

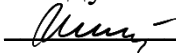
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Інженерно-фізичний факультет
Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

«На правах рукопису»

УДК 621.762:921.1

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

 В. І. Мазур
(підпис) } (ініціали, прізвище)

“ 15 ” травня 2020 р.

Магістерська дисертація
за освітньо-науковою програмою
Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
зі спеціальності 132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
н
ГОМОГЕННОСТІ»

Виконала:

магістрантка II курсу, групи ФК-81мн

Деркач Маргарита Олегівна

Науковий керівник:

професор, к.т.н., Степанчук А. М.

Консультант з Охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

завідувач каф. ОПЦБ, д.т.н., професор, Левченко О. Г.

Рецензент:

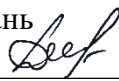
Професор, д.т.н. Хижняк В. Г.






Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Магістрантка


(підпис)

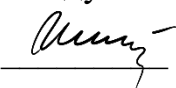
Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут” імені Ігоря Сікорського**

Факультет	Інженерно-фізичний
Кафедра	Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії
Рівень вищої освіти	Другий (магістерський)
Спеціальність	132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
Освітньо-наукова програма	Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
Вибірковий блок	Матеріалознавство композитів і покриттів

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Завідувач кафедри

 Мазур В.І.

“ 15 ” травня 2020 р.

З А В Д А Н Н Я

на магістерську дисертацію магістрантки

Деркач Маргариті Олегівні

1. Тема дисертації: «Властивості плавлених карбідів цирконію та ніобію в області гомогенності».
2. Науковий керівник: професор, к. т. н. Степанчук А. М. затверджений наказом по університету від 17.03. 2020 року № 893-с
3. Строк подання дисертації: 13.05.20
4. Предмет дослідження : структура, фазовий склад та фізико-механічні властивості плавлених карбідних фаз цирконію та ніобію з різним вмістом вуглецю в межах області гомогенності
5. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити):
 - а) літературний огляд:
 - аналіз сучасного стану отримання та вивчення властивостей карбідів перехідних металів;

– визначення природи властивостей та можливості їх використання в матеріалах багатофункціонального призначення.

б) експериментальна частина:

– провести аналіз умов отримання литих карбідів цирконію та ніобію;
– дослідити фазовий та структурний стан композиційного матеріалу;
– дослідити механічні властивості плавлених карбідів та зробити порівняльну характеристику отриманих результатів;

в) результати дослідження та їх обговорення;

– провести аналіз та обговорення отриманих даних, з точки зору сучасних уявлень щодо отримання та експлуатації литих тугоплавких сполук;

г) розділ охорони правці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

– провести аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (мікроклімат, шум, випромінювання, вібрація та ін);

– розробка інженерних рішень для безпеки праці;

– розрахунок захисного заземлення;

– заходи безпеки в умовах надзвичайної ситуації.

6. Перелік графічного матеріалу:

– характеристика вихідних матеріалів;

– методика отримання та дослідження плавлених тугоплавких сполук;

– мікроструктура плавлених карбідів в області гомогенності

– механічні характеристики композитів;

– рентгенограми.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

а) Механічні характеристики фаз плавленого карбіду цирконію в області гомогенності.

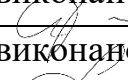
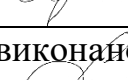
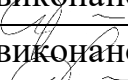
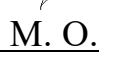
б) Структура, склад, твердість та тріщиностійкість плавленого карбіду цирконію в області його гомогенності

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Завідувач кафедри охорони праці, промислової та цивільної безпеки д. т. н., професор Левченко О. Г	10.04.20	27.04.20

9. Дата видачі завдання: 03.02.2020.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

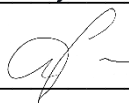
№ п/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк вико- нання етапів магістерської дисертації	Примітка*
1	Патентно-інформаційний пошук та аналіз лі- тературних даних. Написання літературного огляду.	11.02.20	виконано 
2	З плавлених ZrC та NbC отримання зразків для дослідження	22.02.20	виконано 
3	Дослідження фазового та структурного стану композиційних матеріалів	02.03.20	виконано 
4	Визначення механічних властивостей матері- алів	15.03.20	виконано 
5	Проведення рентгенофазових досліджень	27.03.20	виконано 
6	Обробка отриманих експериментальних да- них.	15.04.20	виконано 
7	Аналіз та узагальнення отриманих результатів	22.04.20	виконано 
8	Розділ охорони праці та безпеки в надзвичай- них ситуаціях	27.04.20	виконано 
9	Оформлення пояснювальної записки	08.05.20	виконано 
10	Оформлення графічної частини	10.05.20	виконано 

Магістрантка



Деркач М. О.

Науковий керівник дисертації



Степанчук А. М.

РЕЦЕНЗІЯ
на магістерську дисертаційну роботу
освітньо-кваліфікаційного рівня “магістр” виконаної на тему
“Властивості плавлених карбідів цирконію та ніобію”
студенткою гр. ФК-81мн Деркач Маргаритою Олегівною

Магістерська робота, що рецензується повністю відповідає дипломному завданню.

Робота присвячена актуальній задачі – створенню високотемпературної кераміки, яка знаходить широке застосування в різноманітних галузях, особливо в авіаційній та космічній техніці та ядерній енергетиці. Виходячи з актуальності задачі Деркач М.О. поставила за мету вивчити властивості карбідів цирконію та ніобію з використанням їх у подальшому при розробці високотемпературної кераміки, зокрема для конструкційних елементів ядерних реакторів. При цьому обґрунтувала використання для дослідження властивостей плавлених зразків.

Аналіз літературних даних дозволив Деркач М.О. вибрати для отримання об'єктів дослідження метод плавлення витратних електродів в низькотемпературній плазмі під тиском газу в робочій камері. У наслідок нею були отримані зразки плавлених карбідних фаз цирконію та ніобію, які, як показали дослідження, мають стовідсоткову щільність і не мають домішок. Останні, як відомо, мають значний вплив на властивості карбідів. Тому отримані в роботі дані при вивченні властивостей карбідів слід вважати достовірними.

В роботі проведені дослідження структури плавлених карбідних фаз. Показано, що розмір зерен значно залежить від вмісту вуглецю в карбідних фазах. Також встановлено, що вміст вуглецю у значній мірі впливає на інші досліджені властивості – мікротвердість, тріщиностійкість, модуль Юнга, модуль зсуву, модуль всебічного стиску, коефіцієнт Пуассона. Дослідження властивостей плавлених карбідів проведені з використанням сучасних методів дослідження, що додатково може свідчити про достовірність отриманих результатів.

Аналіз та обговорення отриманих результатів Деркач М.О. провела з використанням сучасних уявлень про вплив складу карбідних фаз в області їх гомогенності. При цьому використовуються уявлення про конфігураційну модель будови речовин Г.В. Самсонова.

В роботі отримані результати, які мають наукову і практичну значимість і можуть бути використані при подальшій розробці процесів отримання матеріалів багатофункціонального призначення за участю твердих тугоплавких сполук.

В роботі також розроблений розділ охорони праці і навколишнього середовища, який виконано відповідно до вимог. Розроблені засади забезпечують необхідні умови при отриманні плавлених тугоплавких сполук та вивченні їх властивостей.

До зауважень по роботі можна віднести наступне.

