

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

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Ю. І. Богомол
« ____ » _____ 2025 р.

Магістерська
Дисертація на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Структура та властивості спрямовано закристалізованого
сплаву системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂»

Виконавля:

студентка II курсу, групи НН-31 мн
Кривенко Кіра Василівна _____

Керівник:

Зав. каф., д. т. н., професор
Богомол Юрій Іванович _____

Консультант з експериментальної частини:

Аспірант
Резнік Дмитро Олександрович _____

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

Зав. каф., д. т. н., професор
Левченко Олег Григорович _____

Рецензент:

Доцент, к. т. н., доцент,
Іващенко Євген Вадимович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.
Студентка Кривенко К. В. _____

Київ – 2025 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 – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ Ю. І. Богомол
«___» _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Кривенко Кірі Василівні

1. Тема дисертації: «Структура та властивості спрямовано закристилізованого сплаву системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂», науковий керівник дисертації Богомол Юрій Іванович, професор, доктор техн. наук, затверджені наказом по університету від «21» березня 2025 р. №1206-с.
2. Термін подання студентом дисертації 16.05.2025 р.
3. Об'єктом дослідження є спрямовано-армований композит системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂.
4. Предметом дослідження є мікроструктура, хімічний аналіз, фазовий аналіз та механічні властивості.
5. Перелік завдань, які необхідно зробити:
 - провести патентно-інформаційний пошук за темою магістерської дисертації.

– проаналізувати сучасний стан виробництва та застосування високотемпературних матеріалів на основі високоентропійних карбідів та боридів.

– провести дослідження властивостей спрямовано-армованих композитів;

– провести аналіз властивостей подібних композитів типу $MeC-MeB_2$;

– отримати спрямовано-армований композит системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$ методом безтигельної зонної плавки;

– дослідити структуру, хімічний та фазовий склад отриманого композиту;

– дослідити механічні властивості отриманого композиту;

– сформулювати висновки й обговорити результати, отримані в процесі дослідження;

– ідентифікувати потенційні ризики під час виконання дослідження та розробити заходи щодо їхурегулювання.

6. Перелік ілюстративного матеріалу: технологічна схема виготовлення сплаву системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$, мікроструктура матеріалу системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$, графічний розподіл карбідної та боридної фази сплаву системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$, хімічний аналіз сплаву системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$, розподіл елементів у карбідних та боридних фазах сплаву системи $(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B_2$, дифрактограма матеріалу системи $B_4C-(Ti, Zr, Mo, Nb, Ta)B_2$, залежність механічних властивостей матеріалу від швидкості вирощування кристалів, залежність механічних властивостей від навантаження на індентор, залежність навантаження від висоти вгину, залежність напруження від висоти вгину.

7. Орієнтовний перелік публікацій.

1) Ceramic Composite on the Basis of Boron Carbide Directed Reinforced on Mesolevels with High-Entropy Diboride of Transition Metals [Text]/

Yu. I. Bogomol, D. L. Palagecha, K. V. Kryvenko [et al.] // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2024. – Vol. 22, no. 2.

2) Двофазний спрямовано армований високоентропійний керамічний композит [Текст] / Д. О. Резнік, К. В. Кривенко, Д. Л. Палагеча [та ін.]. – 2025.

3) Керамічний композит на основі карбіду кремнію спрямовано армований на мезорівні високоентропійним диборидом перехідних металів [Текст] / Дуан Мантанг, К. В. Кривенко, Ю. І. Богомол [та ін.].

4) Структура та властивості композиційного матеріалу на основі карбіду Силіцію, армованого на мезорівні високоентропійним диборидом [Текст] / Д. О. Резнік, К. В. Кривенко, Ю.І. Богомол [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2024. – т. 22, № 4. – 959-971 с.

5) Кривенко К. В. Керамічні композити спрямовано армовані високоентропійними диборидами [Текст] / К. В. Кривенко, Д. Л. Палагеча, Ю. І. Богомол // Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023 : тези доповідей IV Всеукраїнської конференції, Київ, 5–6 жовтня 2023 р. – Київ, 2023. – 25 с.

6) Кривенко К. В. Керамічні композити спрямовано армовані високоентропійними диборидами [Текст] / К. В. Кривенко, Д. Л. Палагеча, Ю. І. Богомол // Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування : тези доповідей Дванадцятої конференції молодих вчених та спеціалістів, Київ, 19–20 жовтня 2023 р. – Київ, 2023. – 15–16 с.

7) Богомол Ю. І., Резнік Д. О., Пономарчук С. Г., Палагеча Д. Л., Кривенко К. В. [Назва засекречена] : деклараційний патент на секретну корисну модель / патентовласник Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”. – заявл. 11.10.2024 ; опубл. 16.04.2025.

8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Зав. каф., професор, д.т.н. Левченко О. Г.	23.03.2025	25.04.2025

9. Дата видачі завдання 30.10.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Патентно-інформаційний пошук за темою магістерської дисертації. Написання літературного огляду	20.03	
2	Підготовка вихідних порошків. Розрахунок необхідних наважок	27.03	
3	Пресування та сушка стрижнів	08.04	
4	Отримання спрямовано-армованого композиту методом безтигельної зонної плавки	14.04	
5	Дослідження мікроструктури, хімічного та фазового складу.	16.04	
6	Дослідження механічних властивостей	20.04	
7	Оформлення та розробка розділу охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	21.04	
8	Підготовка презентації	12.05	
9	Оформлення роботи	12.05	
10	Захист магістерської дисертації	23.05	

Студент

Кривенко К. В.

Керівник

Богомол Ю. І.

РЕФЕРАТ

Дисертація вміщує: стор. 109; рис. 31; табл. 10; літ. джерел 98.

БЕЗТИГЕЛЬНА ЗОННА ПЛАВКА, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ БОРИДИ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ КАРБІДИ, ДИБОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, КАРБІДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, СПРЯМОВАНО-АРМОВАНІ КОМПОЗИТИ, СТРУКТУРА, ТВЕРДІСТЬ, ФАЗОВИЙ СКЛАД.

Актуальність роботи полягає в розробці конструкційних матеріалів з підвищеними властивостями для аеро-космічної техніки.

Метою роботи було отримання, аналіз структури та механічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$.

Об'єктом дослідження є спрямовано-армований композит системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$.

Предметом дослідження є мікроструктура, хімічний аналіз, фазовий аналіз та механічні властивості.

Методи дослідження:металографічний аналіз, електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, дослідження мікротвердості та тріщиностійкості.

Зразок було тримано методом безтигельної зонної плавки за різних швидкостей вирощування кристалів (0,5 мм/хв, 1 мм/хв, 2 мм/хв та 3 мм/хв) у поперчному та повздовжньому напрямках. Аналіз мікроструктури, хімічного та фазового складу показав наявність двох фаз: карбідна (світлого кольору) та боридна (темного кольору).

Дослідження механічних властивостей показало збільшення мікротвердості та тріщиностійкості з ростом швидкості вирощування кристалів. Отриманий діапазон значень відповідає теоретичним даним. Однак, при швидкості вирощування кристалів 3 мм/хв спостерігається нестабільна структура, яка повпливала на значення твердості та тріщиностійкості.

ABSTRACT

The work contains: 109 pages; 31 drawings; 10 tables; 98 literary sources.

CRUCIBLE-FREE ZONE MELTING, DIRECTIONALLY REINFORCED COMPOSITES, HARDNESS, HIGH-ENTROPY BORIDES, HIGH-ENTROPY CARBIDES, PHASE COMPOSITION, STRUCTURE, TRANSITION METAL CARBIDES, TRANSITION METAL DIBORIDES.

The relevance of the work lies in the development of structural materials with enhanced properties for aerospace applications.

The aim of the study is to obtain a directionally reinforced composite with improved mechanical properties and a corresponding eutectic structure.

The objective of the master's thesis is to investigate the structure and mechanical properties of the obtained material.

The object of the research is a directionally reinforced composite of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C–(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ system.

The subject of the research is the microstructure, chemical analysis, phase analysis, and mechanical properties.

Research methods: metallographic analysis, electron microscopy, X-ray diffraction analysis, microhardness and fracture toughness testing.

The sample was obtained by the crucible-free zone melting method at various crystal growth rates (0.5 mm/min, 1 mm/min, 2 mm/min, and 3 mm/min) in both transverse and longitudinal directions. Microstructural, chemical, and phase composition analysis revealed the presence of two phases: carbide (light-colored) and boride (dark-colored).

The study of mechanical properties showed an increase in microhardness and fracture toughness with the increase in crystal growth rate. The obtained range of values corresponds to theoretical data. However, at a crystal growth rate of 3 mm/min, an unstable structure was observed, which affected the hardness and fracture toughness values.

ЗМІСТ

ВСТУП	10
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1 Високоентропійний сплав	11
1.1.1 Ефект високої ентропії	12
1.1.2 Ефект коктейлю.....	13
1.1.3 Властивості високоентропійних сплавів	15
1.1.4 Отримання високоентропійних сплавів	17
1.2 Спрямовано армовані композиційні матеріали	18
1.3 Композит (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂	21
1.3.1 Високоентропійний карбід (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C	22
1.3.1.1 TiC (карбід титану)	23
1.3.1.2 ZrC (карбід цирконію).....	24
1.3.1.3 HfC (карбід гафнію).....	25
1.3.1.4 NbC (карбід ніобію).....	26
1.3.1.5 TaC (карбід танталу).....	27
1.3.2 Високоентропійний диборид (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)B ₂	29
1.3.2.1 TiB ₂ (диборид титану)	30
1.3.2.2 ZrB ₂ (диборид цирконію)	31
1.3.2.3 HfB ₂ (диборид гафнію).....	32
1.3.2.4 NbB ₂ (диборид ніобію)	33
1.3.2.5 TaB ₂ (диборид танталу).....	34
1.4 Діаграми фазових рівноваг в системах з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах та з евтектичною рівновагою фаз	35
1.4.1 Сплавоутворення в системі TiC-TiB ₂	37
1.5. Висновки та постановка задач дослідження	39
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	41
2.1 Методики проведення експерименту.....	41
2.1.1 Вихідні матеріали	42
2.1.2 Отримання заготовок.....	43
2.1.3 Безтигельна зонна плавка.....	46

2.2 Дослідження мікроструктури	48
2.3 Рентгеноструктурний аналіз	50
2.4 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості	51
2.5 Дослідження міцності на згин	53
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	55
3.1 Дослідження структури матеріалу	55
3.2 Хімічний аналіз структури матеріалу	58
3.3 Фазовий аналіз структури матеріалу	63
3.4 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості матеріалу.....	64
3.5 Дослідження міцності на згин	68
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗБЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	74
4.1 Характеристика об'єкту досліджень	74
4.2 Аналіз небезпечних та шкідливих факторів	77
4.2.1 Фізичні фактори безпеки.....	77
4.2.1.1 Аналіз рівня шуму	78
4.2.1.2 Аналіз освітлення лабораторії.....	79
4.2.1.3 Аналіз мікроклімату лабораторії	81
4.2.2 Хімічні фактори безпеки	82
4.2.3 Електробезпека.....	84
4.2.4 Психофізичні фактори безпеки	87
4.3 Засоби індивідуального захисту	87
4.4 Безпека в надзвичайних ситуаціях	89
4.4.1 Пожежна безпека	89
4.4.2 Безпека під час повітряної тривоги.....	92
4.4.3 Надання першої домедичної допомоги	92
4.5 Висновки до розділу	93
ВИСНОВКИ.....	94
CONCLUSIONS.....	95
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	96

ВСТУП

У сучасній промисловості зростає потреба у заміні металевих матеріалів на керамічні, що обумовлено їхнім ширшим спектром властивостей та підвищеною ефективністю. Завдяки варіативності складу та структури кераміка забезпечує унікальні характеристики, недсяжні для металевих аналогів, що розширює можливості її застосування в різних галузях.

Ключовим чинником, що визначає властивості таких матеріалів, є їхня структура, особливо у випадку композитів, де кількість можливих структурних модифікацій значно перевищує аналогічні параметри металевих сплавів. Це набуває особливої актуальності у зв'язку зі зростаючими вимогами до матеріалів, які повинні витримувати підвищені температури, механічні навантаження та забезпечувати високу довговічність виробів.

Актуальність високоентропійних боридів і карбідів (ВЕК-ВЕБ) обумовлена їхньою здатністю забезпечувати виняткову термічну та механічну стійкість, що робить їх перспективними матеріалами для експлуатації в екстремальних умовах. Ключову роль у формуванні експлуатаційних характеристик відіграє мікроструктура матеріалу, особливо у випадку композитних керамік, де можлива варіація фазового складу дозволяє отримати задані властивості. Подвійнофазні ВЕК-ВЕБ матеріали поєднують переваги боридної та карбідної фаз, що покращує їхню міцність і стабільність у високотемпературних середовищах. Крім того, контрольовані методи синтезу дозволяють оптимізувати розподіл елементів, забезпечуючи рівномірний розподіл механічних напружень та підвищену довговічність [1].

Постійне зростання вимог до матеріалів, здатних працювати в умовах інтенсивних навантажень та високих температур, робить дослідження та розвиток високоентропійних керамік особливо актуальними. Завдяки своїм унікальним характеристикам ВЕК-ВЕБ відкривають нові можливості для створення міцних і термостійких конструкцій, що перевершують традиційні металеві та керамічні аналоги [1].

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Високоентропійний сплав

Високоентропійні сплави (ВЕС) — це новий клас металевих матеріалів, що містять щонайменше п'ять основних елементів (рис. 1.1) у приблизно рівних атомних концентраціях [2].

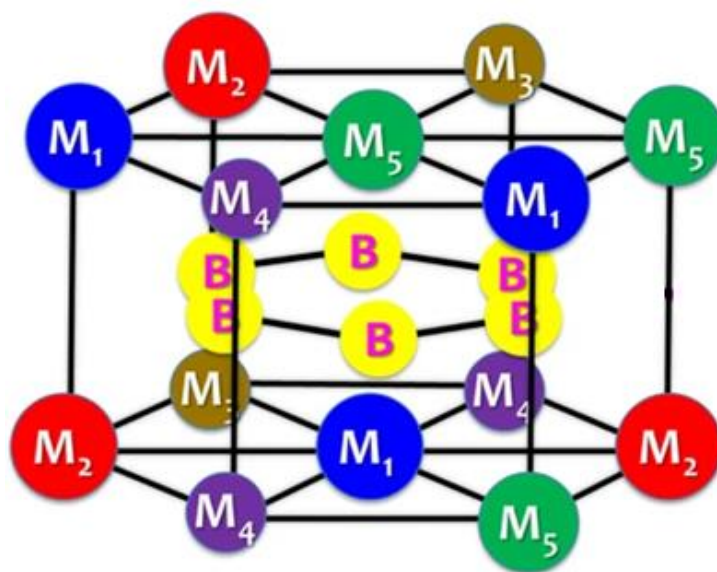


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення атомної структури високоентропійних сплавів [3]

У цьому випадку ентропія змішування елементів розплаву досягає максимального рівня, і її внесок перевищує ентальпію утворення певних дво- та трьохкомпонентних інтерметалічних фаз. Це є ключовою причиною відмінності у фазоутворенні та у формуванні властивостей між високоентропійними структурами (ВЕСами) та традиційними сплавами. Завдяки їх високій ентропії змішування ці матеріали утворюють тверді розчини з простою кристалічною ґраткою (ГЦК, ОЦК або ГЦУ) без утворення крихких міжметалевих фаз [4].

1.1.1 Ефект високої ентропії

Введення до складу сплаву п'яти або більше різних металевих елементів призводить до зростання ентропії (S), зокрема ентропії змішування, що, у свою чергу, сприяє зниженню вільної енергії Гіббса. Ентропію змішування можна визначити за виразом [3]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln(N), \quad (1.1)$$

де R – газова стала, Дж/(моль·К);

N – кількість компонентів у сплаві.

Цей ентропійний внесок у вільну енергію забезпечує термодинамічну стабільність кристалічних фаз високоентропійних матеріалів за умов високих температур, що дозволяє їх ефективно використовувати в екстремальних температурних і тискових середовищах [3].

Згідно з твердженням автора роботи [5], багатокомпонентний сплав може бути віднесений до класу високоентропійних у випадку, якщо ентропійний фактор $T \times S$ у рівнянні перевищує ентальпію утворення найбільш стійкої інтерметалічної сполуки, яка формується в бінарній або потрійній системі елементів, що входять до складу цього сплаву:

$$G = H - T \times S \quad (1.2)$$

де G – енергія Гіббса, Дж;

H – ентальпія, Дж;

T – абсолютна температура, К;

S – ентропія Дж/К;

Для певної системи сплаву вільна енергія Гіббса системи до і після змішування змінюється наступним чином [6]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \times \Delta S_{mix} \quad (1.3)$$

де ΔG – зміна вільної енергії Гіббса, Дж;

ΔH – ентальпія змішування, Дж;

T – абсолютна температура, К;

ΔS – ентропія змішування Дж/К;

Ентропія та ентальпія змішування є конкурентними. Вільна енергія Гіббса зменшуватиметься зі зменшенням ентальпії змішування та збільшенням ентропії змішування. Сплави з високою ентропією більш схильні до утворення простих твердих розчинів через їх високу ентропію змішування [6]-[8].

Таким чином, за рахунок високої ентропії змішування сплави здатні уникати утворення крихких інтерметалевих фаз і натомість стабілізувати прості тверді розчини з високими експлуатаційними властивостями. Це підтверджується дослідженнями Wang і Zhang (2023) та іншими роботами, що вивчають ефекти формування фаз у ВЕС [6]-[8].

1.1.2 Ефект коктейлю

Ефект коктейлю описує синергічну взаємодію різних елементів у складі сплаву, що призводить до появи нових або покращених властивостей, які не є простим середнім арифметичним властивостей окремих компонентів [6], [9].

Вперше концепцію ефекту коктейлю у контексті ВЕС було запропоновано професором Ранганатаном, який описав їх як "багатометалеві коктейлі" [9]. У подальших роботах трактували його як загальний ефект багатокомпонентної взаємодії, що призводить до поліпшення властивостей

матеріалу понад очікувані згідно правила сумішей . Єх у 2006 році детальніше систематизував чотири ефекти ВЕС, зокрема і коктейльний ефект, як один із основних принципів цих матеріалів [6], [10], [11].

Ефект коктейлю проявляється в тому, що мікроструктура і властивості ВЕС визначаються комбінацією основних елементів, причому зміна складу може радикально змінити фізичні та механічні властивості. Це дає можливість досягати високих рівнів твердості, міцності, зносостійкості, корозійної стійкості та жароміцності шляхом оптимізації складу системи без необхідності введення додаткових фаз або зміни кристалічної структури [6]-[9].

У статті, присвяченій стабільності ГЦК-ВЕС при кімнатних і криогенних температурах підкреслено, що ефект коктейлю забезпечує активацію нетеплових перетворень, стабілізацію однофазних твердих розчинів і може сприяти зміцненню шляхом міжвузлової взаємодії. Це є особливо важливим для забезпечення високої стабільності і пластичності ВЕС при низьких температурах [12].

Пікерінг і Джонс у своєму критичному аналізі концепції ВЕС зазначають, що хоча поняття коктейльного ефекту широко вживається, його слід застосовувати обережно. Багато властивостей, приписуваних ефекту коктейлю у ВЕС, також можуть бути досягнуті у традиційних сплавах через звичайне легування. Відтак, справжній ефект коктейлю має проявлятися там, де виникають несподівані властивості, невластиві жодній зі складових компонентів окремо [13], [14].

У роботі [15] додатково акцентується увага на тому, що завдяки ефекту коктейлю ВЕС демонструють стабільність однофазних структур навіть за екстремальних умов, а їхні механічні властивості, такі як поєднання високої міцності та пластичності, переважають характеристики традиційних сплавів [15].

1.1.3 Властивості високоентропійних сплавів

Завдяки унікальній концепції їхнього створення ВЕС демонструють виняткові механічні, термічні та хімічні властивості, що робить їх перспективними для використання в авіаційній, енергетичній, медичній та машинобудівній галузях. Концепція ВЕС була вперше запропонована J.W. Yeh та співавторами у 2004 році, а згодом розширена та підтверджена рядом досліджень, що виявили їхні унікальні характеристики [2], [16],[17].

Механічна поведінка ВЕС визначається їхньою кристалічною структурою, хімічним складом і мікроструктурою. Залежно від складу сплаву, ВЕС можуть формувати тверді розчини з гранецентрованою кубічною (ГЦК), об'ємноцентрованою кубічною (ВЦК) або гексагональною щільноупакованою (ГЦУ) ґраткою. Сплави з ГЦК-структурою характеризуються високою пластичністю, тоді як ВЦК-фази забезпечують підвищену міцність і твердість. Крім того, можливе формування наноструктурованих фаз та міжметалевих сполук, які можуть підвищувати механічні характеристики ВЕС [2], [16],[17].

При підвищених температурах ВЕС демонструють відмінну жаростійкість і стабільність фазового складу. Сплави, що містять рефрактерні елементи (Mo, Ta, Nb, W), мають високу температуру плавлення та підвищену стійкість до повзучості. Наприклад, у сплавах NbCrMoTaTiZr навіть за 1400°C не відбувається суттєвого розпаду фаз, що робить їх перспективними для застосування в газових турбінах та авіаційних двигунах [2], [16],[17].

Окрім того, в деяких ВЕС спостерігається явище механічного зміцнення при підвищених температурах, що пояснюється утворенням дислокаційних бар'єрів та фазовими перетвореннями [2], [16],[17].

Високоентропійні сплави (ВЕС) демонструють високу корозійну стійкість завдяки своїй багатокомпонентній природі, рівномірному розподілу елементів та утворенню захисних оксидних плівок. Корозійні властивості цих матеріалів значною мірою залежать від хімічного складу, фазової структури та умов навколишнього середовища. Дослідження показали, що додавання

хрому, нікелю та алюмінію сприяє утворенню захисних шарів оксидів Cr_2O_3 та Al_2O_3 , які значно знижують швидкість окиснення. Крім того, присутність молібдену, ніобію та титану може додатково підвищувати корозійну стійкість у агресивних середовищах, таких як кислоти або морська вода [2], [3], [18].

Фазова структура ВЕС також відіграє ключову роль у їхній корозійній поведінці. Сплави з гранецентрованою кубічною (ГЦК) структурою, наприклад CoCrFeMnNi , зазвичай мають кращу стійкість до корозії через більш рівномірний розподіл елементів у твердому розчині. Водночас об'ємноцентровані кубічні (ВЦК) структури можуть бути більш схильними до локальної корозії через присутність неоднорідних фаз, що створюють активні ділянки для електрохімічного розчинення [2], [3], [18].

Методи нанесення покриттів на основі ВЕС також відіграють важливу роль у покращенні їхніх експлуатаційних характеристик. Магнетронне розпилення дозволяє отримати щільні покриття з високою стійкістю до окиснення та корозії, тоді як плазмове напилення забезпечує формування низькопористих захисних шарів, що мінімізують проникнення агресивних середовищ. Відомо, що лазерне наплавлення сприяє покращенню адгезії покриття до підкладки, а електрохімічне осадження використовується для створення тонких захисних бар'єрів із високою корозійною стійкістю [2], [3], [18].

Порівняння ВЕС із традиційними матеріалами, такими як нержавіюча сталь або суперсплави, показує, що нові сплави мають значні переваги в умовах підвищеної температури та агресивного хімічного впливу. Особливо перспективним є використання ВЕС у морській, хімічній та енергетичній промисловості, де вони можуть забезпечувати довговічний захист конструкційних елементів від корозійного руйнування. Подальші дослідження спрямовані на оптимізацію складу цих сплавів і вдосконалення методів їх обробки для розширення сфери застосування [2], [3], [18].

1.1.4 Отримання високоентропійних сплавів

Високоентропійні сплави на сьогоднішній день отримують методами лиття, механічного легування, порошкової металургії, електролізу, а також наносять у вигляді покриттів. Кожен із методів має свої переваги і недоліки. Вибір конкретного методу синтезу визначається властивостями компонентів, які входять до складу сплаву, а також необхідною формою кінцевої продукції (об'ємні деталі, порошки, стрічки, плівки) [19].

При отриманні ВЕСів методом плавки, він визначається тими ж міркуваннями, що і при виплавці звичайних сплавів, а саме: забезпечення належної змішуваності компонентів і запобігання 20 насичення розплаву небажаними домішками [19].

Для отримання високоентропійних сплавів застосовується метод механічного легування, що включає механічну обробку суміші металевих порошків у високоенергетичному механічному млині протягом 10-20 годин. В цьому процесі відбуваються повторювані події руйнування частинок порошку та їх холодного зварювання, що призводить до утворення гомогенного порошкового матеріалу. Високоентропійні сплави, отримані шляхом механічного легування, відзначаються властивостями, які не поступаються сплавам, отриманим іншими методами. В процесі інтенсивної пластичної деформації та міжчастинкового зварювання формується нанокристалічна структура сплаву. Одночасно всі компоненти однорідно розподіляються, що призводить до підвищення твердості сплаву. Ключовими вимогами до млинів для механічного легування є високий рівень енергії та компактні розміри [19], [20].

Можливе отримання високоентропійного сплаву з нанопорошків шляхом холодного пресування і спікання, вакуумного гарячого пресування (ВГП) та гарячого ізостатичного пресування (ГІП), що забезпечує стабільність структури сплаву і спрощує його обробку [19], [21].

Отримання високоентропійних структур можливе за допомогою електролізу, який включає відкладання металів з кількох окремих електролітів. Це можливо за умови прецизійного контролю за перемішуванням електроліту та параметрами електричного струму, зокрема, напруги. Шляхом налаштування таких параметрів, як рН, температура, інтенсивність струму і інші, можна отримувати сплави з різних металів одночасно у формі твердих розчинів [19], [22].

1.2 Спрямовано армовані композиційні матеріали

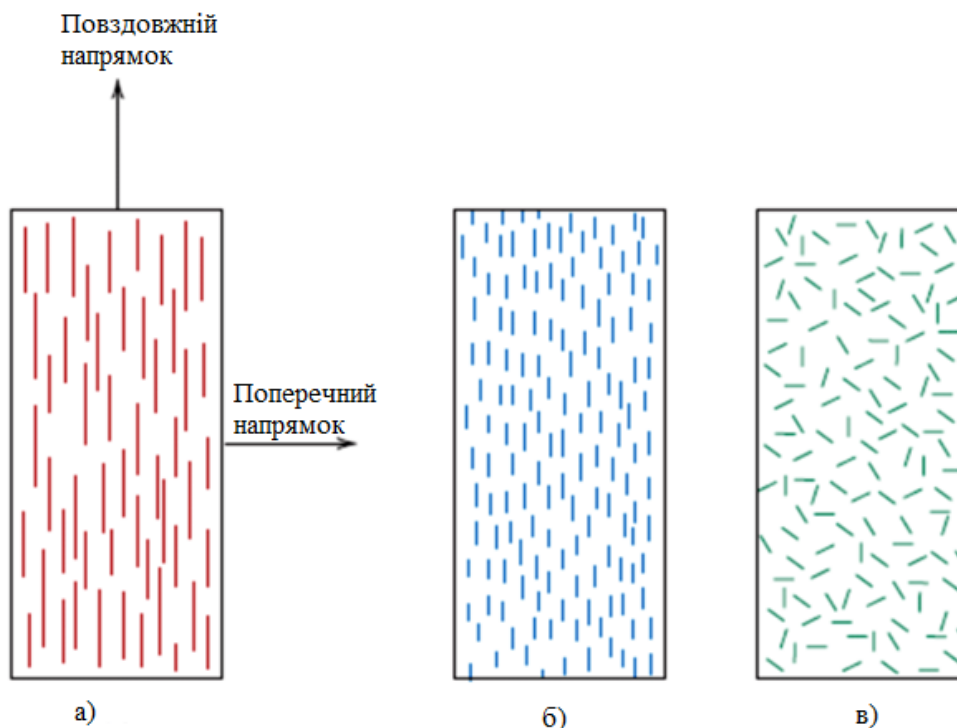
Спрямовано армований композит – це матеріал, що включає в себе тугоплавку матрицю та армуючу складову у формі монокристалічних волокон, які мають визначену орієнтацію. Однією з ключових особливостей спрямовано армованих композитів є спрямованість волокон, яка може бути встановлена за допомогою спеціальних технологій та процесів виробництва. Це дозволяє оптимізувати властивості матеріалу в напрямку, який є критичним для конкретного застосування [23].

