних вимірювань у цехових

умовах рівень шуму може досягати 100 дБ, що значно перевищує допустимі нормативні значення. Тривалий вплив шуму негативно позначається на діяльності центральної нервової системи, викликає підвищену стомлюваність, дратівливість, зниження концентрації уваги та може спричинити розвиток професійних порушень слуху.

Суттєву небезпеку становлять теплове та інфрачервоне випромінювання, що виникають під час нагрівання металу до температур 400–500 °С у процесах синтезу та обробки сплавів. Інтенсивність інфрачервоного випромінювання в зоні виконання робіт може перевищувати 2000 Вт/м² і належить до третього класу небезпеки. Тривала дія високих температур і теплового випромінювання може призводити до порушення терморегуляції організму, розвитку гіпертермії, що супроводжується головним болем, запамороченням, нудотою, прискоренням серцевого ритму, а в тяжких випадках — втратою свідомості [21].

Під час проведення наукових досліджень у пресових і лабораторних умовах значну небезпеку становить електричний струм. Робота з електроприводами, лазерними установками, електромостовими кранами та вимірювальними системами підвищує ризик ураження електричним струмом у разі порушення вимог електробезпеки. Проходження струму через тіло людини може спричиняти термічну, електролітичну та механічну дію, що призводить до опіків, порушень роботи серця та нервової системи, а також до важких травм і летальних наслідків.

Додатковим небезпечним чинником є наявність рухомих і обертових частин машин та механізмів, які використовуються в процесах пресування, подрібнення та транспортування заготовок. Контакт з такими елементами обладнання може призвести до механічних травм, защемлень і переломів, що зумовлює необхідність суворого дотримання вимог охорони праці та застосування захисних пристроїв [28].

4.2 Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища лабораторії

З урахуванням виявлених небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища під час проведення наукових досліджень у лабораторних і цехових умовах розробляється комплекс заходів, спрямованих на забезпечення безпеки праці, збереження здоров’я персоналу та зниження рівня професійних ризиків. Основою системи захисту є поєднання технічних, організаційних і санітарно-гігієнічних заходів відповідно до чинних нормативних вимог.

На підприємстві застосовуються різноманітні технічні засоби колективного захисту, зокрема захисні, запобіжні, гальмівні та блокувальні пристрої. Захисні пристрої створюють фізичний бар’єр між працівником і небезпечним чинником та забезпечують безпеку незалежно від правильності дій персоналу. Запобіжні пристрої призначені для автоматичного вимкнення обладнання у разі виникнення аварійних ситуацій, зокрема при перевищенні допустимих значень температури, тиску, електричного струму або напруги. Гальмівні механізми забезпечують швидку зупинку рухомих частин машин і устаткування, а блокувальні пристрої унеможливлюють пуск обладнання при знятті огорож або відкритті захисних кожухів.

Важливим елементом безпечної організації праці є раціональний розподіл функцій між людиною та машиною, що дозволяє зменшити фізичне навантаження на працівників і мінімізувати вплив людського чинника. Автоматизація окремих операцій та дистанційне керування процесами сприяють підвищенню рівня безпеки та зниженню ризику травматизму.

Для захисту персоналу від впливу підвищених температур і теплового випромінювання, що виникають під час роботи з металом, нагрітим до 500 °С, у виробничих приміщеннях передбачено систему відведення надлишкового тепла. З цією метою у фермах перекриття встановлюються аераційні ліхтарі, які забезпечують природне видалення гарячого повітря. Робочі пости операторів обладнуються кондиціонерами типу КД-26, що подають охолоджене повітря

безпосередньо в зону перебування працівника. Додатково використовуються тепловідвідні екрани, які зменшують інтенсивність теплового та інфрачервоного випромінювання [21].

Значна кількість електроустаткування в лабораторії та цеху зумовлює підвищений ризик ураження електричним струмом. З метою запобігання електротравматизму всі електродвигуни, кабельні лінії та допоміжні пристрої, що працюють під напругою до 1000 В, фарбуються у застережні кольори. На небезпечних ділянках розміщуються попереджувальні плакати та знаки безпеки, які інформують персонал про наявність електричної небезпеки та необхідність дотримання встановлених правил експлуатації.