1. В роботі не приділяється уваги поясненню процесів, які сприяють отриманню плавлених карбідів стовідсоткової щільності і малим вмістом домішок.

2. На деяких рисунках (наприклад 2.12) приводяться порівняльні літературні дані. Бажано робити посилання на літературні джерела.

Вказані зауваження не знижують якості роботи. В ній отримані результати, які мають наукову і практичну значимість і можуть бути використані при подальшій розробці процесів отримання високотемпературної кераміки багатофункціонального призначення.

У цілому робота виконана відповідно до вимог, заслуговує оцінки “Відмінно”, а Деркач М.О. заслуговує присвоєння їй ступеня магістра і кваліфікації “Магістр з матеріалознавства”.

Рецензент,
Професор НТУУ “КПІ”
д.т.н., проф.



В.Г. Хижняк

ВІДГУК
на магістерську дисертаційну роботу
освітньо-кваліфікаційного рівня “магістр” виконаної на тему
“Властивості плавлених карбідів цирконію та ніобію”
студенткою гр. ФК-81мн Деркач Маргаритою Олегівною

Магістерська робота виконувалась у рамках науково-дослідної роботи кафедри. Головною метою роботи було вивчення властивостей карбідних фаз цирконію та ніобію в області їх гомогенності на плавлених зразках для використання їх при встановленні закономірностей створення ультра високотемпературної кераміки для роботи в умовах радіаційного опромінювання.

При виконанні дисертації Деркач М.О. проявила уміння ставити та проводити експериментальні роботи, навички працювати з літературними даними, аналізувати їх. Як наслідок, вона правильно обґрунтувала та використала метод отримання плавлених зразків для дослідження, які мають практично стовідсоткову щільність і не мають домішок.

Проведено вивчення структури отриманих плавлених карбідних фаз та вперше їх механічні властивості з використанням сучасних методів дослідження.

Проведено аналіз отриманих результатів у порівнянні з результатами викладеними в літературі. Показано, що отримані результати узгоджуються з результатами отриманими в інших роботах, в яких використовувались зразки з високим ступенем щільності та чистоти.

Обговорення отриманих результатів Деркач М.О. провела з використанням сучасних уявлень про природу властивостей згідно конфігураційної моделі будови твердих тугоплавких сполук.

За результатами досліджень зроблено 5 доповідей на міжнародних конференціях з публікацією тез, опубліковано 2 статті.

У цілому робота виконана відповідно до вимог. Вважаю, що Деркач М.О. заслуговує присвоєння їй ступеня магістра і кваліфікації “Магістр з матеріалознавства”

Керівник роботи



проф. Степанчук А. М.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація вміщує: стор. 94; рис. 39; табл. 13; бібл. 80

ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ, ПЛАВЛЕНІ КАРБІДИ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТІ

Дисертація спрямована на вирішення **актуальної** задачі – розробки нових матеріалів багатофункціонального призначення, зокрема для конструкційних матеріалів для виготовлення елементів конструкцій ядерних реакторів.

Робота проводилась у межах науково-дослідних робіт кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії згідно плану (програми) № 23-ІФ.

Метою та задачею дисертації було вивчення властивостей плавлених карбідів цирконію та ніобію з метою отримання фундаментальних даних для використання їх при конструюванні нових матеріалів, зокрема тих, що працюють за високих температур та умовах радіаційного опромінювання; встановлення закономірностей та фундаментальних засад отримання матеріалів з наперед заданими структурою та властивостями. **Задачею** роботи було вибір та обґрунтування вихідних матеріалів, вивчення процесів отримання плавлених тугоплавких сполук, їх фазового складу, структури та фізико-механічних властивостей і, як наслідок, встановлення фундаментальних засад впливу цих факторів на кінцеві властивості матеріалу.

Об'єктом досліджень дисертації були плавлені карбіди цирконію та ніобію виходячи з передбачення, що отримання їх зі стовідсотковою щільністю та мінімальною кількістю домішок дозволить отримати достовірні дані щодо їх властивостей.

Предмет дослідження – структура, фазовий склад та фізико-механічні властивості плавлених карбідних фаз цирконію та ніобію з різним вмістом вуглецю в межах області гомогенності.

Науковою новизною одержаних результатів є вперше виміряні фізико-механічні властивості карбідних фаз цирконію та ніобію на плавлених зразках, що дало можливість запропонувати фундаментальні засади природи їх властивостей.

Практичне значення полягає у тому, що отримані в роботі дані можуть бути використані під час конструювання матеріалів для роботи за високих температур та за умов радіаційного опромінювання.

Результати дисертації опубліковані у 2-х статтях та обговорені на 5-х наукових конференціях.

ABSTRACT

The work contains: 94 p., 39 fig., 13 tabl., 80 refer.

REFRACTORY COMPOUNDS, MELTED CARBIDES, MICROHARDNESS,
MECHANICAL PROPERTIES, HOMOGENEITY AREA

The dissertation is aimed at solving a **topical** problem - the development of new multifunctional materials, in particular for structural materials for the manufacture of structural elements of nuclear reactors.

The work was carried out within the research works of the Department of High Temperature Materials and Powder Metallurgy according to the plan (program) № 23-IF.

The aim and task of the dissertation were to study the properties of fused zirconium and niobium carbides to obtain fundamental information for their use in the design of new materials, in particular those operating at high temperatures and radiation conditions; establishing patterns and fundamental principles of obtaining materials with predetermined structure and properties. **The task** was to select and substantiate the source materials, to study the processes of obtaining fused refractory compounds, their phase composition, structure, physical and mechanical properties and, as a consequence, to establish the fundamental principles of influence of these factors on the final properties of the material.

The object of the research was fused zirconium and niobium carbides based on the assumption that obtaining them with one hundred percent density and a minimum amount of impurities will provide reliable information on their properties.

The subject of research is the structure, phase composition, physical and mechanical properties of fused carbide phases of zirconium and niobium with different carbon content within the region of homogeneity.

The scientific novelty of the obtained results is the first measured physical and mechanical properties of the carbide phases of zirconium and niobium on molten samples,

which made it possible to propose the fundamental principles of the nature of their properties.

The practical significance lies in the fact that the data obtained in this work can be used in the design of materials for operation at high temperatures and under conditions of radiation exposure.

The results of the dissertation are published in 2 articles and discussed at 5 scientific conferences.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	12
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	14
1.1 Загальна характеристика тугоплавких сполук.....	14
1.1.1 Структура.....	14
1.1.2 Діаграми стану метал – вуглець.....	16
1.1.3 Види хімічних зв'язків в карбідах.....	22
1.2 Властивості карбідів перехідних металів.....	30
1.2.1 Мікротвердість.....	30
1.2.2 Пружні механічні властивості.....	33
1.2.3 Електрофізичні властивості карбідів перехідних металів IVa – Va підгрупи.....	35
1.2.4 Стійкість карбідів в умовах радіаційного опромінення.....	36
1.2.5 Поведінка тугоплавких сполук при високих температурах.....	39
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	44
2.1 Отримання плавлених карбідів цирконію та ніобію.....	44
2.2 Дослідження структури плавлених карбідів.....	48
2.2.1 Металографічний аналіз.....	48
2.2.2 Рентгенографічні дослідження.....	49
2.2.3 Механічні властивості.....	54
2.2.4 Вивчення механічних властивостей ультразвуковим методом.....	56
3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	62
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	69
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ).....	70
4.2 Безпека технологічного процесу та обладнання.....	72
4.3 Розрахунок інженерного рішення.....	74
4.3.1 Перевірочний розрахунок захисного заземлення.....	74
4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях.....	77
4.5 Висновки до розділу.....	81
ВИСНОВКИ.....	83

CONCLUSIONS.....	85
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	87

ВСТУП

Найважливіші науково-технічні досягнення сучасності невід’ємно пов’язані з розробкою і створенням нових класів і типів матеріалів, вивченням їх фізико-хімічних і механічних характеристик та пошуком нових, нетрадиційних способів отримання цих матеріалів у сучасній техніці.