Коли волокна вирівняні, вони забезпечують максимальну міцність, але лише вздовж напрямку вирівнювання. Композит значно слабший в інших напрямках і тому дуже анізотропний [24].

Цю анізотропію можна подолати шляхом випадкового вирівнювання волокон у всіх напрямках. Це, однак, менш ефективний метод зміцнення, але має перевагу підвищеної здатності до формування та зниження вартості [24].

Компоненти, які вимагають міцності в одному конкретному напрямку, використовуватимуть вирівняні волокна, тоді як компоненти, які потребують міцності в кількох напрямках, використовуватимуть довільно орієнтовані волокна [24].

Армовані волокнами композити класифікуються як безперервні (довгі волокна) або розривні (короткі волокна) (рис. 1.2).



а) – безперервні і вирівняні волокна; б) – розривні і вирівняні волокна;

в) – розривні і випадково орієнтовані волокна

Рисунок 1.2 – Схематичні зображення композитів, армованих волокнами [23]

Композитні матеріали з волокнами, вирівняними в одному основному напрямку, виготовляються з використанням безперервних або розривних волокон. Композити з хаотично орієнтованими волокнами зазвичай виготовляються з розривними волокнами [24].

Під час досліджень було доведено, що зі зменшенням розмірів армуючих включень та збільшенні їх кількості у об'ємі матеріалу значно підвищуються міцність, твердість та тріщиностійкість направлено армованих композитів [25].

Волокна зазвичай класифікуються як натуральні (рослинні, тваринні або мінеральні) і синтетичні (нейлон, акрил, ароматичний поліестер, поліетилен, арамід, скло, вуглець, бор, карбід кремнію, нержавіюча сталь, алюміній тощо), як показано на рис. 1.3 [26].

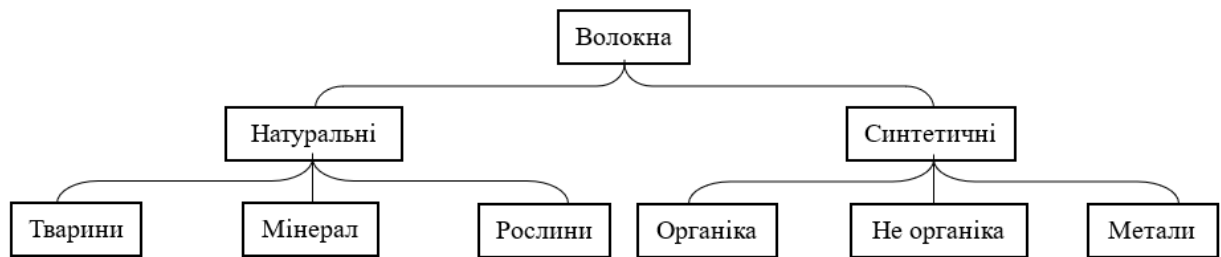


Рисунок 1.3 – Класифікація волокон [26]

Синтетичні волокна складаються з десятків до тисяч окремих волокон або ниток діаметром приблизно 5–20 мкм (наприклад, вуглецеві волокна можуть мати 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 48 тис. або 50 тис. ниток діаметром 5–7 мкм і в діапазоні від стандартної міцності, проміжний модуль і надвисокий модуль) [26].

Армовані волокнами композити можна класифікувати на чотири групи відповідно до їх матриць: композити з металевою матрицею (КММ), композити з керамічною матрицею (ККМ), композити вуглець/вуглець (С/С) і композити з полімерною матрицею (КПМ) або полімерні композити (рис. 1.4) [26].



Рисунок 1.4 – Класифікація композитів армованими волокнами [26]

Керамічні матричні композити (ККМ) – композиційні матеріали та технічна кераміка. Вони складаються з керамічних волокон, вбудованих у керамічну матрицю, утворюючи матеріал, армований керамічним волокном. Незважаючи на те, що їхні складові є крихкими, ККМ є міцними завдяки

ефективній конструкції межі волоконної матриці, яка затримує та відхиляє тріщини в матриці, запобігаючи руйнуванню волокнистого армування. ККМ використовуються в екстремальних умовах, що робить їх трибологічні реакції важливою темою [27].

Для вирощування спрямовано армованих керамічних композитів широкого застосування набули емпіричні методики, засновані на збільшенні ступеня переохолодження розплаву в процесі кристалізації. Однак підвищення ступеня переохолодження на фронті росту кристала обмежується його тепловими властивостями, зокрема, теплопровідністю матеріалу заготовки та її розмірами. У зв'язку з цим використання методу безтигельної зонної плавки для вирощування спрямовано армованих композитів в обтічному середовищі обмежує мінімальний розмір волокон до діапазону 0,3-0,5 мікрометра [28].

Недоліком цього методу є те, що для збільшення ступеня переохолодження на фронті росту кристала, застосовуючи примусове охолодження через температурний градієнт, потрібно значно модифікувати обладнання. Крім того, цей метод обмежений в одержанні лише зразків невеликих розмірів. Використання механічних методів руйнування структури базується на ідеї механічного перемішування розплаву, що призводить до вирівнювання концентрації компонентів і утворення плоского фронту кристалізації, що найкраще сприяє спільному росту евтектичних фаз. Також варто звернути увагу на метод використання ультразвуку, який дозволяє впливати на властивості розплавів, збільшуючи кількість зародків під час кристалізації [29].

1.3 Композит (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂

У даній магістерській дисертації об'єктом дослідження є матеріал системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂, який включає в себе високоентропійний карбід та високоентропійні диборид перехідних металів.

Оскільки властивості композиційних матеріалів визначаються характеристиками вихідних компонентів, попередньо необхідно розглянути властивості та структуру високоентропійних карбідів та високоентропійних боридів.

Керамічні матеріали на основі боридів і карбідів перехідних металів класифікуються як ультрависокотемпературні кераміки через їхні температури плавлення понад 3000°C. Вони привертають увагу дослідників через їхні покращені механічні властивості, такі як твердість, міцність і зносостійкість, у порівнянні з боридами та карбідами, що містять один метал. ВЕБ і ВЕК зазвичай є еквіатомними (містять рівні частки компонентів) багатометалевими кераміками, що складаються з чотирьох або більше металів. Обидва типи високентропійної кераміки успішно синтезували за методиками, схожими на ті, що застосовуються для боридів і карбідів з одним металом. Ультрависокотемпературні бориди зазвичай мають структуру AlB_2 , тоді як карбіди мають структуру кам'яної солі [30], [31].

1.3.1 Високентропійний карбід (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C

(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C належить до високоентропійних карбідів, які представляють собою тверді розчини із чотирьох або п'яти моно-карбідів у майже рівномольних співвідношеннях. Цей матеріал має високу твердість та підвищену термічну стабільність, що робить його перспективним для застосування в умовах екстремальних температур і механічних навантажень [32].

Дослідження методом рентгенівської дифракції підтвердили, що (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C кристалізується у структурі типу NaCl (кубічна ґратка з розташуванням атомів вуглецю в міжвузлових положеннях). Висока ступінь розчинності моно-карбідів у такій системі забезпечує утворення однорідної фазової структури. Завдяки взаємній дифузії елементів спостерігається

рівномірний розподіл складових компонентів, хоча певна сегрегація елементів, таких як Ta та Hf, може спостерігатися у мікроструктурі [32], [33].

Високий рівень механічних характеристик $(\text{Ti,Zr,Hf,Nb,Ta})\text{C}$ визначається його надтвердою структурою та ефектом зміцнення за рахунок високої ентропії змішування. Методами наноіндентації було встановлено, що його твердість наближається до TiC , який є найтвердішим серед відповідних моно-карбідів, хоча за правилом суміші властивостей очікувалося нижче значення. Крім того, включення TaC та HfC до складу сплаву забезпечує підвищення термостійкості, оскільки ці компоненти мають найвищі температури плавлення серед усіх складових [32], [33].

1.3.1.1 TiC (карбід титану)

Карбід титану (TiC) є керамічним матеріалом, що вирізняється унікальним поєднанням фізичних, хімічних і механічних властивостей, які роблять його надзвичайно привабливим для промислового використання. Його кристалічна структура відповідає типу NaCl , просторовій групі $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, з параметром ґратки 0.4328 нм [34].

TiC має надзвичайно високу твердість (28-35 ГПа за Віккерсом), що робить його ефективним зміцнювальним матеріалом для композитів. Високий модуль пружності (410-510 ГПа) та висока міцність на вигин (240-390 МПа) забезпечують йому стійкість до механічних навантажень. Завдяки високій термічній стійкості, що включає температуру плавлення 3067°C і температуру кипіння 4820°C , TiC широко використовується в умовах високих температур, таких як авіакосмічна техніка і різальні інструменти [34], [35].

Його електропровідність ($30 \times 10^6 \text{ См/см}$) та низький питомий опір (68 мкОм·см) роблять TiC привабливим для використання в електронних пристроях, зокрема як дифузійний бар'єр в інтегральних схемах. Крім того, матеріал має високу корозійну і окислювальну стійкість, що забезпечує його тривалу експлуатацію навіть у жорстких середовищах [34], [35].

Хімічний склад TiC складається з 79.95% титану і 20.05% вуглецю. Його структура утворена координаційними октаедрами Ti_6C , які утворюють міцну тривимірну сітку. Це забезпечує йому надзвичайну міцність і стійкість до механічних пошкоджень. Теплопровідність TiC (21 Вт/м·К) є достатньою для використання у високотемпературних додатках, зокрема у покриттях для ріжучих інструментів та компонентів реакторів [34], [35].

Завдяки комбінації високої міцності, хімічної інертності та термічної стабільності, титан карбід знаходить широке застосування в авіаційній, космічній, металургійній та електронній промисловостях. Він використовується для зміцнення металевих композитів, у виробництві надтвердих покриттів, а також як складова частина надвисокотемпературних структур [34], [35].

1.3.1.2 ZrC (карбід цирконію)

Карбід цирконію (ZrC) є тугоплавким керамічним матеріалом з кристалічною структурою типу NaCl. Він має металевий сірий колір і кубічну гранецентровану ґратку (просторова група $Fm\bar{3}m$). Відноситься до групи інтерстиційних карбідів металів IV групи, в яких атоми цирконію розташовані у вершинах і центрах граней, тоді як атоми вуглецю займають октаедричні міжвузлові позиції. ZrC є нестехіометричним, має вакансії вуглецю, а його співвідношення C/Zr змінюється в діапазоні 0.65–0.98 [36], [37].

Завдяки сильному ковалентному зв'язку між цирконієм і вуглецем ZrC має високу температуру плавлення ($3530^{\circ}C$), що забезпечує йому високу термічну стійкість. Також він характеризується високою тепловою та електричною провідністю, які є близькими до аналогічних властивостей цирконію. Висока твердість (до 5000 HV у магнетронно-напилених покриттях), значна міцність та висока стійкість до зношування роблять цей матеріал придатним для застосувань, що потребують підвищеної міцності та

термічної стабільності, наприклад, у ядерній енергетиці, авіаційній промисловості та медицині [36], [37].

ZrC використовується як покриття для захисту вуглецевих волокон, як зміцнюючий шар для ріжучих інструментів і як бар'єр у напівпровідниковій промисловості. Його також застосовують для покращення біологічної сумісності та корозійної стійкості імплантатів. Завдяки низькій роботі виходу (3.5 eV) цей матеріал використовується у польових емітерах для покращення стабільності електронної емісії. Крім того, ZrC проявляє високу стійкість до окислення та корозії, що робить його цінним у високотемпературних і хімічно агресивних середовищах [36], [37].

1.3.1.3 HfC (карбід гафнію)

Карбід гафнію (HfC) є тугоплавким сполукою з винятковими механічними, термічними та електричними властивостями, що робить його перспективним матеріалом для застосування в екстремальних умовах. Його температура плавлення сягає приблизно 3900°C, що є однією з найвищих серед відомих керамічних матеріалів. Висока твердість, яка перевищує 20 ГПа за Віккерсом, робить HfC одним із найбільш твердих матеріалів, що потенційно може замінити промислові алмази. Гафній карбід має високу міцність, стійкість до зношування, а також добре протистоїть окисленню та корозії, що забезпечує йому тривалу експлуатацію навіть у агресивних середовищах [38]-[40].

Кристалічна структура HfC за стандартних умов представлена кубічною гранецентрованою ґраткою типу NaCl. Однак останні дослідження показують можливість існування нових поліморфних модифікацій, зокрема таких, що мають структури типів WC, NiAs, 5-5, ZnS, TlI, CsCl та інші. Ці структури можуть виникати за високих тисків або температур, що може сприяти розширенню його застосування у високотемпературних технологіях, таких як космічна техніка, ядерна енергетика та надміцні композити [38]-[40].

Синтез гафній карбіду здійснюється кількома методами, серед яких карботермічне відновлення, хімічне осадження з парової фази та іскроплазмове спікання. Вивчення механічних властивостей показало, що модуль пружності цього матеріалу знаходиться в діапазоні 230-270 ГПа, а модуль зсуву—близько 190-230 ГПа, що свідчить про його високу жорсткість і міцність. При цьому матеріал залишається електропровідним і термостійким, що є критично важливим для застосування в умовах екстремальних температур і навантажень [38]-[40].

1.3.1.4 NbC (карбід ніобію)

Карбід ніобію (NbC) є важливим представником сполук перехідних металів із карбоном, що характеризуються високою термічною та хімічною стабільністю, а також унікальними електронними властивостями. Ця сполука має кубічну кристалічну структуру типу NaCl (складна ґратка B1), яка забезпечує високу механічну міцність та зносостійкість матеріалу. Завдяки міцним ковалентним зв'язкам між атомами ніобію та карбону NbC демонструє високі значення твердості (приблизно 2300 HV) і температури плавлення (близько 3600 °C), що робить його перспективним матеріалом для екстремальних умов експлуатації [41], [42].

Одна з ключових особливостей ніобій карбіду – його електронна структура, яка дозволяє ефективно взаємодіяти з різними молекулами, включаючи азот (N₂). У процесах електрокаталізу NbC виявляє здатність до активації молекулярного азоту, що є важливим для застосування у реакціях електрохімічного відновлення азоту. Дослідження методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показують наявність на поверхні NbC оксидних плівок, які впливають на його каталізаторні властивості. Зокрема, після експозиції у водяній парі спостерігається збільшення товщини шару Nb₂O₅ з приблизно 39 Å до 44 Å, що свідчить про хімічну реакційну здатність поверхні матеріалу [41]-[43].

Енергетичні характеристики NbC можна проаналізувати за допомогою методів квантово-хімічного моделювання (КХМ), таких як розрахунки за допомогою теорії функціонала густини. Встановлено, що утворення NbC супроводжується формуванням оксикарбідних фаз, які також мають значний вплив на каталіз. Енергія утворення цих фаз варіюється в залежності від співвідношення атомів кисню та карбону, що може бути використано для цілеспрямованого модифікування електронних властивостей матеріалу [41]-[43].

З точки зору застосувань, ніобій карбід є перспективним матеріалом для електрокаталізу, металургійної промисловості та високотемпературних покриттів. Його висока карбофільність (схильність до взаємодії з карбоновими групами) сприяє використанню у реакціях, де важлива стабільність карбідного середовища. Аналіз даних КХМ демонструє, що зв'язки Nb-C характеризуються енергією зв'язку ~ 203.5 еВ для компонента $3d_{5/2}$, що підтверджує стійкість карбідної структури. Дослідження взаємодії NbC з молекулами води та азоту вказують на формування проміжних комплексів, які відіграють ключову роль у каталітичних механізмах [41]-[43].

Таким чином, ніобій карбід є перспективним матеріалом завдяки своїм електронним, хімічним та механічним властивостям. Його здатність до активної взаємодії з молекулами N_2 і H_2O , висока стабільність у екстремальних умовах, а також можливість модифікації поверхневих характеристик роблять його привабливим для широкого спектру технологічних застосувань, особливо у сфері електрокаталізу та високотемпературної інженерії [41]-[43].

1.3.1.5 TaC (карбід танталу)

Карбід танталу (TaC) є рефрактерним карбідом перехідного металу, що характеризується винятковими фізико-хімічними властивостями, зокрема високою твердістю, термічною стійкістю та хімічною інертністю. Його кристалічна структура відповідає кубічному типу NaCl, що забезпечує

рівномірний розподіл атомів танталу та карбону в просторі. Завдяки високій енергії зв'язку між атомами компонентів матеріал демонструє значну міцність, температуру плавлення понад 3880 °C та твердість, що досягає 2000 HV, що робить його одним із найтермостійкіших відомих карбідів [41], [42], [44].

Електронна структура TaC визначає його унікальні електропровідні та каталізаторні властивості. Дослідження за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявили, що його основні зв'язки характеризуються енергією 23.4 eV для $4f_{7/2}$ та 25.3 eV для $4f_{5/2}$, що свідчить про високу стабільність карбідної матриці. Разом з тим спостерігається можливість утворення оксидних фаз, зокрема Ta₂O₅, які можуть впливати на поверхневу хімію матеріалу. Взаємодія TaC з киснем призводить до формування стабільних оксикарбідних структур, що змінюють електронну густину та можуть впливати на його каталітичну активність у процесах електрохімічного відновлення азоту [41], [42], [45].

Застосування квантово-хімічного моделювання дозволяє отримати енергетичні характеристики та аналізувати поведінку матеріалу в умовах хімічних перетворень. Розрахунки в рамках теорії функціонала густини показують, що енергія утворення оксикарбідних фаз варіюється залежно від вмісту кисню та карбону, що відкриває можливості для регулювання властивостей матеріалу. Аналіз поверхневих комплексів, що утворюються при взаємодії TaC з молекулами азоту та води, дозволяє визначити оптимальні умови для електрокаталізу та розширює спектр його потенційного застосування [41], [42], [45].

Висока карбофільність TaC сприяє його використанню у процесах, що потребують стабільного карбідного середовища, зокрема в металургії, високотемпературних покриттях та електрокаталізі. Стабільність структури навіть за екстремальних умов робить його ідеальним матеріалом для експлуатації в умовах високих температур та агресивних середовищ. Поєднання унікальних електронних, хімічних та термомеханічних властивостей дозволяє використовувати TaC у перспективних технологічних

розробках, зокрема у сфері енергетики, авіаційної та космічної промисловості, а також у виробництві надтвердих матеріалів та інструментів [41], [42], [44].

1.3.2 Високоентропійний диборид (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)B₂

Комплексні бориди перехідних металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ належать до класу ультрависокотемпературних керамік завдяки унікальному поєднанню властивостей, що включають надзвичайно високу температуру плавлення, відмінну термічну та хімічну стійкість, а також чудові механічні характеристики. Ці матеріали утворюють твердий розчин із гексагональною кристалічною структурою типу AlB₂, стабілізованою високою ентропією, що забезпечує їхню однорідність та механічну надійність у широкому діапазоні температур [46], [47].

Однією з головних особливостей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ є його висока температура плавлення, що перевищує 3273 K, що робить його придатним для використання у екстремальних умовах, таких як теплові бар'єри в гіперзвукових аерокосмічних апаратах. Цей матеріал демонструє стійкість до окиснення завдяки утворенню захисних оксидних шарів, однак процес окиснення може мати вибірковий характер через різницю в термодинамічній стабільності оксидів металів, що входять до складу бориду [46], [47].

Структурні дослідження показують, що ця сполука має значну мікродеформацію через відмінності в атомних радіусах складових металів, що спричиняє анізотропію внутрішніх напружень у кристалічній решітці. Такий ефект позитивно впливає на механічну міцність матеріалу, роблячи його особливо перспективним для застосування у високотемпературних конструкціях. Крім того, висока твердість та стійкість до зношування дозволяють використовувати цей борид у ріжучих інструментах та зносостійких покриттях [46], [47].

1.3.2.1 TiB₂ (диборид титану)

Диборид титану (TiB₂) є перспективним керамічним матеріалом завдяки поєднанню унікальних фізико-механічних та хімічних властивостей. Він має гексагональну щільноупаковану кристалічну структуру, що забезпечує високу міцність і надзвичайно високу температуру плавлення, яка перевищує 3000°C. Його густина становить приблизно 4,5 г/см³, що робить його значно легшим за карбід вольфраму, зберігаючи при цьому порівнянну твердість у діапазоні 25–35 ГПа [48], [49].

Однією з ключових особливостей TiB₂ є його висока електрична та теплопровідність, яка коливається від 60 до 120 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Це робить його придатним для електротехнічних застосувань, зокрема в якості катодного матеріалу для електролізу алюмінію. Крім того, він демонструє чудову хімічну стабільність при високих температурах, особливо в контакті з розплавленими металами, такими як алюміній і залізо, що розширює його застосування в металургійних процесах [48], [49].

Незважаючи на визначні експлуатаційні характеристики, TiB₂ має низький коефіцієнт самодифузії, що ускладнює його спікання. Це призводить до недостатньої щільності отриманих виробів і надмірного росту зерен при високих температурах. Для покращення процесу ущільнення використовують спеціальні добавки, зокрема SiC, Mo або Ni, які сприяють підвищенню механічних властивостей та зменшенню пористості. У композиційних матеріалах TiB₂ часто застосовується як зміцнювальна фаза, наприклад, у системах SiC-TiB₂ та B₄C-TiB₂, що забезпечує підвищену твердість і зносостійкість [48], [50].

TiB₂ також демонструє анізотропні механічні характеристики, зокрема високий модуль пружності в межах 500–560 ГПа, що сприяє його чудовій стійкості до зношування. Водночас, його окислювальна стійкість обмежена: при температурах вище 1200°C на поверхні утворюються оксиди TiO₂ та B₂O₃,

що може погіршувати його довговічність у високотемпературних середовищах [48]. [50].

Завдяки цим властивостям TiB_2 знаходить застосування в авіаційній та космічній техніці, у виробництві ріжучих інструментів, броні та зносостійких покриттів [48]-[50].

1.3.2.2 ZrB_2 (диборид цирконію)

Диборид цирконію (ZrB_2) є перспективним матеріалом завдяки своїм унікальним фізико-механічним властивостям. Він характеризується високою твердістю, чудовою термічною та хімічною стійкістю, а також відмінною провідністю тепла й електрики. Його структура складається з ковалентно зв'язаних атомів бору та іонних зв'язків між бором і цирконієм, що забезпечує високу міцність та стабільність [51].

Основною особливістю цього матеріалу є його висока температура плавлення, що перевищує 3000°C , що робить його одним із найкращих кандидатів для використання в умовах екстремальних температур, зокрема в авіаційній та космічній техніці. Важливою характеристикою ZrB_2 є його висока твердість, яка залежить від умов синтезу та мікроструктурних особливостей. Відповідно до експериментальних даних, значення твердості може змінюватися залежно від зернистості, густини та технологічного процесу виготовлення, зокрема, використання гарячого пресування або іскрового плазмового спікання [51], [52].

Механічні властивості ZrB_2 , зокрема міцність при вдавлюванні, визначаються внутрішніми та зовнішніми механізмами руйнування. Ідеальна міцність на вдавлювання розраховується шляхом моделювання взаємодії індентору з матеріалом, що дозволяє визначити критичне напруження, за якого відбувається дестабілізація кристалічної структури. Дослідження показують, що деформаційна поведінка ZrB_2 включає механізми зміщення та пластичності, які залежать від анізотропії кристалічної решітки [51], [52].

Завдяки своїм властивостям, ZrB_2 знаходить застосування в ультрависокотемпературних керамічних матеріалах, включаючи компоненти гіперзвукових літальних апаратів, теплозахисні покриття, електроди для електролізу, а також у ядерній енергетиці як матеріал для конструкцій, що піддаються екстремальним умовам [51], [52].

1.3.2.3 HfB_2 (дифторид гафнію)

Гафнію дифторид (HfB_2) – це тугоплавкий керамічний матеріал, що належить до класу ультрависокотемпературних керамік. Він характеризується унікальним поєднанням високої температури плавлення (~ 3250 K), надзвичайної твердості (до 55,2 ГПа) і високої електро- та теплопровідності. Завдяки цим властивостям HfB_2 знаходить застосування у сферах, що вимагають матеріалів із високою термічною стабільністю та механічною міцністю [53], [54].

Кристалічна структура HfB_2 має гексагональну ґратку ($P6/mmm$), в якій атоми бору утворюють щільно упаковані шари, між якими розташовані атоми гафнію. Це забезпечує високу жорсткість матеріалу та стійкість до деформацій. Висока теплопровідність HfB_2 (~ 60 Вт/м·К) є важливою перевагою в умовах екстремальних температур, оскільки дозволяє ефективно відводити тепло та зменшувати ризик термічного руйнування [53], [54].

Одна з ключових особливостей цього матеріалу – його стійкість до окислення при високих температурах. Однак при температурах вище 1500°C на його поверхні може утворюватися оксидна плівка, яка впливає на його механічні властивості. Це обмежує застосування HfB_2 у деяких середовищах, хоча додавання інших компонентів або спеціальні покриття можуть значно покращити його окиснювальну стійкість [53]-[55].

HfB_2 активно використовується в аерокосмічній техніці, зокрема у виготовленні теплозахисних екранів, обтікачів гіперзвукових літальних апаратів і деталей ракетних двигунів. Також він знаходить застосування в

ядерній енергетиці та електротехніці завдяки своїм високим провідним характеристикам. Його надзвичайна твердість і зносостійкість роблять його придатним для використання в різних високонавантажених конструкціях, де потрібні міцність і довговічність у складних умовах експлуатації [53]-[55].

1.3.2.4 NbB₂ (диборид ніобію)

Диборид ніобію (NbB₂) є представником класу ультрависокотемпературних керамік і характеризується унікальним поєднанням високої міцності, тугоплавкості та стабільності при екстремальних умовах. Завдяки своїй гексагональній кристалічній структурі (P6/mmm) він демонструє високу механічну жорсткість і стійкість до термічних навантажень. Основними факторами, що визначають його властивості, є метал-ковалентні та ковалентно-іонні зв'язки в кристалічній решітці, які сприяють високій твердості та низькій пластичності матеріалу [56], [57].

Однією з ключових характеристик NbB₂ є його здатність зберігати механічні властивості при високих температурах. Його границя міцності при вигині залишається стабільною до 1600°C, поступово зменшуючись при подальшому підвищенні температури. Важливою особливістю матеріалу є його стійкість до повзучості та високий коефіцієнт Вейбулла, що вказує на високу надійність міцності при експлуатації. При температурах понад 1800°C спостерігається різке зниження міцності, що пов'язано з активацією пластичних деформацій і утворенням нових дефектів у кристалічній решітці [56], [57].

