

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

«___» _____ 2024 р.

**Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою
«Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Отримання металокерамічних композитів системи
 $\text{AlCoCrFeNiTi-B}_4\text{C-TiB}_2$ іскро-плазмовим спіканням»**

Виконав:

студент IV курсу, групи ФН-01

Мурасов Анатолій Олександрович _____

Керівник:

доцент, к.т.н. Соловйова Тетяна Олександрівна _____

Консультант з економічно-організаційного розділу:

доцент, к.е.н., доцент

Нараєвський Сергій Вікторович _____

Консультант з охорони праці:

завідувач кафедри ОПШЦБ, д. т. н., професор

Левченко Олег Григорович _____

Нормоконтроль:

доцент, к. т. н., доцент Бірюкович Ліна Олегівна _____

Консультант з експериментального розділу:

асистент, PhD Втерковський Михайло Ярославович _____

Рецензент:

асистент, PhD Смірнова Яна Олександрівна _____

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

Студент (-ка) _____

Київ – 2024 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут
матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона
Кафедра високотемпературних матеріалів та
порошкової металургії

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

«___» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Мурасову Анатолію Олександровичу

1. Тема роботи «Отримання металокерамічних композитів системи $AlCoCrFeNiTi-B_4C-TiB_2$ іскро-плазмовим спіканням», керівник роботи Соловійова Тетяна Олександрівна, науковий ступінь, вчене звання, затверджені наказом по університету від «30» травня 2024 р. №2210-с.

2. Термін подання студентом роботи 21.06.2024 р.

3. Вихідні дані до роботи: стрімкий розвиток промисловості вносить нові вимоги до матеріалів. Так, в останні часи все частіше необхідне поєднання як високих механічних властивостей та здатності зберігати свою цілісність в умовах екстремальних навантажень. Матеріали на основі карбіду бору (B_4C), армовані диборидом титану (TiB_2) мають високі механічні характеристики,

проте, високі температури консолідації даних матеріалів значно обмежують їхнє застосування.

Тому, актуальним є додавання до матеріалів системи B_4C-TiB_2 високоентропійних сплавів (ВЕСів), які не лише зменшують температури спікання, а й покращать механічні властивості отриманих композитів.

4. Зміст роботи: основна частина: отримання композитів системи (B_4C-TiB_2) методом зонної плавки, змішування отриманих композитів з порошком ВЕСу, консолідація порошкової суміші методом іскро-плазмового спікання (ІПС), дослідження мікроструктури, фазового складу, механічних характеристик отриманих композитів системи (B_4C-TiB_2)-ВЕС; охорона праці: аналіз мікроклімату, небезпечних факторів, перевірка відповідності проведення НДР до чинних норм законодавства; економічний розділ: розрахунок планового кошторису НДР, при цьому врахувати всі витрати, обґрунтувати економічну доцільність та актуальність проведення НДР; висновки по результатам виконаної роботи.

5. Перелік ілюстративного матеріалу : тема науково дослідної роботи (слайд), актуальність теми роботи (слайд), особливості застосування композитів (B_4C-TiB_2)(слайд), мета і завдання науково дослідної роботи (слайд), матеріал і методи дослідження (слайд), дослідження мікроструктури композитів після ІПС(слайд), дослідження фазового складу композитів після ІПС (слайд), механічні властивості (слайд), висновки (слайд)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Організаційно-економічний	старший викладач к.е.н. Нараєвський С.В.	06.06.2024	19.06.2024
Охорона праці	професор, д.т.н. Левченко О. Г	04.06.2024	19.06.2024
Експериментальний розділ	асистент, PhD Втерковський М. Я.	15.04.2024	30.06.2024

7. Дата видачі завдання:

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-патентний пошук за темою НДР.	15.04	
2	Написання літературного огляду.	19.04	
3	Приготування суміші композитів.	23.04	
4	Проведення ІПС.	25.04	
5	Приготування зразків для досліджень.	26.04	
6	Дослідження мікроструктури.	29.04	
7	Дослідження фазового складу.	13.05	
8	Дослідження механічних властивостей.	16.05	
9	Аналіз отриманих результатів та узагальнення отриманих даних.	17.05	
10	Виконання розділу охорони праці і економічного розділу	19.05	
11	Оформлення дипломної роботи	25.05	

Студент

Анатолій МУРАСОВ

Керівник

Тетяна СОЛОВЙОВА

РЕФЕРАТ

Робота вміщує: 88 с., 45 рис., 12 табл., 56 джерел.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ДИБОРИД ТИТАНУ, ІСКРО-ПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ, КАРБІД БОРУ, МЕТАЛОКЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТИ

У цій роботі наведено огляд сучасного стану теорій та технології отримання матеріали на основі карбиду бору (B_4C) та дибориду титану (TiB_2) з додаванням високоентропійного сплаву.

Об'єктом дослідження є металокерамічні композити системи $AlCoCrFeNiTi-B_4C-TiB_2$.

Метою роботи є дослідження структури та механічних властивостей металокерамічного композиту системи $AlCoCrFeNiTi-B_4C-TiB_2$.

Методи дослідження:

- електронна мікроскопія;
- рентгеноструктурний аналіз;
- хімічний аналіз;
- дослідження мікротвердості;

Було отримано зразки металокерамічних композитів системи $AlCoCrFeNiTi-B_4C-TiB_2$ методом іскро-плазмового спікання з різним вмістом високоентропійного сплаву : 30 мас.%, 40 мас.% та 50 мас.%.

Аналіз мікроструктури, хімічного та фазового складу показав наявність наступних фаз, а саме, $Cr_{0.5}Ti_{0.5}B_2$, $AlFe_3C$, $B_{13}C_2$, TiB_2 та FeB_2 .

Встановлено, що при збільшенні вмісту високоентропійного сплаву, зменшується розмір та вміст твердофазних складових, що відбувається через часткове розчинення зерен B_4C-TiB_2 в розплаві високоентропійного сплаву.

Дослідження механічних властивостей показало зменшення мікротвердості зі збільшенням вмісту високоентропійного сплаву . Отриманий діапазон значень відповідає теоретичним даним.

ABSTRACT

The work includes:

SPARK PLASMA SINTERING, HIGH-ENTROPY ALLOYS, BORON CARBIDE, TITANIUM DIBORIDE, METAL-CERAMIC COMPOSITES.

This work presents a review of the current state of theories and technologies for producing materials based on boron carbide (B_4C) and titanium diboride (TiB_2) with the addition of high-entropy alloy.

The subject of the research is metal-ceramic composites of the AlCoCrFeNiTi- B_4C - TiB_2 system.

The aim of the work is to study the structure and mechanical properties of the metal-ceramic composite of the AlCoCrFeNiTi- B_4C - TiB_2 system.

Research methods:

- electron microscopy;
- X-ray structural analysis;
- chemical analysis;
- microhardness testing.

Samples of metal-ceramic composites of the AlCoCrFeNiTi- B_4C - TiB_2 system were obtained by the spark plasma sintering method with different contents of high-entropy alloy: 30 wt.%, 40 wt.%, and 50 wt.%.

Analysis of the microstructure, chemical and phase composition revealed the presence of the following phases: $Cr_{0.5}Ti_{0.5}B_2$, $AlFe_3C$, $B_{13}C_2$, TiB_2 , and FeB_2 .

It was established that with an increase in the content of high-entropy alloy, the size and content of solid-phase components decrease due to the partial dissolution of B_4C - TiB_2 grains in the high-entropy alloy melt.

The study of mechanical properties showed a decrease in microhardness with an increase in the content of high-entropy alloy. The obtained range of values corresponds to theoretical data.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	10
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Загальна характеристика карбіду бора (B_4C).....	11
1.2 Загальна характеристика дибориду титана (TiB_2).....	13
1.3 Високоентропійні сплави (ВЕС).....	16
1.4 Високоентропійні бориди.....	19
1.5 Композити системи B_4C -ВЕС.....	20
1.6 Композити системи ВЕС- TiB_2	29
1.7 Методи отримання композитів B_4C - $MeXB_2$	35
1.7.1 Гаряче пресування.....	35
1.7.2 Зонна плавка.....	36
1.7.3 Іскро-плазмове спікання.....	38
1.8 Властивості сплаву B_4C - TiB_2	39
1.9 Сфери впровадження B_4C - TiB_2	42
1.10 Висновки та постановка задачі.....	42
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	44
2.1 Методика проведення експерименту.....	44
2.2 Вихідні матеріали.....	44
2.3 Одержання композитів системи B_4C - TiB_2 - $AlCoCrFeNiTi$ методом іскроплазмового спікання.....	45
2.4 Дослідження мікроструктури.....	46
2.5 Рентгенофазовий аналіз.....	47
2.6 Дослідження мікротвердості.....	48
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	50

3.1 Дослідження мікроструктури та хімічного складу композитів B_4C-TiB_2 – $AlCoCrFeNiTi$	50
3.2 Дослідження мікротвердості	54
3.3 Фазовий аналіз.....	56
4 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ.....	58
4.1 Науково-технічна актуальність НДР.....	58
4.2 Розрахунок витрат на проведення НДР	58
4.2.1 Витрати на оплату праці.....	59
4.2.2 Єдиний соціальний внесок	60
4.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень	60
4.2.4 Витрати на спеціальне обладнання.....	61
4.2.5 Вартість послуг сторонніх організацій.....	62
4.2.6 Витрати на службові відрядження.....	62
4.2.7 Інші прямі неврахована витрати	62
4.2.8 Накладні витрати	62
4.2.9 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми..	63
4.3 Науково-технічна ефективність НДР	65
4.4 Висновки до розділу.....	68
5 ОХОРОНА ПРАЦІ	69
5.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та аналіз небезпечних факторів	69
5.2 Оцінка ключових небезпечних та шкідливих виробничих факторів і розроблення заходів поліпшення (нормалізації) умов праці	72
5.2.1 Фізичні безпеки.....	72
5.2.2 Хімічні безпеки	74

	12
5.2.3 Електробезпека	75
5.2.4 Пожежна безпека	77
5.2.5 Ергономічна небезпека	79
5.3 Застосування засобів індивідуального захисту	80
ВИСНОВКИ	82
CONCLUSIONS	83
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	84

ВСТУП

Порошкова металургія є відносно новою науково-технічною галуззю, яка займається отриманням порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук. Завдяки цій галузі можна створювати матеріали з високими характеристиками жароміцності, зносостійкості та твердості. Сьогодні порошкові матеріали і виробы, виготовлені за допомогою порошкової металургії, знаходять широке застосування у багатьох сферах науки і техніки [1].

У сучасній промисловості зростає потреба у заміні металевих матеріалів на керамічні, які володіють ширшим спектром властивостей та підвищеною продуктивністю. Кераміка стала основною альтернативою завдяки своїм можливостям в різних галузях промисловості. Вона демонструє високу стійкість в умовах вимогливих середовищ і під великими навантаженнями [2].

З розвитком промисловості та технологій підвищуються вимоги до матеріалів. Сьогодні активно ведуться дослідження і розробки композитів на основі боридів, які мають унікальний склад, структуру та властивості. Боридна кераміка, один з видів таких матеріалів, отримується шляхом спікання боридів металів або боридних сумішей. Бориди металів відзначаються винятковими характеристиками, що робить їх привабливими для високотехнологічних застосувань. Вони мають високу твердість, низьку вагу і високу температурну стійкість, що робить їх ідеальними для використання в умовах, де потрібні механічна міцність, зносостійкість і стійкість до високих температур [3].

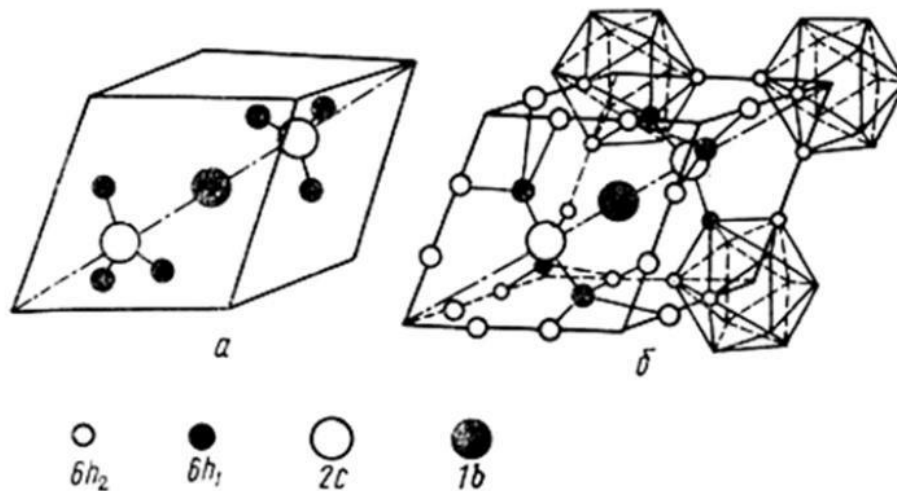
Одним з найбільш використовуваних матеріалів для керамічних композитів є карбід бору B_4C . Він має високу температуру плавлення і твердість, але низьку тріщиностійкість [4]. Додавання армування у вигляді спрямованих волокон дибориду металу TiB_2 до матриці з B_4C може ефективно вирішити цю проблему.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика карбіду бора (B_4C)

Карбід бору (B_4C) – один з найтвердіших синтетичних матеріалів відомих людству, поступається лише кубічному нітриду бору (cBN) і алмазу [1].

Карбід бору володіє ромбоedrочною структурою з параметрами решітки $a = 0,560$ нм і $c = 1,212$ нм. Кожна елементарна гратка включає п'ятнадцять атомів. З цього числа, шість атомів розташовані у ромбоedrочних кутах, пов'язаних з зовнішніми ікосаедрами, тоді як атоми у "екваторіальних" вузлах ікосаедрів зв'язані з кінцевими атомами, розташованими на діагоналі ромбоедра. Кристалічна структура карбіду бору базується на ікосаедричній підгратці бору, що утворює B_4C (або $B_{12}C_3$) [1].



а – атоми на діагоналі ромбоедра, б – ікосаедри атомів бору на ромбоедри карбіду бору.

Рисунок 1.1 – Структура карбіду бору [2]

Карбід бору це фаза змінного складу за вмістом карбону, який змінюється від 9,88 ат.% до 23,4 ат.%. Розміри кристалічної гратки карбіду бору також змінюються в залежності від вмісту вуглецю. Склад карбіду бору $B_{12}C_3$ вважається стехіометричним. При температурі більше 2450 °C він розпадається і має

характеристику, коли на тригональній вісі атом бору займає центральне положення [2].

Діаграма стану системи В-С зображена на рисунку 1.2.

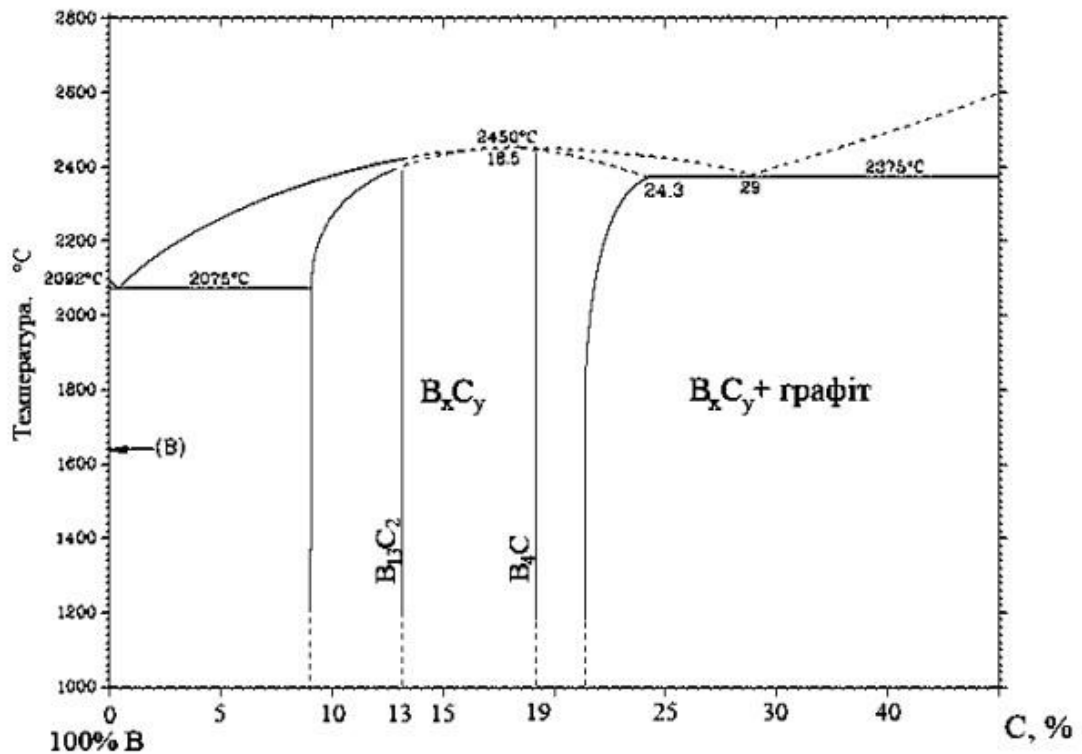


Рисунок 1.2 – Діаграма стану системи В-С [3]

Температура, при якій карбід бору переходить у рідкий стан, складає близько 2450°C. Щільність кристалічних структур різних карбідів бору розподілена наступним чином: В₄С має значення 2,52 г/см³, В₁₃С₂ – 2,48 г/см³ та В_{10,4}С – 2,465 г/см³. Коефіцієнт теплового розширення для цих матеріалів становить $\alpha = 5,73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в діапазоні температур від 300 К до 1970 К [2].

При підвищенні температури до 600–900 °С спостерігається зменшення міцності внаслідок окислення, а при підвищенні температури до 1200 °С і вище відбувається інтенсивне окиснення, що призводить до різкого зниження міцності (рис. 1.3).

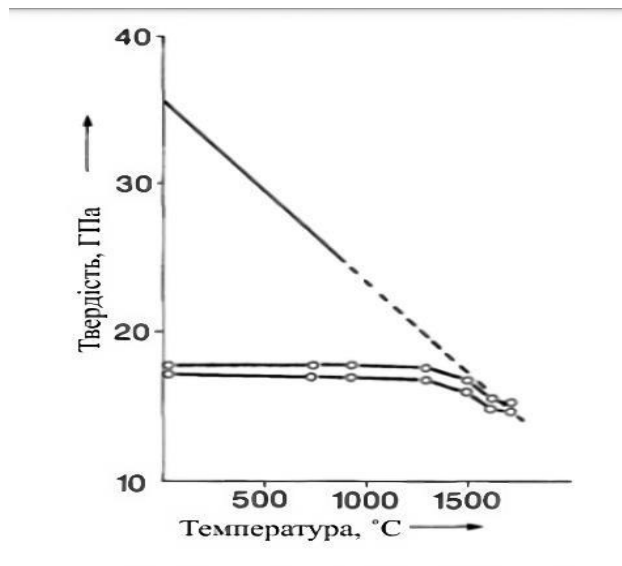


Рисунок 1.3 – Залежність твердості В₄С від температури [2]

Твердість матеріалу досягає $HV = 35$ ГПа. Підвищення вмісту С у гомогенній області фази сприяє зростанню твердості, тоді як високий вміст вільного вуглецю негативно впливає на цей показник. Щодо механічних характеристик, модуль Юнга для В₄С становить 320-480 ГПа, а модуль зсуву — 130-200 ГПа. Підвищення вмісту вуглецю також призводить до зростання значень цих модулів. Завдяки своїм високим механічним властивостям, стійкості до хімічних впливів і низькій густині, карбід бору широко застосовується в різних галузях. Він використовується як матеріал для шліфування, термо- і електроізоляції, а також як складова високотемпературної кераміки. Крім того, його застосовують у мікроелектроніці та для виробництва як важкої, так і легкої броні [4].

1.2 Загальна характеристика дибориду титана (TiB₂)

Диборид титану (TiB₂) – хімічна сполука титану та бору, що утворює дуже твердий матеріал з відмінною стійкістю до тертя. TiB₂ також є відмінним провідником електричного струму, тому його можна використовувати як катод для виробництва алюмінію електролізом за допомогою електроерозії.

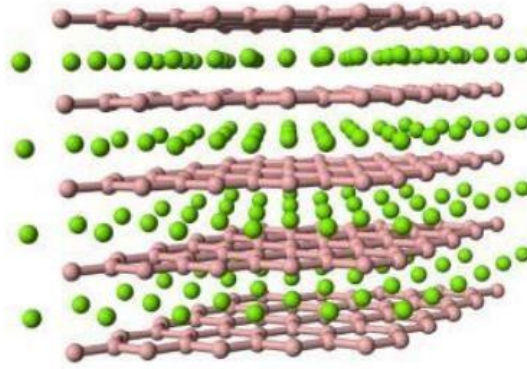


Рисунок 1.4 - Кристалічна структура TiB_2 [5]

Відрізняється також тугоплавкістю, значною хімічною стійкістю в різних агресивних середовищах, високими значеннями твердості, тепло- та електропровідності. Тому ця сполука знаходить все більше застосування у промисловості та техніці. Значна твердість дибориду титану дозволяє використовувати його як абразив, що забезпечує високу чистоту поверхні при обробці пластичних металів і сплавів. Широко відомі вогнетривкі властивості дибориду титану та металокерамік на його основі, які відрізняються високою стійкістю проти дії багатьох розплавлених металів і сплавів. Це дозволяє використовувати їх для виготовлення лодочок для вакуумного випаровування металів. Також можливе використання цієї сполуки в якості каталізатора в органічному синтезі. Диборид титану характеризується високою температурою плавлення та вузькою областю гомогенності. Тому при синтезі найбільш ймовірно утворення його у порошковому стані. Для отримання однофазних продуктів (дибориду TiB_2) необхідний точний розрахунок шихти. З термодинамічної точки зору є досить стійким матеріалом, що підтверджується високими значеннями теплоти утворення з елементів та ізобарно-ізотермічних потенціалів. Величина коефіцієнту теплопровідності порівняно велика; питомий опір невеликий. Такі значення цих параметрів пояснюються тим, що диборид титану відноситься до металопоподібних тугоплавких сполук. Мікротвердість досить висока. Стійкість до високотемпературного окислення порівняно велика, що пов'язано з захисною дією утворюваної на поверхні їх частинок рідкої плівки з оксиду B_2O_3 (температура плавлення приблизно $450\text{ }^\circ\text{C}$).