На сьогодні досить актуальною проблемою є покращення експлуатаційних властивостей машин і механізмів, які широко застосовуються в різноманітних галузях науки і техніки. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є розробка нових матеріалів за участю тугоплавких сполук до яких, перш за все, необхідно віднести тверді тугоплавкі сполуки – сполуки перехідних металів IVa – VIa підгруп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва з вуглецем, бором, азотом та кремнієм [1] – [6]. Ці сполуки мають високу температуру плавлення, навіть при підвищених температурах зберігають високу твердість, володіють високими вогнетривкими та антикорозійними властивостями, металевим характером провідності. Найбільш розповсюдженим та важливим в технічному співвідношенні класом сполук цього типу є карбіди, які вже достатньо широко використовуються в різноманітних галузях техніки [2].

При виготовленні виробів з твердих тугоплавких сполук та матеріалів за їх участю в основному використовують метод порошкової металургії [7]. В основі цього методу лежить отримання порошків вихідних матеріалів [8], формування з них заготовок потрібної для роботи форми з заданою міцністю [9] та їх термічна обробка(спікання). Кожна з зазначених операцій вносить свій важливий внесок для досягнення всіх властивостей кінцевих порошкових виробів. Але особливістю технології отримання виробів з тугоплавких сполук та матеріалів за їх участю є те, що вони у багатьох випадках мають залишкову пористість, що може погіршувати їх властивості. Особливо актуальним є наявність пористості при використанні тугоплавких сполук для виготовлення з них конструкційних елементів ядерних реакторів. Наявність пористості, особливо закритої, сприяє накопиченню в ній радіоакти-

вних ізотопів газоподібних продуктів ланцюгової реакції з великим перетином поглинання нейтронів, що може призвести до зниження потужності ядерного реактору. Тому для виготовлення конструкційних елементів ядерних реакторів необхідно використовувати тверді тугоплавкі сполуки з максимально можливою щільністю (мінімальною пористістю).

Також при використанні матеріалів (зразків) з тугоплавких сполук для вимірювання їх фізико-механічних властивостей не завжди дає можливість визначити їх істинні значення.

Для одержання достовірних значень фізико-механічних характеристик, які б можливо було без особливих допущень приписати матеріалу, що досліджується, найбільш доцільним було б проведення досліджень на монокристальних зразках, одержання яких у багатьох випадках пов'язане із значними труднощами. У якості першого наближення до таких зразків можуть бути використані зразки плавлених тугоплавких сполук, у яких відсутня пористість, менший вміст домішок та інші переваги перед зразками одержаних традиційними методами порошкової металургії [10] – [15].

У зв'язку з викладеним дослідження властивостей плавлених тугоплавких сполук з метою визначення галузей їх застосування є досить актуальною задачею. Виходячи з перспективи застосування їх, особливо карбідів цирконію та ніобію, які мають досить широкі області гомогенності в межах яких змінюються їх властивості, в якості конструкційних матеріалів в ядерній енергетиці [16] – [19], в роботі була поставлена мета дослідити їх механічні характеристики на плавлених зразках різного складу в межах області їх гомогенності.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Для аналізу отриманих в роботі даних та їх інтерпретації з використанням сучасних уявлень про природу властивостей тугоплавких сполук нижче розглянемо існуючі літературні дані про них.

1.1 Загальна характеристика тугоплавких сполук

1.1.1 Структура

Карбіди перехідних металів IVa – VIa підгруп утворюють фази проникнення або близькі до них фази з ізольованими атомами вуглецю. У цих фазах атоми металу утворюють одну з типових металевих ґраток – гексагональну компактну, кубічну гранецентровану або об'ємно центровану, а атоми неметалу проникають між металевими атомами. Характер структури того чи іншого з'єднання металу з вуглецем, бором, азотом і воднем для металів перехідної групи, згідно з правилом Хегга [1], [20], [21] майже завжди визначається співвідношенням атомних радіусів металу Me та неметалу X. При відношенні $R_x/R_{Me} \leq 0,59$ утворюються фази проникнення, при відношенні $R_x/R_{Me} \geq 0,59$ – фази зі складною ґраткою. Однак емпіричне правило Хегга має виняток. Так, монокарбіди вольфраму та молібдену, для яких $R_x/R_{Me} \leq 0,59$, не є фазами проникнення. Відомо, що число октаедричних пор при щільній упаковці атомів в кристалічній решітці відповідає числу металевих атомів. Впровадження вуглецю в ці октаедричні проміжки між атомами металу призводить до утворення карбідів металів зі структурою типу $\text{NaCl}(\text{O}_h^5)$.

Взаємне розташування атомів неметалу в цій структурі таке ж, як і металевих атомів. Атоми неметалу утворюють кубічну ґратку, зміщену по відношенню до ґратки металу на половину діагоналі елементарної комірки. Фази, близькі за складом до стехіометричного складу карбіду, але з недостатньою кількістю атомів вуглецю мають дефектну ґратку, в якій частина октаедричних пор залишається незаповненою. Порожні октаедричні проміжки в таких кристалах розташовані хаотично.

Як вказують Г. В. Самсонов і Я. С. Уманський [1], такі фази з дефектними структурами слід розглядати як побудовані за типом вираховання тверді розчини металу у відповідному з'єднанні.

Слід мати на увазі, що майже всі фази проникнення є фазами змінного складу [20], [21], іноді з широкими областями гомогенності (табл.1.1). Проте опис цих фаз проводиться за допомогою звичайних хімічних формул. Ці формули відповідають таким складам фаз, які характеризуються найбільш правильним розташуванням атомів неметалу в кристалічній ґратці.

Таблиця 1.1 – Області гомогенності монокарбідів перехідних металів
IVa – Va підгруп [20] – [24]

Карбіди	Межа області гомогенності
TiC	TiC _{0,43} – TiC _{1,0}
ZrC	ZrC _{0,54} – ZrC _{1,0}
HfC	HfC _{0,58} – HfC _{1,0}
VC	VC _{0,70} – VC _{0,88}
NbC	NbC _{0,72} – NbC _{1,0}
TaC	TaC _{0,73} – TaC _{0,96}

Метали IVa підгрупи утворюють монокарбіди, які кристалізуються в ГЦК ґратці типу NaCl. Для цих карбідів характерні широкі області гомогенності (табл.1.1) в межах яких значення періодів ґратки лінійно зростає зі збільшенням вмісту вуглецю.

Перехідні метали Va підгрупи утворюють карбідні фази Me₂C і MeC. Фази Me₂C кристалізуються в гексагональній ґратці типу Mo₂C [25]. Монокарбіди кристалізуються в ГЦК ґратці типу NaCl. Область гомогенності у монокарбідів цієї групи менше, ніж у карбідів металів IVa підгрупи.