Процес консолідації NbB₂ вимагає високих температур через складність ущільнення, зумовлену поверхневим оксидним шаром на вихідних порошках. Крім того, NbB₂ може формувати тверді розчини з іншими диборидами, що відкриває можливість додаткового зміцнення матеріалу за рахунок розчинного твердорозчинного зміцнення [56], [57].

Матеріал знаходить застосування в аерокосмічній техніці, де важливими є його висока термостійкість і здатність витримувати механічні навантаження в екстремальних умовах. Також NbB₂ використовується в ядерній енергетиці, зносостійких покриттях і як складова частина композиційних матеріалів, призначених для роботи при високих температурах. Його перспективність обумовлена не лише відмінними фізико-механічними властивостями, а й можливістю модифікації складу для досягнення оптимального балансу між міцністю, стійкістю до зношування та термічною стабільністю [56], [57].

1.3.2.5 TaB₂ (диборид танталу)

Диборид танталу (TaB₂) належить до класу ультрависокотемпературних керамік і є перспективним матеріалом завдяки своїй високій температурі плавлення, механічній міцності та термостійкості. Він має гексагональну кристалічну структуру (P6/mmm), у якій атоми бору утворюють щільні шари, між якими розташовуються атоми танталу. Це забезпечує матеріалу значну жорсткість, що проявляється у високій твердості та низькій пластичності. Висока міцність TaB₂ визначається поєднанням ковалентних, іонних та металевих зв'язків у його кристалічній решітці, що також сприяє його стійкості до зношування та руйнування при екстремальних температурах [56], [58].

Основною особливістю TaB₂ є його здатність витримувати високі навантаження в умовах підвищених температур, зберігаючи механічну стабільність. Його границя міцності при вигині досягає високих значень при кімнатній температурі, поступово зменшуючись із підвищенням температури до 1600°C. Однак при температурах понад 1800°C відбувається різке зниження міцності, що пояснюється зростанням пластичних деформацій та генерацією нових дефектів у кристалічній решітці. Стійкість до повзучості та високе значення коефіцієнта Вейбулла підтверджують надійність механічних характеристик цього матеріалу [56], [58].

Важливим аспектом технології виготовлення TaB_2 є складність його ущільнення, зумовлена оксидними плівками на поверхні порошку, що можуть уповільнювати процес спікання. Для отримання високоущільнених зразків застосовують методи реактивного іскро-плазмового спікання, що дозволяють контролювати мікроструктуру та оптимізувати механічні властивості. Крім того, TaB_2 може утворювати тверді розчини з іншими диборидами, що забезпечує додаткове твердорозчинне зміцнення та модифікацію механічних властивостей матеріалу [56], [58].

Завдяки своїм унікальним характеристикам TaB_2 знаходить застосування в авіаційній і космічній техніці, зокрема в теплозахисних покриттях і деталях, що зазнають високотемпературних навантажень. Його висока твердість і зносостійкість роблять його придатним для використання в компонентах, що працюють в агресивних середовищах. Використання TaB_2 у ядерній енергетиці пояснюється його хімічною інертністю та здатністю протистояти впливу радіації. Його перспективність визначається не тільки високою термічною і механічною стабільністю, а й можливістю інженерного модифікування складу для досягнення оптимального балансу між механічними та фізико-хімічними характеристиками [56], [58].

1.4 Діаграми фазових рівноваг в системах з обмеженою розчинністю компонентів у твердих фазах та з евтектичною рівновагою фаз

Так як ми стверджуємо, що наш сплав евтектичний є сенс розглянути більше про евтектику. Евтектика – це процес кристалізації розплаву, де певні компоненти співіснують у співвідношенні, яке відповідає найнижчій температурі їхньої одночасної кристалізації. Евтектична точка завжди має температуру, яка нижча, ніж температура кристалізації кожного компонента окремо [59].

При створенні діаграм стану значну складність може принести обмежена розчинність компонентів. Ця складність виникає за рахунок існування

принаймні трьох фаз: рідкої фази і двох твердих розчинів на основі компонентів А і Б. Рівновага між цими трьома фазами в двокомпонентній системі має нонваріативний характер і залежить від унікальних особливостей електронної структури атомів обох компонентів та взаємодії енергії парних взаємодій атомів. Це може призводити до виникнення складних, наприклад, евтектичних рівноваг [59].

На рисунку 1.5 зображена діаграма з евтектичною рівновагою.

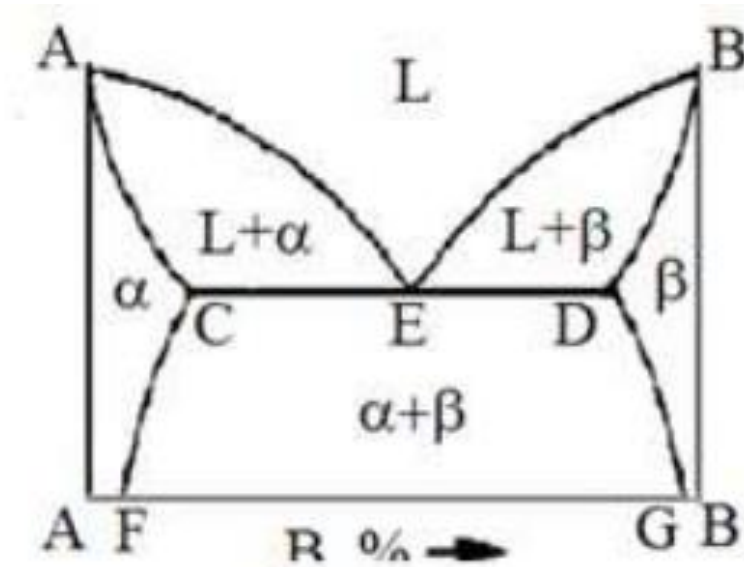


Рисунок 1.5 – Діаграма з трифазною рівновагою евтектичного типу [59]

Аналізуючи рисунок 1.5 бачимо, що крива АЕВ яка показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією ліквідусу. Лінія АСЕДВ називається лінією солідусу. Нижче цієї лінії розміщена гетерогенна область кристалів А і В. Точка Е на фазовій діаграмі стану відповідає складовій розчину, що межує зі двома твердими розчинами α і β [59].

Аналізуючи діаграму на рисунку 1.5 ми бачимо, що вона має два компоненти, а саме компонент А та компонент В. Ці компоненти мають по одній мономорфній модифікації. Діаграма має низькотемпературну обмежену розчинність. Компонент А обмежено розчинний в β фазі, а компонент В

обмежено розчинний в α фазі. Також є необмежена розчинність в рідкій фазі. Це діаграма стану з трифазною рівновагою евтектичного типу [59].

1.4.1 Сплавоутворення в системі TiC-TiB₂

Особливий інтерес представляють суміші, що мають евтектичний склад, оскільки в цьому випадку можна створити достатньо однорідну і ідеальну реальну структуру, що в свою чергу забезпечує високі механічні властивості матеріалів [60].

Сплавоутворення в системі TiC-TiB₂ є складним процесом, що визначається взаємодією між карбідом титану та диборидом титану в умовах високих температур. Основні дослідження в цій галузі зосереджені на рівноважних фазових співвідношеннях, механізмах утворення, а також мікроструктурних особливостях отриманих сплавів [61], [62].

Система TiC-TiB₂ демонструє псевдобінарну евтектичну взаємодію (рис. 1.6), при якій формування сплаву відбувається за температури близько 2620°C. Основні фази, що можуть бути присутні в системі, включають TiC, TiB₂ та інтерметалічні сполуки, такі як Ti₃B₄. Різні дослідження показують, що вміст вуглецю в TiC суттєво впливає на положення евтектичної точки та фазовий склад отриманого сплаву [61], [62].

Процес формування сплаву TiC-TiB₂ зазвичай супроводжується складними дифузійними процесами, які залежать від початкових вихідних матеріалів і методів їх змішування. Наприклад, використання реакційного гарячого пресування або методів самопоширюваного високотемпературного синтезу дозволяє досягти високої чистоти фаз, контролюючи кінетику фазоутворення. Важливу роль відіграє також часткова розчинність TiC у TiB₂ і навпаки, що визначає механічні характеристики отриманих композитів [61], [62].

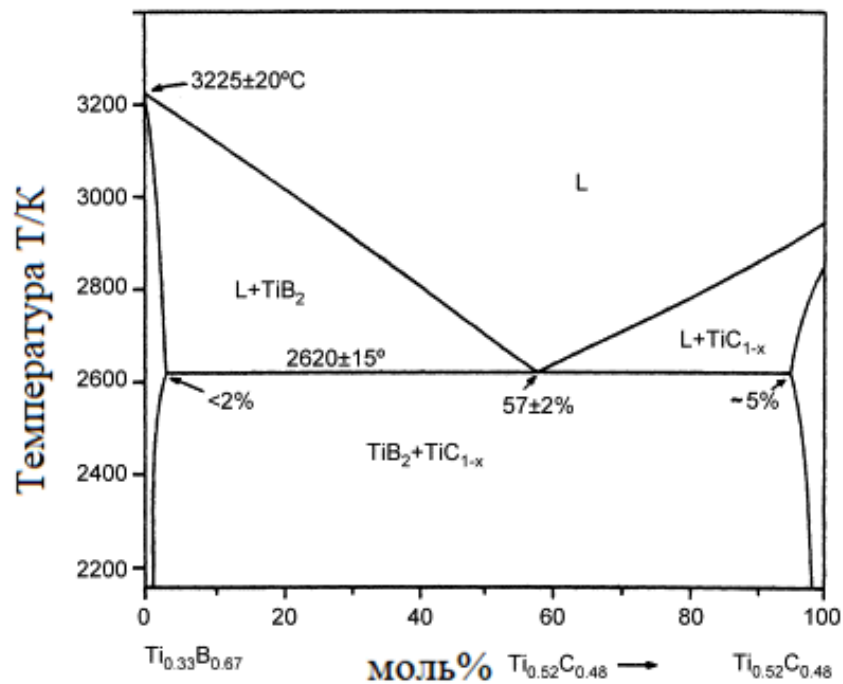


Рисунок 1.6 – Псевдобінарна фазова діаграма композиту TiC-TiB₂ [61]

З точки зору мікроструктури, сплави TiC-TiB₂ характеризуються утворенням евтектичних ламелей, які складаються з пластинчастих зерен TiB₂ у матриці TiC. В деяких випадках можлива поява грубозернистих структур, особливо при використанні традиційних методів спікання без застосування зовнішнього тиску. Вплив температури та тривалості процесу на мікроструктурні зміни є ключовим фактором у регулюванні кінцевих механічних властивостей матеріалу [61], [62].

Було показано, що при спонтанному зростанні кристалів дибориди металів V Б групи ростуть у випадковому кристалографічному напрямку, а дибориди VI Б групи ростуть переважно в напрямку [001]. Але при співкристалізації двофазних композитів це не завжди реалізується, і кристалографічне співвідношення обох фаз визначається також декількома іншими причинами, такими як напрям теплового потоку, співвідношення кристалічних структур обох фаз, об'ємне співвідношення обох фаз в евтектичному складі. і т.д [60].

Одержані сплави демонструють високу твердість, відмінну термостійкість і хімічну інертність, що робить їх придатними для застосування в умовах високих температур і екстремальних механічних навантажень. Особливу увагу приділяють можливостям покращення міцності шляхом введення додаткових фаз або використання наноструктурованих матеріалів. Важливими напрямками досліджень залишаються розробка нових технологій обробки, які б забезпечували тонкозернисту структуру та мінімізацію дефектів у готових виробах [61], [62].

Аналізуючі отримані дані, можна припустити, що для інших сплавоутворень $(\text{Mex})\text{C}$ - $(\text{Mex})\text{B}_2$ результат показаний на рисунку 1.6 буде схожий, так як також будуть використовуватися елементи перехідних металів.

1.5. Висновки та постановка задач дослідження

На підставі проведеного аналізу літературних джерел і теоретичних досліджень встановлено, що високоентропійні карбіди та дибориди перехідних металів є перспективними матеріалами для застосування в умовах екстремальних температур, інтенсивних механічних навантажень і агресивних середовищ. Їхні унікальні експлуатаційні характеристики, зумовлені високою ентропією змішування, еквіатомним складом і стабільною кристалічною структурою, забезпечують поєднання високої твердості, тріщиностійкості, термостійкості та хімічної інертності. Використання високоентропійних сплавів у виготовленні композиту дають матеріалу високу міцність у різних умовах, що робить їх відмінними кандидатами для екстремальних температурних та тискових умов.

Дослідження композитів на основі високоентропійних карбідів та диборидів перехідних металів виявляє їхню потенційну перспективність у виготовленні захисних матеріалів, наплавленні поверхонь та інших областях, де важливі механічні та термічні властивості. Зокрема, композити можуть

мати застосування в створенні легкої та ефективної броні для захисту від вогнепальної зброї.

Важливим аспектом є вивчення евтектичних систем $\text{MeC}-\text{MeB}_2$, що відкриває можливості отримання стабільної структури в широкому температурному діапазоні. Використання спрямованої кристалізації в процесі виробництва композитів в цих системах може сприяти отриманню матеріалів з високими механічними властивостями.

З наукового та практичного погляду виникає цікавість у створенні даного композитного армованого матеріалу, який базується на високоентропійному карбіді та дибориді. Дані високоентропійні композити засновані на карбідах та диборидах перехідних металів, повинні володіти винятковими властивостями при високих температурах.

Таким чином, основною метою дослідження було отримання, аналіз структури та механічних характеристик спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$.

Для досягнення мети потрібно вирішити такі задачі:

- а) отримати спрямовано-армований композит системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ методом безтигельної зонної плавки;
- б) дослідити мікроструктуру отриманого зразка;
- в) дослідити фазовий та хімічний склад;
- г) дослідити механічні властивості.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методики проведення експерименту

На рисунку 2.1 зображена технологічна схема виготовлення спрямовано-армованого композита системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$.

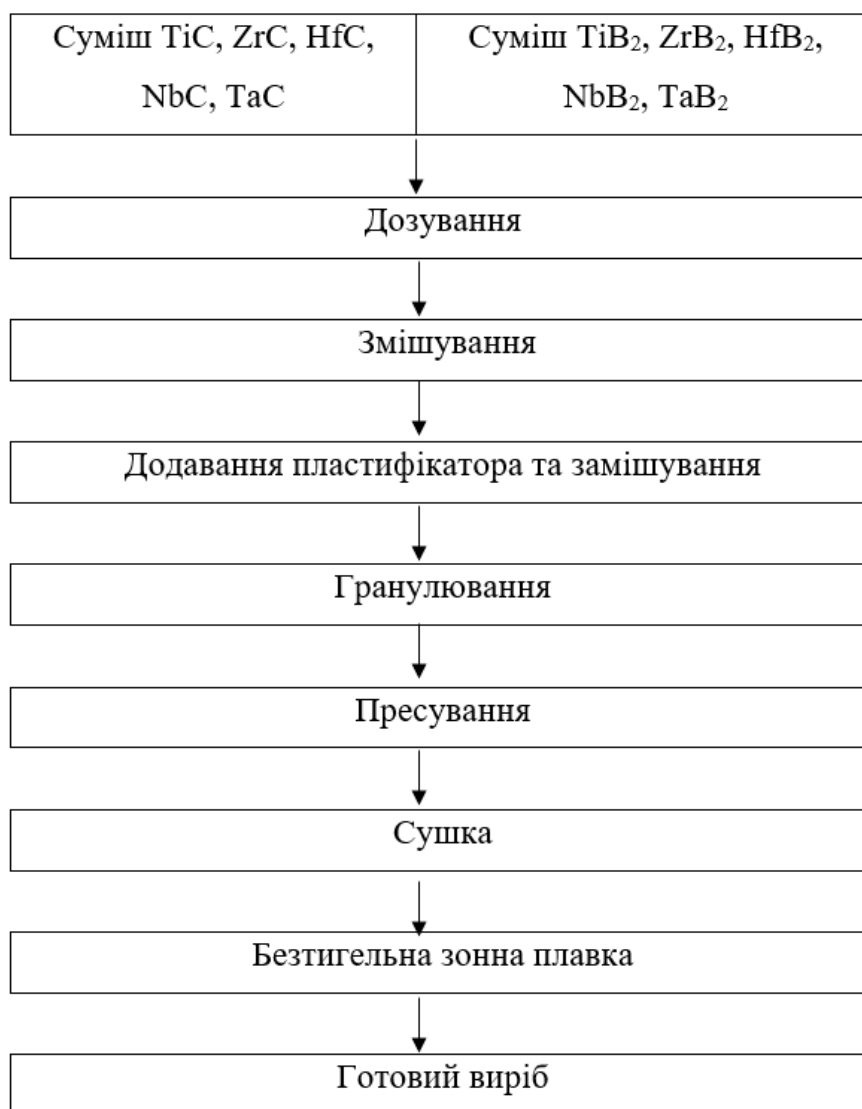


Рисунок 2.1 – Технологічна схема виготовлення спрямовано-армованого композита системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$

Для виготовлення даного композиту необхідно виконати наступні кроки: дозування порошків, змішування порошків, приготування суміші з

додаванням пластифікатора, її замішування, гранулювання, пресування стержня, сушка, безтигельна зонна плавка.

2.1.1 Вихідні матеріали

Для виготовлення спрямовано закристалізованого сплаву системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ використовували порошки карбідів та диборидів перехідних металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) з чистотою близько 98% та розміром частинок 1 мкм виробництва Донецького заводу хімічних реактивів. В таблиці 2.1 наведено об'ємна доля, молярна доля та щільність всіх компонентів системи.

Таблиця 2.1 – Відсотковий вміст компонентів композиту та щільність використаних порошків

Компонент	Об'ємна доля, %	Об'ємна доля компонентів, %	Масова доля, %	Масова доля компоненті в, %	Щільність, г/см ³	Щільність, г/см ³
TiC	72	14,4	71	14,2	4,93	9,37
ZrC		14,4		14,2	6,73	
HfC		14,4		14,2	12,45	
NbC		14,4		14,2	7,85	
TaC		14,4		14,2	14,40	
TiB ₂	28	5,6	29	5,8	4,50	7,99
ZrB ₂		5,6		5,8	6,09	
HfB ₂		5,6		5,8	10,50	
NbB ₂		5,6		5,8	6,97	
TaB ₂		5,6		5,8	11,20	

2.1.2 Отримання заготовок

Першим етапом отримання заготовок матеріалу є дозування вихідних порошків, що передбачає відмірювання точно розрахованих масових кількостей компонентів. Цей етап проводиться з метою досягнення певного хімічного складу і властивостей виробу. Для забезпечення високої точності дозування використовуються електронні ваги.

Після завершення дозування порошкові компоненти змішуються до досягнення максимальної однорідності суміші і просіюються через сито з розміром комірки 50 мкм.

Далі до порошкової маси вводиться пластифікатор у вигляді 2,5%-го водного розчину полівінілового спирту у кількості 4 мл на один стержень. Додавання пластифікатора дозволяє покращити формувальні властивості суміші, підвищити її пластичність та забезпечити належне ущільнення під час пресування.

Для забезпечення рівномірного розподілу пластифікатора по всьому об'єму матеріалу проводиться замішування і далі гранулювання — суміш 10-ти кратно розтирають через сито з розміром комірки 50 мкм. Цей процес сприяє утворенню однорідних за розмірами гранул та забезпечує підвищення якості формування заготовок на наступному етапі.

Наступним етапом є одновісне пресування стрижнів. Визначену кількість порошку розміщують у розбірній прес-формі (рис. 2.2) довжиною в 145 мм та діаметром 10 мм. Пресування здійснюється за допомогою гідравлічного пресу з тиском 50 МПа.

Одновісне пресування — це технологічний процес ущільнення порошку в жорсткій матриці під дією тиску, який прикладається в одному напрямку за допомогою пуансона або плунжера [63].

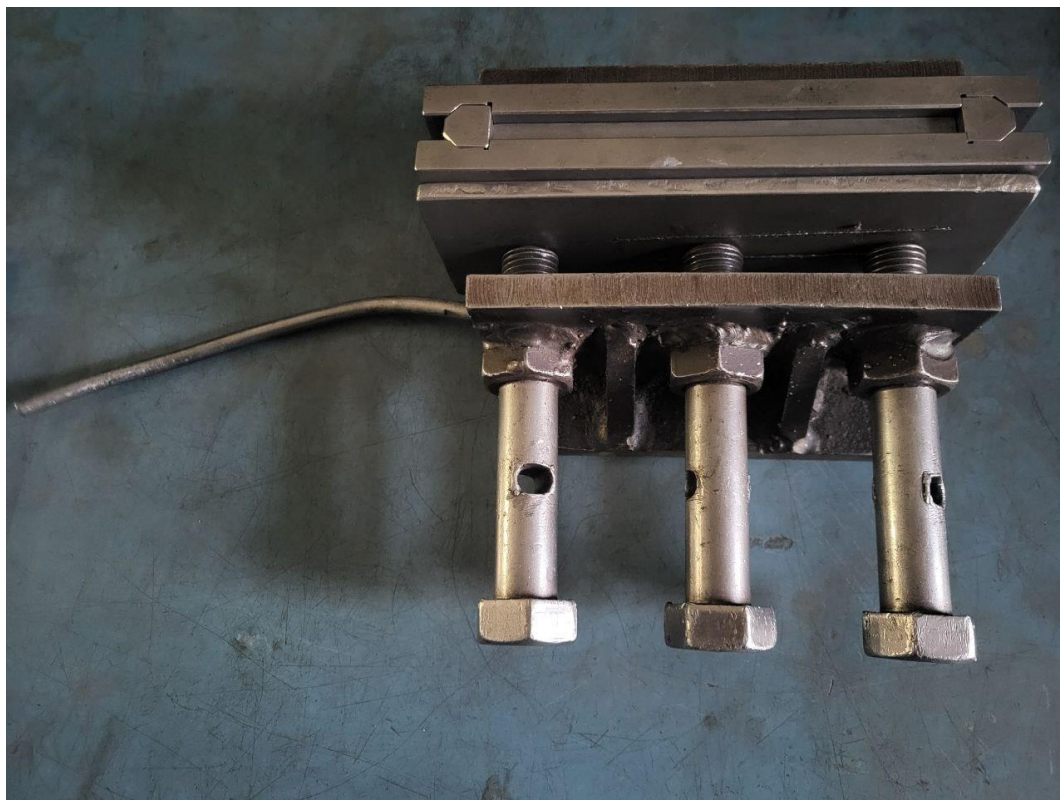


Рисунок 2.2 – Розбірна прес-форма

Важливими умовами є забезпечення достатнього тиску для формування так званого «зеленого виробу», який має задану форму, але ще недостатню механічну міцність для остаточного використання. Як зазначено в огляді Bilal (2022), до трьох основних стадій одновісного пресування належать: заповнення форми порошком, безпосереднє пресування та виштовхування ущільненої заготовки [63].

Для забезпечення рівномірності щільності та якості заготовок важливе значення має гранулометричний склад порошку та його сипкість. Порошки із недостатньою плинністю (дрібні, 1–10 мкм) перед пресуванням зазвичай гранулюють. Також на рівномірність щільності впливає тертя між стінками прес-форми та частинками порошку, що може викликати неоднорідний розподіл тиску й відповідно щільності всередині стрижня [63].

Для подальшої роботи та дослідження пресується два стрижні на випадок непередбачуваних ситуацій.

Для розрахування необхідної наважки порошку перед етапом пресування використовується наступна формула:

$$G = V \cdot \gamma \cdot (1-f) \cdot k, \quad (2.1)$$

де G – маса порошку, г;

V – об'єм пресформи, см^3 ;

γ – щільність (густина) матеріалу, г/см^3 ;

f – пористість пресовки, яка дорівнює 50%;

k – коефіцієнт, який дорівнює 1,01.

Для визначення об'єму пресформи використаємо формулу для знаходження об'єму циліндра:

$$V = \pi r^2 h, \quad (2.2)$$

де r – радіус пресовки, см;

h – довжина пресовки, см.

Щільність даної системи знаходимо за формулою адитивності:

$$\gamma = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 \dots \gamma_n}{\gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 \dots \gamma_n \alpha_1 + \gamma_1 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 \dots \gamma_n \alpha_2 + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_4 \gamma_5 \dots \gamma_n \alpha_3 + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_5 \gamma_6 \alpha_4 + \dots + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_5 \dots \gamma_n \alpha_n}, \quad (2.3)$$

де $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_n$ – щільність відповідних компонентів;

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_n$ – масова доля відповідних компонентів.

Використовуючи отримані дані розрахуємо необхідну наважку порошку для одного зразка (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Розрахунок наважки порошку

Суміш	Об'єм пресовки, см ³	Густина матеріалу, г/см ³	Вага, г
(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C- (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B ₂	11,38	8,94	51,38

Останнім етапом підготовки є сушка стрижнів. Ця операція необхідна для видалення надлишкової вологи з об'єму заготовок, а також для забезпечення їх зміцнення шляхом полімеризації пластифікатора, що міститься у складі суміші. Сушіння здійснюється у вакуумній сушильній камері за температури 100 °C впродовж 12 годин.

Як зазначено в огляді Базума та Кутового (2005), вакуумна сушка забезпечує швидке та рівномірне видалення вологи з усього об'єму заготовки, запобігаючи утворенню тріщин, деформацій і дефектів на її поверхні. Крім того, за рахунок зниження тиску в робочій камері зменшується температура кипіння вологи, що дозволяє уникати термічного пошкодження матеріалу, особливо в присутності чутливих до нагрівання компонентів, таких як пластифікатори. Це сприяє збереженню цілісності, формостійкості та фізико-хімічних властивостей заготовок перед подальшими технологічними операціями [64].

2.1.3 Безтигельна зонна плавка

Після сушки стрижні поміщаються у високочастотну індукційну установку для вирощування кристалів "Кристал 206", оснащений камерою високого тиску (рис. 2.3).

Безтигельна зонна плавка є методом вирощування монокристалів або напрямлено затверділих матеріалів, який здійснюється без використання тигля. Суть процесу полягає в локалізованому нагріванні вузької зони твердого тіла до температури плавлення із подальшим її поступовим

переміщенням уздовж зразка. Завдяки цьому забезпечується спрямований ріст кристалів у напрямку руху зони розплаву, що дозволяє отримувати матеріали з текстурованою мікроструктурою та мінімальною кількістю дефектів [65].

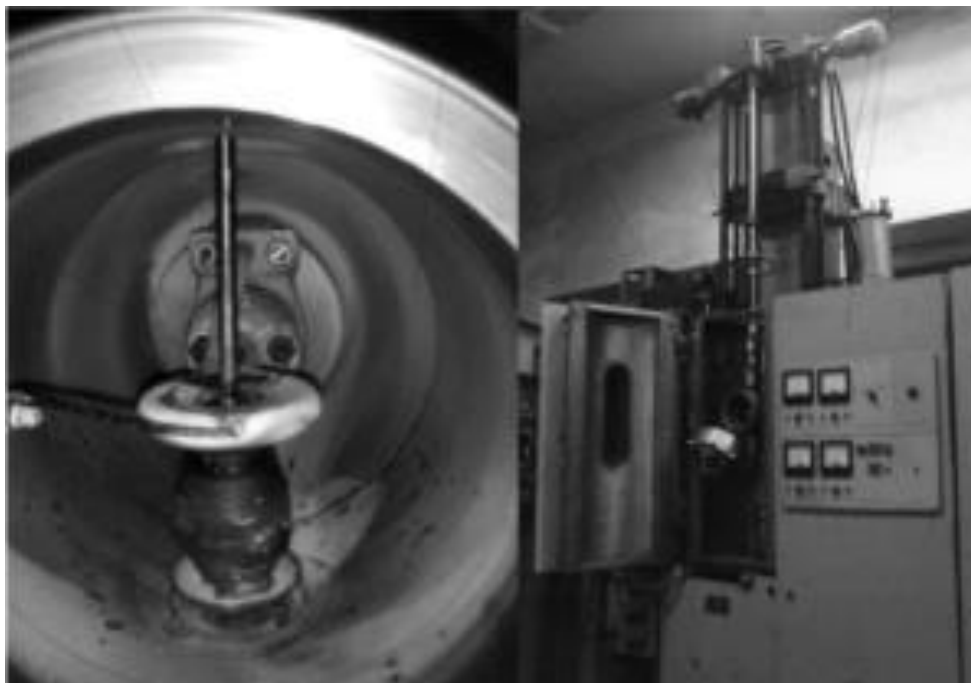


Рисунок 2.3 – Установка "Кристал-206"

Установка для безтигельної зонної плавки зазвичай включає високочастотне індукційне нагрівання та камеру з контрольованою атмосферою, зокрема вакуумом або інертним газом, для запобігання окисненню та випаровуванню речовин. Відсутність тигля виключає взаємодію розплаву з контейнером, що забезпечує високу хімічну чистоту отриманого матеріалу [65].