Діаграма стану системи Ti-B зображена на рисунку 1.5

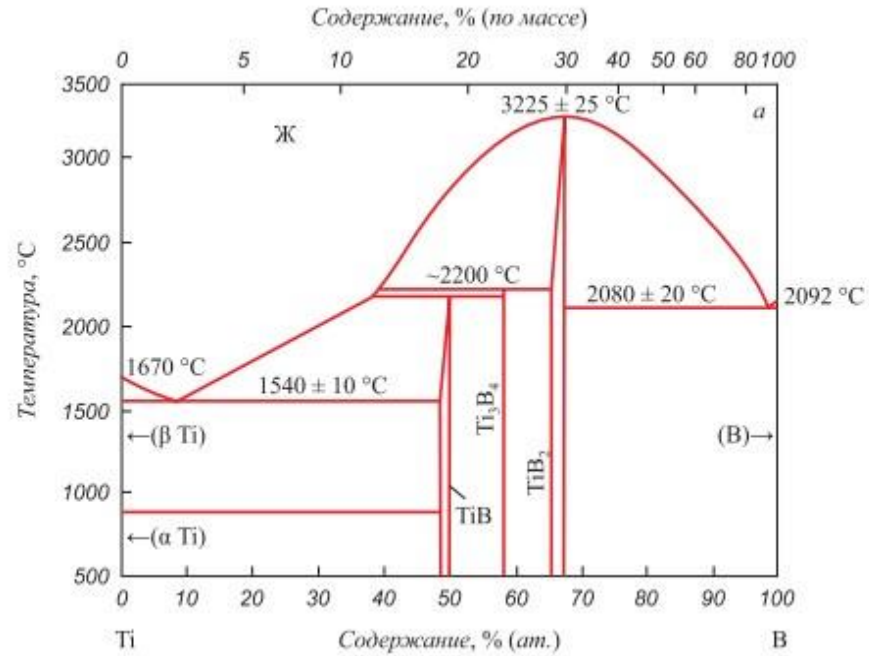


Рисунок 1.5 – Діаграма стану системи Ti-B [6]

Період ґратки становить: $a = 3,0236 \text{ \AA}$, $c = 3,2204 \text{ \AA}$. Він має високу температуру плавлення, що становить 2970°C . За своїми властивостями він подібний до диборидів танталу, цирконію, гафнію та ніобію. Цей матеріал має фізичні характеристики кераміки та електричні властивості металів, такі як висока твердість, міцність, теплопровідність, електропровідність, а також одну з найвищих температур плавлення. [2]

У таблиці 1.1 представлені типові фізико-механічні властивості дибориду титану. TiB_2 стійкий до окислення на повітрі при температурах до 1000°C . Він також стійкий до дії HCl і HF , проте реагує з H_2SO_4 і HNO_3 . Легко піддається дії лужного середовища [7].

Таблиця 1.1 – Типові фізико-механічні властивості дибориду титану (TiB₂) [7].

Густина, г\см ³	Температура плавлення, С ⁰	Міцність, МПа	Твердість за Кнупом, НК	Модуль пружності, ГПа	Коефіцієнт Пуассона	Питомий об'ємний опір за 20 С ⁰ , Ом*см	Теплопровідність, Вт\м*К
4,52	2970	410-448	1800	510-575	0,1-0,15	15*10 ⁻⁶	25

1.3 Високоентропійні сплави (ВЕС)

Високоентропійні сплави - це новий клас металічних сполук які складаються з мінімум 5 основних елементів, концентрація яких лежить в межах від 5 до 35 ат.%. Особливістю таких сплавів є в пріорітетному формуванні не впорядкованих твердих розчинів, стабілізація яких забезпечується високою ентропією змішування.

Виокремлюють наступні основні особливості ВЕС:

- висока ентропія змішування;
- викривлення кристалічної решітки;
- сповільнена дифузія;
- ефект змішування.

Висока ентропія змішування. Високоентропійні сплави формують однофазний стабільний твердий розчин заміщення. Це ствердження суперечить правилу фаз Гіббса, а саме: число фаз, що знаходяться в сплаві при постійному тиску і температурі, визначаються за формулою

$$P=C+1-F \quad (1.1)$$

де С - число складових елементів,

F - максимальне число термодинамічних ступеней свободи в системі.

Так, розглядаючи систему з п'яти елементів, очікуємо отримати 6 рівноважних фаз. Однак високоентропійні сплави в основном формують неупорядкований твердий розчин, а також впорядковані сполуки (інтерметаліди).

Стабілізація твердого розчину і запобігання утворення інтерметалічних фаз в процесі кристалізації забезпечується високою ентропією змішування в початковому і рідкому станах. Відповідно до гіпотези Больцмана, рівняння конфігураційної ентропії змішування представлено на рисунку 1.6.

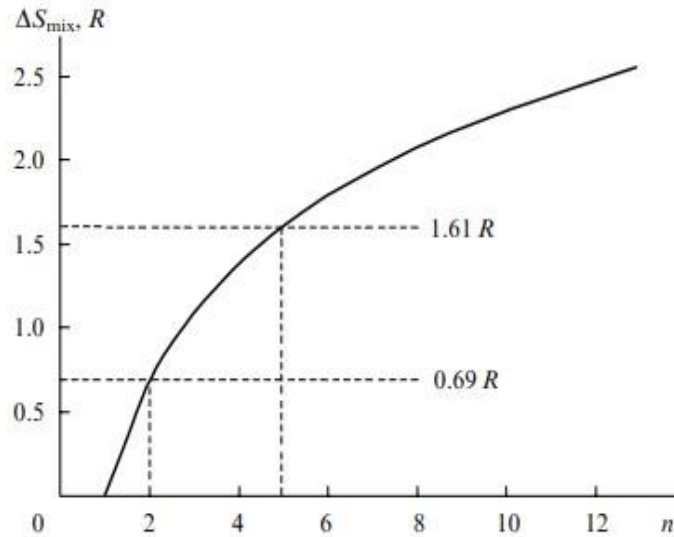


Рисунок 1.6 – Змінення ентропії змішування еквімолярного сплаву в залежності від числа складових елементів [8]

Викривлення кристалічної ґратки. Принциповою відмінністю розробки ВЕС від традиційної стратегії розробки сплавів (яка передбачає наявність як і розчинника, так і розчиненої речовини) є формування не впорядкованого твердого розчину, в якому атоми складових елементів мають рівну вірогідність зайняти той чи інший вузол кристалічної ґратки. Різноманітне комбінування складових елементів (а відповідно, і різних атомних радіусів) може призвести до значних викривлень решітки (рисунок 1.7) що суттєво відобразиться як на структурі, так і властивостях отримуваних сплавів.

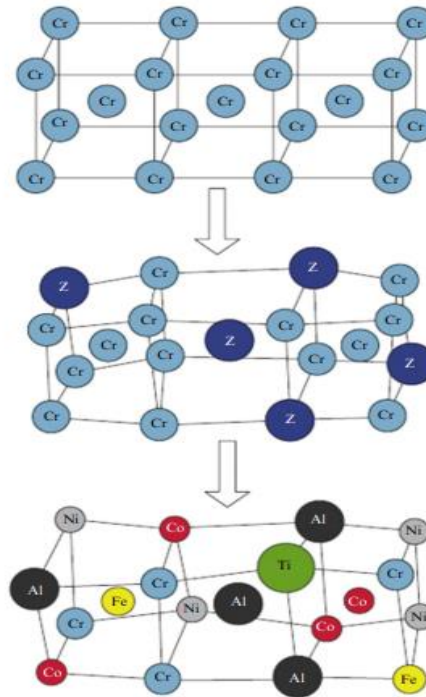


Рисунок 1.7 - Схема формування ОЦК-решітки багатоконпонентного сплаву $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0,5}$, Z – вакансія [8]

Сповільнена дифузія. Основна особливість ВЕС - кожен атом складового елементу має однакову вірогідність зайняти вузол кристалічної ґратки. Через різномірність атомів потенційна енергія між вузлами кристалічної ґратки змінюється. Випадкові відхилення потенційної енергії міжатомного зв'язку значно впливає на кінетику дифузії і енергії її активації.

Атоми прагнуть зайняти положення з мінімальною вільною енергією, тому чим більша зміна потенційної енергії, при яких збільшується потенційний бар'єр і енергія активації дифузії, тим більше можливий захват атомів пастками, і відповідно, нижче коефіцієнт дифузії.

Низькі значення коефіцієнтів дифузії атомів в багатоконпонентних системах спричиняються наступні їх властивості, як : повільний ріст зерен, міцність при високих температурах, формування наноструктурних і нанорозмірних виключень.

Ефект змішування. Слід зазначити, що властивості багатоконпонентних сплавів обумовлені властивостями не тільки складових елементів, але і фаз, що утворюються. В високоентропійних сплавах формуються переважно однофазні тверді розчини заміщення. При цьому можливе формування інших впорядкованих та не впорядкованих фаз (в залежності від складу, методів отримання і обробки

сплавів). Таким чином, у властивостях ВЕС роблять внесок як атоми окремих елементів так і сформовані фази - в цьому і полягає ефект змішування [8].

1.4 Високоентропійні бориди

Високоентропійні бориди (ВЕБ) – це новий клас матеріалів, які зберігають свої фізичні та механічні властивості за умов екстремально високих тисків і температур без погіршення характеристик. Прості бориди перехідних металів були детально вивчені, і виявлено, що вони мають бажані механічні властивості, такі як високий об'ємний модуль і твердість. Високоентропійні бориди зазвичай містять п'ять різних металів у майже рівних молярних співвідношеннях і є стабільними в одній гексагональній фазі типу A_1B_2 [9]. Схема атомної структури високоентропійних боридів металів зображена на рисунку 1.8.

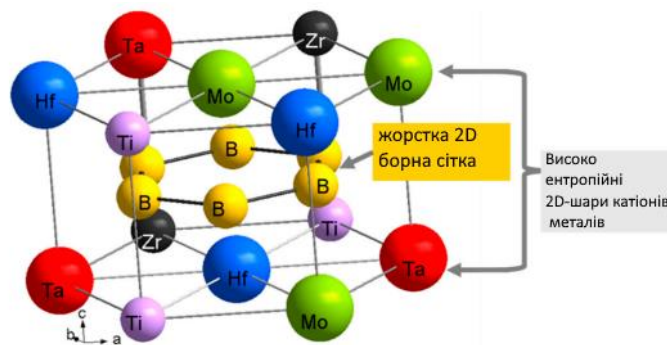


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення атомної структури високоентропійних боридів металів [9]

.Додавання п'яти або більше різних металевих елементів збільшує ентропію (S), зокрема ентропію змішування, що призводить до зменшення вільної енергії Гіббса. Ентропію змішування можна виразити як $\Delta S_{mix} = R \ln(N)$, де R – газова стала, а N – кількість присутніх елементів. Цей ентропійний фактор у вільній енергії забезпечує стабільність кристалічних фаз високоентропійних матеріалів як при кімнатній температурі, так і при високих температурах, що робить їх придатними для застосування в умовах екстремальних температур і тисків. Дослідження властивостей високоентропійних сплавів при нормальному тиску показали, що

можна налаштувати їхні механічні, магнітні та хімічні властивості порівняно з властивостями окремих елементів та сполук [9].

1.5 Композити системи В₄С-ВЕС

У дослідженні Очака [10], з метою з'ясування можливих реакцій між порошками В₄С та ВЕС, а також визначення фаз, які утворилися після процесу іскрового плазмового спікання (ІПС) було досліджено різні композити на основі В₄С з різним вмістом ВЕСу. Дані рентгеноструктурного аналізу кераміки В₄С з різною кількістю ВЕС представлені на рис. 1.9.

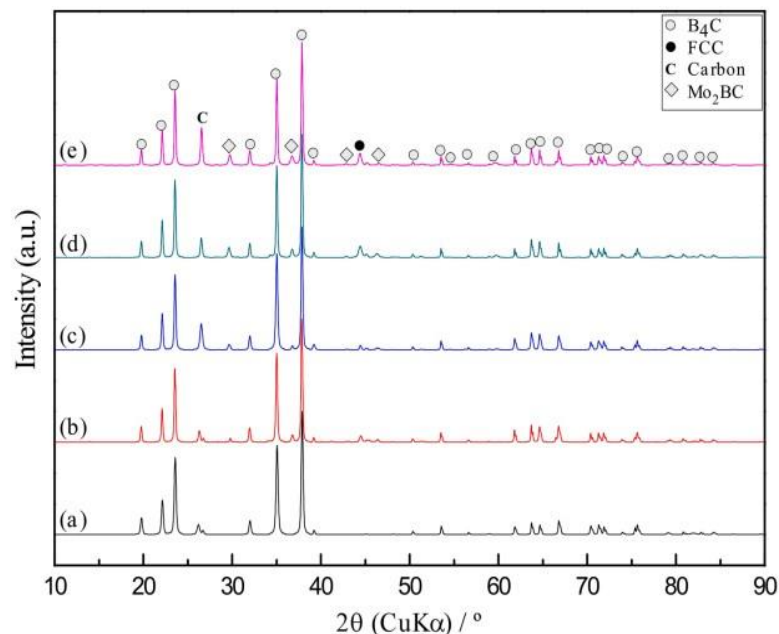


Рисунок 1.9 – Дифрактограма (а) В₄С, (b) В₄С-0.5об%ВЕС, (c) В₄С-1об%ВЕС, (d) В₄С-2об%ВЕС, (e) В₄С-3об%ВЕС [10]

Згідно з отриманими даними, авторами було встановлено, що всі характерні піки В₄С були ідентифіковані. Однак найінтенсивніший пік ВЕС ($2\theta = 44.04^\circ$), що відповідає фазі ОЦК, збагаченої Мо-Сг, зник після процесу ІПС, тоді як фази ГЦК вдалося ідентифікувати після процесу ІПС. Наявність лише фаз ГЦК після процесу ІПС може бути пов'язана з елементами Ni та Со, які є сильними стабілізаторами ГЦК. Оскільки механічно легovanі фази ВЕСу з ОЦК структурою є метастабільними

при високих температурах через нерівноважні умови механічного легування, фази ОЦК можуть зникати.[11]

Подібне явище зникнення фаз з ОЦК структурою спостерігали автори роботи [12], які зазначають, що внутрішні напруги, збережені в решітці або дефекти, звільняються під час високотемпературних процесів, що призводить до перетворення метастабільної структури ОЦК в більш стабільну фазу ГЦК. Таким чином, у фази ВЕС з ОЦК структурою могли перетворитися на ГЦК. Крім того, формування нових піків, які вказують на утворення нової фази при додаванні ВЕС, відповідної потрійної фази (Mo_2VC), зі зсувом до вищих $2\theta^\circ$, свідчить про утворення твердого розчину шляхом введення атома з меншим радіусом, ніж у молібдену, таких як Cr, Co, Fe або Ni, у Mo_2VC . Згадана фаза є потужним показником реакції між V_4C та ВЕС під час процесу ШС.

Варто зазначити, що для всіх зразків зі збільшенням додавання ВЕС було виявлено збільшення інтенсивності піка С, що пояснюється вивільненням атомів вуглецю з V_4C внаслідок реакції між V_4C та молібденом зарахунок процесу розчинення з ВЕС. Іншою причиною збільшення інтенсивності С може бути дифузія графіту з пуансонів у вихідний порошок під час ШС.

На рисунку 1.10 зображено графік усадки від температури спікання.

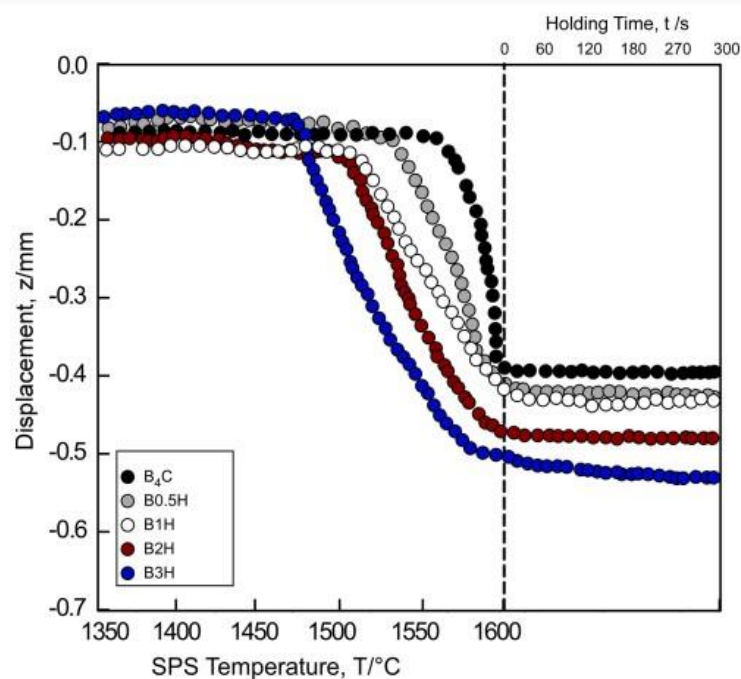


Рисунок 1.10 – Графік усадки від температури спікання.[10]

Початкові та кінцеві температури усадки були визначені за зміщенням пуансонів, які використовуються для оцінки зміни ущільнення. Усадка монолітного В₄С починалася приблизно при 1550 °С і завершувалася при 1600 °С. Детальний аналіз графіка показав, що температура початку процесу усадки поступово знижувалася з 1550 до 1540, 1510, 1500 і 1475 °С із додаванням 0,5; 1; 2 та 3 об.% ВЕСу, відповідно. Проте значних змін у температурі завершення процесу усадки при додаванні ВЕС не спостерігалось. Зниження температури усадки можна пояснити температурою плавлення ВЕС, яка становить приблизно 1530 °С.

Зміна щільності та механічних характеристик отриманих композитів наведена в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Співвідношення вмісту ВЕС у В₄С, до відносної та вимірної щільності, розміру зерен, твердості та в'язкості до руйнування кераміки В₄С-ВЕС.[10]

Об'ємна частка, %		Теоретична щільність, г/см ³	Відносна щільність, %	Вихідна щільність, г/см ³	Розмір зерна, мкм	Твердість, Гпа	Ударна в'язкість, Мпа*м ^{0.5}
В ₄ С	ВЕС						
100	0	2,52	96,43	2,43	2,57±0,11	30,11±0,73	3,39
99,5	0,5	2,55	97,58	2,49	2,53±0,32	31,12±0,68	4,01
99	1	2,58	98,58	2,54	2,51±0,35	31,7±0,65	4,17
98	2	2,64	99,22	2,62	2,16±0,20	32,3±0,63	4,53
97	3	2,71	98,05	2,66	2,52±0,27	31,56±0,58	3,94

Вимірня щільність поступово збільшується для всіх зразків з збільшенням вмісту ВЕСу через вищу теоретичну щільність ВЕС (8,86 г/см³). Відносна щільність монолітного В₄С становила 96,52%. У порівнянні з монолітним В₄С, відносна щільність досягала 97,62%, 98,43% і 98,98% при додаванні 0,5; 1 та 2 об.% ВЕС відповідно. Можна сказати, що плавлення ВЕС збільшило контактну площу між В₄С і добавками та заповнило пори, що призвело до зниження температури усадки та покращення ущільнення.

Зменшення температури усадки з 1500 °С (для монолітного В₄С) до 1475 °С (для зразка В₄С-3об%ВЕС) є сильним індикатором вищої щільності. Таким чином, варто зазначити, що додавання ВЕС позитивно вплинуло на покращення результатів щільності. Джі та ін. [11] вивчали вплив високоентропійного сплаву CoCrFeNiTiAl на поведінку ущільнення TiB₂ та повідомили, що ВЕС сприяв ущільненню завдяки хорошій змочуваності між фазами TiB₂ і ВЕС. Вони отримали майже повністю ущільнену структуру (99,12%). Також Чжан та ін. [13] досліджували вплив добавки для спікання з низькою температурою плавлення (FeMnCoCr ВЕС) на механізм ущільнення В₄С, підготовленого методом SPS. Автори зазначили, що ВЕС плавився і прилипав до з'єднань структури В₄С завдяки капілярному ефекту, що сприяло ущільненню.