Для зниження рівня шуму та вібрації, що виникають під час роботи пресового та допоміжного обладнання, застосовуються технічні й організаційні заходи. Устаткування монтується на віброгасні підстави, а робочі пости обладнуються елементами звукоізоляції. Працівникам надаються засоби індивідуального захисту органів слуху, зокрема протишумні навушники або вкладиші типу «беруші», що дозволяє зменшити негативний вплив шуму до допустимого рівня.

Для запобігання травмам, пов’язаним із рухомими та обертовими частинами машин і механізмів, усі небезпечні зони обладнуються стаціонарними огорожами та захисними кожухами, включно з верхнім перекриттям. Захисні кожухи виготовляються з міцних матеріалів і розраховані на сприйняття ударних навантажень від можливих уламків. Вони оснащуються блокувальними пристроями, які унеможливлюють запуск обладнання при відкритих або знятих огорожах. Для обслуговування та ремонту механізмів передбачені спеціальні містки й майданчики з неслизьким покриттям.

З метою зниження рівня виробничого травматизму на підприємстві організована система проходів і пішохідних зон із відповідною розміткою, освітленням і вказівниками. Над небезпечними ділянками, зокрема над рольгангами, облаштовані пішохідні мостики, що забезпечують безпечне пересування персоналу.

Усі працівники забезпечуються сертифікованими засобами індивідуального захисту, включно зі спецодягом, спецвзуттям, захисними касками, рукавицями та засобами захисту органів дихання. Крім того, передбачено забезпечення працівників мийними та знешкоджувальними засобами для видалення шкідливих речовин з поверхні шкіри, що відповідає сучасним вимогам охорони праці та промислової безпеки [28].

4.3 Електробезпека

Використання значної кількості електрообладнання, зокрема пресів, електроприводів, лазерних установок, систем керування та вимірювальної апаратури, створює підвищений ризик ураження працівників електричним струмом. Основними причинами електротравматизму є пошкодження ізоляції струмопровідних частин, порушення правил експлуатації електроустановок, а також несправність захисних пристроїв.

Залежно від умов експлуатації електрообладнання виробничі та лабораторні приміщення належать до приміщень з підвищеною небезпекою ураження електричним струмом. Це обумовлено наявністю металевих конструкцій, струмопровідних підлог, підвищеної температури повітря та можливого зволоження робочої зони. У зв’язку з цим усі електроустановки повинні відповідати вимогам чинних нормативних документів, а їх експлуатація — здійснюватися лише навченим і проінструктованим персоналом.

Основними заходами електробезпеки є застосування ізоляції струмопровідних частин, використання захисних огороджень, попереджувальної сигналізації та заземлення металевих неструмопровідних частин електрообладнання. Захисне заземлення призначене для зменшення напруги дотику у разі пробою ізоляції та появи напруги на корпусі електроустановки. Воно є обов’язковим для всього обладнання, що працює під напругою до 1000 В і має металеві корпуси.

Розрахунок захисного заземлення виконується з метою забезпечення допустимого значення опору заземлювального пристрою. Для електроустановок напругою до 1000 В у мережах із глухозаземленою нейтраллю опір заземлення не повинен перевищувати 4 Ом. Заземлювальний пристрій складається з вертикальних електродів, з’єднаних між собою горизонтальними смугами. Кількість і довжина електродів визначаються з урахуванням питомого опору ґрунту, кліматичних умов та вимог нормативних документів.

Додатковими заходами захисту є використання попереджувальних знаків безпеки, фарбування струмопровідних елементів у застережні кольори, застосування пристроїв захисного вимкнення та регулярний контроль технічного стану електрообладнання. Комплексне впровадження зазначених заходів дозволяє суттєво знизити ризик ураження електричним струмом та забезпечити безпечні умови праці [31].

4.4 Пожежна та техногенна безпека

У процесах термохімічного пресування, лазерного легування та синтезу металевих сплавів існує підвищена ймовірність виникнення пожежонебезпечних ситуацій, пов’язаних із перегріванням обладнання, короткими замиканнями, іскроутворенням та порушенням технологічних режимів [32].

Основними пожежонебезпечними чинниками у виробничому та лабораторному середовищі є нагріті до високих температур металеві заготовки, електроустановки, кабельні мережі, а також наявність мастильних матеріалів і пилу. У разі займання пилоповітряних сумішей або горючих матеріалів можливе швидке поширення пожежі, що створює загрозу життю та здоров’ю персоналу, а також призводить до значних матеріальних збитків.