З металів VIa підгрупи тільки хром утворює 3 карбіди. Нижчий карбід Cr_{23}C_6 кристалізується в ГЦК ґратці, яка представляє самостійний структурний тип, карбід Cr_7C_3 кристалізується в гексагональній ґратці типу Ru_7V_3 [26]. Вищий карбід має ромбічну структуру самостійного типу.

Молібден і вольфрам утворюють фази Me_2C і MeC . Фази Me_2C кристалізуються в гексагональній ґратці типу Mo_2C , а MeC – в гексагональній ґратці типу MoC . У вищих карбідів перехідних металів VIa підгрупи область гомогенності практично відсутня.

1.1.2 Діаграми стану метал – вуглець

Карбіди перехідних металів IVa підгрупи, як уже було відзначено вище, характеризуються одним з'єднанням з кубічною ґраткою типу NaCl , які мають широку область гомогенності (табл. 1.1) аж до $\text{MeC}_{1,0}$. Карбідна фаза металів цієї групи плавиться при температурі набагато більшій, ніж температура плавлення відповідного металу (рис. 1.1 – 1.3).

Системи перехідних металів Va підгрупи більш складні (рис. 1.4 – 1.6). Між металом та монокарбідом утворюється, як правило, інша фаза складу, що має більш вузьку область гомогенності при кімнатній температурі. Цей карбід розкладається по перетектичній реакції на рідку фазу і монокарбід при складі $\text{MeC}_{0,6}$.

Ще більш складні системи $\text{Me} - \text{C}$ перехідних металів VIa підгрупи.

Титан - вуглець. Найбільш повний огляд даних про систему $\text{Ti} - \text{C}$ наведено в роботах [27], [28]. Загальновизнаною в даний час є діаграма стану $\text{Ti} - \text{C}$ (рис. 1.1). Згідно цієї діаграми існує лише одна карбідна фаза TiC_{1-x} з кубічною гранецентрованою ґраткою і широкою областю гомогенності. Ширина області гомогенності складає 37 – 50 ат. % [29] – [31]. Період кристалічної ґратки TiC зі зменшенням вмісту вуглецю зменшується. Деякі розбіжності в абсолютних значеннях періоду, за даними різних авторів, очевидно пов'язані з різною чистотою карбіду, який використовували під час дослідження. Так, наприклад, присутність кисню в карбіді завжди викликає стиснення ґратки і, відповідно, зменшення її періоду.

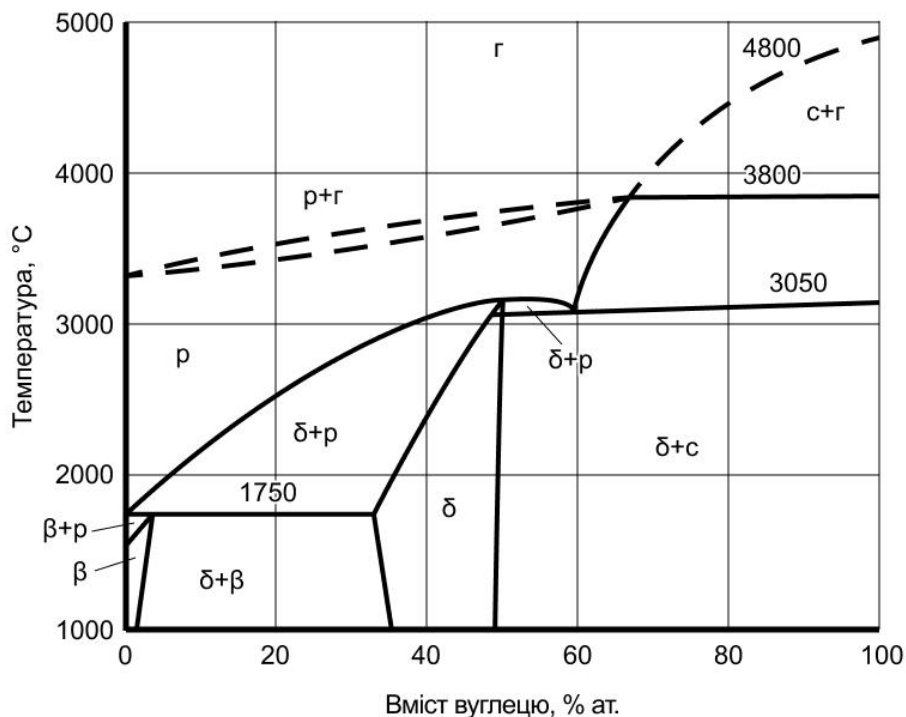


Рисунок 1.1– Діаграма стану системи Ti – C

Цирконій – вуглець. Систематичне дослідження сплавів цирконію з вуглецем проводилося в роботах [32] – [35].

Згідно з останньою діаграмою (рис. 1.2), побудованої Р. Сара [35], в системі Zr – C існує один карбід ZrC_{1-x} з кубічною гранецентрованою ґраткою. Область гомогенності цього карбиду лежить в межах складів $ZrC_{0,62}$ – $ZrC_{1,0}$ (38,5 – 50,0 ат.%).

Дані про зміну параметра решітки в області гомогенності по різних роботах дещо відрізняються один від одного, що можна пояснити тими ж причинами, що і для карбиду титану.

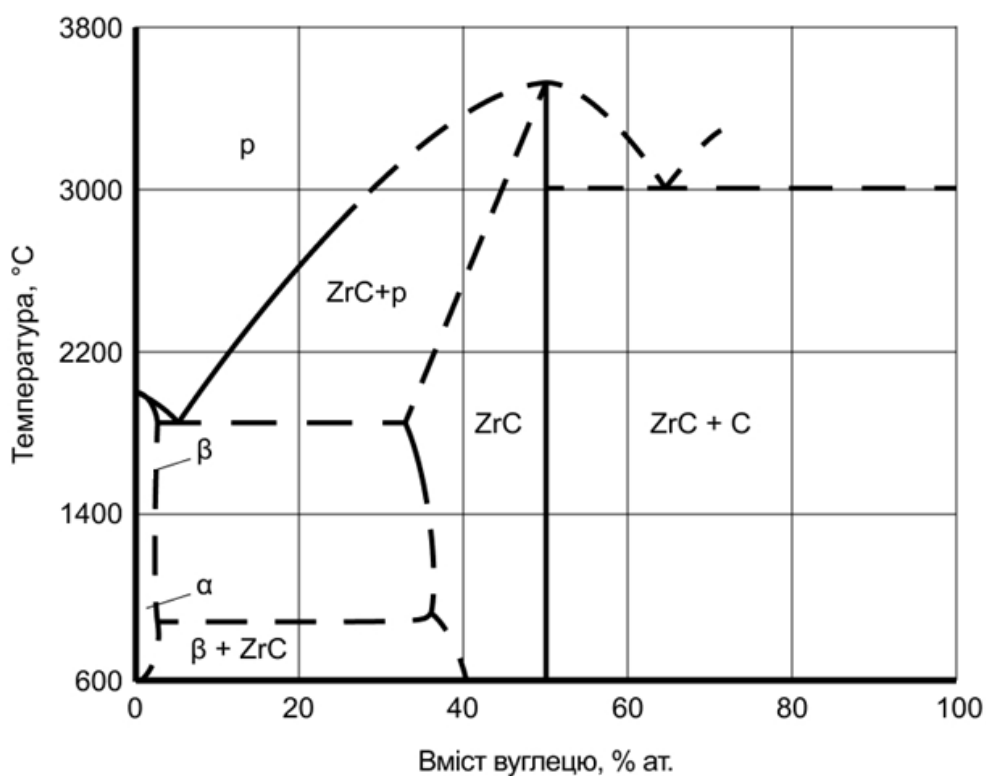


Рисунок 1.2 – Діаграма стану системи Zr – C

Гафній-вуглець. Першою спробою графічного представлення системи Hf – C слід вважати роботу Голдшмідт. Агте і Альтертум [23] встановили, що в системі HfC є тільки одне з'єднання (HfC) з температурою плавлення (3890°C), а також припускали наявність в ньому області гомогенності подібно карбідам титану і цирконію.