Крім того, іншою причиною зниження температури усадки та покращення результатів ущільнення є випаровування оксиду бору, що природньо існує на частинках В₄С і діє як бар'єр для ущільнення. Як зазначалося раніше, кераміка В₄С-ВЕС демонструє збільшення інтенсивності піка вільного вуглецю зі збільшенням кількості ВЕС. Таким чином, можна сказати, що вуглець реагує з В₂О₃ за наступним рівнянням, що дозволяє усадку при нижчих температурах, забезпечуючи високу щільність структури завдяки випаровуванню В₂О₃:



Крім того, наявність вільного вуглецю може позитивно вплинути на дифузію бору та вуглецю по межах зерен, що покращує поведінку спікання. [14]

Зміна морфології поверхні зламу монолітного В₄С та кераміки В₄С-ВЕС наведена на рис. 1.11. Для дослідження загальної мікроструктури кожен зразок досліджений на зображеннях з малим збільшенням, а для детальнішого огляду на верхній правій частині кожного зображення розташовані зображення з високим збільшенням. Монолітний В₄С має пористу мікроструктуру з неоднорідним розміром і формою зерен, а також найнижчу відносну щільність серед усіх зразків. Трикутні та рівномірно розподілені пори розташовані головним чином на потрійних стиках та межах зерен. У монолітному В₄С спостерігався трансгранулярний режим зламу з площинами розщеплення (рис. 1.11, жовті пунктирні кола).

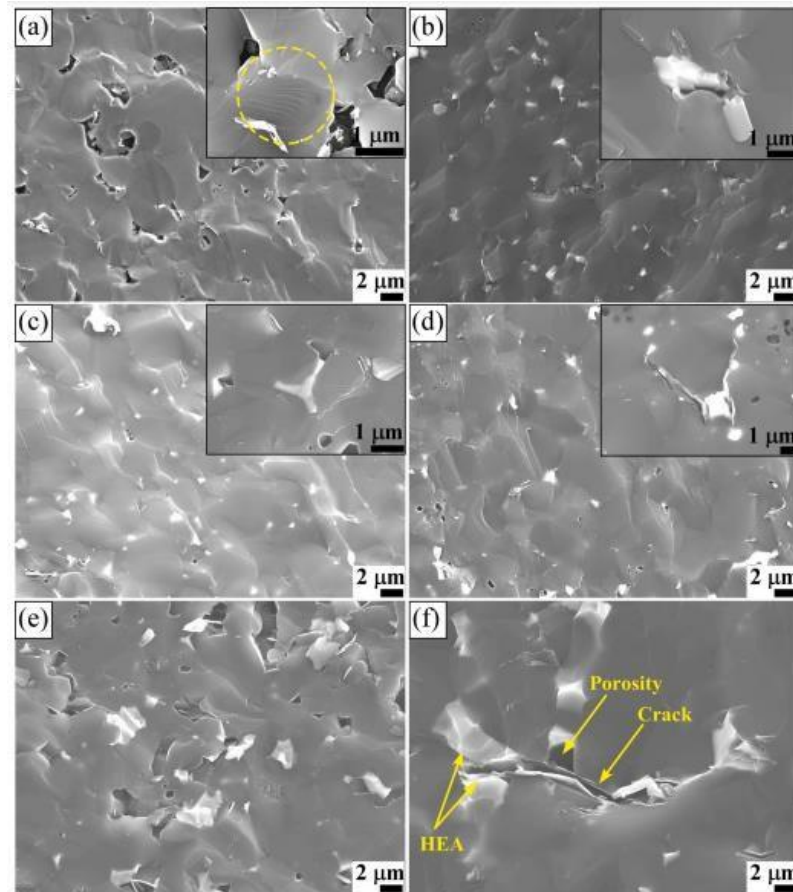


Рисунок 1.11 - Мікроструктура (а) V_4C , (б) $V_4C-0.5ob\%BEC$, (в) $V_4C-1ob\%BEC$, (г) $V_4C-2ob\%BEC$ при низькому та високому збільшенні, (д) $V_4C-3ob\%BEC$ при низькому збільшенні та (е) $V_4C-3ob\%BEC$ при високому збільшенні [10]

Розподіли ВЕС у спеченій структурі показані на рис. 1.11 (б-д) з різним збільшенням з різних ділянок. Згідно з мікроструктурними спостереженнями, додавання ВЕС призвело до щільнішої мікроструктури порівняно з монолітним V_4C . Встановлено, що ВЕС рівномірно розподілені та здебільшого розташовані на межах зерен і заповнюють пори на потрійних стиках у матриці V_4C . В той же час, в іншій роботі [15] відмічено, що рідка фаза діє як сполучна речовина для заповнення пор, якщо немає розчинності між твердою і рідкою фазами. Детальна мікроструктура зразка $V_4C-1ob\%BEC$ (рис. 1.11в, верхнє праве зображення) виявляє типову поведінку рідкої фази на потрійному стику.

Автори зазначили, що рідина утворює кишені на потрійному стику, де межі зерен зустрічаються при низькому вмісті рідини [15]. Оскільки нижчі рівні рідини були недостатніми для заповнення всіх пор, зразки все ще містять пори. Згідно з зображеннями поверхні зламу SEM, додавання фаз ВЕС призводить до усунення

пористості матриці за допомогою рідкої фази спікання. Ця поведінка добре узгоджується з результатами відносної щільності. Крім того, режим зламу для зразків $V_4C-1\text{об}\%ВЕС$, $V_4C-2\text{об}\%ВЕС$ і $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$ являє собою комбінацію трансгранулярного та інтергранулярного режимів.

Як зазначалося в результатах відносної щільності, додавання 3 об.% ВЕС призвело до зниження відносних значень щільності. Рис. 1.11д та 1.11е демонструють пористу мікроструктуру зразка $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$. Додавання більше 2 об.% ВЕС ускладнює розподіл цих добавок у матриці V_4C та призводить до агломерації фаз ВЕС, особливо на межах зерен, що спричинило утворення пористості. У зразку $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$ також спостерігалось утворення тріщин, можливо, через невідповідність коефіцієнта термічного розширення між V_4C та ВЕС. Під час SPS зразки охолоджувалися до кімнатної температури з високими швидкостями охолодження, що призвело до виникнення внутрішніх залишкових напруг через невідповідність коефіцієнтів термічного розширення між V_4C та ВЕС, що спричинило утворення тріщин.

Рис. 1.12 демонструє зображення дифракції відбитих електронів зразків $V_4C-2\text{об}\%ВЕС$ та $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$.

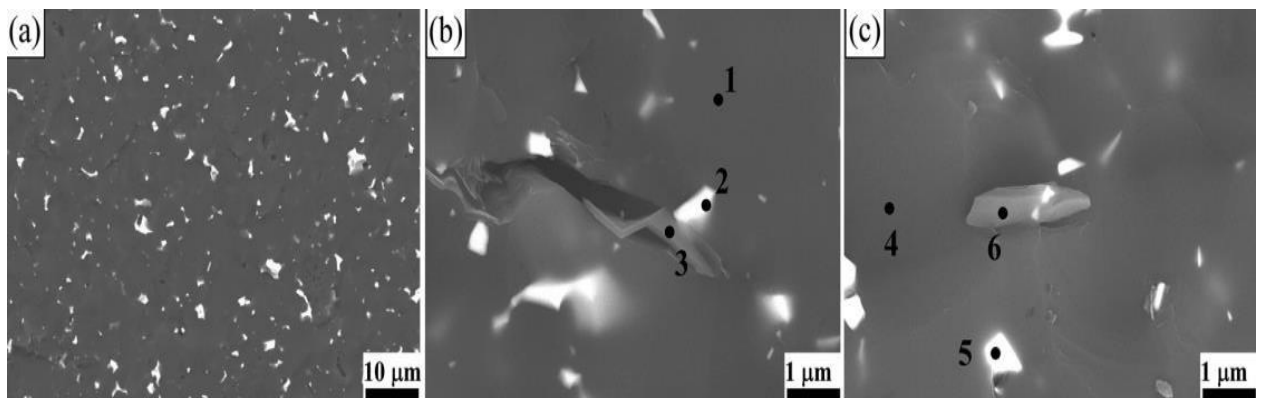


Рисунок 1.12 – Зображення дифракції відбитих електронів для (а)-(с) $V_4C-2\text{об}\%ВЕС$, $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$ [10].

Мікроструктури фаз складаються з темно-сірих і яскравих фаз (рис. 1.12а-б). Темно-сірі фази вказують на V_4C , тоді як яскраві фази представляють ВЕС. У зразках $V_4C-2\text{об}\%ВЕС$ та $V_4C-3\text{об}\%ВЕС$ спостерігалася додаткова світло-сіра фаза. EDS-аналіз застосували до різних точок на темно-сірих, світло-сірих і яскравих фазах для

отримання елементного складу цих фаз. Як і очікувалося, темно-сіра фаза містить елементи бору та вуглецю, тоді як яскраві фази складаються переважно з заліза, нікелю, хрому, молібдену та кобальту. Додаткова світло-сіра фаза містить переважно атоми бору та вуглецю і невелику кількість молібдену, а також слідові кількості інших елементів ВЕС. Ці результати EDS відповідають фазі Mo_2BC . Проте зазначена фаза не була отримана для всіх зразків, на відміну від результатів XRD. Невидимість фази Mo_2BC можна пояснити низьким вмістом добавок ВЕС та нерозрізненими колірними відмінностями між матрицею V_4C через елементний склад.

Рис. 1.13 показує зображення SEM електрохімічно травлених поверхонь монолітного V_4C та кераміки V_4C -ВЕС. Середній розмір зерен монолітного V_4C був вимірний як 2,57 мкм. Спостерігалось нерівномірне розподілення розмірів зерен. Хаюн та ін. [16] і Чжан та ін. [17] виявили нерівномірний розподіл розмірів зерен для чистого V_4C , спеченого іскровою плазмою, і пояснили це явище швидким нагріванням і плавленням домішок, які вже були в початкових порошках. Нерівномірний розподіл розмірів зерен не змінюється значно для V_4C -0.5ОБ%ВЕС (2,53 мкм) і V_4C -1ОБ%ВЕС (2,51 мкм), які мають менші розміри зерен у порівнянні з монолітним V_4C (2,57 мкм). Більш рівномірний розподіл розмірів зерен і найменший розмір зерен (2,16 мкм) був отриманий на V_4C -2ОБ%ВЕС. Детальне зображення BSE травленої поверхні (рис. 1.13г, верхнє праве зображення) показує поведінку ВЕС на матриці V_4C .

Чітко видно, що фази ВЕС розташовані на потрійних стиках та вздовж меж зерен. Крім того, ця поведінка також видно на рис. 1.13г (детальна мікроструктура, верхнє праве зображення). Це вказує на те, що наявність фаз ВЕС на межах зерен та потрійних стиках перешкоджає зростанню зерен та забезпечує дрібніші зерна.

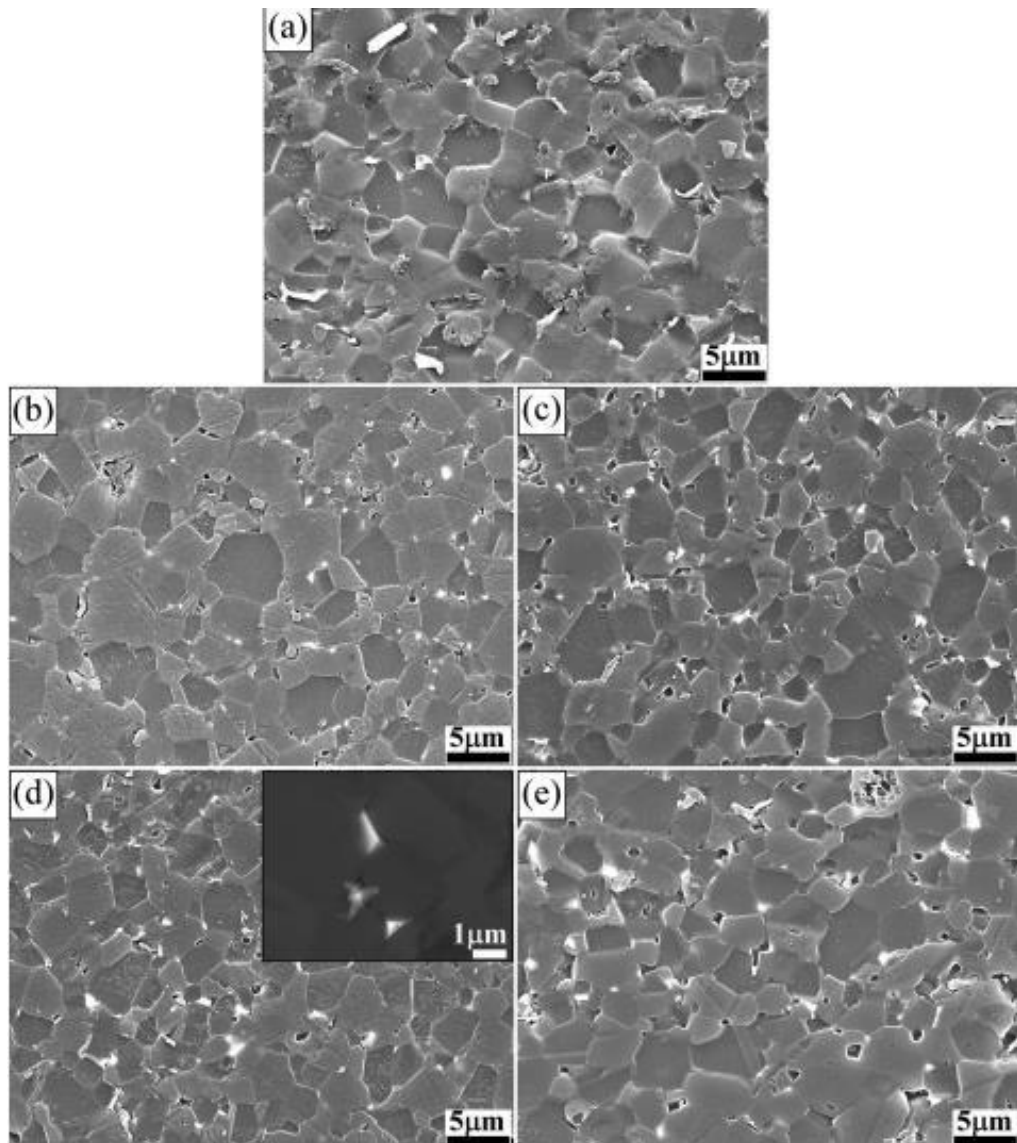


Рисунок 1.13 - SEM-зображення полірованих і електролітично травлених поверхонь (а) V_4C , (б) $V_4C-0.5OB\%VЕС$, (в) $V_4C-1OB\%VЕС$, (г) $V_4C-2OB\%VЕС$ (детальні зображення BSE у верхньому правому куті) та (е) $V_4C-3OB\%VЕС$ [10].

Однак травлена мікроструктура $V_4C-3OB\%VЕС$ показує збільшення розмірів зерен (2,52 мкм) через агломерацію ВЕС. Через переважне переміщення ВЕС до конфігурації з найнижчою енергією, фази ВЕС здебільшого займають менші зерна. Як зазначалося вище, мікроструктури складаються з широкого діапазону розмірів зерен, що призводить до різних капілярних умов між рідкими (ВЕС) та твердими (матриця V_4C) зернами. Згідно з Германом та ін. [15], рідкі фази прагнуть заповнити конфігурацію з найнижчою енергією, тому вони переважно проникають у менші зерна та пори.

Таблиця 1.2 демонструє механічні властивості монолітних В₄С і кераміки В₄С-ВЕС зі збільшенням вмісту ВЕС, зокрема за показниками твердості за Віккерсом та ударної в'язкості. Середня твердість за Віккерсом для монолітного В₄С становила 30,11 ГПа. Незважаючи на відносно високу пористість (~3,5%), твердість монолітного зразка подібна до попередніх даних [18,19,20,21]. Значення твердості зросло з 30,11 ГПа до 31,12 ГПа, 31,70 ГПа та 32,30 ГПа для В₄С-0.5ОБ%ВЕС, В₄С-1ОБ%ВЕС і В₄С-2ОБ%ВЕС відповідно. Проте для зразка В₄С-3ОБ%ВЕС спостерігалось незначне зниження твердості до 31,56 ГПа, що корелює з результатами відносної щільності. Ймовірними причинами підвищення твердості є покращення об'ємної щільності, дрібнозернистість та посилення зв'язку між В₄С і ВЕС. Зниження твердості для зразка В₄С-3ОБ%ВЕС може бути пов'язане з наявністю агломерованих фаз ВЕС на зеренних межах, що призводить до пористості в їхньому оточенні.

Ударна в'язкість монолітного В₄С була виміряна як 3,39 МПа м^{1/2}, що є мінімальним серед усіх зразків, і поступово зростала до 4,53 МПа м^{1/2} зі збільшенням вмісту ВЕС до 2 об.%.

Покращення результатів ударної в'язкості також може бути пов'язане з кристалічною структурою ВЕС. У порівнянні з ОЦК структурою (68%), ГЦК структура має вищий коефіцієнт упаковки атомів (74%). Можна стверджувати, що на відміну від обмеженої пластичності ОЦК-структурованих ВЕС, висока пластичність ГЦК-структурованих ВЕС відіграє важливу роль у покращенні ударної в'язкості. Покращені механічні властивості з додаванням ВЕС до керамічних композитів також були приписані наявності ГЦК-структурованих ВЕС у структурі J1 та ін. [11]. Трансгранулярний режим руйнування, отриманий для кераміки В₄С, змінюється на комбінацію інтергранулярного та трансгранулярного режиму завдяки додаванню ВЕС. Добре відомо, що зміна режиму руйнування на інтергранулярний має значний вплив на покращення результатів ударної в'язкості [21]. Отже, у нашому випадку, існують чотири механізми покращення механічних властивостей: дрібнозернистість та висока ущільненість, наявність ГЦК-структурованих ВЕС на зеренних межах В₄С, взаємодії між поширенням тріщин та ВЕС, зміна режиму руйнування з трансгранулярного на комбінацію інтергранулярного та

трансгранулярного режиму. Усі ці фактори свідчать про те, що ВЕС є сприятливою фазою підсилення для покращення механічних властивостей кераміки В4С.

Додавання ВЕС FeNiCoCrMo має значний вплив на покращення поведінки ущільнення, твердості та ударної в'язкості. Зразок В4С-2ОБ%ВЕС демонструє найкраще поєднання відносної щільності (~99,22 %) і механічних властивостей (твердість 32,30 ГПа і ударна в'язкість 4,54 МПа·м^{1/2}). Покращення ущільнення було досягнуто завдяки рідкофазному спіканню в результаті додавання ВЕС. Крім того, додавання ВЕС сприяло покращенню механічних властивостей завдяки зменшенню розміру зерен та активації механізмів зміцнення, таких як відхилення тріщин і мостування. Серед усіх зразків тільки В4С-3ОБ%ВЕС показав незначне зниження відносної щільності, твердості та ударної в'язкості через агломерацію.

1.6 Композити системи ВЕС-TiB₂

Авторами роботи [22] було досліджено еквіатомний високоентропійний сплав (HEA) CoCrFeNiTiAl, виготовлений механічним легуванням (МЛ), який використовували як допоміжний матеріал для спікання TiB₂ методом іскрового плазмового спікання (ІПС).

На рисунку 1.14 показано зображення краплі високоентропійного сплаву (ВЕС) на чистій підкладці з TiB₂ при температурі 1420 °С.

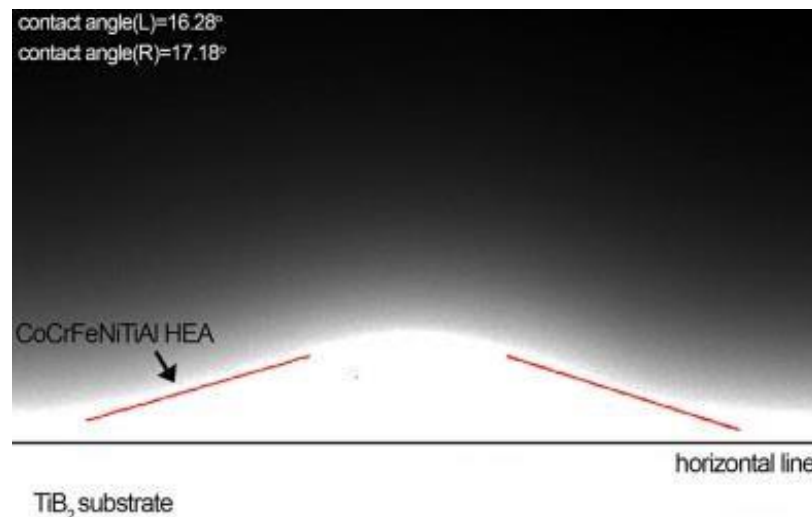


Рисунок 1.14 - Зображення краплі розплавленого ВЕСу CoCrFeNiTiAl на підложці TiB₂ при 1420 °С[22]

Біла вершина на горизонтальній лінії являє собою розплавлений ВЕС, а решта білої області — це TiB_2 . Чітко видно, що середній кут змочування становить $16,73^\circ$, а профіль крапель стабільний протягом експерименту. Порівняно з наявною літературою, результати свідчать про хорошу змочуваність TiB_2 кераміки розплавленим $CoCrFeNiTiAl$ ВЕС, що може сприяти спіканню TiB_2 .

Рентгенограму змішаного порошку і кераміки TiB_2 , синтезованої методом іскрового плазмового спікання (SPS) з додаванням 5 мас.% високоентропійного сплаву (ВЕС) $CoCrFeNiTiAl$, представлено на рисунку 1.15.