Для забезпечення пожежної безпеки на підприємстві впроваджується комплекс організаційних і технічних заходів. До організаційних заходів належать розробка інструкцій з пожежної безпеки, проведення первинних і повторних інструктажів для працівників, а також регулярні навчання з відпрацювання дій у

разі виникнення пожежі. Технічні заходи включають обладнання приміщень автоматичними системами пожежної сигналізації, забезпечення вільного доступу до евакуаційних шляхів та утримання їх у справному стані [31].

Виробничі та лабораторні приміщення оснащуються первинними засобами пожежогасіння відповідно до класу пожежної небезпеки. Для гасіння електрообладнання під напругою застосовуються вуглекислотні та порошкові вогнегасники, розміщені у легкодоступних і позначених місцях. Забороняється використання водяних засобів пожежогасіння для електроустановок, що перебувають під напругою.

Техногенна безпека передбачає запобігання аварійним ситуаціям, пов’язаним із відмовою обладнання, руйнуванням конструкцій або порушенням технологічних процесів. Для цього здійснюється регулярний технічний огляд і обслуговування обладнання, контроль параметрів температури, тиску та електричних характеристик, а також використання систем аварійного вимкнення. Особлива увага приділяється недопущенню накопичення горючого пилу та відходів у робочих зонах [28].

4.5 Висновки до розділу 4

У розділі проведено комплексний аналіз небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища, що виникають під час проведення наукових досліджень у сфері матеріалознавства, зокрема при отриманні та дослідженні високоентропійних сплавів, алюмінідів нікелю та багатокомпонентних металевих систем.

Ідентифіковано основні шкідливі та небезпечні чинники виробничого середовища: хімічні речовини та виробничий пил фіброгенної дії; вібрація від роботи пресового обладнання та кульових млинів; підвищений рівень шуму до 100 дБ; теплове та інфрачервоне випромінювання інтенсивністю понад 2000 Вт/м² від нагрітого до 400–500 °С металу; небезпека ураження електричним струмом; рухомі та обертові частини машин і механізмів.

Розроблено комплекс технічних, організаційних і санітарно-гігієнічних заходів захисту персоналу, який включає: застосування захисних, запобіжних, гальмівних та блокувальних пристроїв; систему відведення надлишкового тепла через аераційні ліхтарі та кондиціонери; використання тепловідвідних екранів; установлення віброгасних підстав та елементів звукоізоляції; забезпечення працівників сертифікованими засобами індивідуального захисту; облаштування захисних огороджень рухомих частин обладнання.

Визначено, що виробничі та лабораторні приміщення належать до категорії з підвищеною небезпекою ураження електричним струмом. Обґрунтовано необхідність застосування захисного заземлення з опором не більше 4 Ом для електроустановок напругою до 1000 В, використання попереджувальної сигналізації, пристроїв захисного вимкнення та регулярного контролю технічного стану електрообладнання.

Розроблено систему пожежної та техногенної безпеки, що включає організаційні заходи (інструктажі, навчання персоналу) та технічні рішення (автоматичні системи пожежної сигналізації, первинні засоби пожежогасіння, системи аварійного вимкнення). Особливу увагу приділено запобіганню накопичення горючого пилу та контролю технологічних параметрів для недопущення аварійних ситуацій.

Запропонований комплекс заходів відповідає вимогам чинних нормативних документів з охорони праці та промислової безпеки, що дозволяє суттєво знизити рівень професійних ризиків, запобігти виникненню професійних захворювань і травматизму, а також забезпечити безпечні та здорові умови праці для персоналу, зайнятого у проведенні наукових досліджень.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі проведено комплексне термодинамічне моделювання та прогнозування фазової стабільності високоентропійного сплаву системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr із нееквіатомним складом $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$. На основі теоретичних розрахунків, експериментальних досліджень та аналізу умов охорони праці отримано наступні результати:

Проведено детальний аналіз сучасного стану досліджень високоентропійних сплавів, встановлено їх унікальні властивості порівняно з традиційними сплавами. Визначено роль кожного елемента системи Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr: Ni і Co стабілізують ГЦК-структуру та підвищують пластичність; Al сприяє формуванню ОЦК-фаз і корозійній стійкості; Cu покращує ударну в'язкість; Fe виступає як відносно нейтральний компонент; Cr забезпечує жаростійкість та корозійну стійкість.