Дійсно, в даний час встановлено існування в системі Hf – C одного карбіду HfC_{1-x} (рис. 1.3) [33], [34] з кубічною гранецентрованою ґраткою типу NaCl і параметром $a = 0,4640$ нм; $a = 0,4641$ нм; $a = 0,4635$ нм; $a = 0,4629$ нм. Область гомогенності лежить в межах складів $\text{HfC}_{0,58} - \text{HfC}_{1,0}$ (37 – 50 ат. % C) зі зміною періоду ґратки карбіду в ній від 0,4614 – 0,4631 нм (при екстраполяції на чистий HfC = 0,4628 нм) [39], [40].

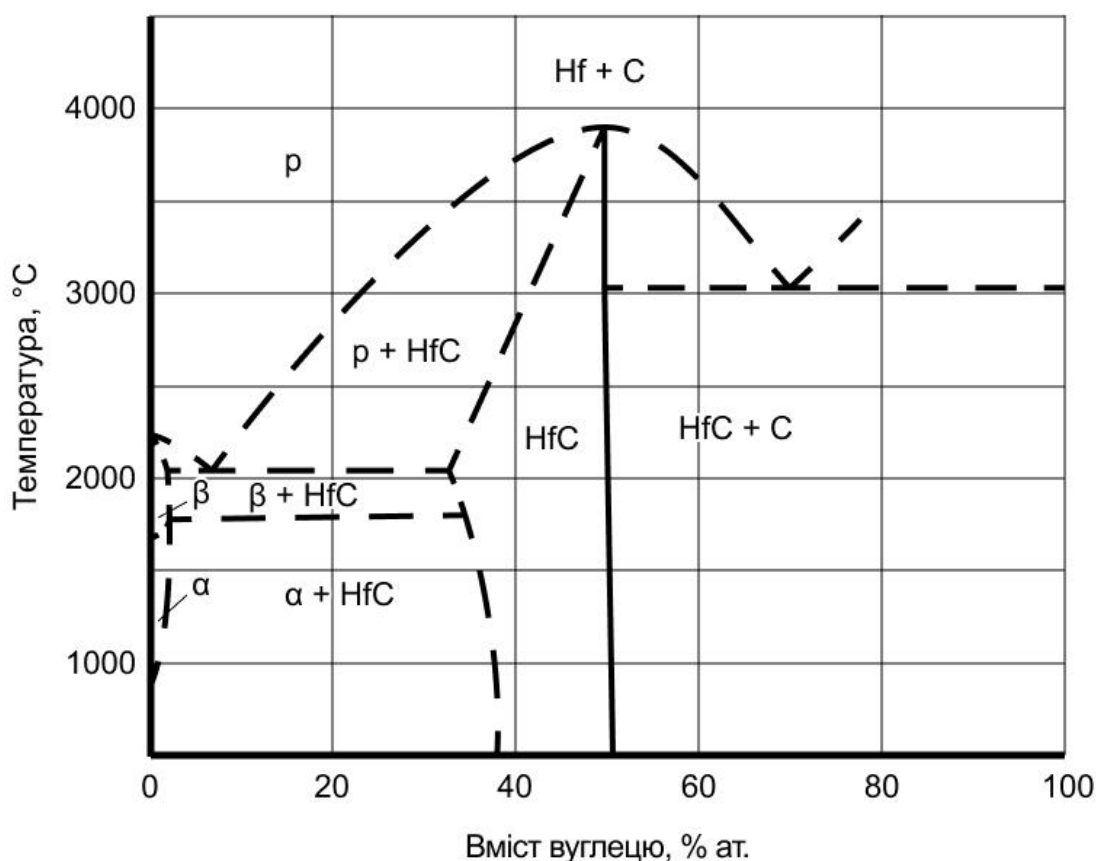


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи Hf – C

Ванадій – вуглець. Досить широкий огляд даних про карбіди ванадію наведено в роботах [27], [28]. На сьогоднішній день встановлено, що в системі V – C утворюються два карбіди – монокарбід ванадію VC з порівняно широкою областю гомогенності і нижчий карбід V_2C з вузькою областю гомогенності.

Найбільш вірогідною вважається діаграма стану системи V – C приведена на рисунку 1.4 [28]. Встановлено, що нижня межа області гомогенності фази VC_{1-x} залежить від температури і лежить за даними багатьох авторів при $VC_{0,6-0,75}$. Верхня межа відповідає складу $VC_{0,875}$. Параметр кубічної ґратки цього карбіду змінюється в області гомогенності лінійно від $a = 0,4127$ нм до $a = 0,4167$ нм.