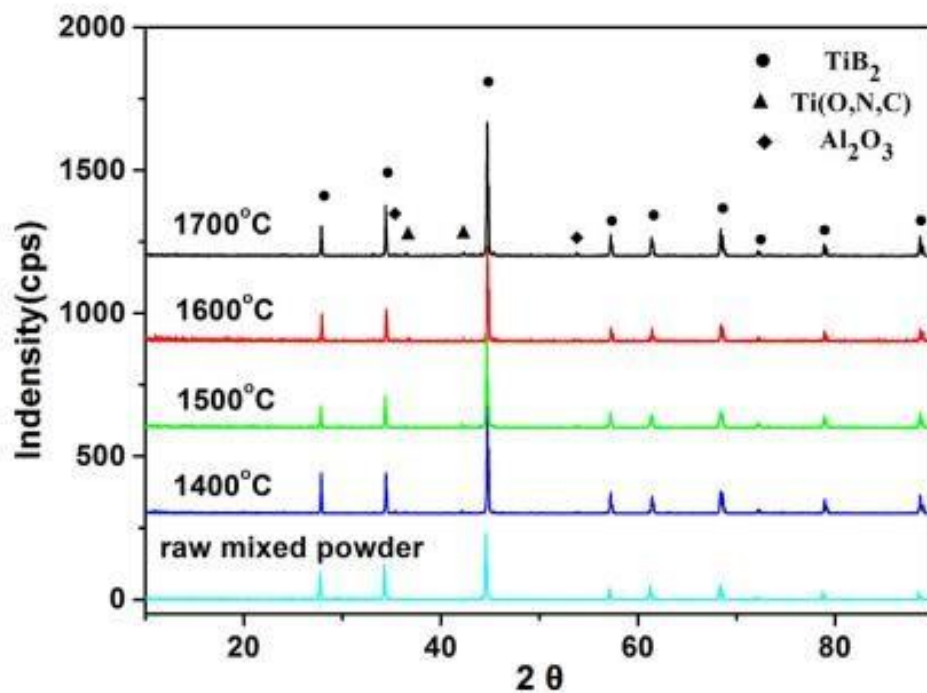


Рисунок 1.15 - Рентгенограми змішаного порошку і кераміки TiB_2 -5 мас.% $CoCrFeNiTiAl$ ВЕС, отриманої методом іскрового плазмового спікання (SPS), за різних температур спікання.[22]

У змішаному порошку виявлена тільки фаза TiB_2 , тоді як у кераміці на основі TiB_2 були виявлені переважно TiB_2 і невелика кількість $Ti(C, N, O)$ та Al_2O_3 фаз. Формування $Ti(C, N, O)$ і Al_2O_3 обумовлено високотемпературними реакціями між домішками на поверхні вихідного порошку TiB_2 і елементами, що виділяються з ВЕС. Ці реакції можна розглядати як спосіб видалення домішок з вихідних матеріалів, що покращує спікання кераміки.[23]

На рентгенограмі не спостерігається явних піків, що відповідають ВЕС. Це може бути обумовлено наступними факторами: головні піки CoCrFeNiTiAl ВЕС і TiB_2 майже збігаються при 2θ приблизно 44.5° ; невеликий вміст ВЕС (5 мас.%) і низька кристалізованість ВЕС через механічне легування. Через ці фактори важко відрізнити такі близькі піки на XRD-графіках, особливо при невеликій кількості другої фази. Важливо зазначити, що на XRD-графіках немає піків, які б відповідали крихким вторинним боридам (M_2B , M_{23}B_6), що вказує на перспективні механічні властивості продуктів.[24]

На рисунку 1.16 показані зображення мікроструктури кераміки TiB_2 -5 мас.% CoCrFeNiTiAl ВЕС, синтезованої за різних температур спікання.

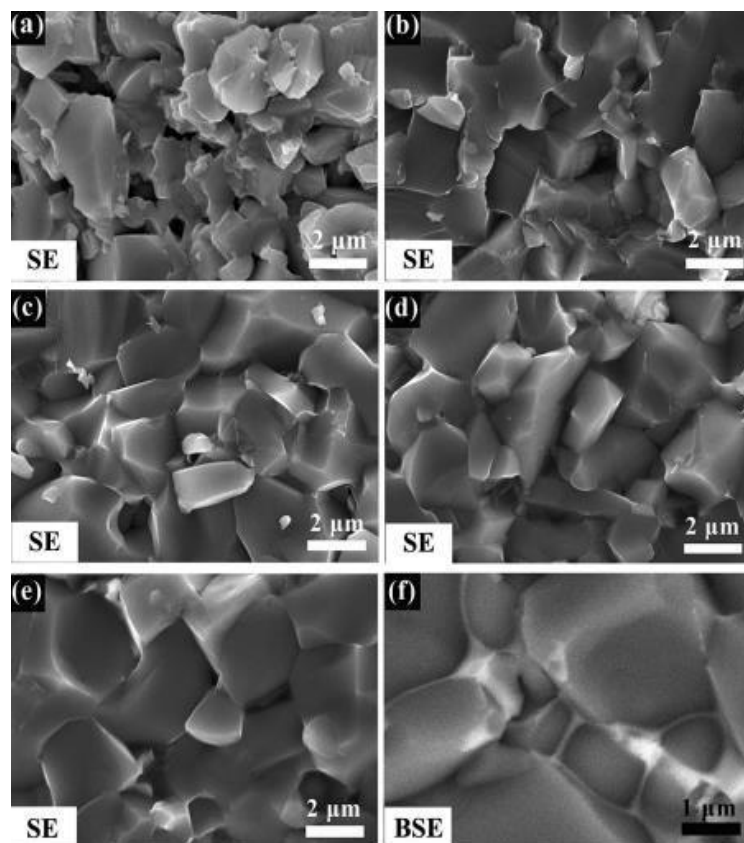


Рисунок 1.16 - SEM-зображення кераміки TiB_2 -5 мас.% CoCrFeNiTiAl ВЕС: ((a)–(e)) зображення вторинних електронів при різних температурах: (a) 1300°C ; (b) 1400°C ; (c) 1500°C ; (d) 1600°C ; (e) 1700°C ; (f) зображення розсіяних назад електронів при 1600°C [22]

На рисунку 1.16 (а) видно пори, що з'явилися через низьку щільність TiB_2 при низькій температурі спікання. Зі збільшенням температури спікання щільність TiB_2 помітно покращується, як показано на рисунках 1.16(b)–(e). Однак на вищій температурі спостерігаються більші зерна. Загальноприйнята думка полягає в тому, що керамічні матеріали з вищою щільністю та меншим розміром зерен мають кращі механічні властивості, тому очікується досягнення оптимізованого процесу спікання в даній системі спікання.[25]

З поверхні розриву зразків видно, що розрив в основному відбувається міжзерновим способом при 1300 °С через високу пористість. Зі збільшенням температури розривний спосіб еволюціонує до комбінації трансзернового і міжзернового. Трансзерновий розрив може бути результатом сильного зв'язку між TiB_2 і ВЕС. На зображенні SEM з високим збільшенням назад розкладеного електрону при 1600 °С показано світлу фазу в рідкій структурі на межах зерен, яку можна припустити як ВЕС. Форма рідкої фази залежить від профілю сусідніх зерен TiB_2 . Завдяки відмінній рідкості при високій температурі рідка фаза може відігравати важливу роль у з'єднанні зерен TiB_2 та прискоренні спікання кераміки. Крім того, морфологія також свідчить про хорошу змочуваність між TiB_2 і ВЕС.[26]

Ефект температури спікання на механічні властивості кераміки TiB_2 -НЕА, приготованої методом іскрового плазмового спікання (SPS), показаний на рисунку 1.17.

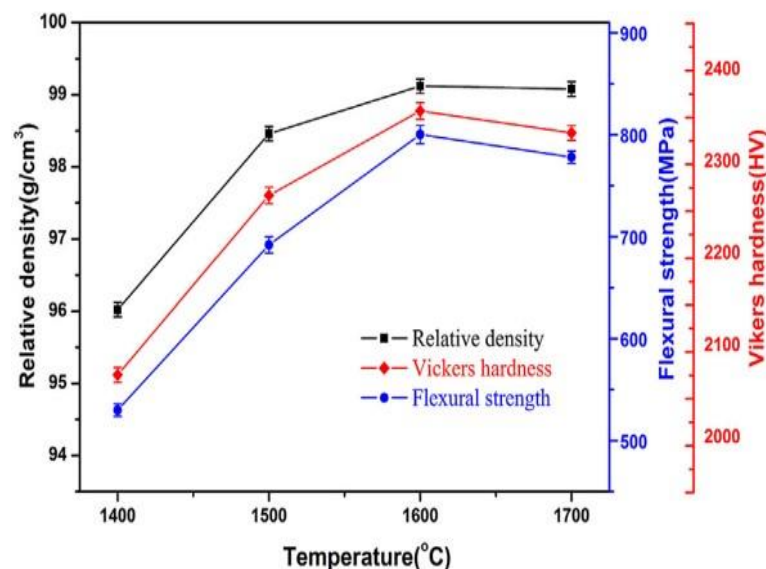


Рисунок 1.17 – Механічні властивості кераміки TiB_2 -5 мас.% CoCrFeNiTiAl ВЕС при різних температурах спікання.[22]

Можна зробити висновок, що температура спікання має помітний вплив на відносну щільність, мікротвердість та межу міцності на згин для кераміки TiB_2 -ВЕС. Відносна щільність збільшується зі зростанням температури від 1400 до 1600 °С. Однак подальше збільшення температури спікання не має позитивного впливу на щільність зразків. Схожі тенденції спостерігалися в мікротвердості та межі міцності, як видно на рисунку 1.17. Збільшення твердості і міцності переважно пов'язані з покращенням об'ємної щільності та зміцненням зв'язку між TiB_2 та НЕА. Зростання зерна обмежує подальше покращення механічних властивостей при вищій температурі. Кераміка TiB_2 -НЕА, спікана при 1600 °С, проявляє привабливу комбінацію механічних властивостей, включаючи відносну щільність 99.12%, мікротвердість 2356 HV5 та межу міцності на згин 800.2 МПа.

У таблиці 1.3 наведено порівняння властивостей керметів TiB_2 -5 мас.% ВЕС з іншими керамічними матеріалами на основі TiB_2 . [22]

Таблиця 1.3 – Порівняння властивостей керметів на основі TiB_2 [22]

Матеріал (мас.%)	Відносна щільність, %	Межа міцності на згин, Мпа	Твердість за Вікерсом
Монолітний TiB_2	96,1	367,1	24(98N)
TiB_2 -5B4C-0.5Fe	95	400	-
TiB_2 -2.5Ti	99,1	558	26,8(50N)
TiB_2 -10MoSi ₂	96,7	267,8	22,97(49N)
TiB_2 -5Si ₃ N ₄	97,5	500	22(49N)
TiB_2 -5AlN	98	650	21,5(49N)
TiB_2 -5HEA	99,12	850	23,56(49N)

Для монолітних керамічних матеріалів на основі TiB_2 необхідна температура іскрового плазмового спікання вища за 1800 °С для досягнення високої відносної

щільності (>97%). Однак було встановлено, що високо щільні керамічні матеріали також можуть бути отримані при зниженій температурі (1600 °C). Крім того, керамічні матеріали на основі TiB_2 із допоміжним спіканням ВЕС $CoCrFeNiTiAl$ мають кращу комбінацію щільної мікроструктури та відмінних механічних властивостей. Покращення мікроструктур та механічних властивостей цих керамічних матеріалів в цій роботі пояснюється трema аспектами: по-перше, для більшості металевих допоміжних спікань утворення вторинних боридів (M_2B або M_3B_6) зміцнює продукти. Однак у нашій роботі в керметах не виявлено крихких фаз. По-друге, щодо кристалічної структури ВЕС, ВЕС із FCC-структурою мають високу пластичність і відносно низьку межу міцності при упорядкуванні плинності, тоді як ВЕС з ВСС-структурою зазвичай мають дуже високу межу міцності та обмежену пластичність. Ці характеристики показують, що один з механізмів зміцнення для цієї кераміки - механізм деформаційного зміцнення. По-третє, SEM зображення (показані на рисунку 1.17) демонструють, що режим руйнування змінюється від міжзернового руйнування до комбінації трансзернового і міжзернового руйнування зі зростанням відносної щільності. Морфологія вказує на добру здатність мокрити та зв'язувати між фазами, а також вказує на відхилення тріщин у щільній кераміці, що також сприяє механічним властивостям.[27]

Тобто, авторами було встановлено наступні аспекти взаємодії TiB_2 та ВЕСу:

- виявлено відмінну змочуваність (кут контакту 16.73°) між керамікою TiB_2 та високоентропійним сплавом $CoCrFeNiTiAl$ за допомогою мікроскопії;
- дослідженн структури отриманих композитів дозволили встановити тісний та вузький межозерновий інтерфейс між керамікою TiB_2 та рідкою фазою НЕА, що свідчить про відмінну фізичну сумісність між двома компонентами;
- кераміка на основі TiB_2 , спечена при низькій температурі 1600 °C, забезпечує комбінацію щільної мікроструктури та відмінних механічних властивостей, зокрема відносну щільність 99.12%, мікротвердість 2356 HV5 та межу міцності на згин 800.02 МПа.

1.7 Методи отримання композитів B_4C - Me_xB_2

Карбід бору (B_4C) має низку видатних фізико-механічних властивостей, які роблять його привабливим матеріалом для різних застосувань. Серед цих властивостей можна виділити високу температуру плавлення і твердість, чудову ударну і зносостійкість, відмінну стійкість до впливу хімічних агентів, а також високу здатність до поглинання нейтронів. Ці характеристики роблять B_4C ідеальним матеріалом для використання в умовах екстремальних навантажень і агресивних середовищ.

Однак, незважаючи на всі ці переваги, широке використання B_4C обмежується через деякі значні недоліки. По-перше, цей матеріал має низьку в'язкість руйнування, яка складає менше $2,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Це означає, що B_4C є крихким і схильним до раптового руйнування під дією механічних навантажень. По-друге, B_4C має погану здатність до спікання, що обумовлено низьким коефіцієнтом самодифузії. Це ускладнює процес виробництва міцних і однорідних виробів з цього матеріалу [28].

У відповідь на ці проблеми було проведено дослідження, які показали, що додавання вторинних фаз до матриці B_4C може суттєво покращити його механічні властивості. Одним із перспективних рішень є створення композитних матеріалів на основі B_4C і TiB_2 . Обидва ці матеріали мають високу температуру плавлення і високу твердість, а також хімічну стабільність при високих температурах. Завдяки цим властивостям, очікується, що такі композити будуть використовуватися для виготовлення передових конструкційних матеріалів, здатних витримувати екстремальні умови експлуатації [28].

1.7.1 Гаряче пресування

Гаряче пресування — це процес порошкової металургії під високим тиском і низькою швидкістю деформації для формування порошкової заготовки за температури, достатньо високій, щоб викликати процеси спікання та повзучості. Принципова схема зображена на рисунку 1.18.

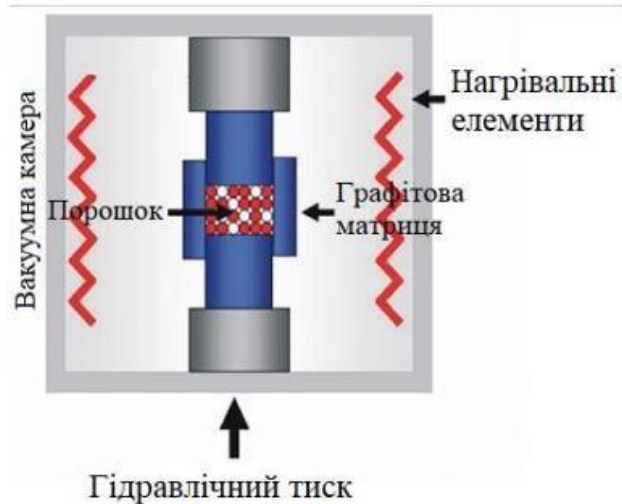


Рисунок 1.18 – Схема спікання імпульсним електричним струмом[29]

Під час гарячого пресування температура і тиск одночасно застосовуються до пресованого порошку, який міститься в матриці. Нагрівання зазвичай досягається за допомогою індукційних котушок і графітової матриці, тоді як тиск часто застосовується гідравлічно. Під впливом тиску точки контакту між частинками створюють дуже високу напругу, що підвищує локальну швидкість дифузії. Як і в усіх методах ущільнення, розмір часток, температура, тиск, швидкість нагрівання та час витримки впливають на щільність і мікроструктуру пресованих виробів. Для неоксидів потрібна контрольована атмосфера. Карбіди, бориди та силіциди часто піддають гарячому пресуванню у вакуумі або в середовищі інертного газу, такого як аргон.

Щоб запобігти взаємодії пресованого матеріалу з матеріалом пресформи, внутрішню поверхню останньої покривають інертними складами (наприклад, рідким склом, емаллю, нітридом бору) або захищають металеву фольгою. Деякі захисні склади можуть одночасно виконувати роль мастил, що зменшують зовнішнє тертя. Для пресування зазвичай використовують механічні, гідравлічні або пневматичні преси [30].

1.7.2 Зонна плавка

Метод зонної плавки (плаваючої зони) — це метод вирощування кристалів без тигля. Під час зонної плавки розплавлена зона утримується між двома

вертикальними твердими стрижнями завдяки власному поверхневому натягу. Схема отримання кристалів зонною плавкою зображена на рис. 1.19.

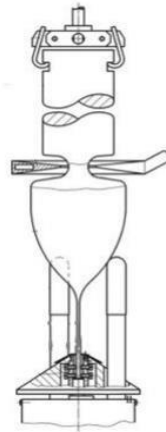


Рисунок 1.19 – Схема отримання кристалів зонною плавкою[31]

Початковий полікристалічний матеріал спочатку утворює стовпчик, який утримується вертикальним тримачем. Його верхній кінець прикріплений до рухомого тримача. Інший кінець стрижня звужується та нагрівається індуктором, що працює на радіочастотах, до того часу, поки його кінчик не розплавиться. Потім крапля, утворена на кінчику, контактує з орієнтованою затравкою, яка з'єднана з нижнім валом .

Головною перевагою цього методу є відсутність контейнера, що уникає забруднення матеріалом тигля та утворення кристалічних дефектів, спричинених взаємодією між зростаючим кристалом і контейнером. Однак промислове використання цього методу обмежене через невеликий максимальний діаметр зразка, що обумовлений складнощами у підтримці стабільної розплавленої зони. Зазвичай максимальна висота розплавленої зони становить кілька міліметрів і визначається співвідношенням між поверхневим натягом і щільністю розплаву .

Ці проблеми були вирішені завдяки промислового вирощуванню кремнію за допомогою техніки голчастого вушка. У цій техніці форма розплавленої зони стабілізується електромагнітним полем тиску, що створюється спеціальною формою радіочастотної індукційної котушки. Кристали кремнію, отримані цією технікою,

можуть мати діаметри до 200 мм і мають надзвичайно низьку кількість домішок кисню ($<10^{16} \text{ см}^{-3}$) [31].

1.7.3 Іскро-плазмове спікання

Термін «іскро-плазмове спікання» зазвичай використовується для позначення техніки спікання, що передбачає одночасне використання одновісного тиску та імпульсного струму високої інтенсивності низької напруги. Схема спікання імпульсним електричним струмом зображена на рисунку 1.5.

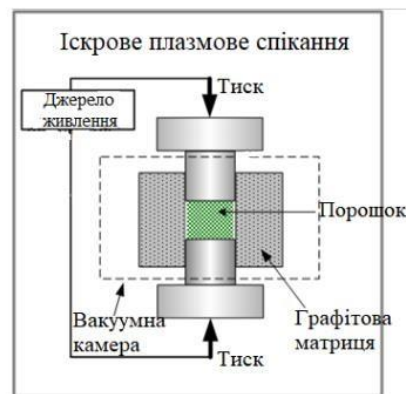


Рисунок 1.20 – Схема спікання імпульсним електричним струмом[32]

Основною особливістю цього методу є те, що електричний струм, незалежно від того, чи є він імпульсним або постійним, або змінним, прямо проходить через графітову матрицю, а також порошкову прес-форму у випадку електропровідних зразків. Встановлено, що джоулеве нагрівання відіграє ключову роль у компактизації пресованих порошків, що призводить до майже повної щільності за нижчих температур спікання порівняно з традиційними методами. Вироблення тепла відбувається внутрішньо, на відміну від звичайного гарячого пресування, де тепло надається зовнішніми нагрівальними елементами. Це сприяє дуже високій швидкості нагрівання або охолодження (до 1000 К/хв), що означає, що процес спікання зазвичай відбувається дуже швидко (протягом кількох хвилин). Як вже було зазначено, спікання відбувається у вакуумі для запобігання окисленню матеріалу [32].

Зазвичай процес іскрового плазмового спікання проходить через чотири основні етапи, як показано на рисунку 1.21. Перший етап включає видалення газів та створення вакууму. На другому етапі прикладається тиск, який супроводжується резистивним нагріванням на третьому етапі, і завершальним етапом є охолодження.