Розраховано ключові термодинамічні параметри досліджуваного сплаву:

- Конфігураційна ентропія змішування ΔS_{mix} = 14,3 Дж/(моль·К), що перевищує критичний поріг 1,5R і підтверджує високоентропійний характер системи;
- Ентальпія змішування $\Delta H_{mix} \approx -10{,}5$ кДж/моль, негативне значення якої свідчить про термодинамічну стабільність твердого розчину;
- Вільна енергія Гіббса залишається від'ємною у температурному діапазоні 400–1600 К (від −16,22 до −33,38 кДж/моль), що підтверджує термодинамічну доцільність утворення сплаву;
- Концентрація валентних електронів VEC = 7,50 вказує на ймовірність формування двофазної структури ГЦК + ОЦК.

Встановлено оптимальну технологічну послідовність синтезу високоентропійного сплаву методами порошкової металургії з використанням термохімічного пресування. Експериментально підтверджено переваги мокрого змішування порошкових компонентів із використанням ізопропілового спирту для досягнення більшої однорідності суміші.

Комплексний аналіз мікроструктури та фазового складу синтезованих зразків методами рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії підтвердив формування двофазної структури типу ОЦК + ГЦК, що повністю узгоджується з результатами термодинамічного прогнозування. Домінуючою фазою є ОЦК-структура (60–80% об'єму), тоді як ГЦК-фаза присутня у міждендритних областях.

Виявлено характерну дендритну морфологію з розміром комірок 5–20 мкм та чітку мікросегрегацію елементів: дендритні області збагачені Al, Ni, Fe, Cr (стабілізатори ОЦК), міждендритні зони — Cu та Co (стабілізатори ГЦК).

Побудовано рівняння регресії, що встановлює залежність пористості інтерметалідного матеріалу від технологічних параметрів. Виявлено статистично значущий вплив зусилля пресування (негативна кореляція) та дисперсності порошку нікелю (позитивна кореляція) на кінцеву пористість матеріалу.

Проведено комплексний аналіз небезпечних і шкідливих чинників при проведенні досліджень високоентропійних сплавів. Розроблено систему технічних, організаційних і санітарно-гігієнічних заходів захисту персоналу, що відповідає сучасним вимогам охорони праці та промислової безпеки.

Розроблені термодинамічні моделі можуть використовуватися для прогнозування властивостей та оптимізації складу високоентропійних сплавів спеціального призначення. Отриманий сплав $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$ є перспективним для застосування в умовах високих температур, підвищеного зносу та агресивних середовищ завдяки поєднанню високої міцності (ОЦК-фаза) та пластичності (ГЦК-фаза).

Вперше проведено комплексний термодинамічний аналіз нееквіатомного сплаву $Ni_{25}Al_{25}Co_{15}Fe_{15}Cu_{10}Cr_{10}$ з домінуванням Al та Ni, що дозволило прогнозувати формування двофазної структури та оцінити термодинамічну стабільність системи в широкому температурному діапазоні. Експериментально підтверджено відповідність реальної мікроструктури теоретичним прогнозам.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Карпець М. В., Мисливченко О. М., Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFex. Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Київ, 2014. С. 661–662.

2. Кузьмина О. М. Високоентропійні сплави – новий вид сучасних матеріалів : доповідь. Національна металургійна академія наук України. Дніпро, 2018. 2 с.

3. Кузнецова Т. Л., Бродніковський Н. П. Технологічні високоентропійні сплави — перспективний клас конструкційних матеріалів : стаття. Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Київ, 2023. С. 1–2.

4. Dong W., Zhou Z., Zhang M., Ma Y., Yu P., Liaw P. K., Li G. Applications of high-pressure technology for high-entropy alloys: A review. Metals. 2019. URL: https://doi.org/10.3390/met9080867 (дата звернення: 26.03.2025).

5. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. et. al. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. Advanced Engineering Materials. 2008. Vol. 10, No. 6. P. 534–538.

6. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys. Materials Science Forum. 2007. Vol. 561–565. P. 1337–1339.

7. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. High–Entropy Alloys – A New Era of Exploration. Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.

8. Макаренко О. С. Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Київ, 2021. С. 25–28, 30.

9. Belokon Y., Sahuliakin O., Sereda D., Yavtushenko A., Furlet K. Mathematical modeling of grain size in the structure of high-entropy alloy under conditions of thermochemical pressing. *Математичне моделювання*. 2025. № 2 (53). С. 136–144. https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(53)2025.342283.