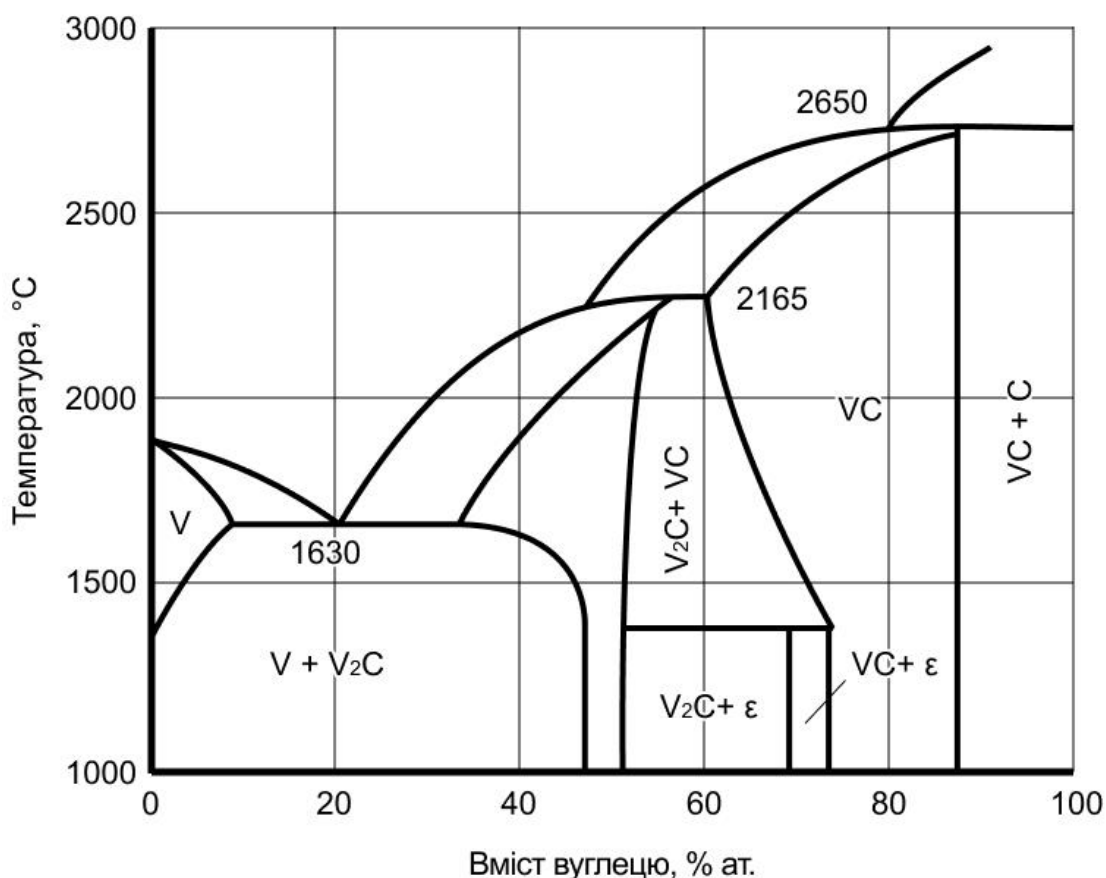


Рисунок 1.4 – Діаграма стану системи V – C

Ніобій-вуглець. Дослідженню системи ніобій-вуглець присвячено ряд робіт, огляд яких зроблений в монографіях [27], [28], проте спільної думки про будову діаграми стану системи Nb – C в даний час немає.

У роботах [24], [27] було показано, що в цій системі існує два карбіди, що володіють різними кристалічними структурами – Nb₂C з гексагональною ґраткою типу Nb₂N і NbC з кубічною гранецентрованою ґраткою типу NaCl (табл. 1.3).

В роботі [24] визначено області гомогенності обох карбідів для Nb₂C – NbC_{0,35-0,5} і для NbC – NbC_{0,72-1,0}, що задовільно збігається з результатами інших досліджень [27].

Діаграма стану Nb – C по Кіффер і Бенезовському [28] приведена на рисунку 1.5.

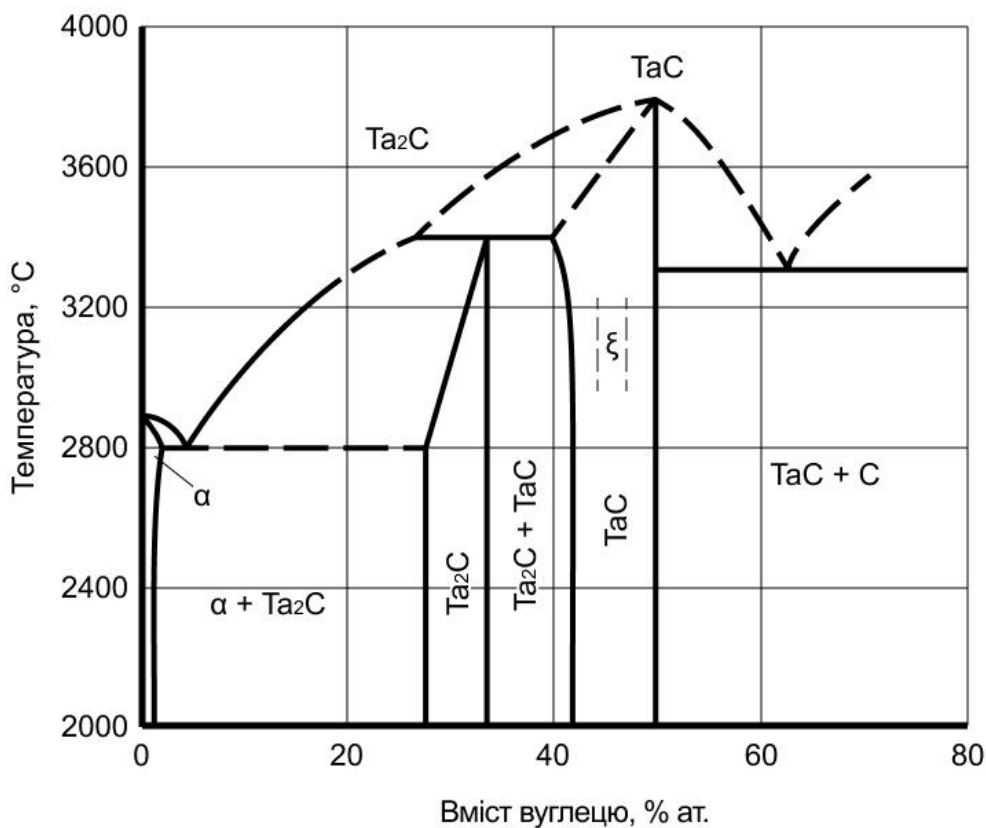


Рисунок 1.6 – Діаграма стану системи Та – С

1.1.3 Види хімічних зв'язків в карбідах

Властивості сполук, у тому числі і карбідів, багато у чому залежать від типу хімічного зв'язку між атомами в них. Хімічний зв'язок – це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка двох- або багатоатомна система.

Як відомо є такі види хімічного зв'язку:

- іонний;
- ковалентний;
- металевий.

Іонний зв'язок утворюється під час взаємодії атомів, які дуже відрізняються один від одного за електронегативністю (рис. 1.7):

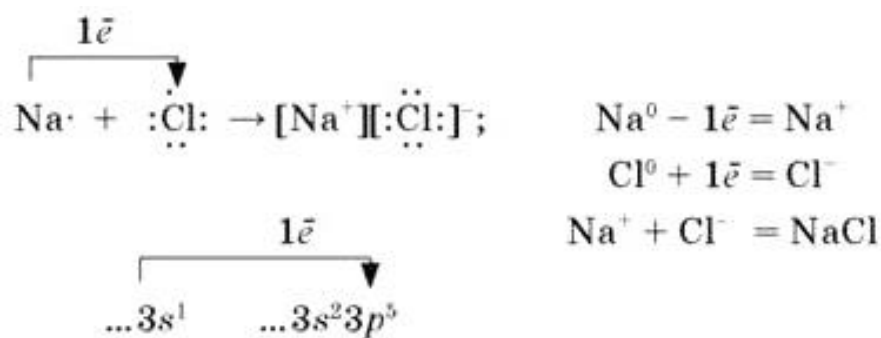


Рисунок 1.7 – Загальна схема іонного зв'язку

Протилежно заряджені іони притягуються один до одного, утворюючи іонні сполуки, найбільш типовим представником є NaCl.

Металічний зв'язок існує в металах та їх сплавах між позитивними іонами та відносно вільними електронами (електронним газом), що є спільними для усіх іонів (рис. 1.8).

У металічних елементів енергія іонізації є нижчою, ніж у неметалічних. Тому валентні електрони легко відриваються від атомів і стають спільними для всього кристала. Так утворюються позитивні іони металічних елементів та електронний газ – сукупність рухливих електронів, які зв'язують катіони металічних елементів. Типовий металічний зв'язок характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних металів зв'язок між атомами частково є ковалентним.