Стержень фіксується у нижньому затискачі камери, а затравка — у верхньому, при цьому відстань між ними не перевищує 1 мм. Обидва затискачі мають цангову конструкцію та виготовлені з нержавіючої сталі, що забезпечує їх термостійкість і механічну стабільність під час нагріву. Робочий об'єм камери попередньо вакуумується до залишкового тиску $1,3 \times 10^{-4}$ Па, після чого заповнюється гелієм для запобігання інтенсивному випаровуванню речовини при температурах плавлення [66].

Нижня частина затравки нагрівається індукційним полем до температури 2000–2150 °С, що ініціює прогрівання заготовки за рахунок теплопровідності та теплового випромінювання. Після вирівнювання температур затравки та заготовки, потужність нагріву поступово збільшується до утворення стабільної зони розплаву між ними. Ця зона залишається нерухомою протягом 2–4 хвилин, а потім починає переміщуватись уздовж заготовки, забезпечуючи процес спрямованої кристалізації [66].

Завдяки стабільному тепловому градієнту та контрольованій швидкості переміщення зони розплаву вдається досягти рівномірного росту кристалів, що призводить до формування орієнтованої евтектичної структури та покращення механічних властивостей матеріалу [65].

2.2 Дослідження мікроструктури

Отримані зразки розрізали на електроерозійному верстаті в поперечному та поздовжньому напрямках і запресували в порошок бакеліту. Після чого вони шліфувалися на спеціальному верстаті, спочатку на крупнозернистому папері Р180, а далі на дрібнозернистому Р2500.

Мікроструктуру спрямовано закристалізованого сплаву системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ досліджували на скануючому електронному мікроскопі Axia ChemiSEM HiVac (Нідерланди) (рис. 2.4). Пристрій вирізняється інтеграцією енергетично-дисперсійної спектроскопії (ЕДС) в основну систему, що дозволяє проводити кількісне елементне картування безпосередньо під час візуалізації, зменшуючи час до отримання результатів і забезпечуючи високу точність [67].

Завдяки застосуванню комбінованих сигналів вторинних і зворотно відбитих електронів, система значно прискорює хімічний аналіз, зменшуючи рівень шуму. В режимі зворотно-розсіяних електронів фази з більшою щільністю зазвичай виглядають світлішими. Це відбувається тому, що щільніші матеріали містять атоми з вищим атомним номером, які ефективніше

розсіюють електрони назад у детектор. Чим більше зворотно-розсіяних електронів повертається, тим яскравішою здається фаза на зображенні. Тому, коли одна фаза щільніша за іншу — наприклад, через вміст важчих елементів як тантал або гафній — вона буде виглядати світлішою незалежно від її кількості в структурі.

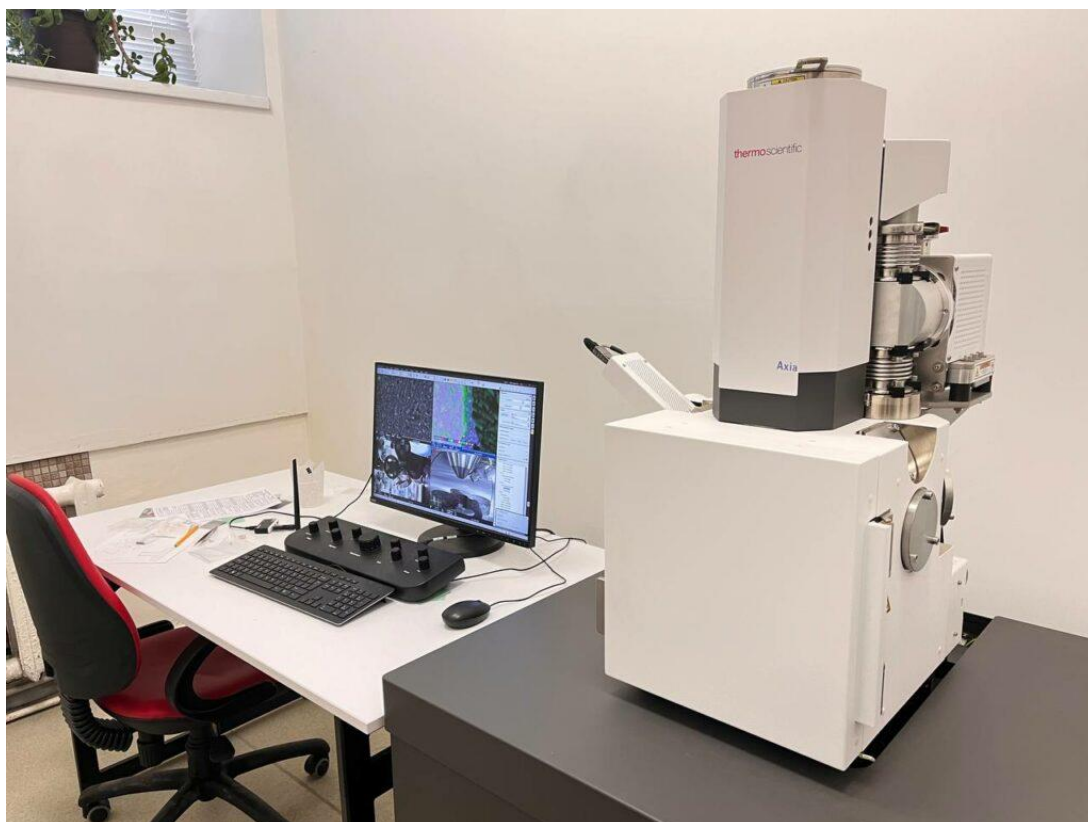


Рисунок 2.4 – Скануючий електронний мікроскоп Axia ChemiSEM від компанії Thermo Scientific [68].

Унікальна технологія ChemiPhase забезпечує статистично обґрунтоване виявлення всіх спектрально значущих фаз у зразку та їх просторове розділення, що спрощує інтерпретацію складних мікроструктур [67].

Axia ChemiSEM забезпечує повністю кількісні карти розподілу елементів без артефактів, характерних для традиційного ЕДС, таких як перекриття піків або варіації фону. Крім того, алгоритми компенсації дрейфу гарантують стабільність зображень навіть за довготривалого аналізу. Система оптимізована для роботи з широким спектром зразків, включаючи неметалеві

або слабопровідні матеріали, оскільки може функціонувати в умовах низького вакууму (до 150 Па) з мінімізацією зарядового ефекту [67].

2.3 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз проводиться за допомогою установки Rigaku Ultima IV з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 – Установка Rigaku Ultima IV [68]

Для ідентифікації фаз у досліджуваних зразках необхідно провести якісний фазовий аналіз. Цей аналіз ґрунтується на тому, що кожна кристалічна речовина має свій унікальний дифракційний спектр, і у випадку суміші речовин ці спектри накладаються один на одного. Рентгеновська дифракція використовує рентгеновські промені для дослідження та кількісного визначення кристалічної структури матеріалів шляхом вимірювання дифракції рентгеновських променів від площин атомів у матеріалі. Вона чутлива як до типу та відносного положення атомів у матеріалі, так і до масштабів, на яких зберігається кристалічний порядок. Отже, вона може використовуватися для вимірювання кристалічного вмісту матеріалів, ідентифікації присутніх кристалічних фаз (включаючи кількісне визначення сумішей у сприятливих

випадках), визначення відстані між площинами ґраток і масштабів, на яких вони зберігаються [69].

Якщо зразок містить одну фазу, фазовий аналіз є простим, але зі збільшенням кількості компонентів цей процес ускладнюється. Хімічний склад потрібен для складання списку кристалічних фаз. Тому перед проведенням рентгено-фазового аналізу необхідно знати хімічний склад досліджуваних зразків, який можна визначити на тому ж мікроскопі, що використовувався для дослідження мікроструктури.

2.4 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості

Для визначення механічних властивостей, а саме мікротвердості та тріщиностійкості, спрямовано закристалізованого сплаву системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ цифровим мікротвердоміром MHV-1000 (Китай) з алмазною пірамідкою робилися відбитки при навантаженнях 9.8, 4.9, 2.9 та 1.9 Н і часом витримки 15 с. Необхідні значення для визначення мікротвердості та тріщиностійкості вимірювалися за допомогою програми "Imagelab 1.0".



Рисунок 2.6 – Цифровий мікротвердомір MHV-1000 [70]

Інтегральну мікротвердість отриманих зразків вимірювали на продольних та поперечних перерізів.

Для розрахунку мікротвердості використовується формула:

$$H\mu = \frac{1,854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.4)$$

де P – навантаження ідентора на зразок, Н;

d – середнє значення довжин діагоналей пірамідки, м.

Для вимірювання тріщиностійкості використовували формулу на основі методики індентування, запропонованої Ніїхарою для тріщин Палмквіста у крихких матеріалах [71]:

$$K_{1c} = 9,052 \cdot 10^{-3} \cdot H^{3/5} \cdot E^{2/5} \cdot l \cdot C_0^{-1/2}, \quad (2.5)$$

де H – твердість, ГПа;

E – модуль Юнга, ГПа;

l – середня довжина діагоналі індентування, м;

C_0 – середня довжина тріщин, м.

Для розрахунку теоретичної мікротвердості для зразку (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ використовувалась формула адитивності:

$$HV = HV_1 \cdot V_1 + HV_2 \cdot V_2, \quad (2.6)$$

де HV_1 та HV_2 – значення твердості по Віккерсу основного матеріалу та армуючого;

V_1 та V_2 – відсотковий вміст матеріалів у зразку.

2.5 Дослідження міцності на згин

Міцність матеріалу визначається як сила, необхідна для руйнування одиниці площі, але на практиці вона менша за теоретичну через наявність мікроефектів, зокрема мікротріщин, які послаблюють кристалічну структуру. Теоретичні значення міцності, обчислені на основі міжатомних зв'язків [72].

У контексті крихких матеріалів, зокрема кераміки, що характеризуються високою чутливістю до концентраторів напруження доцільніше використовувати методи згину: трьохточковий або чотирьохточковий згин. Саме вони забезпечують більш рівномірний розподіл напружень і дозволяють уникнути спотворень результатів, які можуть виникнути в місцях закріплення зразків [72].

Випробування проводилось на універсальній машині для механічних випробувань 1958У-10-1 (модернізована) (рис. 2.7), НДІЕФА ім. Д. В. Сфремова.



Рисунок 2.7 – Машина для механічних випробувань 1958У-10-1

Для реалізації експерименту використовується випробувальна машина, принцип дії якої полягає у створенні контрольованого навантаження на зразок, розташований на двох опорах, з центральною третьою опорою, що прикладає силу зверху. Початкове положення середньої опори фіксується таким чином, щоб уникнути попереднього навантаження. У процесі навантаження будується діаграма «зусилля-деформація», за якою визначаються як руйнуюче зусилля, так і характер зміни деформації у пружній області. На основі цих даних обчислюють межу міцності та модуль пружності відповідного матеріалу згідно з нормативами ДСТУ 9550-81 [72].

Розрахунок значень границі міцності при згині проводять по відомій формулі опору матеріалів:

$$\sigma_u = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.7)$$

де P – максимальне зусилля, Н;

l – відстань між опорами, мм;

b, h – ширина і висота зразка, мм.

Модуль пружності при статичному згині для балки прямокутного перетину із шириною b і висотою h можна визначити за формулою:

$$E = \Delta Pl^3 / 4bh^3 \Delta f \quad (2.8)$$

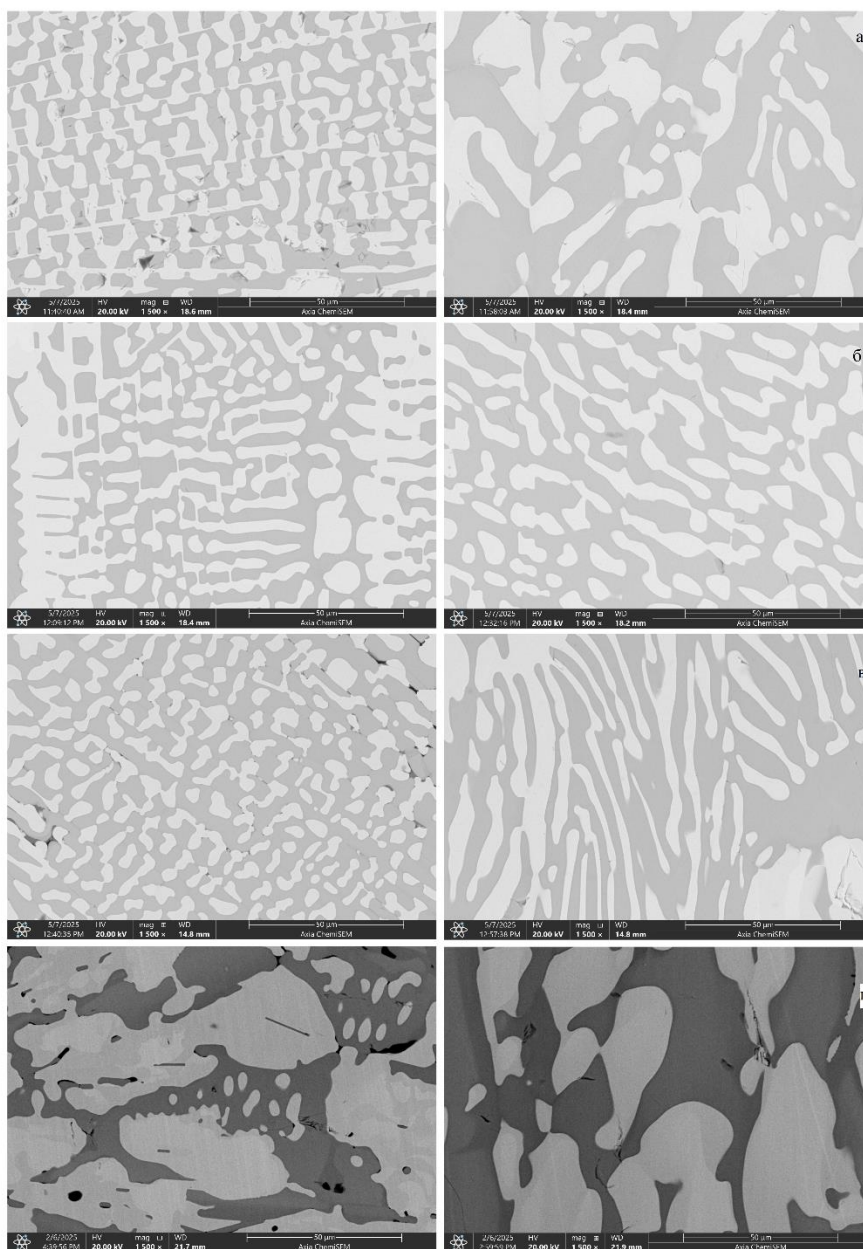
де f – прогин, мм;

ΔP і Δf визначаються по діаграмі зусилля-деформація, як величину характерного відрізка (по осі Y та X , відповідно) на прямолінійній (пружній) ділянці.

З РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дослідження структури матеріалу

Було отримано та досліджено мікроструктури спрямовано-армованого композиту системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ (рис. 3.1).



а – 0,5 мм/хв; б – 1 мм/хв; в – 2 мм/хв; г – 3 мм/хв.

Рисунок 3.1 – Мікроструктура спрямовано-армованого композиту системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ зі збільшенням $\times 1500$ при різних швидкостях вирощування кристалу

Було отримано зразки, які виготовлялися за допомогою безтигельної зонної плавки в площині поперечного та продольного перерізу відносно напрямку вирощування кристалів зі швидкістю: 0,5 мм/хв, 1 мм/хв, 2 мм/хв та 3 мм/хв.

Аналізуючи мікроструктуру на рисунку 3.1 бачимо наявність двох фаз – темної та світлої. Темної фази найбільше, тому можна стверджувати, що вона є матрицею даного композиту, а світлі включення – армуючу фазою. Спостерігаємо, що зі збільшенням швидкості вирощування кристалів світлі включення зменшуються у розмірах при цьому їх кількість збільшується при одному і тому ж об'ємному вмісті. Однак при швидкості вирощування кристалів 3 мм/хв структура стає нестабільною. Це може бути пов'язано з занадтою швидкістю переміщення зразка відносно індуктора, що привело до більш швидкого охолодження.

Згідно таблиці 3.1 більш щільнішим матеріалом є високоентропійний карбід (ВЕК), тому на мікроструктурі він матиме світліший колір, відповідно високоентропійний карбід (ВЕБ) – темний. Також з таблиці відомо, що ВЕК займає 72%, а ВЕБ – 28% і попри це, спостереження мікроструктури створює враження, що карбід виконує роль армуючих включень у боридній матриці. Такий ефект є типовим для спрямованої кристалізації евтектичних систем, де розподіл фаз визначається не лише кількісним співвідношенням, але насамперед послідовністю кристалізації, кристалографічною відповідністю між фазами та термодинамічною стабільністю відповідних боридів і карбідів [73].

Під час охолодження з розплаву фаза, яка має вищу температуру плавлення та нижчу енергію нуклеації, кристалізується першою, формуючи морфологічний каркас. У розглядуваній системі це переважно боридна фаза, зокрема TiB_2 і ZrB_2 , які характеризуються надзвичайно високою температурою плавлення, високою щільністю пакування і здатністю утворювати напівкогерентні інтерфейси з карбідами типу NaCl-структури. Згідно з класичними результатами спрямованої кристалізації карбідно-боридних

евтектик, навіть у випадках, коли карбіду більше, бориди можуть ініціювати зростання мікроструктури та виступати як структурна матриця. Це особливо вірогідно, коли борид кристалізується першим, що забезпечує необхідну орієнтаційну відповідність для кооперативного росту з наступною карбідною фазою [73].

Нова термодинамічна модель, викладена в сучасному дослідженні Сміта [74], дозволяє кількісно пояснити спостережувану мікроструктуру на основі стандартних змін вільної енергії реакції між карбідом і боридом кожного металу. Ця модель показує, що титан має найбільшу схильність до утворення бориду, оскільки його реакція $2\text{TiC} + \text{V}_4\text{C} \rightarrow 2\text{TiB}_2 + 3\text{C}$ з найнижчим значенням стандартної вільної енергії реакції серед усіх металів системи. За титаном у здатності до боридоутворення слідує цирконій і ніобій. Натомість гафній і тантал демонструють стабільнішу присутність у карбідній фазі. Внаслідок цього, попри менший об'єм боридної фази, саме вона виявляється збагаченою елементами, що найохочіше переходять у бориди – насамперед титаном і частково ніобієм, які є ключовими структуроутворювачами боридної фази. У свою чергу, гафній і тантал, що є важкими елементами з високими температурами плавлення, формують більшість карбідної матриці, але менш виражені у мікроструктурному контрасті через механізм формування боридного каркасу.

Візуальна картина, де карбід ніби розміщений всередині боридної матриці, виникає саме через цю енергетично зумовлену сегрегацію компонентів. При синтезі матеріалу бориди кристалізуються першими та організовують морфологічну сітку або ламелярну структуру, тоді як карбіди "врастають" у цей скелет, завершуючи формування евтектики. Саме тому, навіть якщо карбіду у структурі більше, він не обов'язково формує матрицю – навпаки, його включення виглядають як армуючі елементи в боридній фазі [74].

Після аналізу структури за допомогою програми Paint.Net було графічно проаналізовано розподіл карбідної та боридної фази (рис. 3.2) спрямовано-

армованого композиту системи $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$ - $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$. Після проведення аналізу орієнтовний відсоток співвідношення $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$ та $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$ складав 55% та 45%.

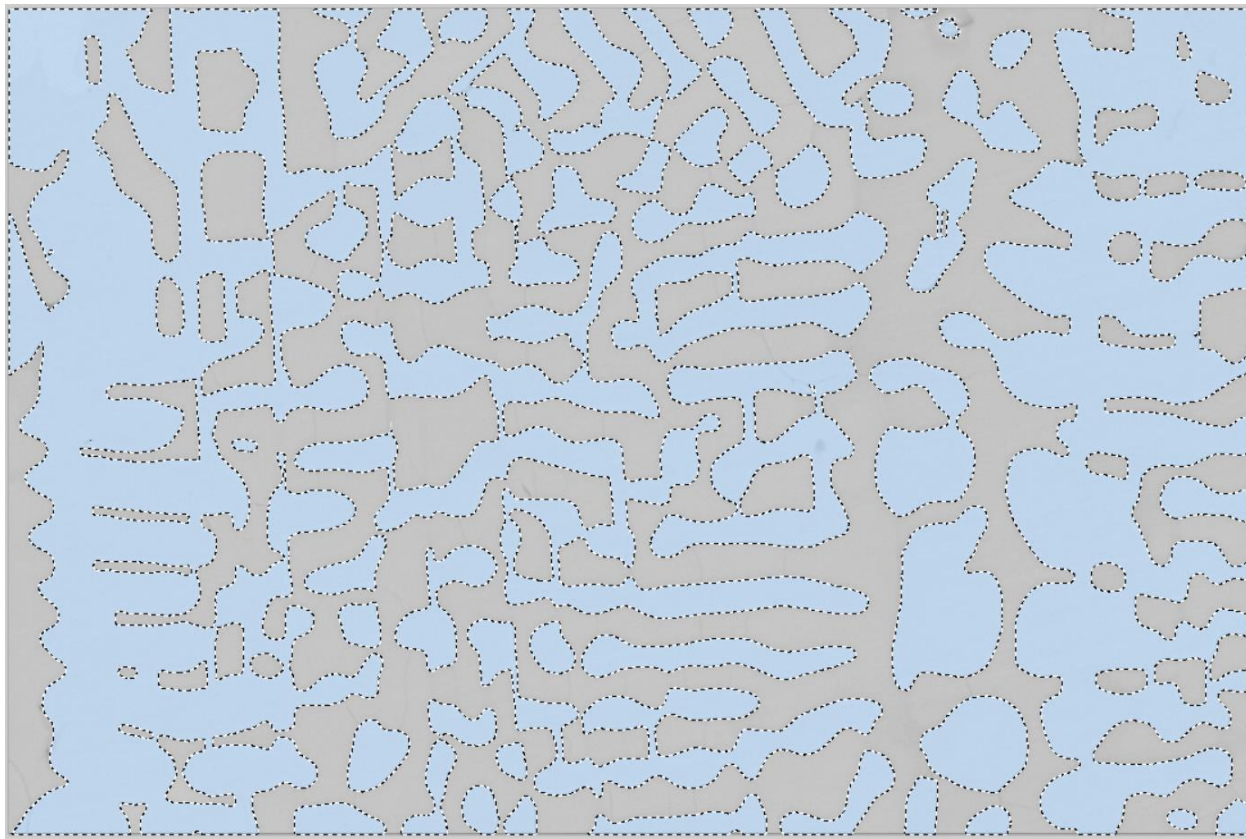


Рисунок 3.2 – Приклад графічного розподілу карбідної та боридної фази спрямовано-армованого композиту системи $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$ - $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{B}_2$

Щоб підтвердити дані припущення необхідно провести більш детальний аналіз за допомогою хімічного та фазового аналізу.

3.2 Хімічний аналіз структури матеріалу

Хімічний аналіз структури проводиться для визначення хімічного складу матеріалів і компонентів, що складають структуру (рис. 3.3).

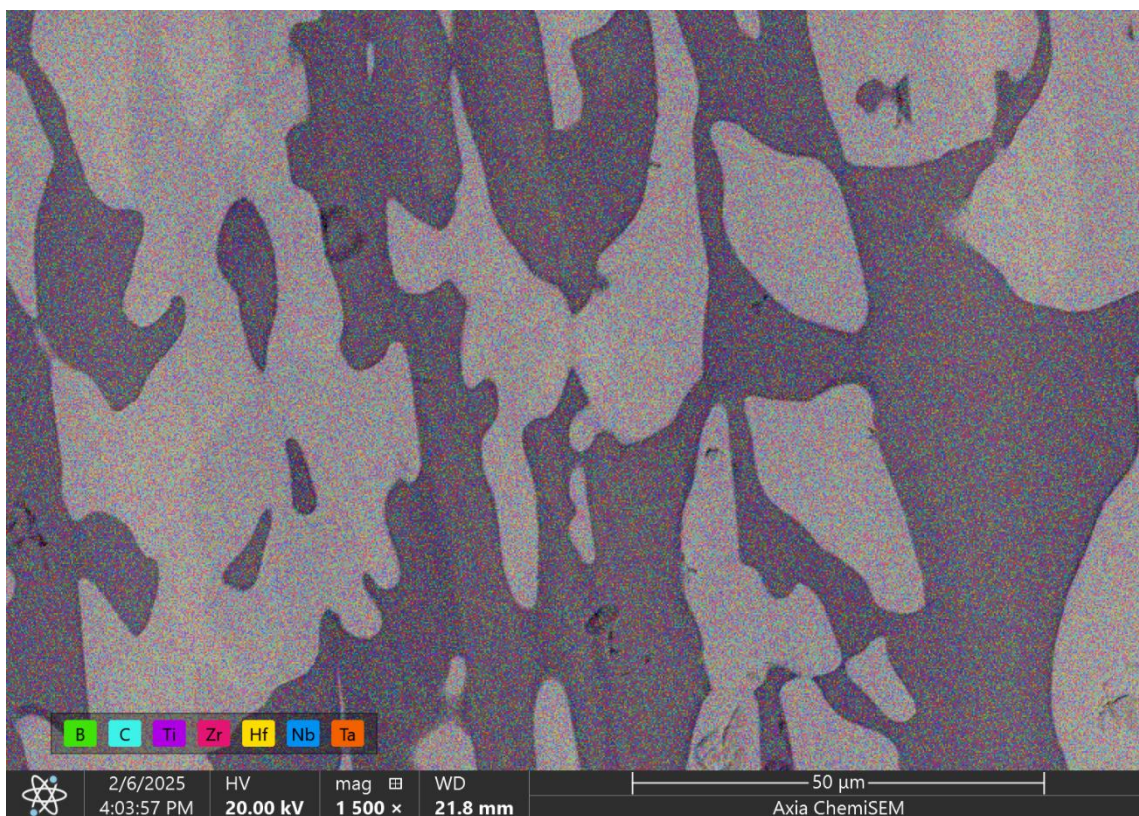


Рисунок 3.3 – Мікроструктура спрямовано-армованого матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ при збільшенні $\times 1500$ після хімічного аналізу

Проаналізувавши отриману структуру на рисунку 3.3 бачимо розподіл елементів B, C, Ti, Zr, Hf, Nb та Ta по всій структурі. Без детального розподілу кожного елементу важко стверджувати точний розподіл всіх елементів по структурі. На рисунку 3.4 зображено хімічний розподіл кожного елементу спрямовано-армованого матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$.