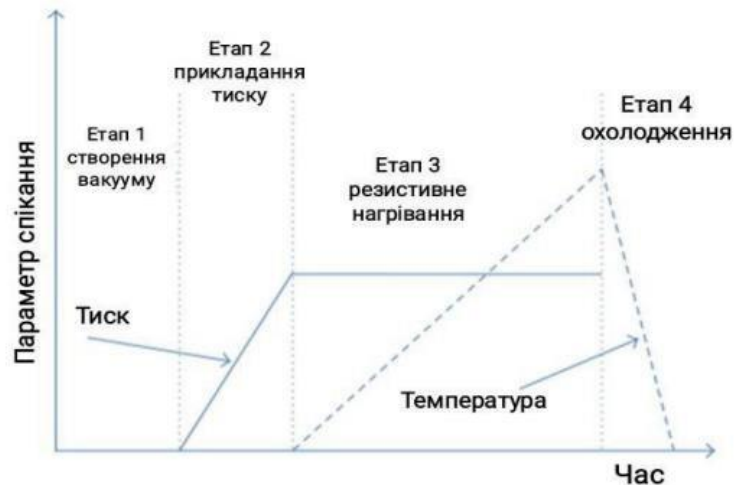


Рисунок 1.21 – Стадії спікання методом SPS [33]

1.8 Властивості сплаву V_4C-TiB_2

Іскро - плазмове спікання було застосовано для консолідації порошкових зразків з V_4C та різними композиціями V_4C-TiB_2 . Цей метод дозволяє консолідувати чисті композити V_4C , V_4C з 13 об.% TiB_2 і V_4C з 23 об.% TiB_2 , досягаючи $\geq 99\%$ теоретичної щільності без використання добавок для спікання, без утворення залишкових фаз (наприклад, графіту) та без надмірного зростання зерна через тривалий час спікання [34].

У таблиці 1.4 наведено щільність та механічні властивості V_4C-TiB_2 з різним вмістом волокон.

Таблиця 1.4 – Властивості V_4C-TiB_2 [34][28]

Метод отримання	Вміст TiB_2 , %	Відносна щільність,%	Твердість, Гпа	Міцність на згин, МПа	Стійкість до тріщин, Мпа*Vm
Гаряче пресування[10]	19	97,5	24,5+-2,6	351+-52	7,9+-0,5
	43	99,8	23,6+-2,3	506+-55	9,4+-0,6
Іскро-плазмове спікання[9]	13	99,4	35+-0,4	442+-13	3,7+-0,4
	23	99,5	33+-0,9	520+-24	6,9+-0,3

З таблиці 1.4 видно, що при гарячому пресуванні композита зі збільшенням вмісту TiB_2 зростає відносна щільність, міцність на згин та тріщиностійкість композиту, тоді як твердість композиту зменшується. Це пояснюється тим, що твердість фази TiB_2 є меншою за твердість матриці V_4C . Дрібне зерно та різниця в коефіцієнтах теплового розширення між матрицею V_4C і частинками TiB_2 можуть ефективно підвищувати в'язкість руйнування композиту [34]. Оптимізований композит $V_4C-23\text{об.}\% TiB_2$ з низькою щільністю $\sim 3,0 \text{ г/см}^3$ показав на 30–35 % вищу твердість, в'язкість до руйнування та міцність на згин порівняно з кількома комерційними бронекераміками. При цьому, міцність на згин залишалась стабільною незалежно від швидкості деформації в квазістатичних і динамічних умовах навантаження. Механічні дослідження вказують, що поліпшення обумовлене: а) відсутністю залишкового графітового вуглецю в композитах, б) зміцненням міжфазних мікротріщин через різницю в коефіцієнтах теплового розширення, що призводить до стиснення матриці V_4C і розтягування фази TiB_2 , та в) сприянням фази TiB_2 відхиленню тріщини, що збільшує кількість міжкристалічного руйнування [28].

Оскільки текстура значно впливає на властивості композиту, важливо виготовляти композити з ретельно контрольованою текстурою. Спрямована кристалізація є ефективним методом контролю текстури, особливо для евтектичних композитів [35].

На рисунку 1.22 показана залежність мікротвердості від навантаження на індентор для кількох твердих матеріалів. Мікротвердість фаз V_4C і TiB_2 в композиті була визначена шляхом індентування відповідно лише фаз V_4C і TiB_2 .

Мікротвердість композиту B_4C-TiB_2 визначена як середнє значення з 30 випадкових вколів у композиті. Твердість, як правило, збільшується зі зменшенням навантаження на індентор, і ця тенденція спостерігається при вимірюванні твердих матеріалів [35].

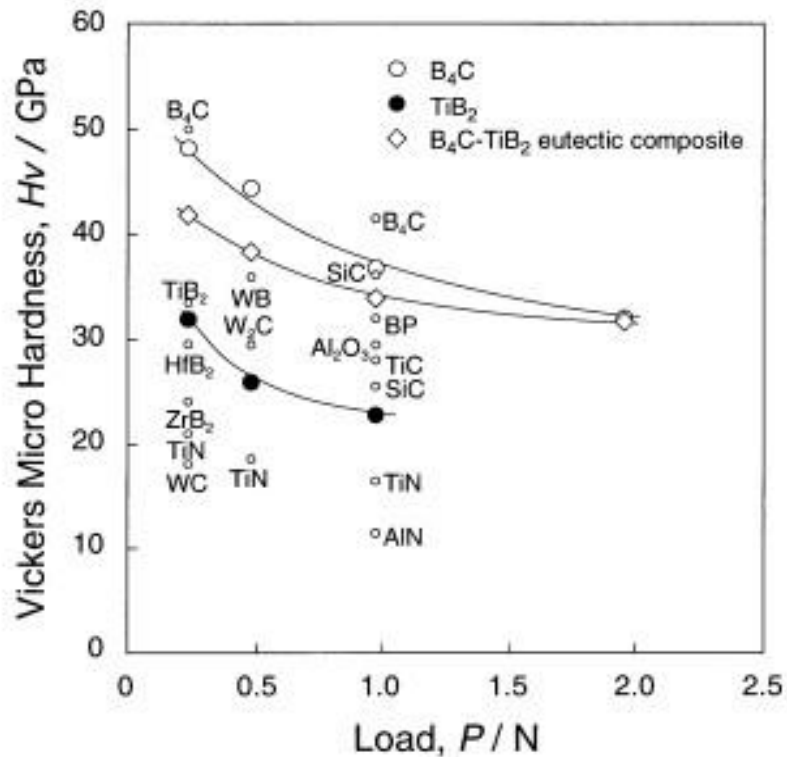


Рисунок 1.22 – Зв'язок між мікротвердістю за Віккерсом (Hv) і навантаження на індентор [35]

Отримані результати наведені зі значеннями різних видів кераміки. Композит B_4C-TiB_2 виявився одним із найтвердіших матеріалів, особливо при високих навантаженнях на індентор. Мікротвердість композиту B_4C-TiB_2 не залежала від швидкості росту. При зменшенні навантаження на індентор розмір відбитку ставав меншим і наближався до розміру текстури евтектики, що викликало відносно великий розкид значень мікротвердості. Мікротвердість композиту, виміряна при високих навантаженнях на індентор, була майже такою ж, як і у B_4C [35].

1.9 Сфери впровадження V_4C-TiB_2

На основі отриманих даних, композит V_4C-TiB_2 може бути використаний для передових конструкційних матеріалів [36], придатних для створення міцних, легких і стійких до корозії та інших небажаних впливів конструкцій. Матеріали з монолітних V_4C і TiB_2 визнані перспективними для вдосконаленої конструкційної кераміки завдяки їхній винятковій твердості та високотемпературній стабільності [37].

З таблиці 1.1 видно, що цей композит має високу твердість і завдяки вмісту дибориду перехідних металів характеризується високою стійкістю до зношування. Це робить композит V_4C-TiB_2 придатним для виготовлення бронежилетів та інших захисних елементів. Розробка легких матеріалів з високою твердістю та високою в'язкістю є надзвичайно важливою для таких застосувань, як бронезахисне покриття для людей і транспортних засобів, покриття, стійке до подряпин і зносу, гіперзвукові транспортні засоби, ріжучі інструменти тощо [28].

Крім того, цей композит може бути використаний для виготовлення абразивів, ядерних контрольних стрижнів і термоелектриків [35].

1.10 Висновки та постановка задачі

Незважаючи на велику кількість робіт по дослідженню композитів системи V_4C-TiB_2 все ще залишається багато напрямків покращення властивостей композитів даної системи. Одним з таких напрямків є додавання до V_4C-TiB_2 висоентропійних сплавів. У літературному огляді, як зазначалося, вже були окремі дослідження присвячені питанням взаємодії V_4C-BEC та TiB_2-BEC . Однак, не було проведено дослідження впливу $BECu$ на попередньо отримані композити на основі V_4C , армовані волокнами TiB_2 .

Прогнозується, що додавання $BECu$ дозволить зменшити температури синтезу композитів системи $(V_4C-TiB_2)-BEC$ та покращити механічні характеристики отриманих композитів.

З наукової та практичної точки зору, є попит на синтез композиційного матеріалу на основі карбиду бору, який є високотемпературним та високотвердим

матеріалом, армованим високоентропійним боридом на основі ВЕС, що мають виняткові високотемпературні властивості.

Отже, метою цієї роботи є дослідження структури та механічних властивостей керамічного композиту системи $V_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$. Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні завдання:

- отримати зразки системи V_4C-TiB_2 методом зонної плавки;
- отримати порошки ВЕСу механічним легуванням;
- провести змішування порошків V_4C-TiB_2 та ВЕСу;
- провести іскро-плазмові спікання отриманих порошкових сумішей;
- дослідити мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості отриманих зразків.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика проведення експерименту

Для виготовлення композитів системи $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ необхідно виконати такі етапи: змішування порошків B_4C і TiB_2 , пресування, зона плавка, механічне подрібнення, додавання порошку ВЕСу, змішування в планетарному млину та іскроплазмове спікання. Технологічна схема отримання композиту зображена на рисунку 2.1.

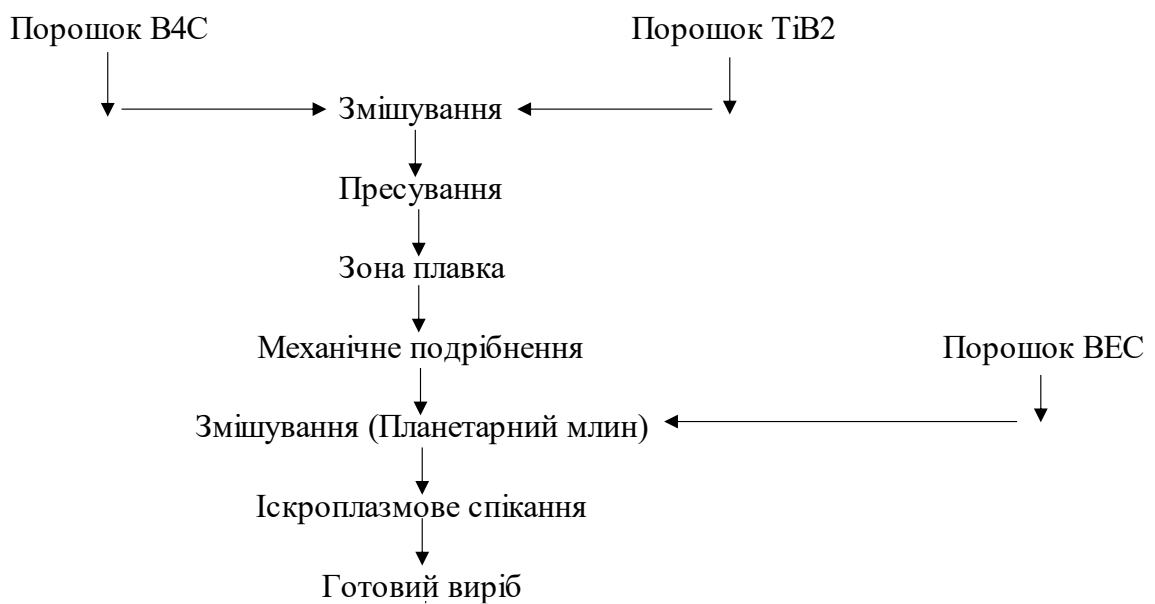


Рисунок 2.1 – Технологічна схема одержання композиту системи $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$

2.2 Вихідні матеріали

Для виготовлення зразків композитів використовували порошки карбиду бору, дибориду титану та ВЕС ($AlCoCrFeNiTi$) як вихідні матеріали. Чистота цих порошків становила приблизно 98 мас.% при розмірі частинок 1-5 мкм. Масовий вміст ВЕСу становить 30, 40 та 50 мас.% відповідно.

2.3 Одержання композитів системи $V_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ методом іскроплазмового спікання.

Для виготовлення металокерамічних композитів системи системи $V_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ використовували установку іскроплазмового спікання ISEG.NUKR.SFP 985120 (рис 2.3).

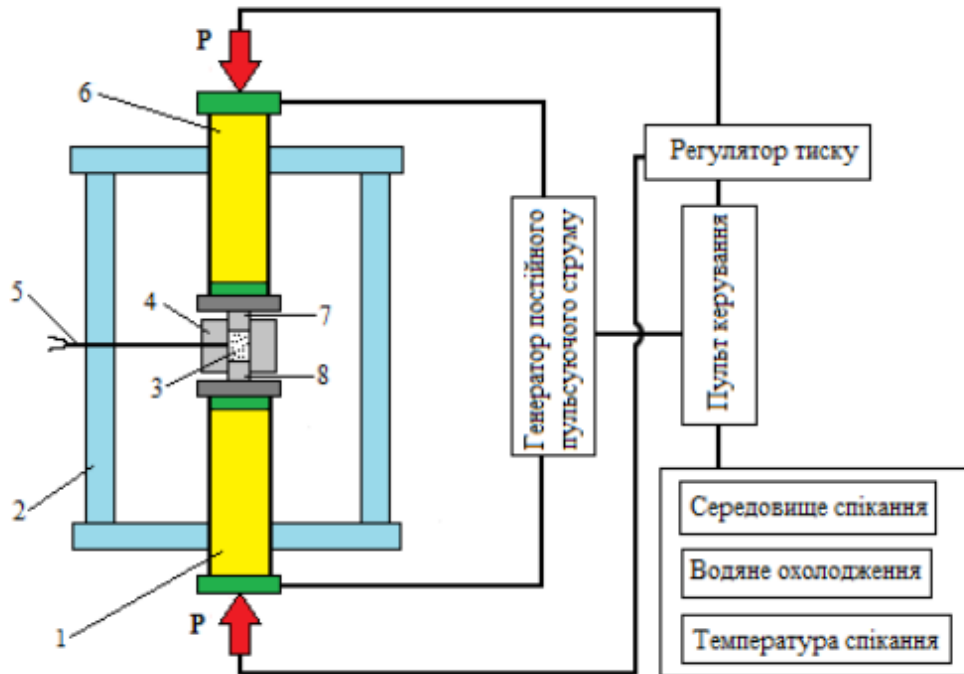
SPS-установка обладнана 25 тонним пресом; вакуумною камерою (з можливістю використання інертного газу). Контроль температури здійснюється за допомогою термопари або пірометра.



Рисунок 2.3 – Установка " ISEG.NUKR.SFP 985120 "

Принципова схема установки іско-плазмового (електророзрядного) спікання зображена на рис. 2.4.

Зразки спікали в графітових пресформах при тиску 14 кН в середовищі гелію, тиск прикладався одразу, витримували за максимальної температури 1400 С 10 хв. Було отримано три зразка, діаметр становив 20 мм.



1 – нижній пуансон-електрод; 2– вакуумна камера із водяним охолодженням; 3 – порошок; 4 – графітова матриця; 5 – термопара; 6 – верхній пуансон-електрод; 7, 8 – верхній та нижній графітові пуансони.

Рисунок 2.4 – Принципова схема установки іскро-плазмового (електророзрядного) спікання

2.4 Дослідження мікроструктури

Отримані зразки були розрізані за допомогою електроерозійного станку в поперечному напрямку, після чого вони були піддані шліфуванню та поліруванню. Для шліфування використовувався шліфувальний верстат, абразивний матеріал на якому змінювали в порядку зростання зернистості: P180 – P320 – P600 – P800 – P1200 – P2500. На завершення процесу полірування використовувалася алмазна паста з різним розміром частинок: спочатку 3 мкм, а потім 1 мкм. Після цього зразки були вбудовані в порошок бакеліту для подальшого аналізу мікроструктури. Мікроструктуру композитів вивчали металографічно з використанням оптичного мікроскопу НЕОРНОТ-21 та растрового електронного мікроскопа Selmi РЭМ-106И [39] (рис. 2.5).



а

б

а – оптичний мікроскоп NEORHOT-21; б – растровий електронний мікроскоп Selmi РЭМ-106И

Рисунок 2.5 – Мікроскопи для дослідження мікроструктури матеріалів

2.5 Рентгенофазовий аналіз

Для проведення рентгенофазового аналізу отриманих проб, їх поверхню вирівнювали за допомогою алмазного круга перед визначенням фазового складу матеріалів за допомогою установки Rigaku Ultima IV, яка зображена на рисунку 2.6.

Для ідентифікації фаз у досліджуваних зразках потрібно провести якісний фазовий аналіз, що ґрунтується на тому, що кожна кристалічна речовина має свій унікальний дифракційний спектр, а у випадку суміші речовин ці спектри накладаються. Для визначення характеристик речовини необхідно виміряти інтенсивність найбільш інтенсивних дифракційних ліній та визначити міжплосинні відстані.

Для проведення рентгенофазового аналізу важливо мати інформацію про хімічний склад досліджуваних зразків, або принаймні мати припущення про нього, для того щоб скласти список кристалічних фаз, які можуть бути присутні у зразках.



Рисунок 2.6 – Установка Rigaku Ultima IV

Якщо зразок має одну фазу, то проведення якісного фазового аналізу є відносно простим завданням, але у разі наявності більшої кількості компонентів процес стає складнішим.

Для розшифрування рентгенограми потрібно пройти кілька етапів:

- а) здійснити первинну обробку рентгенограми;
- б) ідентифікувати речовини;
- в) визначити сингонію кристалу та індексувати рентгенограму;
- г) розрахувати та уточнити параметри елементарної комірки;
- д) перевірити правильність розрахунків;
- е) визначити тип ґратки Браве.

Завдяки унікальній кристалічній структурі кожної речовини рентгенограма може точно охарактеризувати обрану речовину.

2.6 Дослідження мікротвердості

Для визначення механічних характеристик, зразки композитів на основі карбиду бору, піддані запресуванню у порошок бакеліту та подальшому шліфуванню та поліруванню, були проаналізовані за допомогою мікротвердоміра MHV-1000 (рис 2.7). Навантаження на зразок становило 9,8 Н, а час витримки складав 10 секунд.

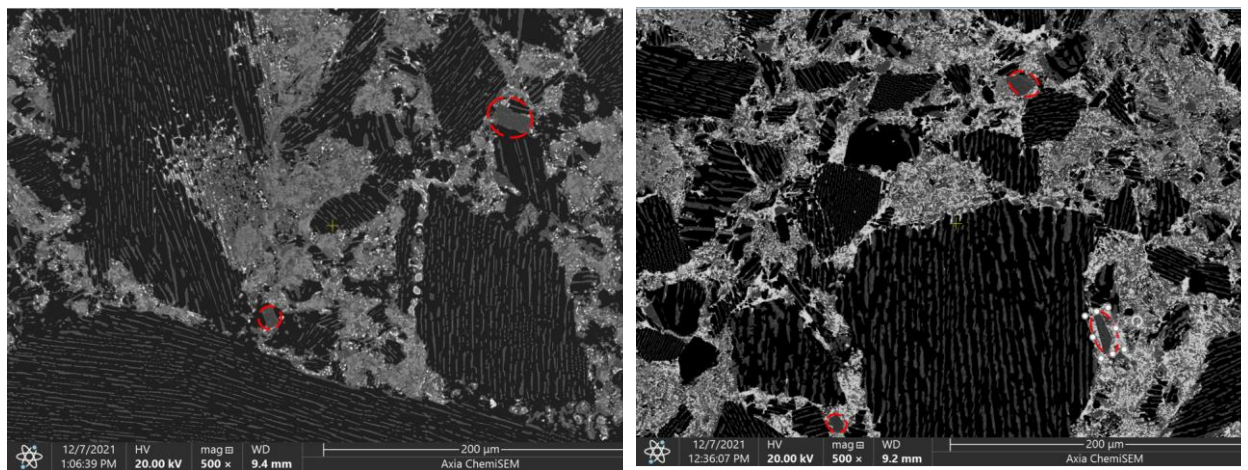


Рисунок 2.7 – Автоматизований стаціонарний мікротвердомір MNV 1000

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

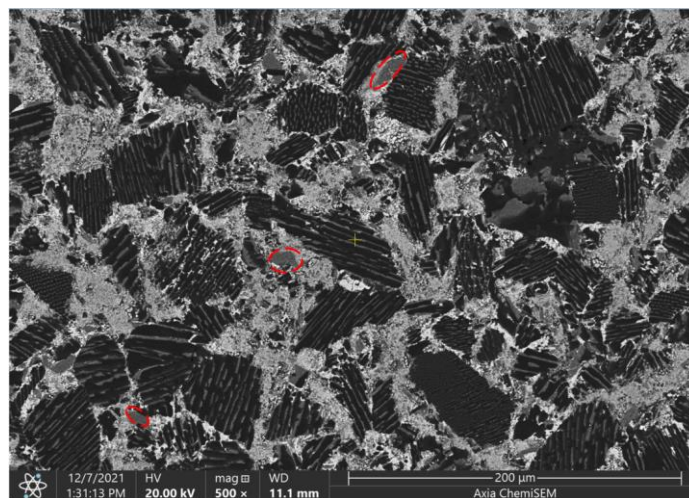
3.1 Дослідження мікроструктури та хімічного складу композитів $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2 - \text{AlCoCrFeNiTi}$

Мікроструктура композитів $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2 - \text{AlCoCrFeNiTi}$ з різним вмістом ВЕСу зображена на рисунку 3.1. В матриці ВЕСу розміщені зерна $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ (темні зерна з продовгуватими включеннями). Згідно аналізу мікроструктури з збільшенням вмісту ВЕСу в композиті відбувається зменшення розміру зерен $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ за рахунок їхнього часткового розчинення в розплаві ВЕСу.



a

б



в

a – 30 мас. % ВЕСу, *б* – 40 мас. % ВЕСу, *в* – 50 мас. % ВЕСу

Рисунок 3.1 – Мікроструктура композитів $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2 - \text{AlCoCrFeNiTi}$ з різним вмістом ВЕСу

Сірі зерна (позначені червоними пунктирними лініями на рис. 3.2) – можуть відповідати зернам фази $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_2$. Утворення даної фази обумовлено розчинення атомів бору (з зерен $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$) в розплаві ВЕСу і одночасною взаємодією з Ті та Сг (які входять до складу ВЕСу) з утворенням складного бориду $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_2$.