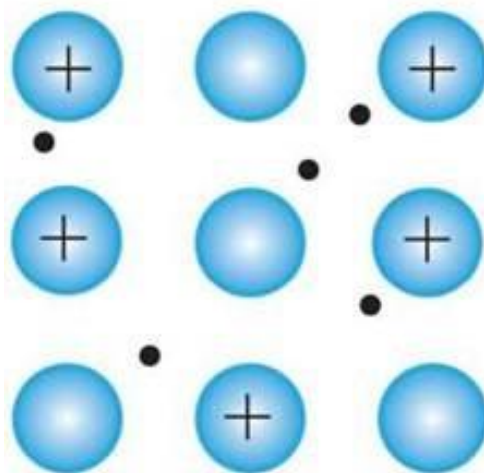


Рисунок 1.8 – Схема металічного зв'язку [36]

Ковалентний зв'язок утворюється за рахунок спільних електронних пар. Існують два механізми утворення ковалентного зв'язку – обмінний і донорно-акцепторний (рис. 1.9 та рис. 1.10).

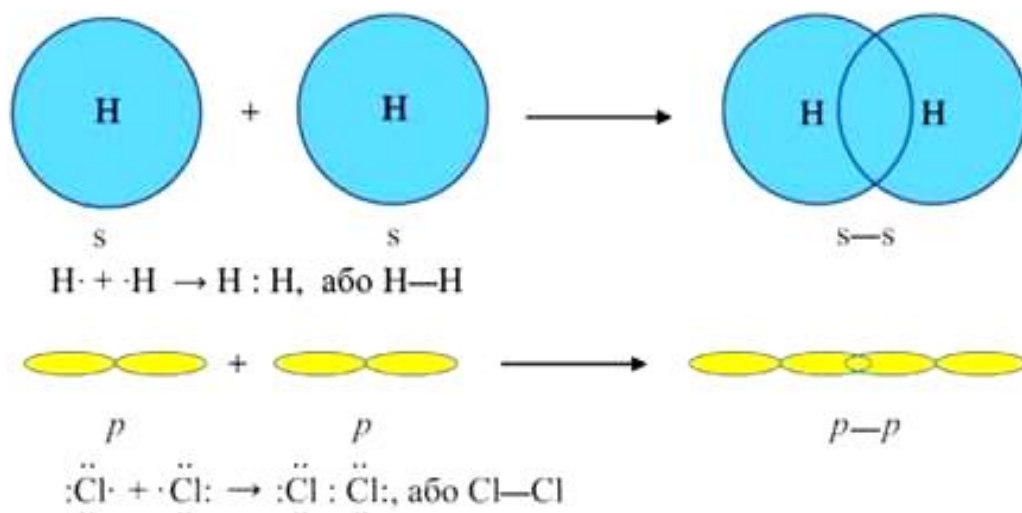


Рисунок 1.9 – Схема обмінного механізму утворення ковалентного зв'язку [36]

В обох прикладах ковалентний зв'язок об'єднує атоми одного й того самого елемента, тобто атоми з однаковою електронегативністю. Тому електронна густина зв'язку однаковою мірою належить обом атомам. Такий зв'язок називається неполярним.

У всіх наведених прикладах хімічний зв'язок здійснювався внаслідок утворення однієї спільної пари електронів. Проте атоми здатні утворювати дві або три спільні електронні пари. Число спільних електронних пар називають кратністю зв'язку.

Інший механізм утворення ковалентного зв'язку – донорно-акцепторний. Розглянемо його на прикладі утворення катіону амонію NH⁺:

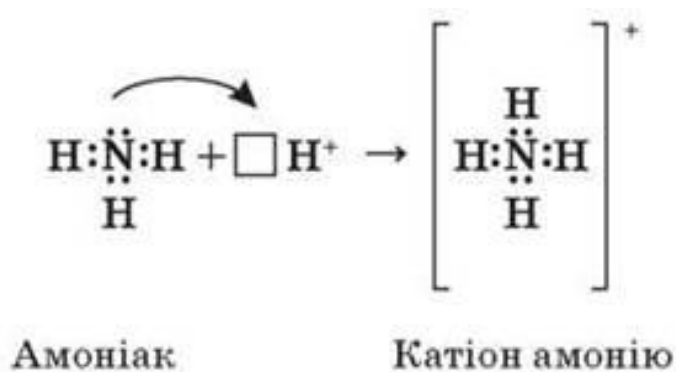


Рисунок 1.10 – Схема утворення донорно-акцепторного зв'язку амонію [36]

Якщо за обмінним механізмом утворення ковалентного зв'язку кожний атом надає у спільне користування свій неспарений електрон, то в цьому випадку електронну пару дає тільки один атом Нітрогену – донор електронів. Атом, який приймає електронну пару в спільне користування (наразі це катіон Гідрогену, що надає свою вакантну орбіталь), називається акцептором. У результаті всі чотири зв'язки N – H у катіоні амонію абсолютно рівноцінні.

Також ковалентний тип зв'язку можуть називати – атомним зв'язком. Так, як він здійснюється за рахунок спарених (усупільнених) електронів. Тобто, два зовнішніх електрона з протилежними спінами належать одночасно двом атомам. Зв'язок строго направлений.

Для структур з таким типом зв'язку характерні малі координаційні числа. Це, в першу чергу, елементи IV-ї групи таблиці Менделєєва.

Сам зв'язок найміцніший серед усіх відомих, тому це тверді, міцні кристали з високою температурою плавлення. Ковалентні кристали – напівпровідники або діелектрики.

На сьогоднішній день існує багато теорій про розуміння природи та взаємозв'язок між хімічним зв'язком та іншими властивостями. Конфігураційна модель будови твердого тіла почала формуватися чисто інтуїтивно в хімії і фізиці ще в 1933 році. Великий внесок у її формування і розвиток зробили Г. В. Самсонов, І. Ф. Прядко та Л. Ф. Прядко [21].