Аналізуючи рисунок 3.4 бачимо, що вуглець знаходиться в основному у світлій фазі, а бор у темній фазі. Ti та Zr переважно знаходяться у темній фазі, а Ta у світлій. Nb розподілений по всьому зразку більше, ніж інші елементи, але його все-одно спостерігається більше у темній фазі. Hf приблизно рівномірно розподілений по всьому зразку.

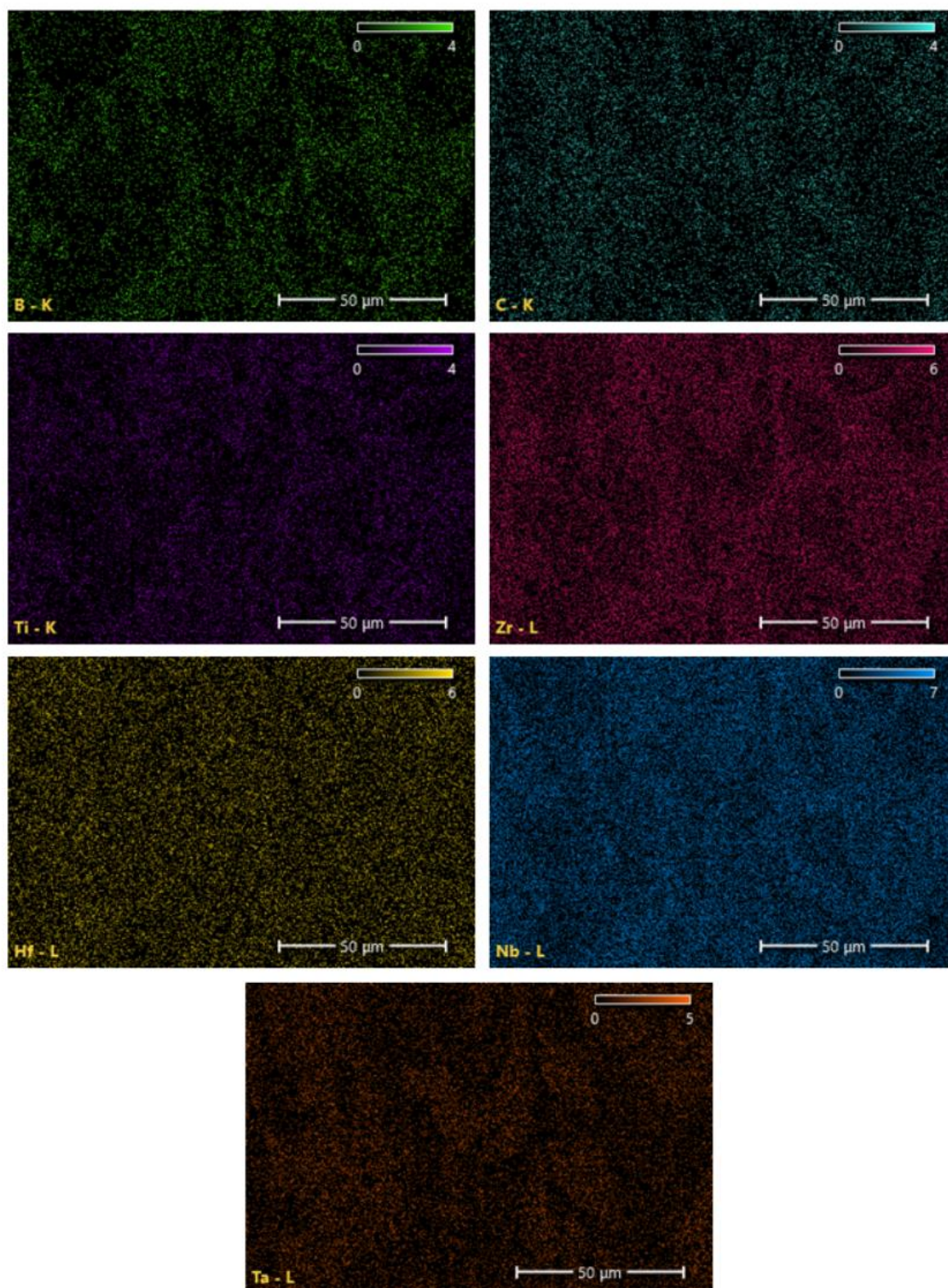


Рисунок 3.4 – Хімічний розподіл кожного елементу спрямовано-армованого композиту системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂

Більш детальний аналіз розподілу елементів зображено на рисунку 3.5.

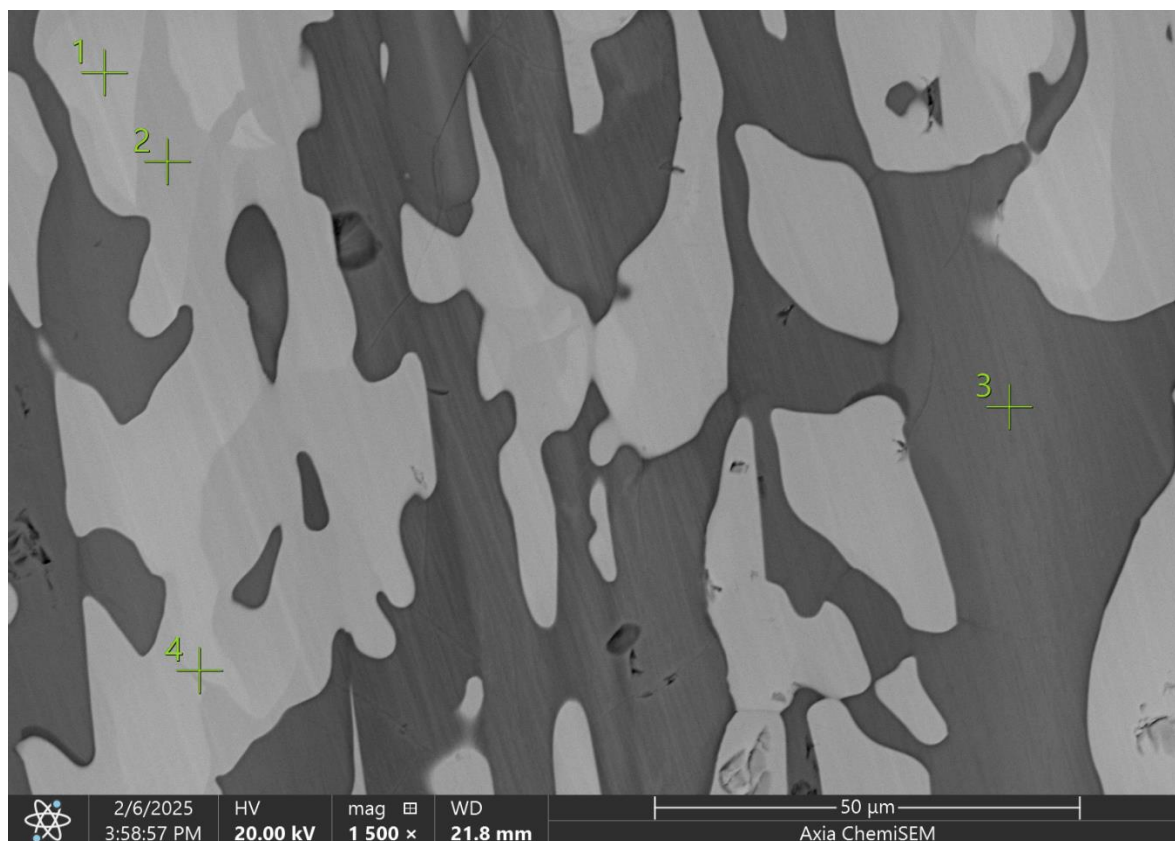


Рисунок 3.5 – Точковий аналіз хімічних елементів спрямовано-армованого композиту системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$

Проаналізувавши точково структуру при різних швидкостях вирощування кристалів було виявлено характерний розподіл елементів між карбідною та боридною фазами. У карбідній фазі (світла фаза) частково розчинився В, його приблизно 6%, Nb приблизно 9%. Також у цій фазі зосереджено більшу частину Та, приблизно 13%. У боридній фазі частково розчинився карбід, його приблизно 28%, Zr приблизно 16%, Ti – 5%. Hf був розподілений в обох фазах приблизно рівномірно по 12%.

На рисунках 3.6 та 3.7 зображено розподіл кожного елементу у карбідній фазі та боридній фазі.

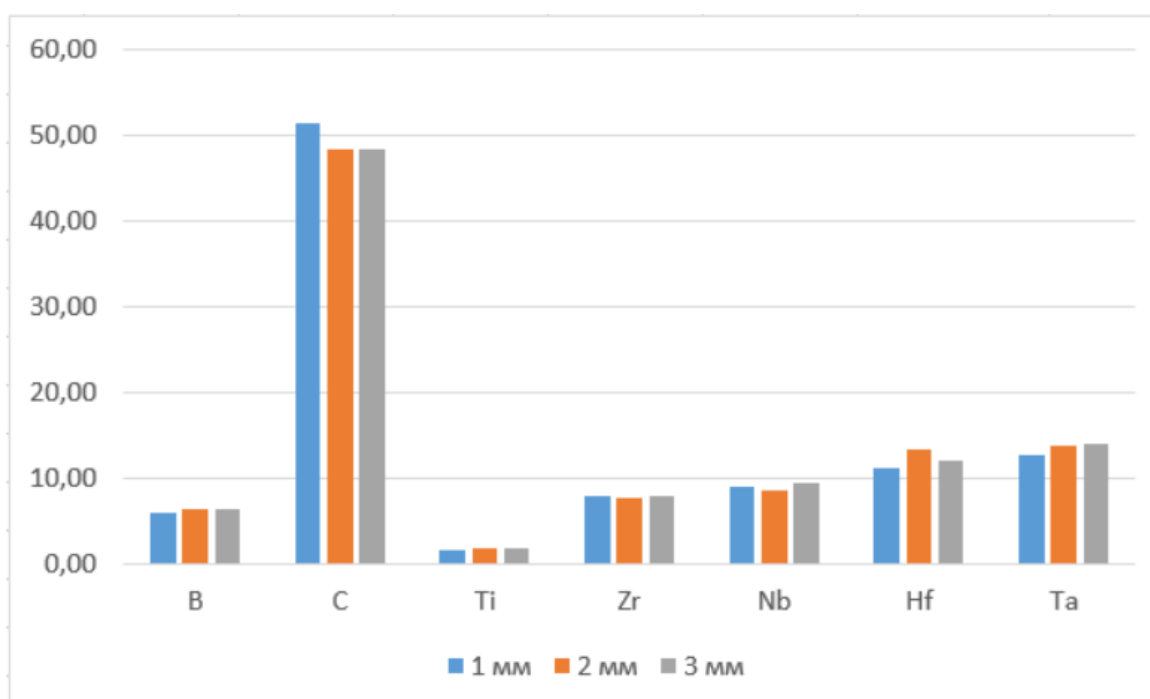


Рисунок 3.6 – Розподіл елементів у карбідній фазі

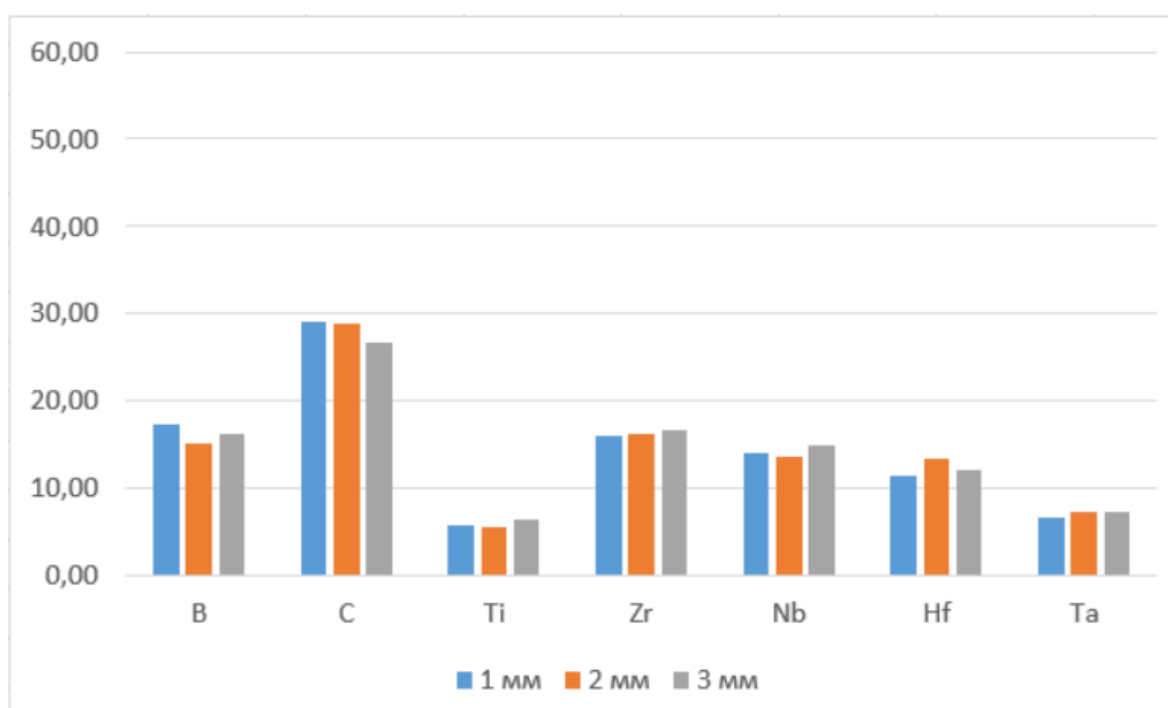


Рисунок 3.7 – Розподіл елементів у боридній фазі

Для того, щоб переконатися остаточно в аналізованих даних необхідно провести фазовий аналіз спрямовано-армованого матеріалу системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C -(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂.

3.3 Фазовий аналіз структури матеріалу

Цей метод дослідження базується на тому, що кожна кристалічна речовина має свій унікальний дифракційний спектр, який можна використовувати для її ідентифікації. Коли зразок містить суміш різних речовин, їх дифракційні спектри накладаються. Тому дослідження хімічного складу необхідне для складання списку кристалічних фаз перед проведенням фазового аналізу. Результати фазового аналізу отриманого спрямовано-армованого композиту системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ наведені на рисунку 3.8.

Аналізуючи дифрактограму на рисунку 3.8 бачимо, що матеріал складається з двох фаз, високоентропійного карбіду та високоентропійного бориду.

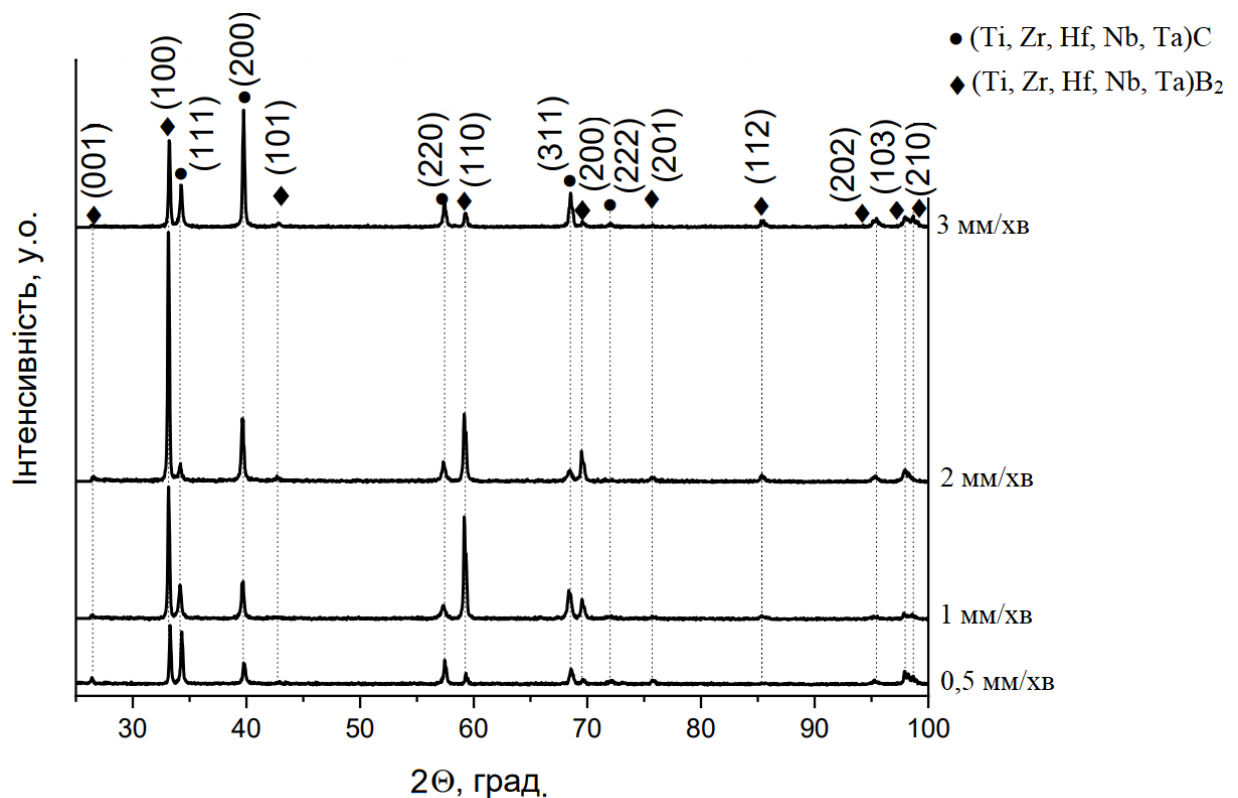


Рисунок 3.8 – Дифрактограма спрямовано-армованого матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$

На дифрактограмі найбільшу інтенсивність для ВЕБа має пік на куті 2θ зі значенням 33° з індексом (100), то можна стверджувати, що саме ця орієнтація є переважною під час кристалізації. Пік на куті 2θ зі значенням 40° з індексом (200) має найбільшу інтенсивність та вказує на переважну орієнтацію для ВЕКа.

3.4 Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості матеріалу

Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості спрямовано-армованого матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ проводилось за допомогою мікротвердоміра МНВ-1000 та програми «Imagelab 1.0». Для розрахунку механічних властивостей використовувались формули 2.4 та 2.5. Теоретична мікротвердість даного матеріалу складає 20,63 ГПа. Вона була розрахована за формулою 2.6, для $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}$ твердість складає 20,8 ГПа [74], для $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ – 20,2 ГПа [75]. Для розрахунку тріщиностійкості за формулою 2.5 модуль Юнга, розрахований для композиту $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}+(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$, за допомогою правила суміші $E(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C} = 460$ ГПа [75], $E(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2 = 525$ ГПа [75].

Експериментальні значення мікротвердості по Віккерсу та тріщиностійкості для даного матеріалу при різних швидкостях вирощування кристалу наведені на рисунках 3.9 та 3.10.

На основі аналізу графіків, представлених на рисунках 3.9 та 3.10, можна зробити висновок про зростання мікротвердості та тріщиностійкості матеріалу зі збільшенням швидкості вирощування кристалів. Це явище обумовлене тим, що при інтенсивнішому рості кристалів відбувається зменшення розмірів фазових складових, що, своєю чергою, призводить до збільшення їх кількості при одному і тому ж процентному співвідношенні. Як наслідок, підвищена кількість включень створює більше перешкод для поширення тріщин. Аналогічно до механізму Холла-Петча, зменшення розмірів структурних

складових і зменшення відстаней між ними збільшує кількість міжфазних поверхонь розділу, що сприяє зростанню мікротвердості матеріалу.

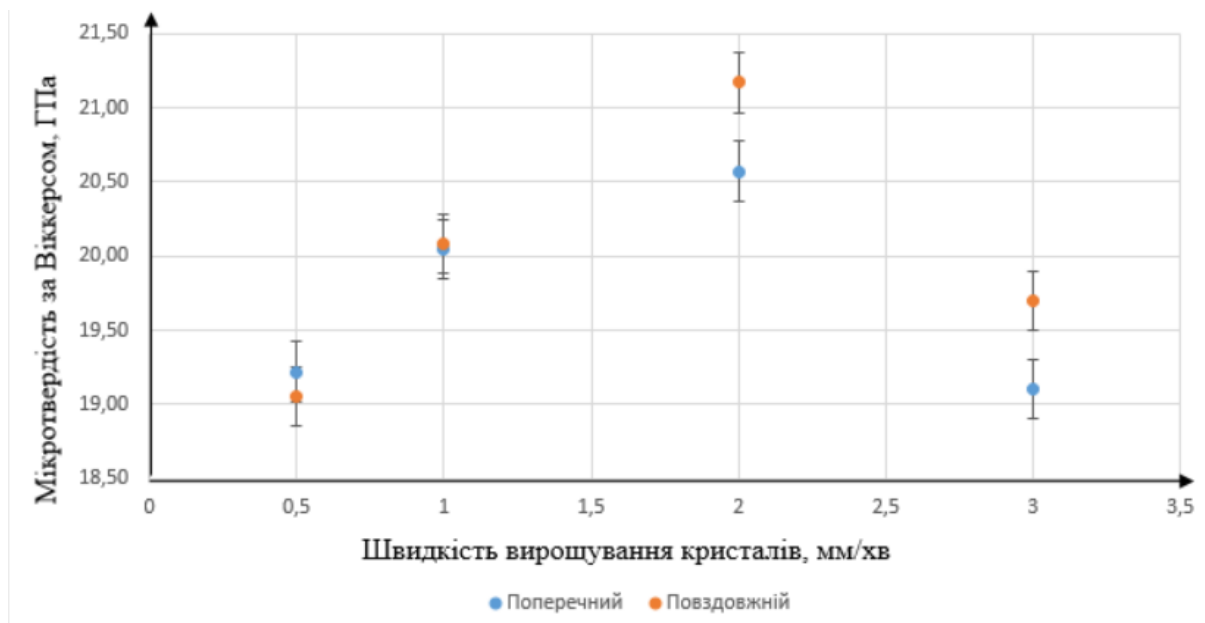


Рисунок 3.9 – Графік залежності значення мікротвердості по Віккерсу від швидкості вирощування кристалів у спрямовано-армованому матеріалі системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂

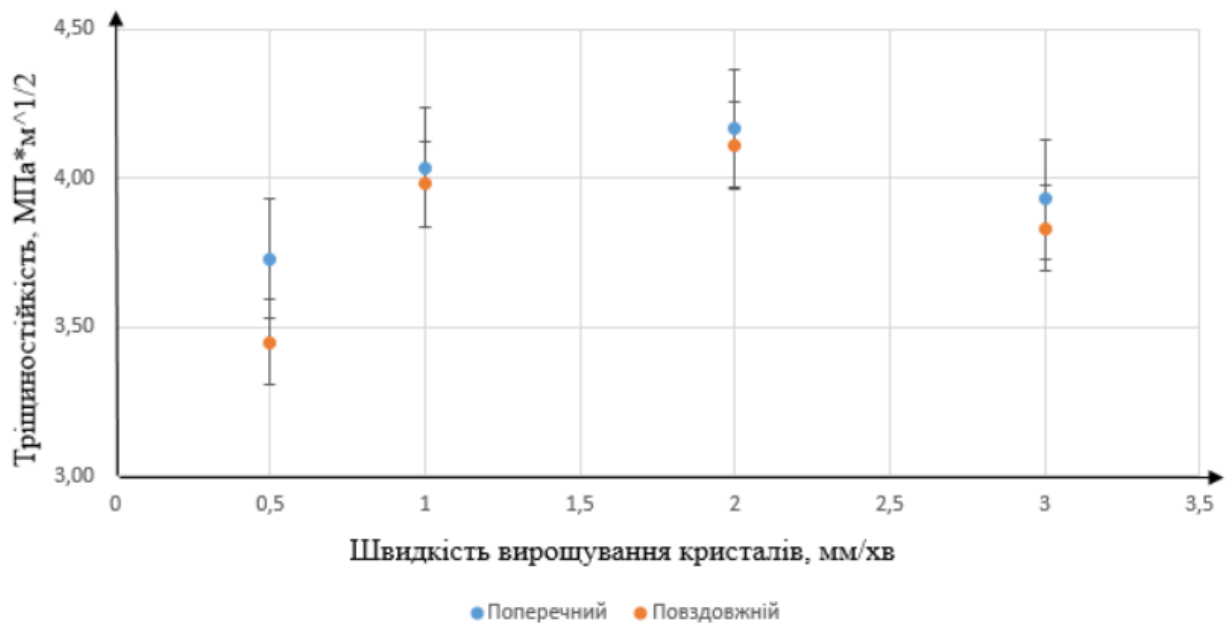


Рисунок 3.10 – Графік залежності значення тріщиностійкості від швидкості вирощування кристалів у спрямовано-армованому матеріалі системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂

Однак при швидкості вирощування кристалів 3 мм/хв спостерігається значне зниження твердості та тріщиностійкості. Це обумовлено тим, що отримана структура є крупнозернистою, і ефекти, які описані вище тут не діють.

На рисунках 3.7 та 3.8 наведено графічну залежність мікротвердості за Віккерсом та тріщиностійкості від навантаження на індентор. Було додано значення механічних властивостей зі статті [75]. Дані значення було виміряно при навантаженні 0,2 кгс при витримці 10 с.