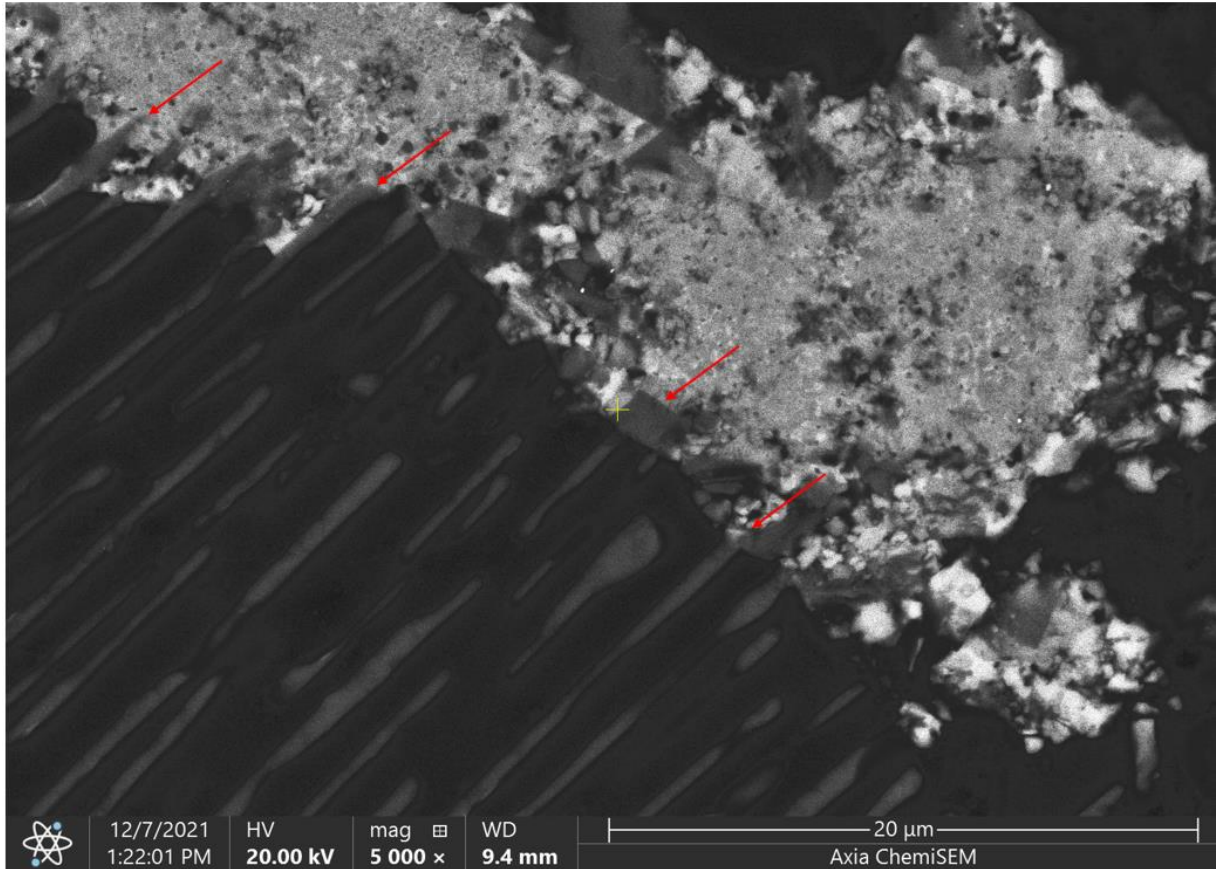


Рисунок 3.2 – Перехідна зона між ВЕС та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

Детальний аналіз мікроструктури композиту $\text{B}_4\text{C-TiB}_2 - 30 \text{ мас.}\%$ AlCoCrFeNiTi (рис. 3.1) дозволив встановити явище оголення волокон TiB_2 (червоні стрілки) за рахунок розчинення В з зерен $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ в розплаві ВЕСу.

Хімічний аналіз отриманих композитів проводився методом мікрорентгеноспектрального аналізу на електронному мікроскопі Selmi РЭМ106И (рис 3.3).

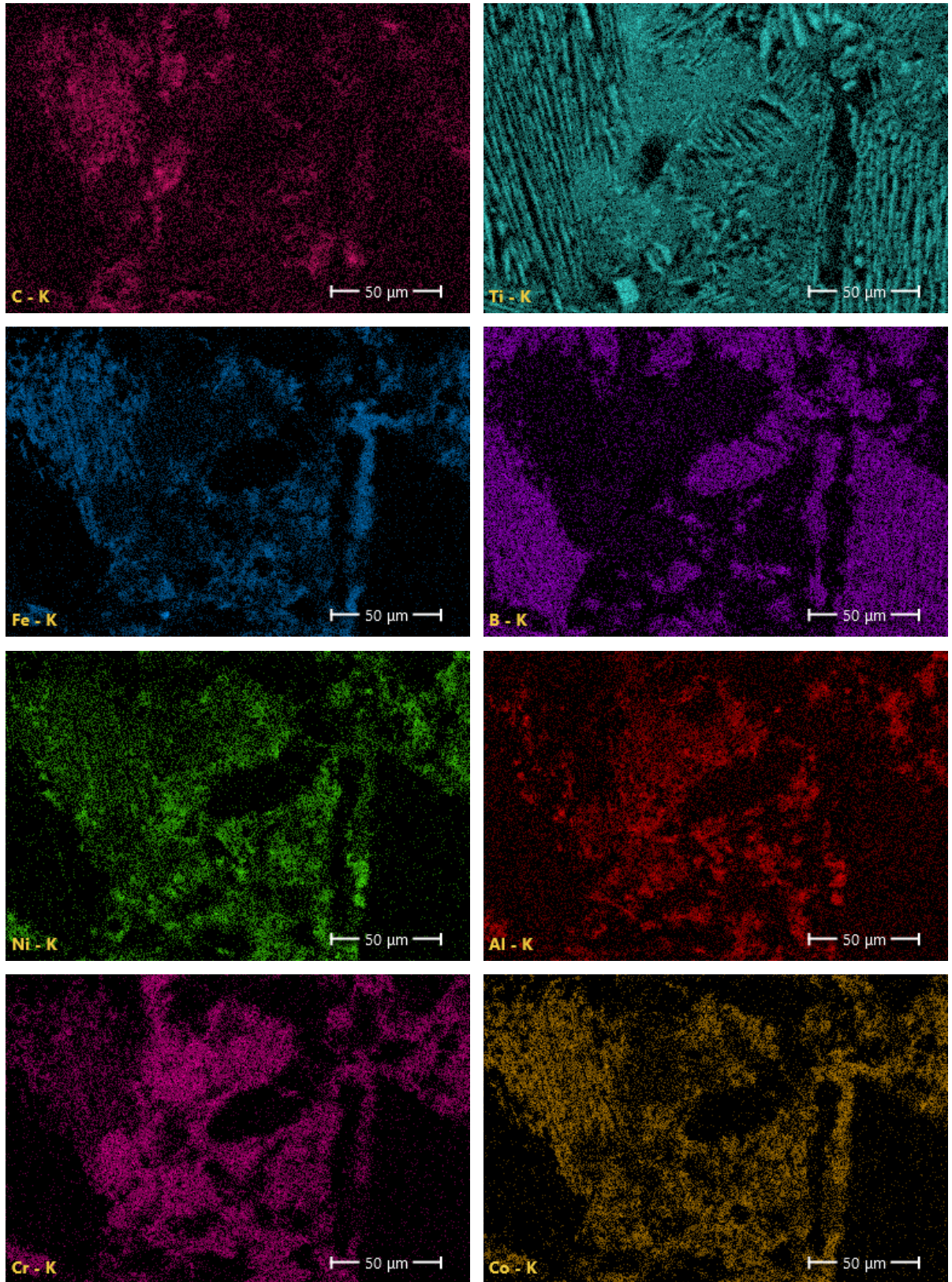


Рисунок 3.3 – Хімічний розподіл кожного елемента композиту $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ при 30 мас% ВЕСу

Аналізуючи отриману структуру після хімічного аналізу на рисунку 3.3 бачимо, що основну частину матеріалу займає титан. Тобто, це підтверджує той факт, що матрицею отриманих композитів є ВЕС в якому розміщені зерна V_4C-TiB_2 .

Розглянемо хімічний склад композиту $V_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ при 50 мас% ВЕСу в наступній точці(рис 3.4):

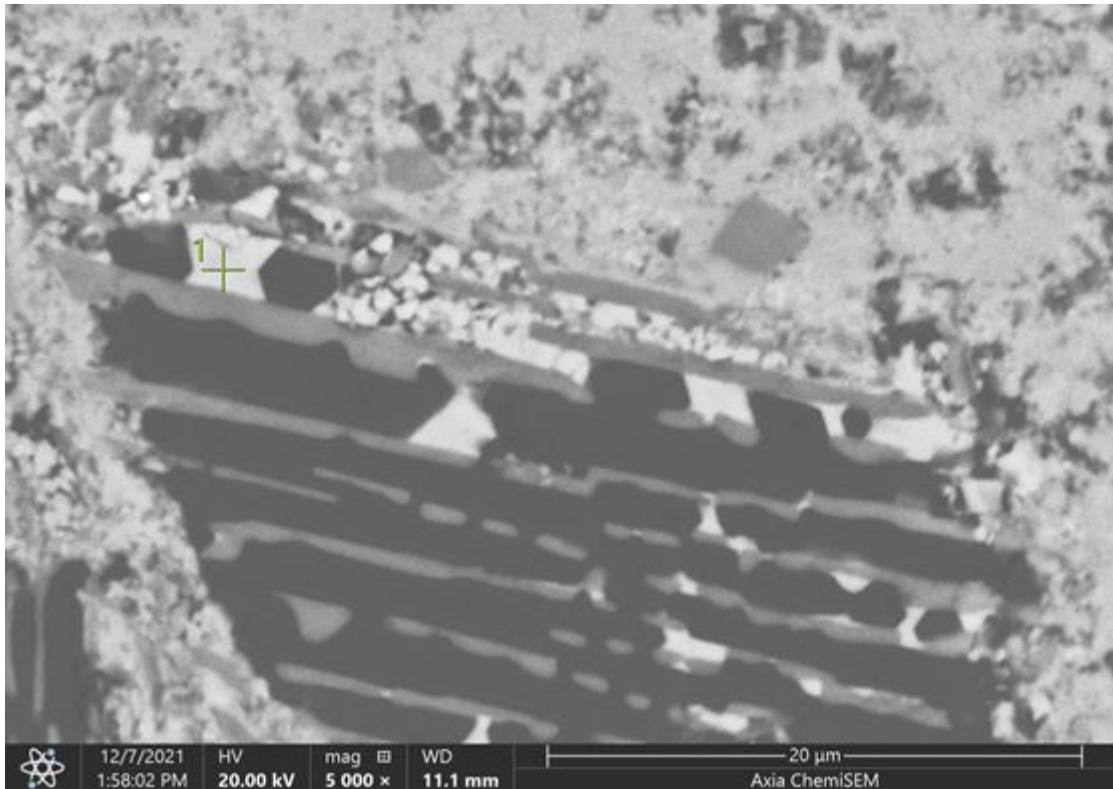


Рисунок 3.4 – Мікроструктура композитів $V_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ при 50 мас% ВЕСу

Аналізуючи хімічний склад розміщений в таблиці 3.1, спостерігається високий вміст Fe та Co, що підтверджує часткове розчинення зерен V_4C-TiB_2 в розплаві ВЕСу.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад композиту $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ при 50 мас% ВЕСу в заданій точці (рис 3.4)

Element	Atomic %	Atomic % Error	Weight %	Weight % Error
B	19.9	1.8	5.8	0.5
C	24.1	1.5	7.9	0.5
Ti	4.0	0.2	5.2	0.2
Cr	3.8	0.3	5.3	0.5
Fe	23.9	0.8	36.3	1.2
Co	19.2	0.9	30.7	1.5
Ni	5.0	0.8	8.0	1.3

3.2 Дослідження мікротвердості

З підвищенням вмісту ВЕСу в композиті спостерігається зменшення твердості від 34 ГПа до 27 ГПа. Зменшення твердості добре корелює з зменшенням вмісту твердофазних складових. В той же час, значення твердості є близькими до значень твердості, отриманих в роботах [10]-[38], де авторами було додано різний вміст ВЕСу до кераміки на основі B_4C або різний вміст Ti до B_4C-TiB_2 (рис. 3.5).

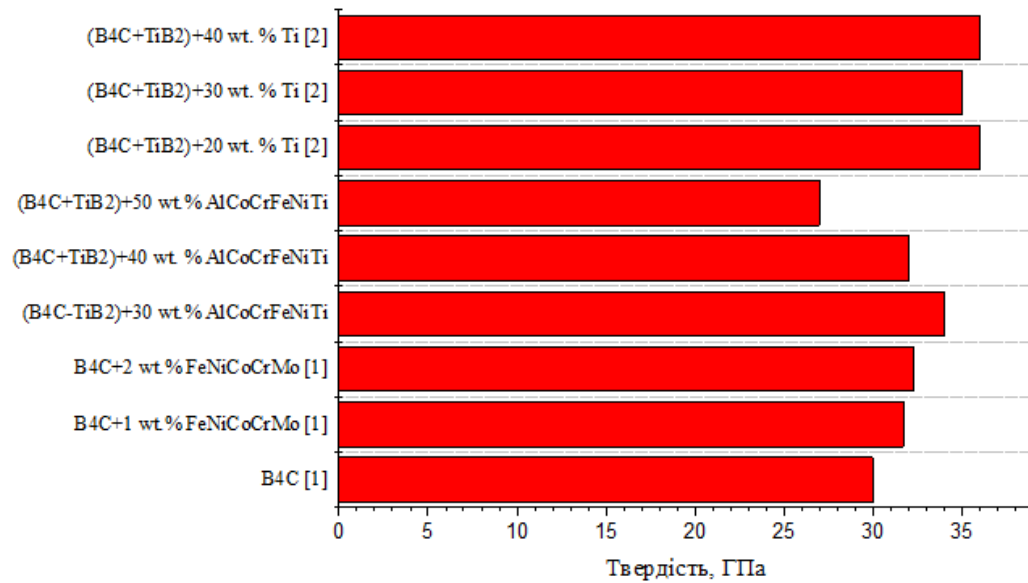


Рисунок 3.5 – Порівняння твердості композитів з теоретичними даними

Аналізуючи графік на рисунку 3.5 спостерігаємо, що при збільшенні вмісту ВЕС зменшується мікротвердість матеріалу. Це пов'язано з тим, що за рахунок частково розчинення зерен В4С-ТіВ2 в розплав ВЕСу, зменшується розмір та вміст твердофазних складових. Подібно до правила Холла-Петча, збільшення відстані між структурними складовими, приводить до зменшення кількості міжфазних поверхонь розділу в матеріалі. За рахунок цього зменшується значення мікротвердості.

На рисунку 3.6. приведений типовий відбиток піраміди Вікерса після вимірювання твердості.

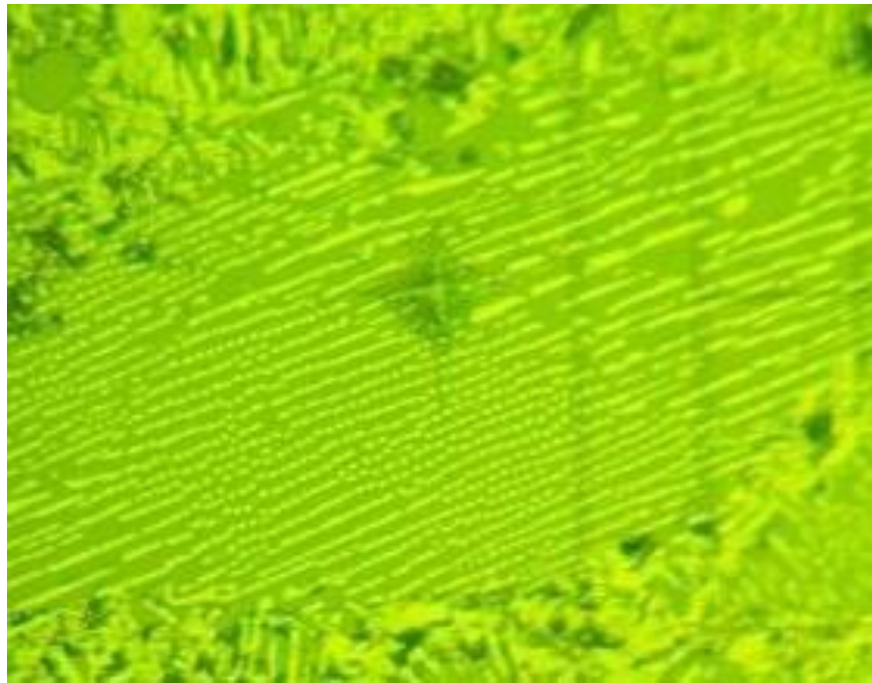
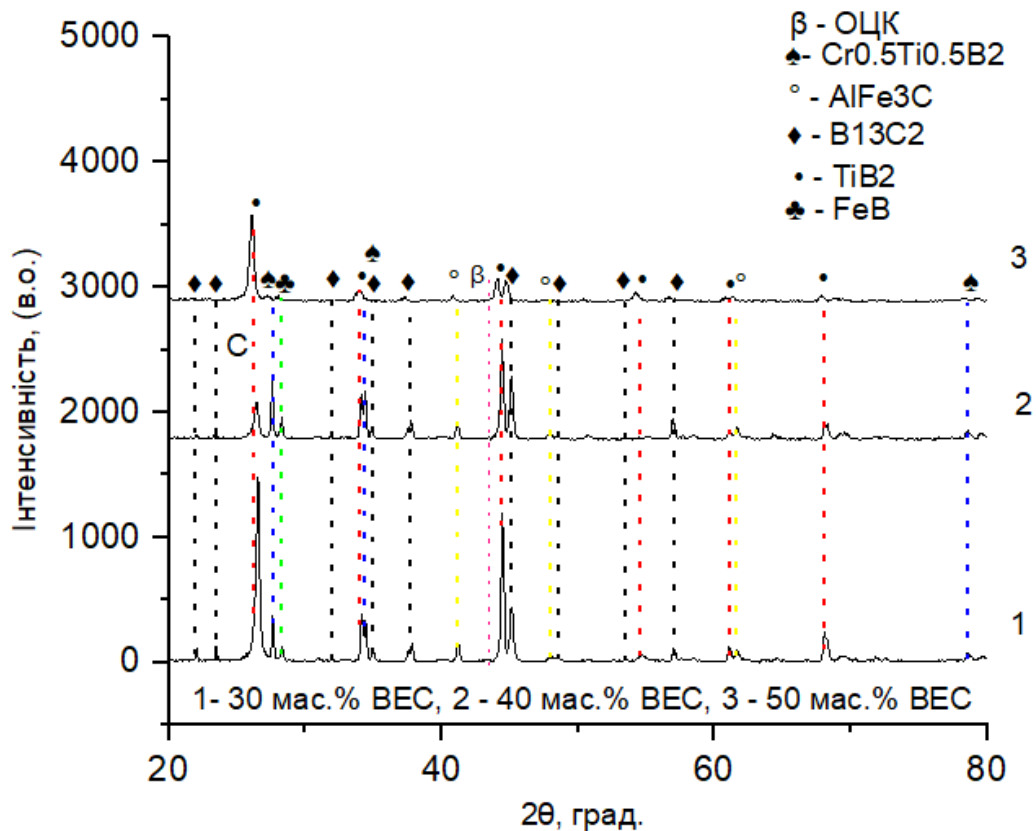


Рисунок 3.6 – Поширення тріщин від кутів відбитка індентора Вікерса у композиті $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$

Аналіз рисунка 3.6 показує, що тріщини, що розповсюджуються від кутів відбитка, змінюють свій напрямок, проходять через матрицю карбиду бору, не руйнуючи армуючу фазу, або зовсім зупиняються. Це свідчить про наявність добре відомих і типових для спрямовано армованих керамічних матеріалів механізмів зміцнення, такі як містковування, відхилення і зупинка тріщин на армуючих включеннях. Ці механізми сприяють підвищенню тріщиностійкості матеріалу.