10. Що таке високоентропійні сплави? Ehisen. URL: https://ua.ehisenmetal.com/info/what-are-high-entropy-alloys-88556284.html (дата звернення: 21.09.2025).

11. Остапенко Р. В. Відображення типу впорядкування на структурі та властивостях високоентропійних сплавів : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.07 / Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Київ, 2021. С. 23–24.

12. Духота Д. Г. Формування структури багатокомпонентного AlFeCrTiMoCoNi сплаву під час механічного легування : дипломна робота / Інститут матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона НАН України. Київ, 2021. С. 13–14, 23–24.

13. Hsu Y.-C., Li C.-L., Hsueh C.-H. Effects of Al Addition on Microstructures and Mechanical Properties of CoCrFeMnNiAlx High Entropy Alloy Films. *Entropy*. 2019. Vol. 22, No. 1. P. 2. DOI: 10.3390/e22010002.

14. Manzoni A. M., Curtarolo S. et al. On the Path to Optimizing the Al–Co–Cr–Cu–Fe–Ni–Ti High-Entropy Alloys. *Entropy*. 2016. Vol. 18, No. 4. P. 104.

15. Choi W. M. et al. Understanding the physical metallurgy of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *npj Computational Materials*. 2018. DOI: 10.1038/s41524-017-0060-9.

16. Ліхацький І. Ф., Ворон М. М. Сучасні підходи у створенні високоентропійних та середньоентропійних ливарних алюмінієвих сплавів. Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України. Київ, 2022. 103 с.

17. Мороз В. О. Структура та механічні властивості металокерамічних композитів WC–10NiFeCrWMo, одержаних швидкісним індукційним спіканням : дипломна робота / КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ, 2023. 27 с.

18. Ємельянченко В. В. Формування високоентропійних сплавів в умовах швидкого охолодження розплаву при лазерному легуванні металів : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / ЛНУ ім. Івана Франка. Львів, 2023. С. 40–42.

19. Михайліченко В. В. Процес механічного легування : дипломна робота / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2023. 24 с.

20. Плющ І. А. Отримання алюмінідів нікелю при термохімічному пресуванні : дипломна робота / Запорізький національний університет. Запоріжжя, 2023. 28 с.

21. Synthesis of Complex-Alloyed Nickel Aluminides from Oxide Compounds by Aluminothermic Method. *Metals*. 2022. Vol. 12, No. 2. Art. 191. DOI: 10.3390/metals12020191.

22. Production of Composite Alloys Based on Nickel Aluminides with Rare Metals. Scientific.net – KEM. URL: https://www.scientific.net (дата звернення: 22.09.2025).

23. Shock-Induced Chemical Reactions and Synthesis of Nickel Aluminides. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1992. Vol. 23. P. 41–48.

24. Deevi S. C., Sikka V. K. Reaction Synthesis and Processing of Nickel and Iron Aluminides. Oak Ridge National Lab. Conference Paper. 1996.

25. Луньов І. В. Високоентропійні сплави : стаття / Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського «ХАІ». Харків, 2018. 1 с.

26. Мигдаль М., Гамула П. Дослідження властивостей високоентропійних сплавів, як перспективних матеріалів для сенсорів фізичних величин. Міжнародний науково-технічний журнал / Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2024. 290 с.

27. Косенко О. С. Чутливі елементи сенсорної електроніки на основі високоентропійних сплавів : дипломна робота / Сумський державний університет. Суми, 2021. С. 24–26.

28. Горбань В. Ф. та ін. Новітні багатокомпонентні високоентропійні матеріали конструкційного та функціонального призначення : цикл робіт на здобуття державної премії України… Київ, 2021. 22 с.

29. Горбань В. Ф. та ін. Використання багатоелементного підходу для створення матеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями : реферат. Київ, 2020. 11 с.

30. Бєлоконь Ю. О. та ін. Розробка та термодинамічна оцінка багатокомпонентного високоентропного сплавного каталізатора… *Математичне моделювання*. 2025. № 1 (52). С. 141–149. DOI: 10.31319/2519-8106.1(52)2025.330532.

31. Правила улаштування електроустановок. Харків : Форт, 2017. 760 с.

32. Про охорону праці : Закон України від 14.10.1992 р. № 2694-XII. *Відомості Верховної Ради України*. 1992. № 49.