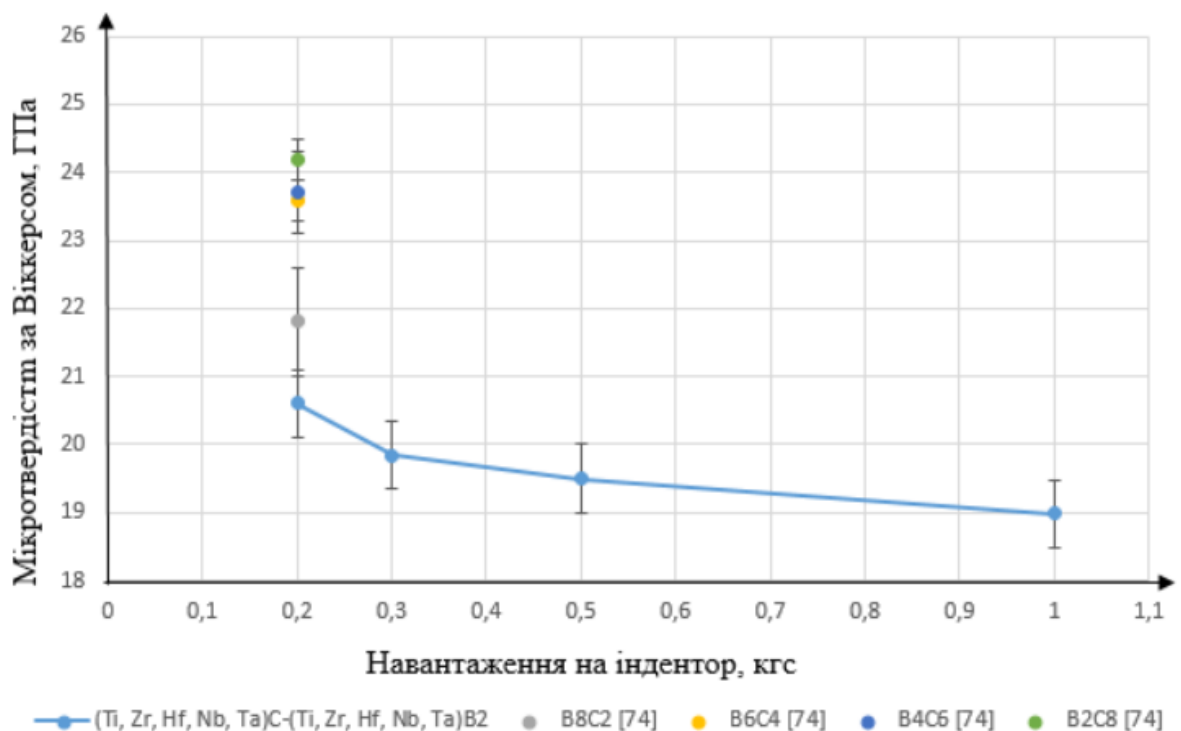


Рисунок 3.7 – Графік залежності мікротвердості за Віккерсом від навантаження на індентор

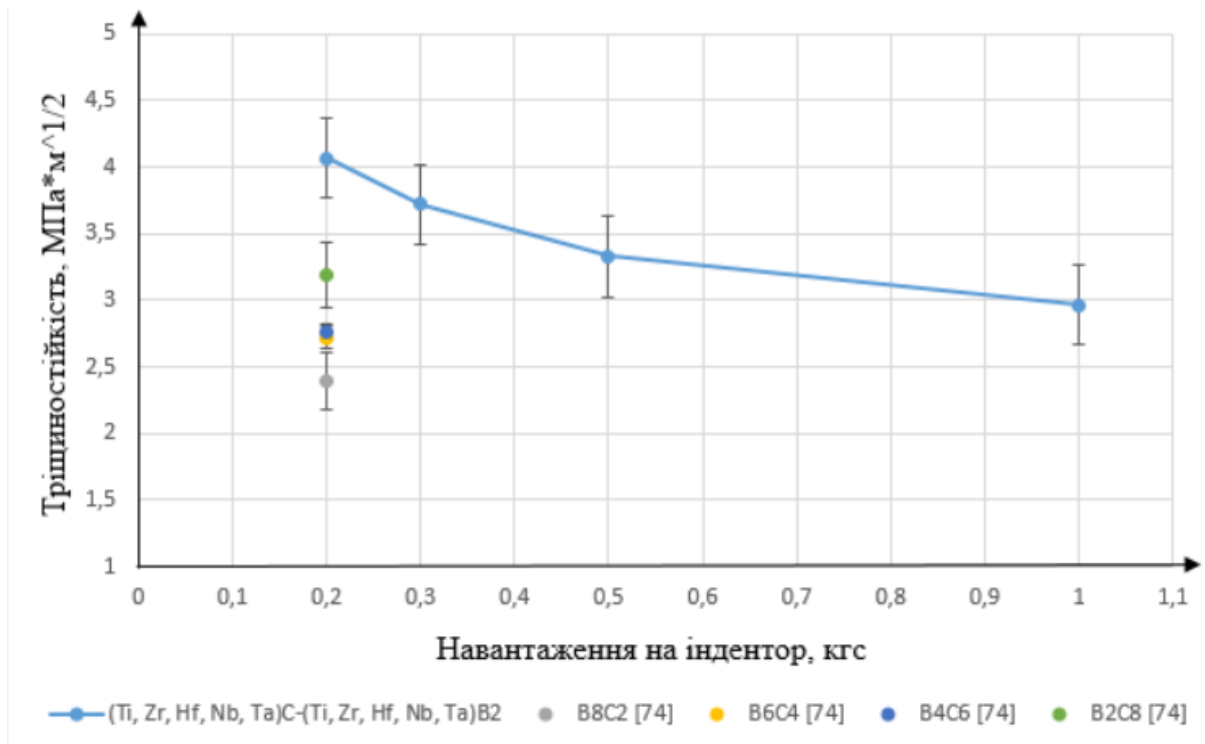


Рисунок 3.8 – Графік залежності тріщиностійкості від навантаження на індентор

Аналізуючи графік на рисунку 3.7 та 3.8 спостерігаємо зниження механічних властивостей в залежності від навантаження на індентор. Це пояснюється «ефектом розміру відбитка»: при низьких навантаженнях глибина проникнення індентора мала, що призводить до штучного підвищення твердості. Зі зростанням навантаження зона деформації розширюється, вплив геометрії індентора та поверхневих шарів згладжується.

Значення твердості матеріалів зі статті [75] з різним вмістом високоентропійного бориду та карбіду (B8C2, B6C4, B4C6, B2C8) дещо більші за значення твердості отриманого матеріалу. Однак значення тріщиностійкості отриманого матеріалу більші за матеріали зі статті.

На рисунку 3.9. приведений типовий відбиток піраміди Вікерса після вимірювання твердості.

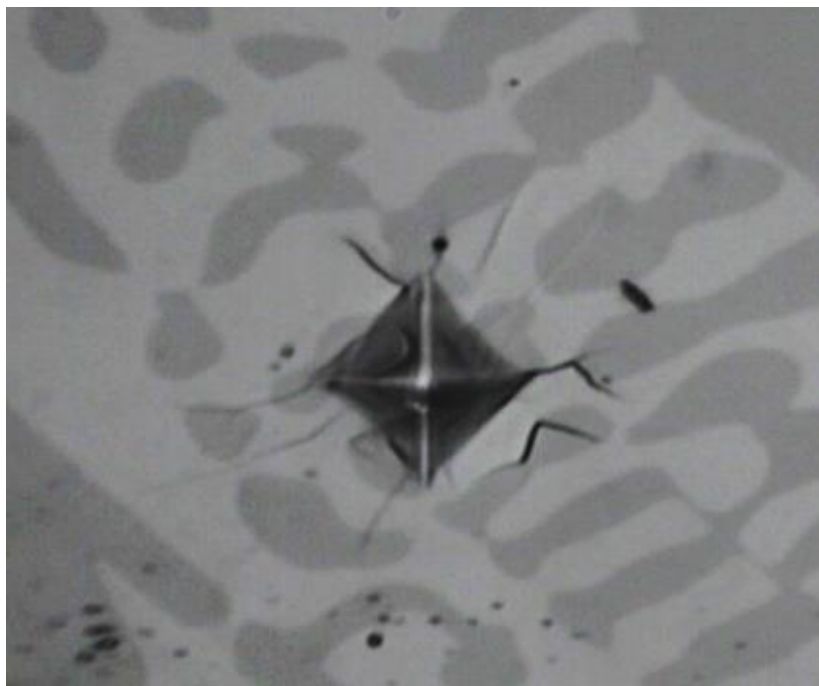


Рисунок 3.9 – Поширення тріщин від кутів відбитка Вікерса у спрямовано-армованому матеріалі системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$

Проаналізувавши рисунок 3.9 спостерігаємо, що тріщини, які розповсюджуються від кутів відбитка змінюють напрямок руху чи взагалі зупиняються досягаючи карбідної фази. У даному композиційному матеріалі працюють добре відомі і типові для спрямовано армованих керамічних матеріалів механізми зміцнення, такі як: відхилення і зупинки тріщин на армуючих включеннях. За рахунок цих механізмів підвищується тріщиностійкість матеріалу.

3.5 Дослідження міцності на згин

Дослідження міцності на згин спрямовано-армованого матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ проводилось на універсальній машині для механічних випробувань 1958У-10-1. Для розрахунку границі міцності та модуля пружності при статичному згині використовувались формули 2.6 та 2.7. Для дослідження брали 2 зразка у повздовжньому перерізі при швидкості ворощування кристалів 2 мм/хв та

3 мм/хв. Розмір першого зразка – 2,4 мм×2,4 мм×16 мм, другого – 2,35 мм×2,35 мм×16 мм.

На рисунках 3.10 та 3.11 наведено первинну графічну залежність зусилля навантаження від висоти вгину для матеріалу системи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C-(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ з розмірами зразків 2,4 мм×2,4 мм×16 мм та 2,35 мм×2,35 мм×16 мм.

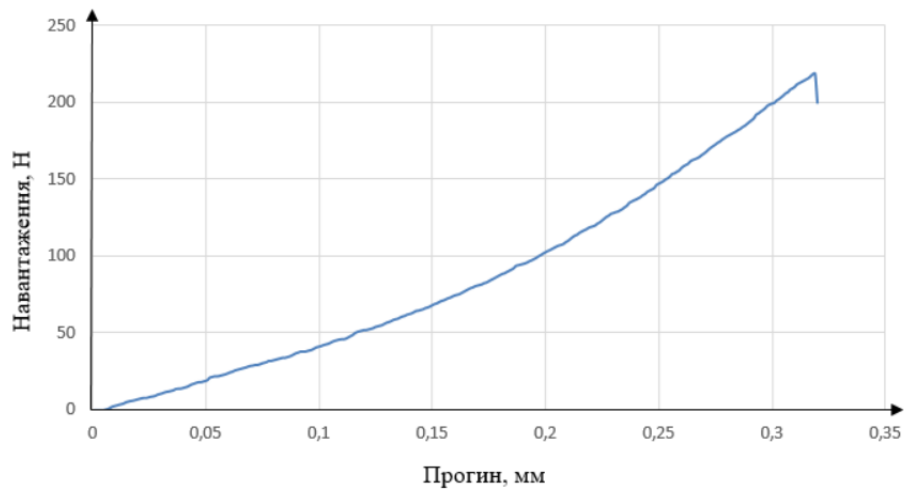


Рисунок 3.10 – Первинний графік залежності зусилля навантаження від висоти вгину для зразка розміром 2,4 мм×2,4 мм×16 мм

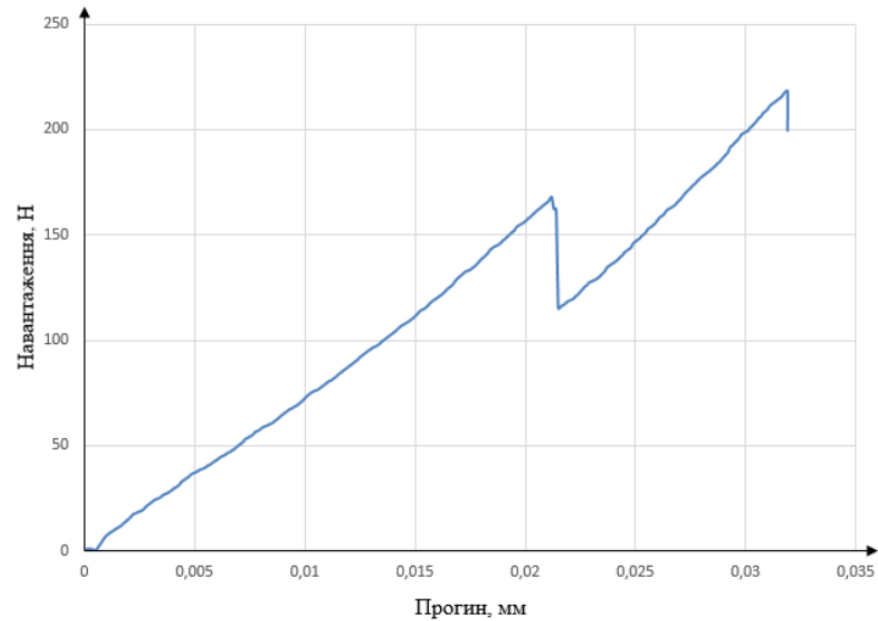


Рисунок 3.11 – Первинний графік залежності зусилля навантаження від висоти вгину для зразка розміром 2,35 мм×2,35 мм×16 мм

На рисунку 3.10 зразок ($2,4 \times 2,4 \times 16$ мм) демонструє плавне зростання навантаження до руйнування без різких спадів. Це свідчить про однорідну структуру з хорошим зчепленням волокон і матриці, без дефектів.

На рисунку 3.11 зразок ($2,35 \times 2,35 \times 16$ мм) показує різкий спад навантаження, що потім знову зростає. Така поведінка вказує на локальне руйнування або розшарування, після якого частина структури ще тримала навантаження. Це типовий ефект тріщиностримувального армування.

На рисунках 3.12 та 3.13 наведено графічну залежність напруження від висоти вгину для матеріалу системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ з розмірами зразків $2,4 \text{ мм} \times 2,4 \text{ мм} \times 16 \text{ мм}$ та $2,35 \text{ мм} \times 2,35 \text{ мм} \times 16 \text{ мм}$.

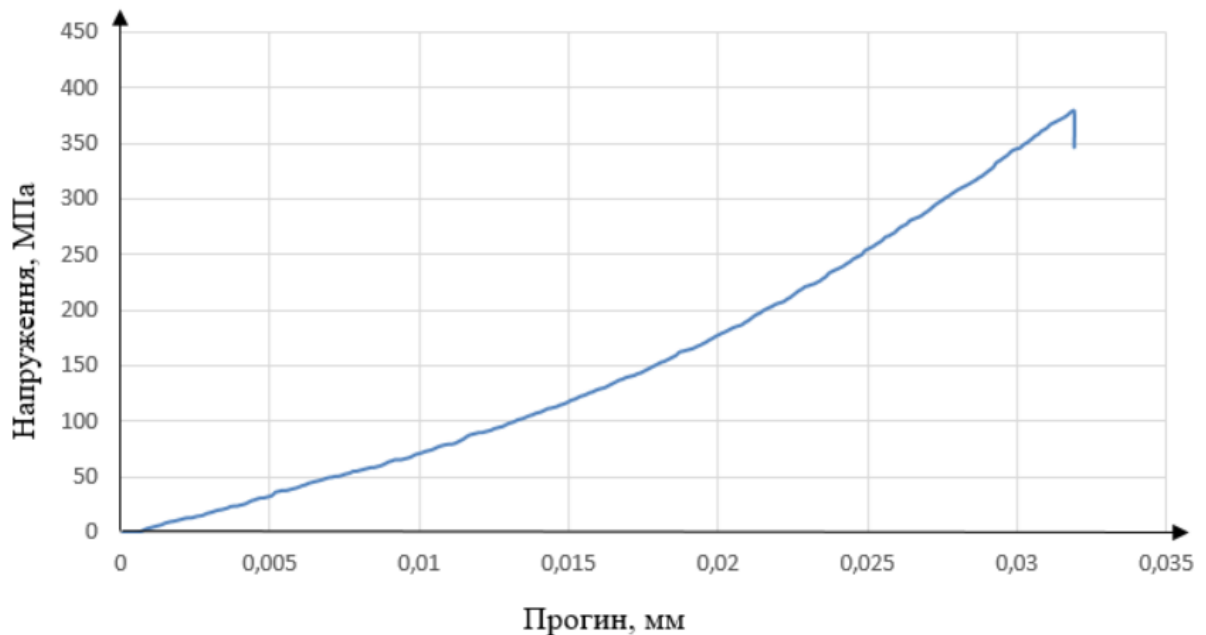


Рисунок 3.12 – Графік залежності напруження від висоти вгину для зразка розміром $2,4 \text{ мм} \times 2,4 \text{ мм} \times 16 \text{ мм}$

Проаналізувавши графік на рисунку 3.12 спостерігаємо плавне та безперервне зростання напруження до максимальної величини 378 МПа. Така крива характерна для композицій із добре змодифікованим інтерфейсом «матриця – армуючий елемент», де навантаження рівномірно передається по

всій товщі зразка й де домінує пластичне деформування матриці з поступовим мікродомовленим руйнуванням без когортуння великих тріщин [76].

Проаналізувавши рисунок 3.14 на якій зображено переріз зломаної балочки розміром 2,4 мм×2,4 мм×16 мм після випробування на згин спостерігаємо, що макроструктура після зламу виглядає більш рівномірною. Така структура є типовою для добре армованих композицій, де армувальні волокна або фази рівномірно розподілені в матриці й ефективно стримують зародження та поширення тріщин. Злам у такому випадку йде поступово через всю товщу матеріалу, без раптових локальних відривів [77].

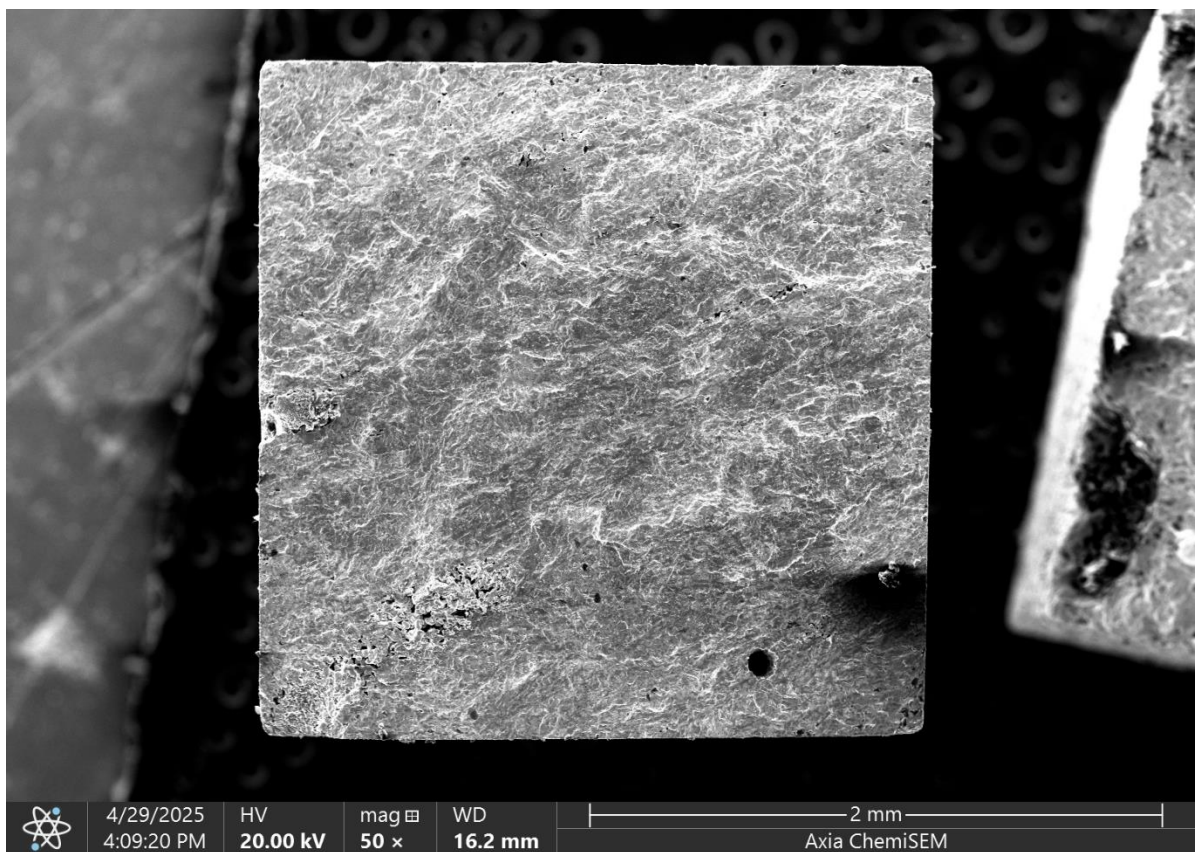


Рисунок 3.14 – Зображення зламу зразку розміром 2,4 мм×2,4 мм×16 мм після випробування на згин

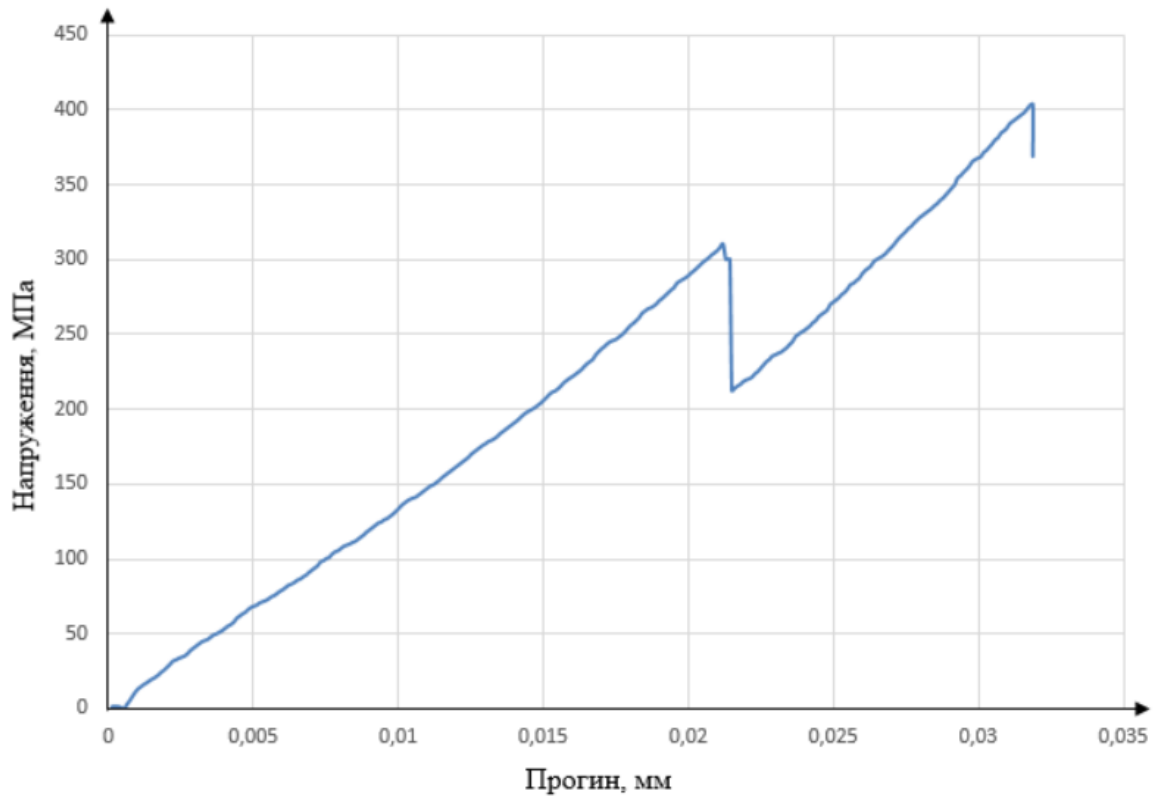


Рисунок 3.13 – Графік залежності напруження від висоти вгину для зразка розміром 2,35 мм×2,35 мм×16 мм

Проаналізувавши рисунок 3.13 яскраво простежується початкова лінійно-еластична ділянка, де напруження зростає пропорційно прогину до позначки приблизно 300 МПа. Різке зниження напруження в цій точці свідчить про зародження і короточасне поширення крихкої тріщини на дефектній ділянці шаруватої структури. Така поведінка відповідає класичній моделі виникнення і зупинки тріщини в композиційних матеріалах із неоднорідною міжшаровою адгезією, де напруження локально концентруються на мікропорах або міжзернових кордонах, що викликає первісний пробій структурного зв'язку й одночасне гальмування подальшого росту тріщини за рахунок енергетичних бар'єрів, створених перемішеними фазами матеріалу [78]. Максимальне напруження сягає величини близько 400 МПа.

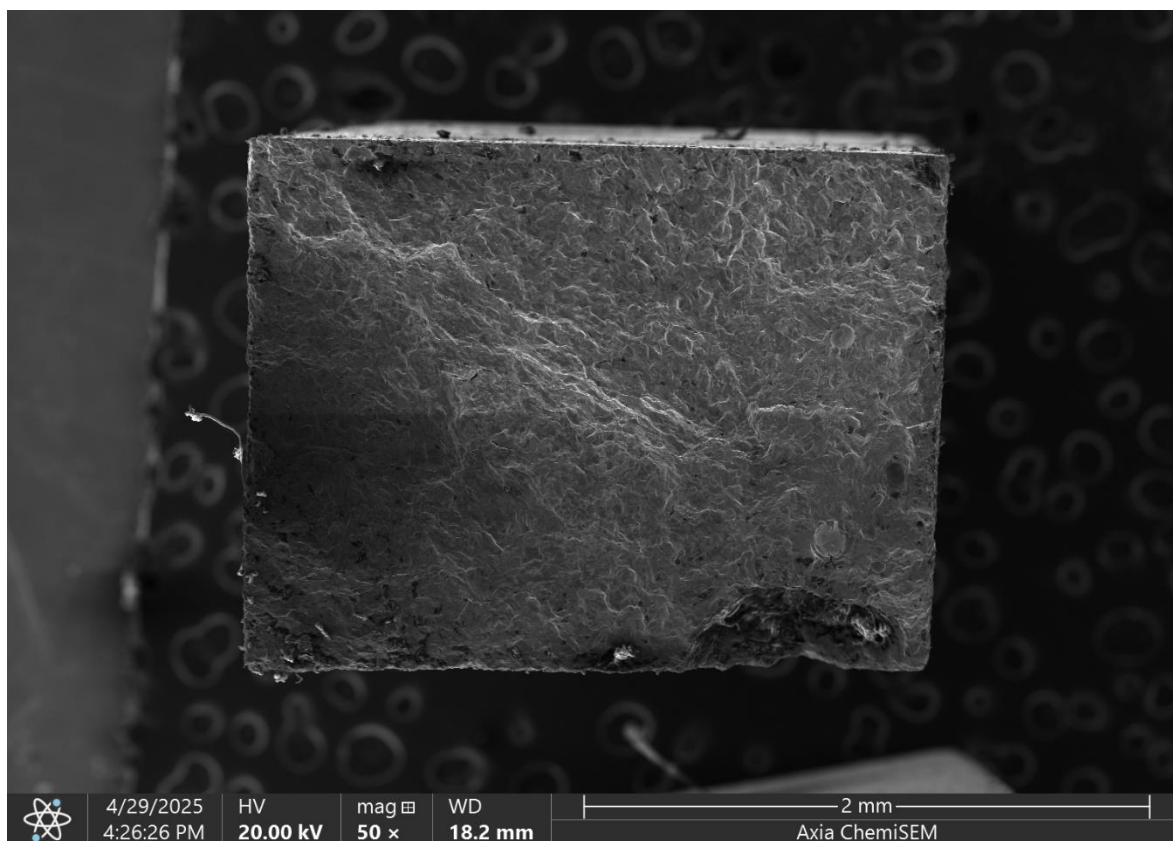


Рисунок 3.15 – Зображення зламу зразку розміром 2,35 мм×2,35 мм×16 мм після випробування на згин

На рисунку 3.15 спостерігаємо характерний діагональний «ступінчатий» розлом балки, що підтверджує механізм розгалуження тріщини вздовж волоконно-шаруватої структури і її наступну зупинку на зернових межах чи в зоні модифікованого інтерфейсу. Цей ефект із подальшим повторним зростанням напруження вказує на активне волокно-бріджинг і розсіювання енергії руйнування через відділення шарів, притаманний матеріалам із контрольованою топологією армування [79].

Зразок 2,4 мм × 2,4 мм демонструє стабільне навантаження аж до зламу, тоді як зразок 2,35 мм × 2,35 мм має ознаки локального структурного порушення, яке спровокувало формування і гальмування тріщини, і все ж таки матеріал залишився працездатним після цього. Це свідчить про високу перспективність армованої структури, виготовленої методом безтигельної зонної плавки, яка має потенціал для покращення.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗБЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою даного розділу є оцінка можливих ризиків та визначення комплексу заходів і норм необхідних для гарантування безпечного виконання робіт на всіх етапах дослідження. Проведення експериментів пов'язане з потенційно небезпечними факторами — фізичними, хімічними, електричними та психофізичними, що може спричинити травми або ураження струмом.

Також даний розділ необхідний для визначення поведінки у надзвичайних ситуаціях та сформування базових знань щодо надання першої домедичної допомоги у випадках травм або нещасних випадків.