3.3 Фазовий аналіз

З метою визначення впливу хімічного складу на структуру та фазовий склад композитів системи $B_4C-TiB_2-AlCoCrFeNiTi$ (ВЕС) досліджувалися зразки з різним вмістом ВЕСу (30, 40 та 50 мас. %) за допомогою методів рентгенівського аналізу. Дифрактограми отриманих зразків зображено на рисунку 3.7:



1 – 30 мас.; 2 – 40 мас.%; 3 – 50 мас.%

Рисунок 3.7 – Дифрактограми композитів системи V_4C-TiB_2-BEC з різним вмістом $BECy$ (30, 40 та 50 мас. %)

Аналізуючи дифрактограму на рисунку 3.7 встановлено що, матеріал складається з п'яти фаз, $B_{13}C_2$ (позначений чорною лінією на рисунку), $Cr_{0.5}Ti_{0.5}B_2$ (позначений синьою лінією на рисунку), $AlFe_3C$ (позначений жовтою лінією на рисунку), TiB_2 (позначений червоною лінією на рисунку) та FeB (позначений зеленою лінією на рисунку). Вище отримані дані достатньо відповідають даним, які були отримані в статті Джі з співавторами [16].

Оскільки на дифрактограмі найбільшу інтенсивність має пік TiB_2 , то можна стверджувати, що саме цей напрямок є переважним під час кристалізації.

4 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

4.1 Науково-технічна актуальність НДР

Стрімкий розвиток промисловості напряду впливає на те, що вимоги до матеріалів стають все більшими. Так, в першу чергу, в останні роки зріс попит, на матеріали, які комбінують унікальні властивості, наприклад, високі міцності характерситики та здатність зберігати свою форму, стуруктуру, цілісність у умовах екстремальних навантажень.

Матеріли на основі карбїду бору, армованого дїборидом титану мають високі механїчні властивості, але, в той же час, мають високі температури синтезу виробів з даних порошоків, що напряду обмежує використання даних порошоків, як вихідних матеріалів у просимлових масштабах.

Тому, з метою зниження температур синтезу та підвищення фізико-механїчних характеристик кераміки на основі карбїду бору та дїбориду титану пропонується додавання до вихідних матеріалів порошоків ВЕСу.

Прогнозується, що отримані вироби будуть мати високі механїчні характарыстики, що дозволить їхнє використання в аерокосмічній, військовій та інших галузях.

4.2 Розрахунок витрат на проведення НДР

Розрахунок усіх витрат організації-виконавця НДР, пов'язаних з виконанням теми, дає можливість встановити її собівартість або кошторисну вартість. Кошторис розробляє виконавець робіт на основі календарного плану проведення досліджень і затверджує замовник або орган, що забезпечує фінансування робіт. Як правило, кошторис складається до початку виконання робіт і тому називається плановим.

Методичні поради щодо встановлення величини витрат на проведення робіт по темі в розрізі типових статей кошторисної вартості (калькуляції собівартості) НДР наводяться нижче.[56]

4.2.1 Витрати на оплату праці

Витрати за цією статтею включають заробітну плату безпосередніх виконавців теми, а заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу, працівників дослідних виробництв включаються в кошторисну вартість теми через статтю «Накладні витрати». Крім цього, слід враховувати, що для тем, які фінансуються за рахунок держбюджету прибуток не планується і тому в дану статтю витрат включається тільки основна заробітна плата (без премій та інших виплат, що здійснюються із прибутку).[56]

Витрати на оплату праці розраховують на основі даних про трудомісткість окремих робіт по темі (табл. 4.1) та посадових окладів безпосередніх їх виконавців (табл. 4.2).

Таблиця 4.1 – Трудомісткість етапів

Етапи НДР	Трудомісткість, людино-днів		
	Інженер-дослідник	Доцент	Лаборант
Підготовчий етап	3	2	3
Проведення експерименту	25	7	10
Написання записки	20	5	-
Оформлення, перевірка та захист	7	5	-
Разом	55	19	13

Таблиця 4.2 – Розрахунок фонду заробітної плати

Посада	Планова трудоємність, людино-днів	Заробітна плата, грн		
		Місячний оклад	Денна заробітна плата	Усього за виконавцями
Інженер- дослідник	55	9840	468	25771
Доцент	19	19658	655	12449
Лаборант	13	7473	355	4626
Разом				42846

4.2.2 Єдиний соціальний внесок

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов’язкове відрахування на загальнодержавне соціальне страхування. З 1 січня 2016 р. ставка ЄСВ складає 22 %. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі (підсумок по табл.4.2).[56]

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} \cdot 0,22, \quad (4.1)$$

де ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

Наразі ЄСВ буде становити:

$$\text{ЄСВ} = 42846 \cdot 0,22 = 9426,12 \text{ грн.}$$

4.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

В даній статті враховують вартість усіх видів матеріалів, необхідних для проведення НДР, з вирахуванням вартості зворотних відходів.[56]

Розрахунки зводять за формою у табл.4.3

Таблиця 4.3 – Розрахунки витрат на матеріали

Найменування матеріалу	Стандарт	Одиниця виміру	Кількість	Ринкова ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
Порошок В4С	98%	кг	0.35	1700	595
Порошок TiB2	99,5%	кг	0.17	4000	680
Порошок HEA - AlCoCrFeNiTi	99%	кг	0.3	10000	3000
Загальні витрати на матеріали					4275

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

$$T_B = 4275 \cdot 0,1 = 427,5 \text{ грн.}$$

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

$$B_M = 4275 + 427,5 = 4702,5 \text{ грн.}$$

4.2.4 Витрати на спеціальне обладнання

В роботі використовуються вже існуюче обладнання: установка ПСКСЕ®-FCT HP D 25-SD , металографічний мікроскоп NEOPHOT-21 та растровий електронний мікроскопа Selmi РЭМ-106И, RIGAKU ULTIMA IV, мікротвердомір MHV-1000. Спеціальне устаткування не закуповувалось.

4.2.5 Вартість послуг сторонніх організацій

У виконанні даної роботи сторонні організації участі не приймали.

4.2.6 Витрати на службові відрядження

При виконанні досліджень усі роботи проводилися з використанням лише наявного обладнання в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського: Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є. О. Патона, тому витрати на виробничонаукові відрядження не передбачені.

4.2.7 Інші прямі неврахована витрати

У цій статті поєднуються всі витрати на проведення НДР, що не увійшли до попередніх статей. При проведенні роботи інші прямі витрати приймаємо на рівні 10 % від суми врахованих витрати на виконання НДР.[56]

$$I_{\text{в}} = (ЗП + \text{ЄСВ} + V_{\text{м}}) \cdot 0,1 .$$

Наразі $I_{\text{в}}$ буде становити:

$$I_{\text{в}} = (42846 + 9426,12 + 4702,5) \cdot 0,1 = 5697,462 \text{ грн.}$$

4.2.8 Накладні витрати

Накладні витрати включаються до калькуляції кошторисної вартості теми пропорційно обсягам витрат на оплату праці основних виконавців або пропорційно сумі прямих витрат на виконання теми досліджень по нормативам організації-виконавця цього дослідження.

Ця стаття включає витрати, пов'язані з управлінням організацією-виконавцем теми, витрати на винахідництво і раціоналізацію; витрати на амортизацію основних засобів; витрати на науково-технічну інформацію; витрати на забезпечення нормальних умов праці і техніки безпеки; витрати на оплату послуг банків; податки, збори та інші обов'язкові платежі і витрати тощо.[56]

Розглянемо варіант розрахунку накладних витрат пропорційно сумі прямих витрат на рівні 20 %.

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

Наразі H_B буде становити:

$$H_B = (42846 + 9426,12 + 4702,5 + 5697,462) \cdot 0,2 = 12534,41 \text{ грн.}$$

4.2.9 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Планова калькуляція вартості проведення досліджень по темі складається на підставі виконаних розрахунків та нормативних даних (табл.4.4) [56].

Таблиця 4.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1.Витрати на оплату праці	42846	Відповідно до розрахунків
2.Єдиний соціальний внесок	9426,12	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3.Матеріали для проведення досліджень	4702,5	Відповідно до розрахунків
4.Енергоносії для проведення досліджень	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
5.Спецобладнання для наукових цілей	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
6.Вартість послуг сторонніх організацій	–	За договором із сторонніми організаціями (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
7.Витрати на службові відрядження	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку не передбачено)
8.Інші невраховані прямі витрати по темі	5697,462	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі
9.Накладні витрати	12534,41	Відповідно до нормативів організації-виконавця теми (у нашому випадку 20 % від суми прямих витрат)
10.Усього витрат по темі	75206,08	Сума попередніх статей

4.3 Науково-технічна ефективність НДР

Розрахунок очікуваного економічного ефекту НДР необхідно для визначення доцільності проведення даної роботи. Проте він може бути розрахований лише по НДР, які безпосередньо спрямовані на створення нових матеріалів, покращення параметрів якості продукції, а також створення нових конструкцій. [56]

Для визначення річного економічного ефекту скористаємося бальною системою оцінювання економічної ефективності за наступними показниками:

- важливість розробки (K_1);
- можливість використання результатів розробки (K_2);
- теоретичне значення та рівень новизни (K_3);
- складність дослідження (K_4).

Коефіцієнт K_1 може приймати наступні значення:

- а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- в) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;
- г) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- д) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт K_2 може приймати такі значення:

- а) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;
- б) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;
- в) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.
- г) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;
- д) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт K_3 може приймати такі значення:

а) робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;

б) під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо – 6 балів;

д) отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт K_4 може приймати такі значення:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200 000 гривень – 9 балів.

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів [56]:

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

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно табл. 4.5 становить:

$$Б = 3 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 5 = 360$$

Таблиця 4.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1. Важливість розробки	K_1	Робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво	3
2. Можливість використання результатів розробки	K_2	Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі	8
3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки	K_3	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	3
4. Складність дослідження	K_4	роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень	3

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot B - E_n \cdot V_{\text{НДР}},$$

де 500 – умовна вартість одного балу;

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

$V_{\text{НДР}}$ – сумарні витрати на виконання НДР (підсумок табл. 1.4);

У нашому прикладі умовний ефект виконання НДР буде становити:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot 360 - 0,25 \cdot 75206,082 = 161198,47 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності E_e . Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою:

$$E_e = \frac{E_{\text{НДР}}}{V_{\text{НДР}}}.$$

У нашому прикладі E_e буде становити:

$$E_e = \frac{161198,47}{75206,082} = 2,14$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 2,37 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

4.4 Висновки до розділу

Під час виконання даного розділу розраховали сумарні витрати на виконання НДР, який складає 75206,082 грн. Також визначили, що проведений економічний аналіз підтвердив доцільність даного науково-дослідницької роботи з економічної перспективи.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ

Дипломна робота виконується в «Лабораторії технологій тугоплавких сполук» №028 навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона.

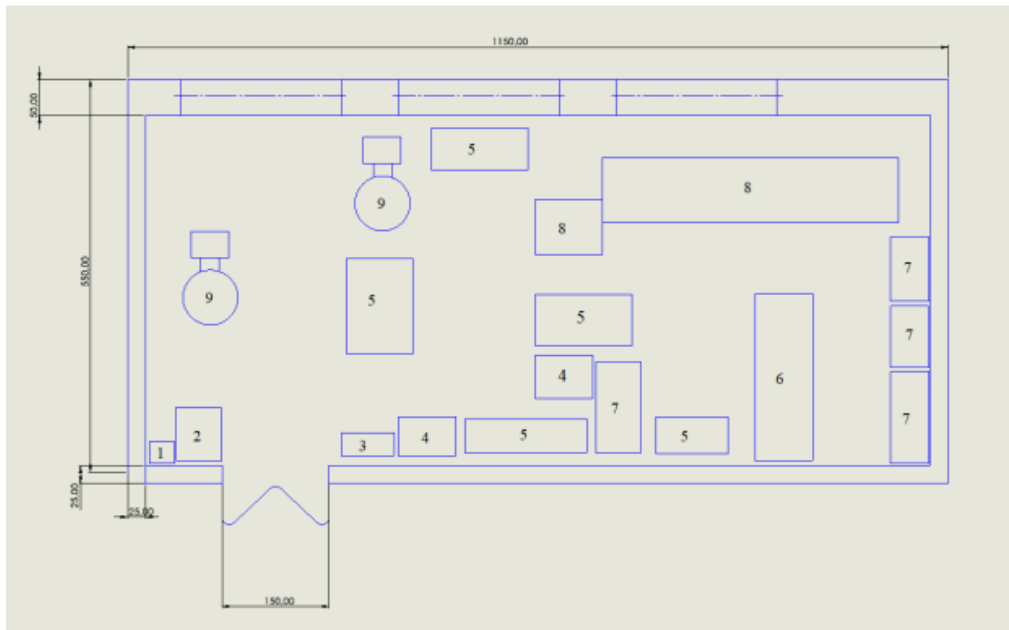
Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних

заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності [40]. Ця сфера відіграє ключову роль у забезпеченні безпеки та здоров'я на робочому місці, попередженні нещасних випадків і професійних захворювань, а також у підвищенні продуктивності та задоволеності працівників. Для досягнення цих цілей необхідно ретельно досліджувати та оцінювати ризики на робочому місці, розробляти та впроваджувати ефективні системи управління охороною праці, проводити навчання та інструктажі для працівників, а також забезпечувати відповідне технічне обладнання та засоби захисту.

5.1 Характеристика об'єкту (комплексу) та аналіз небезпечних факторів

Як зазначалось вище, робота проводиться в лабораторії № 028 навчального корпусу №9 (рис. 5.1). Розміри лабораторії вказані в сантиметрах.

Згідно з ДБН В.2.2-28:2010 товщина зовнішніх стін має бути 500 мм, а товщина внутрішніх стін – 250 мм, ширина головних проходів усередині приміщень проектується розміром 1,5 м [40].



1 – умивальник; 2 – сейф; 3 – сушильна шафа; 4 – верстат електроерозійного різання; 5 – робочий стіл; 6 – установка «Кристал-106»; 7 – шафа; 8 – установка «Кристал-206»; 9 – вакуумна установка.

Рисунок 5.1 – План науково-дослідної лабораторії №028

Як показано на схемі лабораторії на рисунку 5.1, її ширина становить 550 см (5,5 м), довжина - 1150 см (11,5 м), а ширина проходу - 150 см (1,5 м). Товщина зовнішніх стін дорівнює 50 см, а товщина внутрішніх стін - 25 см. Таким чином, можна зробити висновок, що дане приміщення відповідає вимогам умов праці.

Специфікація основного технологічного обладнання, яке використовувалося для проведення науково-дослідної роботи, наведена в таблиці 5.1. У процесі роботи були задіяні: сушильна шафа, верстат для електроерозійного різання та установка для безтигельної зонної плавки.

Таблиця 5.1 – Специфікація технологічного обладнання

Найменування	Розміри Д×Ш×В, мм	Основні характеристики	Кількість	Позиція на рисунок
Сушильна шафа СП-1130	1200×1894× 1312	Номінальна потужність 10,2 кВт, матеріал – нержавіюча сталь	1	3
Верстат електроерозійн ого різання СХ8	1300×1100× 1700	Максимальна продуктивність5 0-100 мм2 /хв.	2	4
Установка «Кристал-206»	-	-	1	8

Також згідно з ДБН В.2.2-28:2010, висота виробничих приміщень повинна бути не менше 3,2 м, а об'єм і площа – 15 м³ та 4,5 м² відповідно на кожного працівника [41].

Характеристики приміщення, в якому розташоване робоче місце, представлені в таблиці 5.2. Оскільки над роботою працювали троє осіб, розрахунок площі та об'єму на одну людину здійснювався з урахуванням цієї кількості.

Таблиця 5.2 - Характеристики приміщення робочого місця

Довжина, м	Ширина, м	Висота, м	Площа, м ²	Об'єм, м ³	Площа на людину, м ² /люд.	Об'єм на людину, м ³ /люд
11,5	5,5	4,5	63,25	284,63	21,08	94,88

Для перевірки відповідності приміщення основним геометричним вимогам у таблиці 5.3 наведено порівняння розрахованих значень площі та об'єму на одну людину з нормативними показниками.

Таблиця 5.3 – Реальні та нормативні характеристики приміщення і розміщення технологічного обладнання

Параметр приміщення	Реальне значення	Нормативні значення
Площа на одного працюючого	21,08 м ²	4,5 м ²
Об'єм на 1 працюючого	94,88 м ³	15 м ³
Мінімальна ширина проходу	1,5 м	1,5 м

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що дане приміщення відповідає основним геометричним вимогам, встановленим для будівель промислового призначення.

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

Оцінка основних небезпечних та шкідливих виробничих факторів є важливою складовою забезпечення безпеки та охорони праці. Основною метою цієї оцінки є визначення рівня ризику, пов'язаного з конкретними факторами, які можуть негативно впливати на безпеку та здоров'я працівників [42].

У цьому розділі будуть розглянуті такі небезпечні фактори, що виникають під час проведення науково-дослідної роботи: фізичні небезпеки, хімічні небезпеки, електробезпека, пожежна небезпека та ергономічна небезпека.

5.2.1 Фізичні небезпеки

Серед існуючих фізичних небезпечних факторів, дане обладнання виділяє лише шум (табл. 5.4) [43]. Шум по-різному впливає на роботу та працівників, що призводить до зниження продуктивності, спричиняє втому та стрес, становить загрозу для слуху, ускладнює комунікацію та негативно впливає на загальне здоров'я та благополуччя працівників.

Таблиця 5.4 – Основні фізичні небезпеки під час проведення технологічного процесу

Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причина небезпеки	Наслідки безпеки
Установка «Кристал– 206»	Механічний вакуумний насос у вакуумній установці	Механічний шум від роботи вакуумної установки	Робітник
Верстат електроерозійного різання	Генератор	Механічний шум від роботи генератора	Робітник

Шум, що виникає у лабораторії, можна класифікувати як постійний. Це означає, що рівень звуку під час роботи з обладнанням протягом усього робочого дня не змінюється більше ніж на 5 дБА. Однак згідно з ДСН 3.3.6.037-99, при тривалій та одночасній роботі обладнання може виникнути перевищення допустимих норм шуму, що може сприяти ризику виникнення професійних захворювань [44].

Працюючи в умовах високого рівня шуму, продуктивність ручної праці може знизитись до 60%, а в окремих випадках цей показник може досягати навіть 50%. Для зменшення негативного впливу виробничого шуму на працівників шумних виробництв застосовують звуко- та віброізоляцію, звуко- та вібропоглинання, а також глушники шуму [45]. Допустимий рівень шуму для лабораторних приміщень, де проводяться експериментальні роботи, становить 75 дБА [44]. У даній лабораторії рівень шуму вимірюють принаймні один раз кожні півроку за допомогою шумоміра, а результати вимірювань наведені в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Реальні та нормативні фактори небезпеки під час проведення технологічного процесу

Фактор небезпеки	Реальне значення	Нормативні значення
Шум	65 дБА	75 дБА

Отже, згідно з отриманими результатами, у лабораторії виміряно рівень шуму на рівні 65 дБА, і при тривалій роботі на цьому обладнанні значення шуму може

зрости принаймні на 5 дБА, що все ж таки не перевищує нормативного значення для лабораторних приміщень. Однак, для покращення ментального здоров'я рекомендується робити перерви у роботі або використовувати спеціальні шумозахисні навушники.

5.2.2 Хімічні небезпеки

Єдиним хімічним потенційним джерелом небезпеки в даній науково-дослідній роботі є порошок. Незважаючи на те, що під час роботи не застосовувалися шкідливі речовини, під час змішування, дозування та пресування порошків може утворюватися дрібнодисперсний пил.

У лабораторних умовах експерименту дотримуються гранично допустимі концентрації шкідливих речовин, які можуть впливати на організм людини. Усі речовини, що утворюють пил, зберігаються у посуді, яка розміщена у витяжній шафі (рис. 5.2).



Рисунок 5.2 – Зображення вентиляції

Як вже зазначено вище і на рисунку 5.2, ми спостерігаємо, що над місцем зберігання використовуваного порошку та над робочим місцем для виконання необхідних операцій знаходиться вентиляційна система. Вдихання дрібнодисперсного пилу може спричинити подразнення дихальних шляхів, запалення легенів та дихальних шляхів, що може проявлятися симптомами, такими

як кашель, запалення слизової оболонки носа, утруднення дихання. Значна кількість дрібнодисперсного пилю в організмі може негативно впливати на загальний стан здоров'я, включаючи загрозу отруєння організму, порушення роботи органів і систем, а також збільшення ризику розвитку серйозних захворювань, таких як серцево-судинні захворювання та рак [46]. Отже, для мінімізації контакту з утвореним пилом, незважаючи на наявність вентиляції, рекомендується використовувати захисний одяг (рукавички, халат), респіратор та захисні окуляри.

5.2.3 Електробезпека

Електробезпека означає систему заходів і засобів, організованих технічно, які забезпечують захист людей від шкідливого і небезпечного впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля і статичної електрики (згідно з ДСТУ 2843-94) [43].

У даній лабораторії потенційну небезпеку ураження електричним струмом несуть всі пристрої, які використовуються в роботі. Для живлення установки "Кристал 206" використовується напруга струму 380 В, а для сушильної шафи та верстата електроерозійного різання – 220 В.