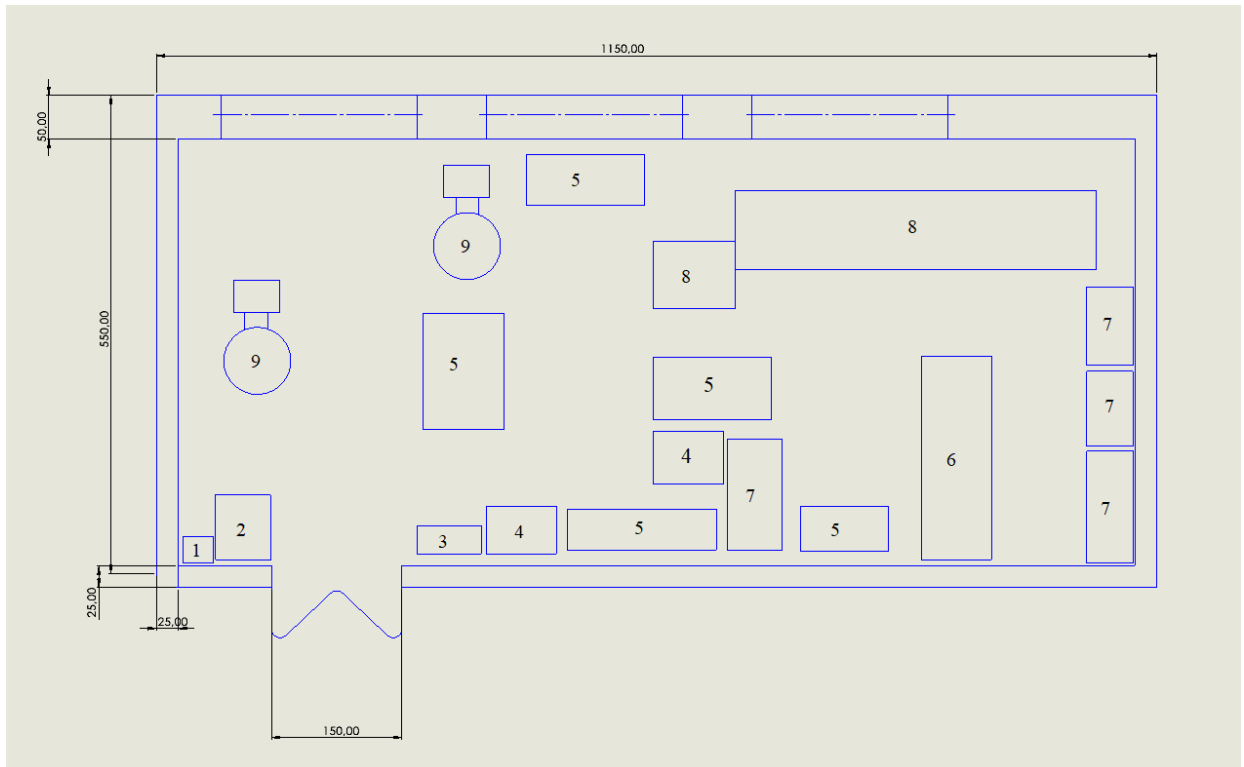
4.1 Характеристика об'єкту досліджень

Об'єктом дослідження в охороні праці є виробниче середовище, що формується технікою, технологіями та умовами праці. Воно включає шкідливі й небезпечні чинники, рівень яких залежить від типу виробництва та санітарних умов. Дослідження аналізує ці фактори, їх вплив на здоров'я працівників і ефективність засобів захисту [80]–[82].

Науково-дослідна робота виконується в «Лабораторії технологій тугоплавких сполук» №028 (рис. 4.1) навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона.

Відповідно до вимог державних будівельних норм ДБН В.2.2-28:2010, товщина зовнішніх стін повинна становити 500 мм, тоді як товщина внутрішніх стін має відповідати розміру 250 мм. Ширина основних проходів усередині приміщень проектується на рівні 1,5 м [83].

На рисунку 4.1 розміри лабораторії вказані в сантиметрах. Ширина лабораторії складає 550 см (5,5 м), довжина — 1150 см (11,5 м) та ширина проходу — 150 см (1,5 м). Товщина зовнішніх стін складає 50 см, а товщина внутрішніх — 25 см. На основі цих даних приходимо до висновку, що дане приміщення відповідає умовам праці.



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 4.1 – План науково-дослідної лабораторії №028

Згідно з державними будівельними нормами ДБН В.2.2-28:2010, висота виробничих приміщень повинна становити не менше 3,2 м, а обсяг і площа – 15 м³ та 4,5 м² відповідно на одного працівника [84]. Характеристики приміщення, в якому розташоване робоче місце, подано в таблиці 4.1. У процесі виконання робіт брали участь три особи, тому розрахунок площі та обсягу, що припадає на одну людину, проводився з урахуванням цієї кількості.

Таблиця 4.1 – Параметри науково-дослідної лабораторії

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 4.2 представлено порівняння розрахованих значень площі та об'єму, що припадає на одну людину, з нормативними величинами.

Таблиця 4.2 – Реальні та нормативні характеристики приміщення і розміщення технологічного обладнання

№	Параметр приміщення	Реальне значення	Нормативні значення
1	Площа на 1 працюючого	21,08 м ²	4,5 м ²
2	Об'єм на 1 працюючого	94,88 м ³	15 м ³
3	Мінімальна ширина проходу	1,5 м	1,5 м

Специфікація основного технологічного обладнання, застосованого в процесі виконання науково-дослідної роботи, представлена в таблиці 4.3. У ході дослідження було використано такі пристрої: сушильна шафа, верстат для електроерозійного різання та установка для безтигельної зонної плавки.

Таблиця 4.3 – Специфікація технологічного обладнання

№	Найменування	Розміри Д×Ш×В, мм	Основні характеристики	Кількість	Позиція на рисунку
1	Сушильна шафа СП-1130	1200×1894×13 12	Номінальна потужність 10,2 кВт, матеріал – нержавіюча сталь	1	3
2	Верстат електроерозійного різання СХ8	1300×1100×17 00	Максимальна продуктивність 50- 100 мм ² /хв.	2	4
3	Установка «Кристал-206»	-	-	1	8

Після аналізу всього написаного приходимо до висновку, що лабораторія відповідає основним геометричним вимогам.

4.2 Аналіз небезпечних та шкідливих факторів

У процесі роботи працівники можуть зазнавати дії шкідливих і небезпечних факторів виробничого середовища. Небезпечні фактори здатні викликати травми або гострі порушення здоров'я, тоді як шкідливі — призводять до погіршення самопочуття та професійних захворювань при тривалому впливі. Вони можуть мати фізичну, хімічну, біологічну чи психофізіологічну природу. Аналіз цих факторів включає їх виявлення, оцінку рівня безпеки, джерел виникнення та потенційного ризику для здоров'я [80]–[82].

Оцінка основних небезпечних та шкідливих виробничих факторів є критично важливим етапом у забезпеченні безпеки і охорони праці. Головною метою цієї оцінки є визначення рівня ризику, пов'язаного з конкретними факторами, які можуть негативно впливати на безпеку і здоров'я працівників [85].

4.2.1 Фізичні фактори безпеки

Фізичні безпеки — одна з найпоширеніших груп шкідливих і небезпечних факторів на виробництві. Вони включають вплив шуму, вібрації, екстремальних температур, електромагнітних полів, різних видів випромінювання та неадекватного освітлення. Такі фактори можуть порушувати роботу органів чуття, нервової, серцево-судинної та опорно-рухової систем, а за тривалого чи інтенсивного впливу — спричиняти травми чи хронічні захворювання. Оцінка фізичних небезпек охоплює їх виявлення, вимірювання та зіставлення з нормативами для визначення необхідних заходів захисту [80]–[82].

У даній науково-дослідній роботі виконано аналіз рівня шуму, освітлення приміщення та клімату в лабораторії, де проводяться дослідження.

4.2.1.1 Аналіз рівня шуму

Серед наявних фізичних небезпечних чинників, які супроводжують функціонування досліджуваного обладнання, основним є виробничий шум (табл. 4.4) [80]. Його вплив на працівників та процес праці є багатоплановим: надмірний шум може знижувати продуктивність, викликати психоемоційне напруження, втому, сприяти розвитку стресових станів, погіршувати якість комунікації в колективі, створювати загрозу порушення слуху та загалом негативно впливати на стан здоров'я і самопочуття працівників.

Таблиця 4.4 – Основні фізичні небезпеки під час проведення технологічного процесу

№	Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
1	Установка «Кристал – 206»	Механічний вакуумний насос у вакуумній установці	Механічний шум від роботи вакуумної установки	Робітник
2	Верстат електроерозійного різання	Генератор	Механічний шум від роботи генератора	Робітник

Шум, що виникає під час функціонування лабораторного обладнання, класифікується як постійний, тобто його рівень протягом робочого дня змінюється не більше ніж на 5 дБА. Водночас відповідно до вимог ДСН 3.3.6.037-99, у разі одночасної та тривалої експлуатації кількох агрегатів рівень шуму може перевищувати допустимі нормативні показники, що створює ризик виникнення професійних захворювань слухового апарату та погіршення загального стану працівників [86]. Зокрема, за умов тривалого

перебування в шумовому середовищі можливе зниження продуктивності ручної праці до 60%, а в окремих випадках — навіть до 50%.

З метою мінімізації негативного впливу шуму на працівників та зниження його поширення до суміжних приміщень доцільно застосовувати технічні заходи: використання шумопоглинальних і віброізоляційних матеріалів, встановлення шумоглушників та організація акустичного екранування [87].

Нормативний рівень шуму для лабораторій, де проводяться експериментальні дослідження, становить 75 дБА [87]. У даній лабораторії контроль рівня шуму здійснюється мінімум двічі на рік за допомогою шумоміра. Актуальні результати наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Реальні та нормативні фактори небезпеки під час проведення технологічного процесу

№	Фактор небезпеки	Реальне значення	Нормативні значення
1	Шум	65 дБА	75 дБА

Таким чином, згідно з отриманими результатами, фактичний рівень шуму в лабораторії становить 65 дБА. Навіть за умов тривалого використання обладнання, приріст шумового навантаження не перевищує 5 дБА, що залишається в межах допустимого значення для лабораторних приміщень. Проте, з метою збереження психоемоційного комфорту та запобігання кумулятивному впливу шуму, рекомендовано організовувати перерви в роботі та за потреби використовувати індивідуальні засоби захисту органів слуху, зокрема шумозахисні навушники.

4.2.1.2 Аналіз освітлення лабораторії

Освітленість робочих приміщень суттєво впливає на зір, працездатність і загальний стан працівників. Недостатнє або надмірне світло може

спричинити втому, зниження уваги, помилки й ризик травм. Аналіз освітлення передбачає вимірювання природного й штучного світла, оцінку рівномірності його розподілу та відповідності санітарним нормам. Також враховується вплив на зорове сприйняття й психологічний комфорт. За результатами визначаються шляхи оптимізації: регулювання яскравості, розміщення світильників, екранування чи заміна джерел світла [80]–[82].

Освітлення лабораторних приміщень згідно з вимогами ДБН В.2.5-28:2018 має відповідати специфіці виконуваних у них зорових завдань, які, як правило, пов'язані з високою точністю та напруженням зору. Необхідно забезпечити достатню яскравість, стабільність і рівномірність освітленості, що досягається правильним розміщенням світильників, вибором джерел світла та поєднанням природного й штучного освітлення [88].

Основна вимога до лабораторного освітлення — уникнення зорового перенапруження. Використовують як загальне, так і локалізоване освітлення, що спрямоване на робочі зони. Природне світло доповнюють штучним у разі недостатнього освітлення або похмурої погоди [88].

Лабораторії мають бути обладнані світильниками без засліплювального ефекту, з якісним відтворенням кольорів. Це важливо для точного візуального контролю речовин. Освітлення також повинно запобігати пульсаціям, які впливають на зір і працездатність [88].

Усі вказані характеристики освітлення мають забезпечуватись протягом усього періоду експлуатації приміщення. Під час проєктування систем враховують коефіцієнти запасу на зниження яскравості через старіння ламп, забруднення та втрату відбивної здатності поверхонь. Тому система штучного освітлення в лабораторіях має бути стабільною, безпечною та відповідати чинним будівельним нормам.

Згідно даних вимог, у лабораторії використовується система комбінованого освітлення. Характеристика зорової роботи, що здійснюється в лабораторії, відноситься до середнього класу точності. Такий рівень

освітленості забезпечує комфорт і не перевантажує зорову систему, відповідаючи встановленим нормативам.

4.2.1.3 Аналіз мікроклімату лабораторії

Мікроклімат робочої зони — це сукупність параметрів повітряного середовища, які впливають на теплообмін працівника з навколишнім середовищем і його самопочуття під час роботи. До основних показників належать температура, вологість, швидкість руху повітря та інтенсивність теплового випромінювання. Їх оптимальні значення забезпечують комфорт, а відхилення — зниження працездатності та ризик розвитку теплових або холодних захворювань [80]–[82].

Джерелами впливу на мікроклімат виробничого середовища можуть бути як технологічне обладнання, що виділяє тепло, вологу, хімічні речовини, так і системи опалення, вентиляції та кондиціонування повітря. [80]–[82].

Відповідно до класифікації трудової діяльності, визначеної нормативним актом ДСН 3.3.6.042-99 [89], виконувані дослідження віднесено до категорії Па. Ця категорія охоплює роботу, що передбачає сидіння або стояння із незначним фізичним навантаженням, яке виникає під час маніпуляцій із легкими об'єктами вагою до 1 кг. Енергетичні витрати для такого типу діяльності становлять у межах 151–200 ккал/год.

У навчально-науковому приміщенні, де проводилися експериментальні дослідження, мікрокліматичні умови відповідали регламентованим оптимальним показникам температури, вологості та швидкості повітряного потоку для діяльності середнього ступеня важкості, як це зазначено в таблиці 4.6. Такі умови забезпечують комфорт та безпеку для виконання лабораторних процедур.

Таблиця 4.6 – Реальні та нормативні параметри мікроклімату

Параметр мікроклімату	Період року	Значення мікроклімату		
		Оптимальне	Допустиме	Фактичне
Температура, °С	Холодн.	19 – 21	17 – 23	17
	Тепл.	21 – 23	18 – 27	23
Вологість повітря, %	Холодн.	40 – 60	75	69
	Тепл.	40 – 60	65	57
Швидкість руху повітря, м/с	Холодн.	0,2	<0,3	0,2
	Тепл.	0,3	0,2 – 0,4	0,3

На основі проведеної оцінки параметрів мікроклімату в навчально-науковому приміщенні встановлено, що умови повітряного середовища відповідають встановленим нормативам. Виміряні значення температури, вологості та швидкості руху повітря перебувають у межах оптимальних або допустимих рівнів як у холодний, так і в теплий періоди року. Це свідчить про забезпечення сприятливого мікроклімату, що не створює додаткових фізіологічних навантажень на організм та сприяє безпечному й комфортному виконанню досліджень.

4.2.2 Хімічні фактори небезпеки

Хімічні небезпеки на виробництві виникають унаслідок використання або утворення речовин, які можуть завдавати шкоди здоров'ю працівників через шкіру, органи дихання чи травну систему. Ці речовини можуть бути у вигляді парів, газів, пилу, аерозолів або рідин. Особливу небезпеку становлять

сполуки кумулятивної дії, здатні накопичуватися в організмі і викликати хронічні отруєння та професійні захворювання навіть за незначного, але тривалого впливу [80]–[82].

Основними джерелами хімічної небезпеки є технологічні процеси, під час яких використовують або виділяють небезпечні речовини. Це характерно для хімічного, металургійного, фармацевтичного та будівельного виробництва. Ризик зростає при порушеннях технологічного режиму, несправності вентиляційних систем чи відсутності герметизації обладнання [80]–[82].

Єдиним потенційно небезпечним хімічним чинником у межах виконання даної науково-дослідної роботи є використання порошкових матеріалів. Хоча безпосереднє застосування токсичних речовин під час експерименту не здійснювалося, у процесі підготовки зразків – зокрема змішування, дозування та пресування порошків карбідів і диборидів перехідних металів (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) – можливе утворення дрібнодисперсного пилу, що становить ризик для здоров'я.

Експериментальна діяльність проводилася в умовах, що гарантують дотримання гігієнічних нормативів щодо максимально допустимих концентрацій пилових частинок у повітрі робочої зони. Усі речовини, здатні до пиловиділення, зберігаються у герметичному лабораторному посуді, який розміщено у витяжній шафі (рис. 5.2). Витяжна вентиляційна система розташована безпосередньо над робочою зоною та місцем зберігання порошкових матеріалів, що забезпечує ефективне відведення пилових аерозолів.



Рисунок 4.2 – Система вентиляції в лабораторному приміщенні

Вдихання дрібнодисперсних частинок може чинити подразнюючу дію на слизові оболонки органів дихання, спричиняти запальні процеси в легенях і дихальних шляхах, що проявляється у вигляді кашлю, ускладненого дихання, риніту тощо. Тривале або надмірне потрапляння таких частинок в організм може негативно впливати на загальний стан здоров'я, призводити до інтоксикації, дисфункцій внутрішніх органів і систем, а також збільшувати ймовірність виникнення серйозних захворювань, включно з патологіями серцево-судинної системи та онкологічними процесами [80]

З метою мінімізації ризиків, пов'язаних із контактами з шкідливим пилом, навіть за умови функціонування витяжної вентиляції, обов'язковим є використання засобів індивідуального захисту: лабораторного халата, захисних рукавичок, респіратора та окулярів.

4.2.3 Електробезпека

Електробезпека визначається як комплекс технічних і організаційних заходів, спрямованих на запобігання впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного випромінювання та статичної електрики на людину (ДСТУ 2843-94) [80]. Вона є важливою складовою безпеки виробничого середовища, оскільки навіть незначні порушення в експлуатації

електроустановок можуть призвести до тяжких наслідків для здоров'я та життя працівників. Особливу небезпеку становлять струми промислової частоти (50 Гц), які здатні спричинити фібриляцію серця, судоми, термічні опіки або навіть смерть. Тяжкість ураження залежить від сили струму, напруги, тривалості дії, шляху проходження струму через тіло, стану навколишнього середовища (вологість, температура) та наявності засобів захисту. Джерелами підвищеної небезпеки є електроустановки, кабельні мережі, електроприводи, промислові електропечі та інше обладнання з високими струмами або напругами [80]–[82].

У межах даної лабораторії потенційне джерело ураження електричним струмом становить усе задіяне електротехнічне обладнання. Установка для безтигельної зонної плавки «Кристал 206» функціонує при напрузі 380 В, тоді як сушильна шафа та електроерозійний верстат живляться від мережі 220 В.

Оскільки електричний струм не може бути виявлений органами чуття людини, його дія є особливо небезпечною, зокрема у випадках, коли напруга несподівано з'являється на неструмопровідних конструкціях обладнання, металевих елементах або навіть на поверхні підлоги. Такі ситуації виникають при відсутності належного захисту та порушенні умов експлуатації [85].

До основних форм електротравм відносять локальні – опіки, електричні знаки, металізацію шкіри – та загальні, що викликають системні ураження, як-от електричний удар, що може вплинути на функціонування серцево-судинної, нервової та дихальної систем [85].

З метою попередження таких небезпечних ситуацій передбачено регулярне технічне обслуговування та діагностику електрообладнання, а також обов'язкове проходження персоналом інструктажу та навчання з питань електробезпеки відповідно до вимог ДНАОП 0.00-1.21-98 [90].

Найпоширеніші небезпечні ситуації, які можуть виникати під час експлуатації електричних приладів у даній лабораторії, наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Основні небезпеки під час роботи з електричними приборами

№	Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
1	«Кристал – 206»	Кожух та корпус	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес
2	Сушильна шафа	Кожух та корпус	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес
3	Верстат електроерозійного різання	Кожух, корпус та дріт	Пошкодження ізоляції; помилкове вимикання; замкнення дроту на землю	Робітник; технологічний процес

Категорія електробезпеки приміщення визначається на основі чинників, що підвищують ризик ураження електричним струмом. Відповідно до вимог НПАОП 40.1-1.32-01, дана лабораторія класифікується як приміщення з підвищеним рівнем небезпеки [91]. Це обумовлено бетонною підлогою, наявністю струмопровідного порошку та експлуатацією обладнання з високою напругою (220 В і 380 В).

У зв'язку з цим передбачено низку засобів захисту: встановлення системи захисного заземлення, застосування захисних огорожень у вигляді сіток типу ППЕУ-89, а також використання засобів індивідуального захисту, таких як гумові рукавички, чоботи, тощо – за умови, що вони не перешкоджатимуть роботі. Важливо також неухильно дотримуватися інструкцій з охорони праці та техніки безпеки під час виконання робіт.

4.2.4 Психофізичні фактори небезпеки

Психофізіологічні небезпеки — це виробничі фактори, що перевантажують нервову, сенсорну, емоційну та рухову системи людини. Вони виникають під час інтенсивної або монотонної праці, в умовах стресу, високої відповідальності чи психологічного дискомфорту. Їх вплив поступово виснажує організм, знижує працездатність, викликає хронічну втоми, підвищує ризик травм і психічних розладів, що негативно позначається на безпеці праці [80]–[82].

За характером дії психофізіологічні небезпеки поділяють на фізичні (перевантаження опорно-рухового апарату та функціональних систем організму) та нервово-емоційні (перевтоми нервової системи, зниження уваги, стрес). До першої групи належить робота в незручних позах, фізичне перенавантаження, переміщення вантажів, обмежений простір. До другої — інформаційне перенасичення, робота у стресових умовах, необхідність приймати термінові рішення. Комбінований вплив обох типів значно підвищує професійний ризик [80]–[82].

Для зменшення дії цих факторів впроваджують комплекс заходів: оптимізацію режимів праці та відпочинку, чергування трудових операцій, зменшення тривалості монотонних або напружених робіт, ергономізацію робочих місць, психопрофілактичні заходи та підтримання сприятливого психологічного клімату [80]–[82].

4.3 Засоби індивідуального захисту

Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) відіграють ключову роль у забезпеченні безпечних умов праці, особливо під час виконання дослідницьких робіт у лабораторних умовах. Їх застосування спрямоване на зменшення або повне усунення шкідливого впливу факторів виробничого

середовища на працівника, а також на запобігання забрудненню шкіри, одягу й органів дихання.

Основною функцією ЗІЗ є створення бар'єру між організмом людини та потенційними загрозами, такими як токсичні речовини, аерозольні частинки (зокрема дрібнодисперсний пил), шумове навантаження, електромагнітне випромінювання та інші шкідливі агенти. Таким чином, засоби індивідуального захисту істотно знижують імовірність розвитку професійних патологій, алергічних реакцій і хронічних хвороб. Крім того, їх використання дозволяє забезпечити дотримання нормативних вимог з охорони праці, що встановлюють чіткі правила щодо захисту персоналу від небезпечних чинників на робочому місці [92].

У попередніх підрозділах уже були розглянуті типи ЗІЗ, що використовуються під час роботи з конкретними видами обладнання або за наявності певних видів ризику. Нижче представлено узагальнений перелік засобів індивідуального захисту, необхідних для проведення досліджень у межах цієї науково-дослідної роботи: навушники протишумові, захисні окуляри, респіратор або протипилова маска, спеціалізований лабораторний одяг (халат, фартух), рукавички з електроізоляційними властивостями або гумові рукавички, електроізолювальні чоботи або черевики.

Разом з тим, покладатися виключно на засоби індивідуального захисту є недостатньо ефективним підходом. На основі проведеного аналізу можна стверджувати, що найбільш надійним способом захисту є комплексне застосування різних методів безпеки. До них відносяться: впровадження сучасних технологій, автоматизація виробничих процесів, герметизація апаратури, організація якісної системи вентиляції та інші технічні заходи. Таким чином, лише інтеграція технічних рішень із правильно підібраними засобами індивідуального захисту дозволяє забезпечити максимально можливий рівень безпеки в лабораторному середовищі [93].

4.4 Безпека в надзвичайних ситуаціях

Безпека в надзвичайних ситуаціях (НС) — це система організаційних, технічних і правових заходів для захисту населення, персоналу та довкілля від наслідків небезпечних подій природного, техногенного, соціального чи воєнного характеру. В умовах кліматичних змін, техногенного навантаження та геополітичної нестабільності її значення зростає [81].

Надзвичайна ситуація — це подія, що загрожує життю людей і вимагає термінових дій. В Україні для реагування функціонує єдина система цивільного захисту, яка включає оповіщення, евакуацію, домедичну допомогу, інженерний та інформаційний захист [81].

Організація безпеки включає: ідентифікацію загроз, оцінку ризиків, профілактику, реагування та відновлення. Ефективність забезпечується підготовкою персоналу та системним управлінням ризиками [81].

4.4.1 Пожежна безпека

У складі лабораторії присутні тверді горючі матеріали, що дозволяє класифікувати це приміщення як таке, що належить до категорії Г за пожежною небезпекою. Така класифікація вказує на наявність негорючих речовин у розжареному, гарячому або розплавленому стані, технологічна обробка яких супроводжується випромінюванням тепла, утворенням іскор, полум'я, а також наявність горючих газів, рідин і твердих речовин, які беруть участь у процесах горіння або утилізуються як паливо [94].

Згідно з державними будівельними нормами ДБН В.1.1-7-2002, конструкція лабораторного корпусу відноситься до I ступеня вогнестійкості, що свідчить про використання у будівництві негорючих матеріалів і забезпечує підвищену стійкість до вогню [95].

На основі характеристик використовуваного обладнання та властивостей середовища, пожежонебезпечна зона лабораторії класифікується

як II–Па клас, а вибухонебезпечна зона — як 2 клас відповідно до чинної нормативної документації [96].

У таблиці 4.8 наведено аналіз основних джерел пожежонебезпеки, які можуть виникати під час технологічних процесів.

Таблиця 4.8 – Основні пожежні небезпеки в технологічному процесі

№	Найменування обладнання	Джерело небезпеки	Причини небезпеки	Наслідки небезпеки
1	«Кристал – 206»	Індуктор	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування відкритим вогнем	Робітник; технологічний процес
2	Сушильна шафа	Блок електроніки; нагрівальні елементи	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування відкритим вогнем	Робітник; технологічний процес
3	Верстат електроерозійного різання	Генератор	Коротке замикання; порушення правил пожежної безпеки; необережне користування відкритим вогнем	Робітник; технологічний процес

З метою мінімізації пожежних ризиків, у лабораторному приміщенні реалізовано низку організаційних та технічних заходів. Встановлено чотири автоматичні пожежні сповіщувачі типу ИП-105, які реагують на підвищення температури до 72 °С і передають сигнал на центральний пульт пожежної сигналізації. У коридорі також передбачено наявність пожежного крана з пожежним рукавом, що забезпечує оперативний доступ до джерела води в разі займання.

Важливою умовою забезпечення протипожежної безпеки є наявність вогнегасників, а також планів евакуації, які мають бути чітко розміщені у

видимих місцях (рис. 4.3). Евакуаційні шляхи повинні залишатися вільними від будь-яких перешкод, що забезпечить швидке і безпечне виведення персоналу з небезпечної зони у разі виникнення надзвичайної ситуації. Необхідно регулярно проводити технічне обслуговування систем пожежної безпеки, зокрема перевірку справності сигналізаторів і працездатності вогнегасників.

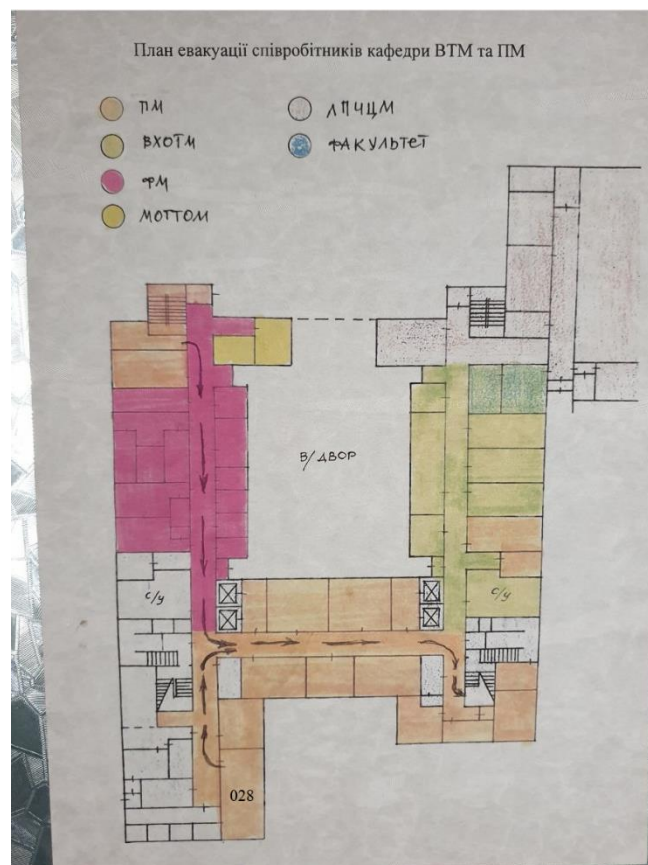


Рисунок 4.3 – План евакуації

Систематичне дотримання правил техніки безпеки, уважність персоналу та своєчасне реагування на можливі загрози є ключовими чинниками, що дозволяють ефективно запобігати виникненню пожеж. Адже навіть за наявності повного технічного оснащення, людський фактор залишається критичним елементом у структурі пожежної безпеки.

4.4.2 Безпека під час повітряної тривоги

Сигнал «Повітряна тривога» є складовою централізованої системи оповіщення населення про загрозу ракетного, авіаційного чи іншого удару противника. Він подається через сирени, телебачення, радіо, мобільні додатки та онлайн-сервіси. Сирена звучить 3–5 хвилин і виконує функцію попередження небезпеки [86].

Після оголошення сигналу працівники мають негайно зупинити роботу, вимкнути обладнання (за можливості) та організовано перейти до укриття. Якщо це неможливо — слід знайти найбезпечніше місце всередині приміщення, подалі від вікон і зовнішніх стін. Перебування на відкритому просторі заборонене. Усі працівники повинні знати розташування укриттів, маршрути евакуації та діяти за планом цивільного захисту. Відповідальність за евакуацію покладається на керівника або уповноважену особу.

Під час перебування в укритті працівники мають дотримуватися інструкцій органів цивільного захисту, підтримувати зв'язок з адміністрацією (за можливості) та не покидати безпечне місце до офіційного повідомлення про завершення небезпеки. Після скасування тривоги можна відновити роботу відповідно до вказівок керівництва, дотримуючись при цьому встановлених правил безпеки. Своєчасне реагування на «Повітряну тривогу», дотримання інструкцій і комунікація між працівниками знижують ризики та захищають життя і здоров'я персоналу, що є основою безпеки в умовах воєнної загрози та НС.

4.4.3 Надання першої домедичної допомоги

Перша домедична допомога — це комплекс термінових дій, спрямованих на збереження життя та попередження погіршення стану постраждалого до моменту прибуття медичних фахівців. Її надає особа без

медичної освіти, але з базовими знаннями та навичками дій у надзвичайних ситуаціях. Вона особливо важлива там, де кожна хвилина має значення [86].

Основними завданнями домедичної допомоги є: зупинка зовнішньої кровотечі, відновлення прохідності дихальних шляхів, серцево-легенева реанімація (за необхідності), забезпечення нерухомості при травмах, профілактика переохолодження або перегріву, а також виклик спеціалізованої медичної допомоги [80]–[82].

Знання основ домедичної допомоги є обов'язковим для працівників у сфері охорони праці та цивільного захисту. На підприємствах мають регулярно проводитися тренінги з моделюванням реальних ситуацій і забезпечуватися доступ до аптечок. Вміння діяти швидко, впевнено та без паніки є вирішальним для збереження життя [81].

4.5 Висновки до розділу

У розділі розглянуто питання охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях в умовах функціонування науково-дослідної лабораторії. Встановлено, що лабораторія відповідає усім нормативним вимогам щодо площі, освітлення, мікроклімату, рівня шуму та електробезпеки. Аналіз небезпечних і шкідливих факторів показав, що основну загрозу становлять фізичні чинники, зокрема шум і пил, а також електричні ризики при роботі з високовольтним обладнанням. Водночас було підтверджено, що наявні технічні, санітарні та організаційні заходи забезпечують достатній рівень безпеки.

Особливу увагу приділено системі індивідуального захисту та комплексному підходу до створення безпечного виробничого середовища, зокрема через використання захисного одягу, респіраторів і засобів електроізоляції. Розглянуто також механізми реагування на надзвичайні ситуації — від повітряної тривоги до пожежної безпеки — з акцентом на важливість інструктажів, евакуаційних планів і домедичної допомоги.

ВИСНОВКИ

На основі аналізу літератури встановлено, що високоентропійні карбіди та дибориди перехідних металів є перспективними матеріалами для роботи в екстремальних умовах. Завдяки високій ентропії змішування, еквіатомному складу та стабільній кристалічній структурі, вони поєднують твердість, тріщиностійкість, термостійкість і хімічну інертність. Композити на їх основі мають високу міцність, що робить їх придатними для застосування при високих температурах і тисках.

Методом безтигельної зонної плавки було отримано спрямовано-армований композит системи $(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{C}-(\text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ при швидкостях вирощування кристалу від 0,5 мм/хв до 3 мм/хв.

Дослідження мікроструктури показало наявність двох фаз: високоентропійного карбіду та дибориду. Попри більший відсотковий вміст високоентропійного карбиду спостереження мікроструктури створює враження, що карбід виконує роль армуючих включень у боридній матриці. Це виникає через сегрегацію компонентів. Титан, цирконій і ніобій здатні більш до боридоутворення, тоді як, гафній і тантал демонструють стабільнішу присутність у карбідній фазі. Хімічний і фазовий аналіз підтвердили дослідження мікроструктури.

Дослідження мікротвердості та тріщиностійкості показало, що твердість збільшується з 19,06 до $21,17 \pm 0,5$ ГПа, а тріщиностійкість – з 3,46 до $4,16 \pm 0,8$ МПа·м^{1/2}. Однак при швидкості вирощування 3 мм/хв спостерігається зниження твердості й тріщиностійкості через нестабільну структуру та відсутність зміцнювальних явищ.

Дослідження міцності на згин показало, що зразок 2,4×2,4 мм демонструє стабільне навантаження до зламу, тоді як зразок 2,35×2,35 мм виявляє локальні структурні порушення з тріщиноутворенням, але зберігає працездатність. Це підтверджує перспективність армованої структури, отриманої методом безтигельної зонної плавки.

CONCLUSIONS

Based on the literature analysis, it has been established that high-entropy carbides and diborides of transition metals are promising materials for operation under extreme conditions. Owing to their high mixing entropy, equiatomic composition, and stable crystal structure, they combine hardness, fracture toughness, thermal stability, and chemical inertness. Composites based on these materials exhibit high strength, making them suitable for applications involving high temperatures and pressures.

A directionally reinforced composite of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C–(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂ system was synthesized using the crucibleless zone melting method at crystal growth rates ranging from 0.5 mm/min to 3 mm/min.

Microstructural analysis revealed the presence of two phases: a high-entropy carbide and a diboride. Despite the higher percentage of the high-entropy carbide, the microstructure suggests that the carbide acts as a reinforcing phase within a boride matrix. This effect arises due to the segregation of the constituent elements. Titanium, zirconium, and niobium exhibit a greater tendency to form borides, whereas hafnium and tantalum are more stably present in the carbide phase. Chemical and phase analyses confirmed the microstructural observations.

Hardness and fracture toughness studies demonstrated an increase in hardness from 19.06 to 21.17 ± 0.5 GPa and in fracture toughness from 3.46 to 4.16 ± 0.8 MPa·m^{1/2}. However, at a crystal growth rate of 3 mm/min, a decrease in both hardness and fracture toughness was observed due to structural instability and the absence of strengthening phenomena.

Flexural strength testing showed that a 2.4×2.4 mm sample maintained stable loading until failure, while a 2.35×2.35 mm sample exhibited local structural damage with crack formation but remained operational. These results confirm the potential of the reinforced structure obtained by the crucibleless zone melting method.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Thermodynamic analysis of metal segregation in dual phase high entropy ceramics [Text] / Steven M. Smith II, William G. Fahrenholtz, Gregory E. Hilmas [and all.] // Journal of Materiomics. – 2024. – Vol. 10. – P. 889-895.
2. Piyush Sharma. Development of high entropy alloys: A review [Text] / Piyush Sharma, V. K. Dwivedi, Shashi Prakash Dwivedi // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 43, no. 1. – P. 502-509.
3. Seth Iwan. Synthesis and Ultrahigh Pressure Compression of High-Entropy Boride ($\text{Hf}_{0.2}$, $\text{Mo}_{0.2}$, $\text{Nb}_{0.2}$, $\text{Ta}_{0.2}$, $\text{Zr}_{0.2}$)B₂ to 220 GPa [Text] / Seth Iwan, Christopher Perreault, Yogesh K. Vohra. // Materials 2023, 2022. – Vol. 16, no. 1. – P. 158.
4. Ashutosh Sharma. High Entropy Alloy Coatings and Technology [Text] / Ashutosh Sharma // Coating. – 2021. – Vol. 11, no. 4. – P. 372.
5. Мисливченко О. М. Особливості структуроутворення та властивості високоентропійних сплавів системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V : дис. ... канд. техн. наук. : 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів [Текст] / Олександр Миколайович Мисливченко. – Київ, 2016. – 163 с.
6. Wang Z. Research and Application Progress of High-Entropy Alloys [Text] / Zhaofeng Wang, Shuai Zhang // Coatings. – 2023. – Vol. 13, no. 11. – P. 1916.
7. Tsai M. H. High-Entropy Alloys: A Critical Review [Text] / Ming-Hung Tsai, Jien-Wei Yeh // Materials Research Letters. – 2014. – Vol. 2, no. 3. – P. 107-123.
8. Tsai M.-H. Physical Properties of High Entropy Alloys [Electronic resource] / Ming-Hung Tsai // Entropy. – 2013. – Vol. 15, no. 12. – P. 5338–5345. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/e15125338> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.
9. Ranganathan, S. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails. Curr. Sci. 2003, 85, 1404–1406.

10. Phase prediction, microstructure and high hardness of novel light-weight high entropy alloys [Electronic resource] / Jon Mikel Sanchez [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, no. 1. – P. 795–803. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.010> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

11. Phase prediction, microstructure and high hardness of novel light-weight high entropy alloys [Electronic resource] / Jon Mikel Sanchez [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, no. 1. – P. 795–803. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.010> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

12. Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures [Electronic resource] / B. X. Cao [et al.] // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 187. – P. 250–255. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.008> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

13. Pickering E. J. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects [Electronic resource] / E. J. Pickering, N. G. Jones // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61, no. 3. – P. 183–202. – Mode of access: <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

14. L. Vegard: ‘Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfuellung der Atome’, Z. Physik, 1921, 5, 17–26.

15. Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr_{0.4}CuX high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption [Electronic resource] / Xiaoji Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 872. – P. 159602. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159602> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

16. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys [Electronic resource] / Chien-Chang Juan [et al.] //

Intermetallics. – 2015. – Vol. 62. – P. 76–83. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.03.013> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

17. Phase-Transformation Ductilization of Brittle High-Entropy Alloys via Metastability Engineering [Electronic resource] / Hailong Huang [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29, no. 30. – P. 1701678. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/adma.201701678> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

18. High-throughput design of high-performance lightweight high-entropy alloys [Text] / Rui Feng [and all.] // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12. – P. 1-10.

19. Демченко М. В. Дослідження структури та властивостей багатокомпонентних високоентропійних сплавів AlCrFeCoNi, легованих міддю : кваліфікаційна робота магістра [Текст] / М. В. Демченко. – Суми, 2018. – 78 с.

20. Vaidya M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review [Electronic resource] / Mayur Vaidya, Garlapati Mohan Muralikrishna, Budaraju Srinivasa Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, no. 5. – P. 664–686. – Mode of access: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

21. OZKAN D. High Entropy Alloys: Production, Properties and Utilization Areas [Electronic resource] / Dervis OZKAN, Abdullah Cahit KARAOGLANLI // El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi. – 2020. – Mode of access: <https://doi.org/10.31202/ecjse.800968> (date of access: 13.02.2025). – Title from screen.

22. Easo P. G. High-entropy alloys [Text] / Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie // Nature Reviews Materials. – 2019. – Vol. 4. – P. 515–534.

23. Ahmed Atia. Investigation of the Mechanical and Tribological Properties of Polypropylene Matrix Composites Produced by Injection Method [Text] / Ahmed Atia. – 2014.

24. Fibre reinforced composites [Electronic resource] // UNSW Sydney. – Mode of access : <https://www.unsw.edu.au/science/our-schools/materials/engage-with-us/high-school-students-and-teachers/online-tutorials/composites/composite-types/fibre-reinforced-composites>. – Title form the screen. – Date of access : 13.02.2025.

25. Ultra-High-Strength Nanofibrillar Al₂O₃ – YAG – YSZ Eutectics [Electronic resource] / P. B. Olliet, J. I. Pena, A. Larrea [and all.] // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19, № 17. – P. 2313–2318. – Mode of access : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200602379>. – Title form the screen. – Date of access : 13.02.2025.

26. Sec,kin Erden. Fiber reinforced composites [Text] / Sec,kin Erden, Kingsley Ho // Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites. – 2017. – P. 51–71.

27. C. Zhang. Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites [Text] / C. Zhang // Advances in Ceramic Matrix Composites. – 2014. – P. 312–339.

28. Ashbrook R. L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics [Electronic resource] / R. L. Ashbrook // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – Vol. 60, № 9-10. – P. 428–435. – Mode of access : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15527.x>. – Title form the screen. – Date of access : 13.02.2025.

29. Лобода П. І. Вплив ультразвуку на структуру і властивості спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів [Текст] / Лобода П. І., Богомол Ю. І., Соловійова Т. О. // Металознавство та обробка металів – 2012. – № 4. – С. 23–28.

30. High-entropy boride–carbide ceramics by sequential boro/carbothermal synthesis [Text] / Steven Smith [and all.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – Vol. 105, no. 9. – P. 5543–5547.

31. Nanohardness of grains and grain boundaries in reactive sintered (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)B₂ + (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)C composite [Electronic resource] /

Annamária Naughton-Duszová [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2025. – P. 117261. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117261> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

32. Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix [Text] / Wen Hao Kan [and all.] // Materialia. – 2020. – Vol. 9. – P. 1-24.

33. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air [Electronic resource] / Beilin Ye [et al.] // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 153. – P. 327–332. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

34. Titanium Carbide: Synthesis, Properties and Applications [Text] / Mohsen Mhadhbi, Miloud Driss // Brilliant Engineering. – 2021. – Vol. 2. – P. 1-11.

35. The synthesis of tic powders by carbothermal reduction method in vacuum [Electronic resource] / Xue Tan Ren [et al.] // Advanced materials research. – 2014. – Vol. 1064. – P. 62–65. – Mode of access: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1064.62> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

36. Anwar Ul-Hamid. Microstructure, properties and applications of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings: a review [Text] / Anwar Ul-Hamid // Materials Advances. – 2020. – Vol. 1. – P. 1012-1037.

37. Harrison R. W. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review [Electronic resource] / R. W. Harrison, W. E. Lee // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Vol. 115, no. 5. – P. 294–307. – Mode of access: <https://doi.org/10.1179/1743676115y.0000000061> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

38. Hafnium Carbide: Prediction of Crystalline Structures and Investigation of Mechanical Properties [Text] / Jelena Zagorac, Johann Christian Schön, Branko Matović [and all.] // Crystals. – 2024. – Vol. 14, no. 4. – P. 340.

39. Schön J. C. Structure prediction in low dimensions: concepts, issues and examples [Electronic resource] / J. Christian Schön // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2023. – Vol. 381, no. 2250. – Mode of access: <https://doi.org/10.1098/rsta.2022.0246> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

40. Low-Temperature Synthesis of Ultra-High-Temperature HfC and HfCN nanoparticles [Electronic resource] / S. N. Yudin [et al.] // *Materialia*. – 2022. – P. 101415. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101415> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

41. Niobium Carbide and Tantalum Carbide as Nitrogen Reduction Electrocatalysts: Catalytic Activity, Carbophilicity, and Intermediate Oxidation States [Text] / Samar Alhowity, Kabirat Balogun, Ashwin Ganesan [and all.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – Vol. 16, no. 2. – P. 1-12.

42. Alhowity S.A. Niobium and Tantalum Carbides: Deposition, Stability under Oxidative Environments and Their Application in Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction : PhD thesis / University of North Texas. – Denton, 2024. – 182 p. – Available from: <http://doi.org/10.12794/metadc2332622>.

43. Superconducting NbC nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid. [Electronic resource] / fernando fabris [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2024. – Mode of access: <https://doi.org/10.1039/d4cp01481b> (date of access: 30.03.2025). – Title from screen.

44. Thermophysical properties of tantalum carbide (TaC) within 2000–5500 K temperature range [Electronic resource] / A. I. Savvatimskiy [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.102> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

45. Exploring Physical Properties of Tantalum Carbide at High Pressure and Temperature [Electronic resource] / Zhengang Zhang [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 59, no. 3. – P. 1848–1852. – Mode of access:

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03055> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

46. Entropy stabilized single-phase (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B₂ solid solution powders obtained via carbo/boro-thermal reduction [Text] / Frederic Monteverde, Federico Saraga // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 824. – P. 1-11.

47. Ab Initio Prediction of Mechanical and Electronic Properties of Ultrahigh Temperature High-Entropy Ceramics (Hf_{0.2} Zr_{0.2} Ta_{0.2} M_{0.2} Ti_{0.2})B₂ (M = Nb, Mo, Cr) [Electronic resource] / Ya-Ping Wang [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 2018. – Vol. 255, no. 8. – P. 1800011. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/pssb.201800011> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

48. Review on the Development of Titanium Diboride Ceramics [Text] / Xinran Lv, Ziqiang Yin, Zhigang Yang [and all.] // *Recent Progress in Materials*. – 2024. – Vol. 6, no. 2. – P. 1-37.

49. Review on ultra-high temperature boride ceramics [Electronic resource] / Brahma Raju Golla [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 111. – P. 100651. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

50. Microstructures and mechanical properties of B₄C-TiB₂-SiC composites fabricated by ball milling and hot pressing [Electronic resource] / Qianglong He [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, no. 7. – P. 2832–2840. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.020> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

51. Indentation Strengths of Zirconium Diboride: Intrinsic versus Extrinsic Mechanisms [Text] / Cheng Lu, Changfeng Chen // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 12, no. 11. – P. 1-5.

52. Mechanical and thermal properties of bulk ZrB₂ [Electronic resource] / Fumihiro Nakamori [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 467. – P. 612–617. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.10.024> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

53. Rigid three-dimensional networks of hafnium diboride for improving mechanical and wear properties of boron carbide [Text] / Leilei Chen, Zhenyu Zhang, Ji Wang [and all.] // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 210. – P. 1-11.

54. Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B₄C-HfB₂ composites prepared by arc melting [Electronic resource] / Rong Tu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, no. 16. – P. 3929–3937. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.049> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

55. Study of the compression behavior and elastic properties of HfB₂ ceramics using experimental method and first-principles calculations [Electronic resource] / Hao Liang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 808. – P. 151764. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151764> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

56. High-strength, medium entropy Zr-Ta-Nb diboride ceramics [Text] / D. Demirskyi, T. Nishimura, K. Yoshimi // *Scripta Materialia*. – 2023. – Vol. 225. – P. 1-12.

57. Fracture and property relationships in the double diboride ceramic composites by spark plasma sintering of TiB₂ and NbB₂ [Electronic resource] / Dmytro Demirskyi [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102, no. 7. – P. 4259–4271. – Mode of access: <https://doi.org/10.1111/jace.16276> (date of access: 02.04.2025). – Title from screen.

58. Synthesis of medium-entropy (Zr_{1/3}Hf_{1/3}Ta_{1/3})B₂ using the spark plasma consolidation of diboride powders [Electronic resource] / Dmytro DEMIRSKYI [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2020. – Vol. 128, no. 11. – P. 977–980. – Mode of access: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20151> (date of access: 07.04.2025). – Title from screen.

59. Мазур В. И. Введение в теорию сплавов: учебное пособие для студентов металлургических специальностей [Текст] / В. И. Мазур, А. В. Мазур // Лира ЛТД. – Днепропетровск, 2009. – 264 с.

60. Directional crystallization of B_4C-NbB_2 and B_4C-MoB_2 eutectic compositions [Text] / Varvara Paderno, Yuriy Paderno, Vladimir Filippov [and all.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – Vol. 24, no. 1R. – P. 15.

61. TiC–TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties [Text] / D. Vallauri, I.C. Atías Adrián, A. Chrysanthou // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. 1697-1713.

62. Nanostructured TiC_{1-x} - TiB₂ Composites Obtained by Metastability Processing [Electronic resource] / Isabel C. Atías Adrián [et al.] // Advanced Materials Research. – 2006. – Vol. 15-17. – P. 225–230. – Mode of access: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.15-17.225> (date of access: 07.04.2025). – Title from screen.

63. Bilal M. UNIAXIAL PRESSING : report / Muhammad Bilal. – [S.l. : s.n.], 2022. – 8 p. – Available from: https://www.researchgate.net/publication/359014731_UNIAXIAL_PRESSING.

64. LA Bazyma and VA Kutovoy. Vacuum drying and hybrid technologies [Electronic resource] / LA Bazyma and VA Kutovoy // Stewart Postharvest Review. – 2005. – Vol. 1, no. 4. – P. 1–4. – Mode of access: <https://doi.org/10.2212/spr.2005.4.7> (date of access: 07.04.2025). – Title from screen.

65. Microstructure and mechanical properties of B_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method [Electronic resource] / M. Upatov [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, no. 2. – P. 1189–1196. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.049> (date of access: 13.04.2025). – Title from screen.

66. Пат. 30026А Україна, 6 С30В 13/02, 7/00. Спосіб очистки від домішок та вирощування монокристалів тугоплавких матеріалів [Електронний ресурс] / П. І. Лобода ; патентовласник Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”. - №97 125905 ; заявл. 09.12.1997 ; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6. – 6 с. – Режим доступу : <https://uapatents.com/6-30026->

[sposib-ochistki-vid-domishok-ta-viroshhuvannya-monokristaliv-tugoplavkikh-materialiv.html](#). – Назва з екрану. – Дата перегляду : 13.04.2025.

67. Axia ChemiSEM Scanning Electron Microscope [Electronic resource] // Thermo Fisher Scientific. – Mode of access : <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Datasheets/axia-chemisem-datasheet-ds0354.pdf>. – Title from screen. – Date of access : 13.04.2025.

68. Лабораторія електронної мікроскопії [Електронний ресурс] // Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського". – Режим доступу : <https://compnano.kpi.ua/kafedra/laboratorii/laboratoriia-elektronnoi-mikroskopiii/>. – Дата з екрану. – Дата перегляду : 13.04.2025.

69. X-ray Diffraction [Electronic resource] // MyScope. – Mode of access : https://myscope.training/XRD_XRD_basics. – Title from screen. – Date of access : 13.04.2025.

70. HV-1000MBZ Micro Vickers Hardness Tester [Electronic resource] // Jimtec. – Mode of access : <https://www.jimtec.com.cn/product/hv-1000mbz-micro-vickers-hardness-tester/> – Title from screen. – Date of access : 20.04.2025.

71. Niihara K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios [Electronic resource] / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – Vol. 1, no. 1. – P. 13–16. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/bf00724706> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

72. Bagheri M. The Three-Point Bending Test, a Critical Review [Electronic resource] / M. Bagheri. – Adaptive Structures, Eighth Japan/US Conference Proceedings, 1998. – 10 с. – Mode of access : <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9780367812720-70/three-point-bending-test-critical-review-bagheri>. – Title from screen. – Date of access : 20.04.2025.

73. Stubican V. S. Eutectic Solidification in Ceramic Systems [Electronic resource] / V. S. Stubican, R. C. Bradt // Annual Review of Materials Science. – 1981. – Vol. 11, no. 1. – P. 267–297. – Mode of access: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.11.080181.001411> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

74. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf 0.2 Zr 0.2 Ta 0.2 Nb 0.2 Ti 0.2)C high-entropy ceramic [Electronic resource] / Beilin Ye [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102, no. 7. – P. 4344–4352. – Mode of access: <https://doi.org/10.1111/jace.16295> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

75. Dual-phase high-entropy ultra-high temperature ceramics [Electronic resource] / Mingde Qin [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, no. 15. – P. 5037–5050. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.040> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

76. Jones R. M. Mechanics of Composite Materials [Electronic resource] / Robert M. Jones. – [S. l.] : CRC Press, 2018. – Mode of access: <https://doi.org/10.1201/9781498711067> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

77. Fracture behaviour of fibre-reinforced composite materials subjected to shear loading: An experimental and numerical study [Electronic resource] / Haibao Liu [et al.] // International Journal of Lightweight Materials and Manufacture. – 2022. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.07.006> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

78. Evans A. G. Fracture Toughness Determinations by Indentation [Electronic resource] / A. G. EVANS, E. A. CHARLES // Journal of the American Ceramic Society. – 1976. – Vol. 59, no. 7-8. – P. 371–372. – Mode of access: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x> (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

79. Kelly A. Comprehensive composite materials [Electronic resource] / A. Kelly, C. Zweben // Materials Today. – 1999. – Vol. 2, no. 1. – P. 20–21. – Mode of access: [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(99\)80033-9](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(99)80033-9) (date of access: 20.04.2025). – Title from screen.

80. Левченко О. Г. Охорона праці та цивільний захист [Текст] : навч. посіб. для студ. спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія» / О. Г. Левченко. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 337 с.

81. Безпека життєдіяльності та цивільний захист [Текст]: підручник для студ. спеціальностей з природничих, соціально-гуманітарних наук та інженерно-комунікаційних технологій / О. Г. Левченко, О. В. Землянська, Н. А. Праховнік [та ін.]. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 267 с.

82. Левченко О. Г. Охорона праці у зварювальному виробництві: Навчальний посібник [Текст] / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров. – К.: Основа, 2014. – 352 с.

83. 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 : 15.04.2025.

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

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

86. 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.

87. 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

88. Природне і штучне освітлення [Текст] / ДБН В.2.5-28:2018. – [Чинний від 2019-03-01]. – Київ : Мінрегіон України, 2018. – 137 с.

89. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] : ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України. Головне санітарно-епідеміологічне управління, 1999. – 34 с.

90. 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 : 17.04.2025.

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

92. 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.

93. Праховнік Н. А. Екологічна, природно-техногенна безпека [Текст] : курс лекцій : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Інтегровані інформаційні системи» спец. 126-«Інформаційні системи та технології» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Н. А. Праховнік, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 194 с.

94. 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 : 18.04.2025.

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

96. 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.

97. 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.

98. 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.