Людський організм не відчуває електричний струм через органи чуття. Небезпечність ураження людини електричним струмом полягає в тому, що струм може з'явитися несподівано на металевих неструмопровідних частинах електроустановок, апаратів, механізмів, а також на поверхні землі, коли людина не застосовує засобів захисту [42].

Ураження електричним струмом є серйозними небезпечними факторами, які можуть впливати на весь організм людини. Умовно всі випадки електротравм можна розділити на два основні типи: місцеві електротравми, коли ураження відбувається місцево і проявляється як електричний опік, електричні знаки або металізація шкіри; загальні електротравми, коли страждає весь організм через порушення нормальної діяльності нервової системи та життєво важливих органів і систем – це так званий електричний удар [42].

Для запобігання ураження електричним струмом від електроприладів необхідно регулярно перевіряти їх стан та навчати персонал безпечному виконанню

робіт з ними (згідно з ДНАОП 0.00-1.21-98) [47]. Нижче наведено основні небезпеки, які можуть виникнути під час технологічного процесу роботи з електричними приладами (див. табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Основні небезпеки під час роботи з електричними приборами

Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причина небезпеки	Наслідки небезпеки
Кристал – 206	Кожух та корпус	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес
Сушильна шафа	Кожух та корпус	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес
Верстат електроерозійного різання	Кожух, корпус та дріт	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес

Категорія приміщення визначається наявністю факторів підвищеної або особливої небезпеки електротравм [48]. Згідно з НПАОП 40.1-1.32-01, ця лабораторія відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою [49]. Вона має бетонну підлогу та використовує провідний порошок. Як вже зазначалося, обладнання в лабораторії живиться напругою 220 В і 380 В, тому воно обов'язково повинно мати захисне заземлення. Для запобігання випадковому контакту зі струмоведучими частинами, які перебувають під напругою, встановлюються огорожі у вигляді сіток ППЕУ-89. Також рекомендується під час роботи використовувати гумові рукавички, якщо це не заважає виконанню роботи, гумові чоботи і дотримуватися усіх правил безпеки.

5.2.4 Пожежна безпека

У даній лабораторії знаходяться тверді горючі матеріали, що включають тверді горючі речовини і матеріали, які можуть становити небезпеку пожежі класу А. Це дає підставу класифікувати це приміщення як категорію Г згідно з вимогами безпеки. Категорія Г включає приміщення з негорючими речовинами і матеріалами в гарячому, розжареному або розплавленому стані, що можуть супроводжуватися виділенням променистого тепла, іскор, полум'я, а також горючими газами, спаленими рідинами і твердими горючими речовинами, які використовуються як паливо [50]. Крім того, будівля має I ступінь вогнестійкості згідно з ДБН В.1.1-7-2002 [51].

З врахуванням використаного обладнання та вищевикладеного, ми приходимо до висновку, що пожежонебезпечна зона належить до класу IIIa, а вибухонебезпечна зона – до класу 2 [52]. Нижче подано таблицю, де вказані основні ризики пожежі, що виникають під час технологічного процесу (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Основні пожежні небезпеки в технологічному процесі

Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причина небезпеки	Наслідки небезпеки
1	2	3	4
Кристал – 206	Індуктор	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування відкритим вогнем	Робітник; технологічний процес
Сушильна шафа	Блок електроніки; нагрівальні елементи	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування відкритим вогнем	Робітник; технологічний процес

Продовження 7.5

1	2	3	4
Верстат електроерозійного різання	Генератор	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування	Робітник; технологічний процес

Ураховуючи всі визначені небезпеки та фактори, адміністрація вживає різноманітних заходів для забезпечення пожежної безпеки. У лабораторії встановлено чотири пожежні сигналізатори ИП-105, які автоматично передають сигнал до центральної панелі пожежної сигналізації при досягненні температури $t = 72$ °С. Крім того, в коридорі розміщений пожежний кран з підключеним пожежним рукавом.

Додатково, для запобігання пожежі важливо мати в приміщенні вогнегасники та плани евакуації (див. рис. 5.3), оскільки ключовим аспектом пожежної безпеки є належна організація евакуаційних маршрутів, які повинні бути вільними від перешкод. Регулярні перевірки та технічне обслуговування пожежних систем також є обов'язковими. Ці заходи сприяють зменшенню ризику пожежі, ранньому виявленню загорянь, забезпеченню безпечної евакуації і захисту персоналу і майна. Крім того, під час роботи необхідно дотримуватися внутрішніх правил та бути уважними, оскільки неуважність і легковажність можуть призвести до непередбачених наслідків, навіть при наявності всіх засобів безпеки.



Рисунок 5.3 – План евакуації

5.2.5 Ергономічна небезпека

Поміж вже згаданими загрозами, важливо також враховувати небезпеку, яка виникає через вплив людського фактора або умов праці.

Ергономіка – це наукова галузь, що комплексно вивчає людину або групу людей в конкретних умовах їх діяльності, особливо в контексті використання машин і технічних засобів. Вона фокусується на системі взаємодії "людина – машина" (рис. 5.4). Розвиток цієї галузі обумовлений швидким науково-технічним прогресом і зростанням впливу людського фактора.

Це стало особливо актуальним через техногенні аварії на атомних електростанціях, в хімічних заводах, залізничних катастрофи і авіакатастрофи. Аналіз цих подій показує, що в багатьох випадках аварій було скоєно через помилки людей. Ці помилки часто виникали через недисциплінованість або через те, що людина працювала в умовах, які знижували її ефективність і надійність [54].



Рисунок 5.4 – Структурна схема системи СЛМ [50]

Неправильна організація робочого місця або невірні рухи тіла можуть призвести до розвитку захворювань м'язів та скелетної системи або спричинити травми. У наукових дослідженнях можуть бути специфічні вимоги до тривалого сидячого положення, повторних рухів або піднімання важких предметів. Важливо створювати комфортні робочі умови, використовувати ергономічне обладнання та регулярно проводити паузи для розтяжки та відпочинку.

5.3 Застосування засобів індивідуального захисту

Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) відіграють ключову роль у забезпеченні безпеки праці в лабораторії, захищаючи працівників від потенційних небезпек. Вони необхідні в першу чергу для уникнення або зменшення впливу шкідливих та небезпечних факторів на організм людини, а також для захисту від забруднення. Використання ЗІЗ допомагає уникнути контакту з шкідливими речовинами, пилом, шумом, випромінюванням та іншими факторами, які можуть спричинити професійні захворювання. Засоби індивідуального захисту сприяють зниженню ризику розвитку хронічних захворювань, алергічних реакцій та інших негативних наслідків. Крім того, вони дозволяють виконувати встановлені нормативи та вимоги безпеки на робочому місці, забезпечуючи дотримання правил щодо захисту від шкідливих речовин, запобігання травм та забезпечення безпечних умов праці[54].

У попередніх підрозділах вже було згадано про засоби індивідуального захисту (ЗІЗ), які є необхідними для безпечної роботи з обладнанням під час різних потенційних небезпек. Тому нижче приведено підсумок необхідних засобів індивідуального захисту для проведення даної науково-дослідної роботи:

- протишумові навушники;

- захисні окуляри;
- респіратор;
- спецодяг;
- гумові рукавички
- електроізолювальні чоботи.

Однак використання лише засобів індивідуального захисту є недоцільним. Після аналізу всіх вищезазначених аспектів можна зробити висновок, що найефективнішим заходом для захисту від зазначених небезпек є комбіноване застосування різних видів захисту. Зокрема, зміна технології, автоматизація процесів, герметизація обладнання, адекватна вентиляція та інші заходи мають ключове значення у забезпеченні належної безпеки під час проведення робіт [55].

ВИСНОВКИ

Отже, в результаті виконання роботи методом іскроплазмового спікання були успішно синтезовані металокерамічні композити системи AlCoCrFeNiTi-V₄C-TiB₂ з різним вмістом ВЕСу: 30, 40 та 50 мас.% відповідно.

Мікроструктура отриманих композитів являє собою матрицю з ВЕСу в якій розміщені пластинчаті зерна V₄C-TiB₂. Зі збільшенням вмісту ВЕСу від 30 мас.% до 50 мас.% у композиті спостерігається явище часткового розчинення зерен V₄C-TiB₂ в розплаві ВЕСу, що негативно впливає на інтегральну мікротвердість. Детальний аналіз мікроструктури композиту при 30 мас.% ВЕСу дозволив визначити явище оголення волокон TiB₂ за рахунок розчинення В з зерен V₄C-TiB₂ в розплаві ВЕСу, що підвищує міцність на міжфазних границях.

Інтегральна мікротвердість отриманих композитів становить 34 ГПа, 32 ГПа і 27 ГПа відповідно. Ці значення твердості є близькими до значень твердості, отриманих в роботах [10],[38], де авторами було додано різний вміст ВЕСу до кераміки на основі V₄C або різний вміст Ti до V₄C-TiB₂.

Отримані результати свідчать про значний потенціал подальшої розробки металокерамічних композитів системи V₄C-TiB₂-ВЕС для використання в екстремальних умовах.

CONCLUSIONS

Thus, as a result of the work carried out using the spark plasma sintering method, metal-ceramic composites of the AlCoCrFeNiTi-B₄C-TiB₂ system with varying HEA content of 30, 40, and 50 wt.% were successfully synthesized.

The microstructure of the resulting composites consists of an HEA matrix in which plate-like B₄C-TiB₂ grains are distributed. With the increase in HEA content from 30 wt.% to 50 wt.% in the composite, a phenomenon of partial dissolution of the B₄C-TiB₂ grains in the HEA melt is observed, which negatively affects the integral microhardness. Detailed analysis of the composite microstructure with 30 wt.% HEA content revealed the phenomenon of TiB₂ fiber exposure due to the dissolution of B from the B₄C-TiB₂ grains in the HEA melt, which enhances interphase boundary strength.

The integral microhardness of the obtained composites is 34 GPa, 32 GPa, and 27 GPa, respectively. These hardness values are close to the hardness values obtained in works [10],[38], where the authors added varying HEA content to ceramics based on B₄C or varying Ti content to B₄C-TiB₂.

The obtained results indicate significant potential for further development of metal-ceramic composites of the B₄C-TiB₂-HEA system for use in extreme conditions.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Domnich V. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, № 11. – P. 3605–3628.
2. Карбид бора / П.С. КИСЛЫЙ, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук. – Киев : Наукова думка, 1988. – 216 с.
3. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second edition / T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // Materials Park, Ohio : ASM International. – 1990. – Vol. 3. – p. 3589.
4. Structural Damage in Boron Carbide Under Contact Loading / D. Ge, V. Domnich, T. Juliano, E.A. Stach // Acta Mater. – 2004. – Vol. 52. – № 13. – p. 3921-3927.
5. Диборид титану [Електронний ресурс] // Вікіпедія: вільна енциклопедія [офіц. веб-сайт]. – Електронні дані, 2022. – Режим доступу: https://ru.frwiki.wiki/wiki/Diborure_de_titane.
6. TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties [Electronic resource] / S. Aich, K. S. Ravi. – Chandran Metallurgical and Materials Transactions. – 2002. Vol. 33A. – P. 3489 – 3498. – Mode of access : https://www.researchgate.net/publication/225411908_TiB_whisker_coating_on_titanium_surfaces_by_solid-state_diffusion_Synthesis_microstructure_and_mechanical_properties.
7. Titanium Diboride (TiB₂) - Properties and Applications [Electronic resource] // AZoM.com. – Mode of access : <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=492>
8. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them [Text] / A D Pogrebnjak , A A Bagdasaryan , I V Yakushchenko , V M Beresnev / Russian Chemical Reviews, 2014.
9. Seth Iwan. Synthesis and Ultrahigh Pressure Compression of High-Entropy Boride (Hf_{0.2}, Mo_{0.2}, Nb_{0.2}, Ta_{0.2}, Zr_{0.2})B₂ to 220 GPa [Text] / Seth Iwan, Christopher Perreault, Yogesh K. Vohra / Materials, 2022. – Vol. 16, no. 1. – P. 158.

10. Burak Cagri Ocak. Investigation the effect of FeNiCoCrMo HEA addition on properties of B₄C ceramic prepared by spark plasma sintering [Text] / Burak Cagri Ocak, Gultekin Goller // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – P. 6290-6301. – And [Electronic resource]. – Mode of access : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221921004052> .

11. Fabrication and properties of TiB₂-based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid [Text] / Wei Ji, Jinyong Zhang, Weimin Wang, Hao Wang, Fan Zhang, Yucheng Wang, Zhengyi Fu // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – P. 879-886. – And [Electronic resource]. – Mode of access : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221914005718> .

12. Mei Zhang. Effect of low-melting-point sintering aid on densification mechanisms of boron carbide during spark plasma sintering [Text] / Mei Zhang, Ruidi Li // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 163. – P. 34–39. – And [Electronic resource]. – Mode of access : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359646219300041> .

13. T.K. Roy. Pressureless sintering of boron carbide [Text] / T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri // Ceramics International. . – 2006. – Vol. 32. – P. 227–233. – And [Electronic resource]. – Mode of access : https://www.academia.edu/71672424/Pressureless_sintering_of_boron_carbide .

14.R.M. German, P. Suri, S.J. Park, Review: liquid phase sintering, J. Mater. Sci. 44 (2009) 1–39, <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.

15.S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M.P. Dariel, N. Frage, Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics, Ceram. Int. 36 (2010) 451–457, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.004>.

16.X. Zhang, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, X. Zhang, J. Mu, H. Che, W. Wang, Comparisons of the densification, microstructure and mechanical properties of boron carbide sintered by hot pressing and spark plasma sintering, Ceram. Int. 44 (2018) 2615–2619, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.230>.

17.B. Yavas, F. Sahin, O. Yucel, G. Goller, Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B₄C ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 8936–8944, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.167>

18. S. Hayun, V. Paris, M.P. Dariel, N. Frage, E. Zaretsky, Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3395–3400, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.007>.
19. A. Wang, Q. He, C. Liu, L. Hu, T. Tian, Z. Zhang, Y. Xiong, W. Wang, H. Wang, Z. Fu, Microstructure and mechanical properties of boron carbide/graphene nanoplatelets composites fabricated by hot pressing, *Ceram. Int.* 46 (2020) 7879–7887, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.007>.
20. B.M. Moshtaghioun, F.L. Cumbreira-Hernandez, D. Gomez-García, S. de Bernardi Martín, A. Domínguez-Rodríguez, A. Monshi, M.H. Abbasi, Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C), *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 361–369, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.028>.
21. I. Akin, B.C. Ocak, F. Sahin, G. Goller, Effects of SiC and SiC-GNP additions on the mechanical properties and oxidation behavior of NbB₂, *J. Asian Ceram. Soc.* 7 (2019) 170–182, <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1595929>.
22. Fabrication and properties of TiB₂-based cermets by spark plasma sintering with CoCrFeNiTiAl high-entropy alloy as sintering aid.
23. Mukhopadhyay A, Raju G, Basu B, Suri A. Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2009;29:505–16.
24. Kang E, Jang C, Lee C, Kim C, Kim D. Effect of iron and boron carbide on the densification and mechanical properties of titanium diboride ceramics. *J Am Ceram Soc* 1989;72:1868–72.
25. Zhang Z, Shen X, Wang F, Lee S, Fan Q, Cao M. Low-temperature densification of TiB₂ ceramic by the spark plasma sintering process with Ti as a sintering aid. *Scr Mater* 2012;66:167–70.
26. Park J, Koh Y, Kim H, Hwang C, Kang E. Densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid. *J Am Ceram Soc* 1999;82:3037–42.
27. Wen G, Li S, Zhang B, Guo Z. Reaction synthesis of TiB₂-TiC composites with enhanced toughness. *Acta Mater* 2001;49:1463–70.

28. Synthesis and properties of hot pressed B₄C–TiB₂ ceramic composite [Text] / XinYan Yue, ShuMao Zhao, Peng Lü [and others] // Materials Science and Engineering A. – 2010.

29. Hot Forging and Hot Pressing of AlSi Powder Compared to Conventional Powder Metallurgy Route [Text] / Sayed Moustafa, Walid Daoush, Ahmed Ibrahim [and others] // Materials Sciences and Applications. – 2011. – Vol. 02, no. 08. – P. 1127–1133.

30. Hot pressing [Electronic resource] // Wikipedia: the free encyclopedia [official website]. – Mode of access https://en.wikipedia.org/wiki/Hot_pressing. – Title from screen.

31. Bulk Crystal Growth of Semiconductors: An Overview / R. Fornari // Comprehensive Semiconductor Science and Technology. – 2011. – Vol. 3. – P. 1-35.

32. Spark plasma sintering [SubsTech] [Electronic resource] // main_page [SubsTech]. – Mode of access : https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=spark_plasma_sintering. – Title from screen. – Date of access : 08.05.2023.

33. Chakravarty Dibyendu. Direct Characterizing of Densification Mechanisms during Spark Plasma Sintering [Electronic resource] / Dibyendu Chakravarty, Atul H. Chokshi // American Ceramic Society. – 2014. – Vol. 97. – P. 765–771.

34. Spark plasma sintering of B₄C and B₄C–TiB₂ composites: Deformation and failure mechanisms under quasistatic and dynamic loading [Text] / W. S. Rubink, 79 V. Ageh, H. Lide [and others] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, no. 6.

35. Itaru Gunjishima. Characterization of Directionally Solidified B₄C–TiB₂ Composites Prepared by a Floating Zone Method [Text] / Itaru Gunjishima, Takaya Akashi, Takashi Goto // Materials Transactions. – 2002.

36. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide [Text] / Sairam K., Sonber J. K., Murthy T. S. R. [and others] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014.

37. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B₄C–TiB₂ composites [Text] / S. G. Huang, K. Vanmeensel, O.J.A. Malek [and others] // Materials Science and Engineering: A. – 2011.

38. Hierarchical composites of B₄C–TiB₂ eutectic particles reinforced with Ti, I. Solodkyi* , I. Bogomol , V. Volbut , P. Loboda , A. Kuncser , O. Vasyukiv,**, P. Badica, *Ceramics International*

39. Абдуллаєва Е. Р. Структура та властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів на основі карбиду бору : магістр. Дис. ... магістра : спец. 05.16.06 “Порошкова металургія та композиційні матеріали” [Текст] / Е. Р. Абдуллаєва. – Київ, 2019. – 136 с.]

40. Про охорону праці [Електронний ресурс] // Офіційний вебпортал парламенту України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>. – Назва з екрану. – Дата перегляду : 01.06.2023.

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

42. Основи охорони праці : підручник / О. І Запорожець, О. С. Протоєрейський, Г. М. Франчук [та ін.]. – Київ : Центр учбової літератури, 2009. – 264 с.

43. Розділ з охорони праці в дипломних роботах: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О.Г. Левченко, Г.В. Демчук. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 16 с. – Режим доступу : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/30051>. – Назва з екрана. – Дата перегляду : 01.06.2023.

44. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст] : ДСН 3.3.6.037-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України. Головне санітарно-епідеміологічне управління, 1999. – 34 с.

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

46. Fine Particles (PM 2.5) Questions and Answers [Electronic resource] // New York State Department of Health. – Mode of access : https://www.health.ny.gov/environmental/indoors/air/pmq_a.htm. – Title from screen. – Date of access : 01.06.2023.

47. Про затвердження Правил безпечної експлуатації електроустановок споживачів [Текст] : ДНАОП 0.00-1.21-98. – [Введений з 09.01.1998]. – Київ : 1998. – 394 с.

48. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів [Текст] : НПАОП 40.1-1.21-98. – [Чинний від 1998-09-01] – Київ : Міністерство юстиції України, 1998. – 89 с.

49. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок [Текст] : НПАОП 40.1-1.32-01. – [Чинний від 2001-06-21] – Київ : Міністерство праці та соціальної політики України, 2001. – 75 с.

50. Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою [Текст] : ДСТУ Б В.1.1-36:2016. – [Чинний від 2017-01-01] – Київ : Національний стандарт України, 2016. – 34 с.

51. Інженерне обладнання будинків і споруд. Пожежна автоматика будинків і споруд [Текст] : ДБН В2.5-13-98. – [Чинний від 1999-04-01] – Київ : Держбуд України, 1999. – 247 с.

52. Правила експлуатації та типові норми належності вогнегасників [Текст] : НАПБ Б.01.008-2018. – [Чинний від 2018-03-30] – Київ : Міністерство внутрішніх справ України, 2018. – 24 с.

53. Основи ергономіки : навч. посібник / В. Г. Брусенцов, О. В. Брусенцов, І. І. Бугайченко [та ін.]. – Харків : УкрДАЗТ, 2011. – 141 с.

54. Personal Protective Equipment - Overview [Electronic resource] // Occupational Safety and Health Administration. – Mode of access : <https://www.osha.gov/personal-protective-equipment>. – Title from screen. – Date of access : 01.06.2023.

55. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація [Текст] : ДСТУ EN 133:2005. – [Чинний від 2005-06-14] – Київ : Національний стандарт України, 2006. – 14 с.

56. Магістерська дисертація за освітньо-професійною програмою [Електронний документ] : рекомендації до проектування : навч. посіб. для 80 студ. спеціальності 132 “Матеріалознавство” освітньої програми “Нанотехнології та комп’ютерний дизайн матеріалів” : 2 частини / НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”; уклад.: А. М. Степанчук, А. В. Мініцький, С. В. Нараєвський. – Частина 2. – Київ :

НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”, 2021. – 87 с. – Режим доступу :
https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/45852/1/Magistr_dys_rekom.pdf