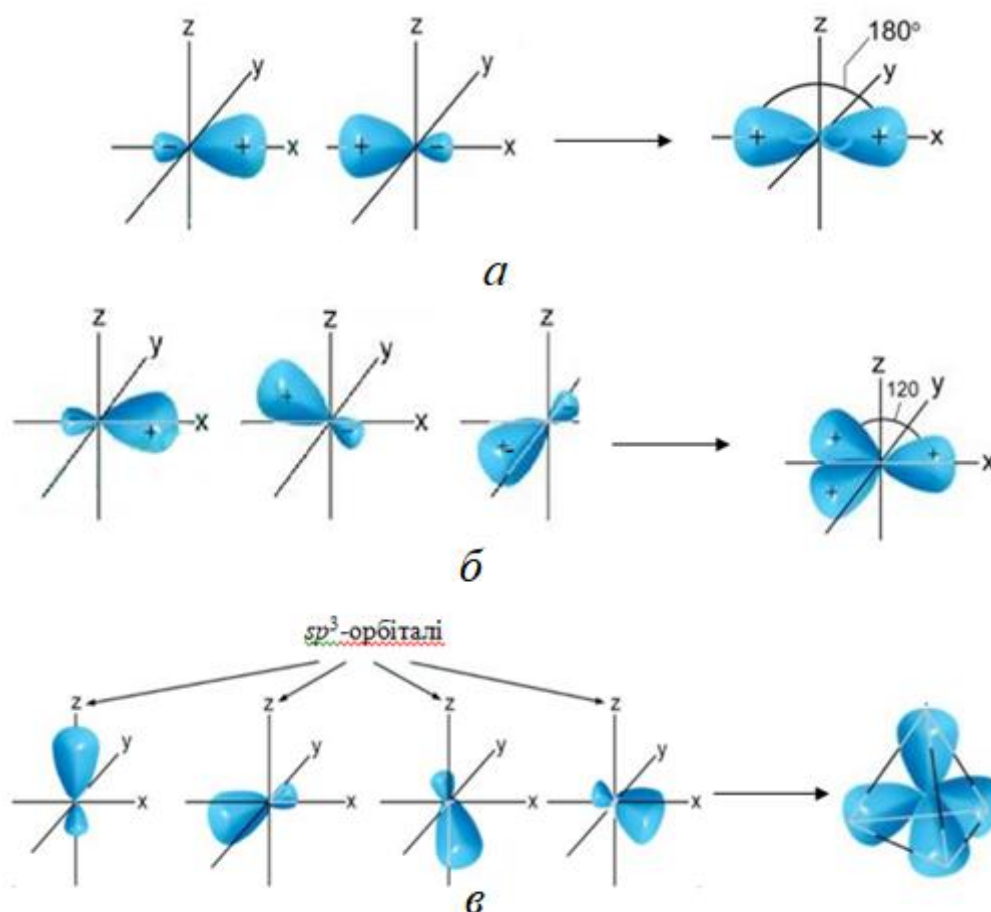
Модель конфігураційної локалізації валентних електронів широко застосовують для опису структури тугоплавких сполук. Ця модель дозволяє досить просто та з єдиних позицій описувати особливості й різноманітності властивостей цих сполук. Недолік цієї моделі – її якісність. Але цей недолік компенсується можливістю цієї теорії пояснювати будь-які властивості з єдиних позицій. Основою моделі конфігураційної локалізації валентних електронів (КЛВЕ) є низка припущень (постулатів). Суть першого постулату моделі КЛВЕ є те, що під час утворення конденсованого стану речовини з ізолюваних атомів відбувається розподіл валентних електронів цих атомів на локалізовані та колективізовані групи. Частина електронів локалізується в атомних сферах тих чи інших сортів атомів. Інші електрони розглядаються як колективізовані, такі що блукають між атомними сферами по всьому кристалу і не відрізняються щодо атомних сфер. Суть наступного постулату моделі КЛВЕ полягає у тому, що не дивлячись на такий поділ зберігається відмінність в атомній симетрії хвильових функцій електронів, тобто s -, p -, d - та f -електронів. Мається на увазі, що з утворенням конденсованої фази зберігається генезис електронних орбіталей [21].

Атомні сфери, що займають еквівалентні відносно точкової групи вузли кристалічної ґратки, квантово-механічно не відрізняються. Як кількісну міру електронів, що заселяють такі сфери, було запропоновано розглядати статистичну вагу миттєвих електронних об'єднань з однаковою симетрією хвильової функції. Можна уявити, що якщо у якийсь певний момент часу в i -й атомній сфері знаходиться n електронів, а в j -й атомній сфері у той же момент часу $-m$ електронів цієї симетрії, а в k -й атомній сфері $-q$ електронів, де m , n , q – набувають значень цілих чисел від нуля до граничної кількості електронів із цією симетрією хвильової функції в ізолюваному атомі (тобто 2 для s -, 6 для p -, 10 для d -, 14 для f -електронів), то у наступний, найближчий до попереднього, момент часу розподіл кількості електронів (електронних конфігурацій) змінюється, але так, що загальна кількість електронів даної симетрії лишається незмінною. Відносна кількість електронів, що перебувають в атомних сферах, до загальної кількості електронів у конденсованій фазі розглядається як статистична вага КЛВЕ, а відносна кількість атомних сфер, кожна з

яких зайнята m -, n -, q - електронами, до загальної кількості атомних сфер розглядається як статистична вага цієї електронної конфігурації. Таким чином, модель КЛВЕ, так само як і будь-яка квантово-механічна модель, розглядає імовірний розподіл електронів у конденсованій фазі. Наступним постулатом моделі КЛВЕ є енергетична нерівноцінність електронних конфігурацій, локалізованих в атомних сферах. Найстабільнішими, а отже, з максимальним часом життя, вважаються конфігурації, які характеризуються числами m , n , q кратними 1 (для s -електронів), 3 (для p -електронів), 5 (для d -електронів), 7 (для f -електронів), при цьому нуль розглядається як ціле число. Такі “наполовину” заповнені та “цілком” заповнені електронні системи мають сферичну симетричність та найнижчу енергію, як відзначав англійський фізик Генрі ще у 30-ті роки минулого сторіччя [21].

У моделі КЛВЕ такі електронні конфігурації розглядаються як найстабільніші, що утворюють дискретний набір конфігурацій $s^0, s^1, s^2, p^0, p^3, p^6, d^0, d^5, d^{10}, f^0, f^7, f^{14}$, на тлі електронних конфігурацій безперервного спектру, що відповідає усім іншим можливим числам m , n , q . У моделі КЛВЕ такі стабільні електронні конфігурації розглядаються як валентнозв’язуючі. Максимальні можливості для утворення хімічного зв’язку мають наполовину заповнені конфігурації, оскільки мають найбільшу кількість наполовину заповнених (для окремого атома) комірок фазового простору. При цьому валентні s -конфігурації, що мають лише дві комірки фазового простору і найвищу у вільному атомі енергію, можуть зробити невеликий внесок у міжатомне зчеплення [21].

Для розуміння природи трьох варіантів розташування зв’язків атома вуглецю знадобилося уявлення про три типи гібридизації (рис. 1.11)



a – sp -гібридизація; *б* – sp^2 -гібридизація; *в* – sp^3 -гібридизація

Рисунок 1.11 – Утворення гібридизації атомних орбіталей [36]

Стан f -симетрії, навпаки, має дуже низьку енергію, сильно зв'язаний з ядром цього конкретного атома і заекранований електронами більш високих станів. За виключенням деяких особливих випадків, f -електрони не беруть безпосередньої участі в хімічному зв'язку, але в наслідок $d \rightarrow f$ переходів можуть впливати на розподіл d -електронів. Таким чином, найбільший внесок до хімічного зв'язку роблять p^3 - та d^5 -конфігурації. На відміну від розглянутих вище стабільних конфігурацій, конфігурації проміжного спектра розглядають як нестабільні. Вони перебувають у стані безперервного обміну з колективізованими електронами і, по суті, мало відрізняються від них енергією. Ці конфігурації не роблять внеску до міжатомного зчеплення, але дають внесок до електронної теплоємності, парамагнетизму Паулі та інших електронних процесів, пов'язаних з наявністю вільної енергії поверхні Фермі.

Статистична вага стабільних атомних конфігурації (СВАСК) визначається як відношення кількості електронних конфігурацій $m, n, q = 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 14$ (залежно від орбітального квантового числа, тобто від типу симетрії хвильової функції s, p, d, f) до кількості можливих конфігурацій в еквівалентних атомних сферах [21].

З утворенням твердого тіла з ізольованих атомів зовнішні, далекі від стабільних, під оболонки не зберігаються, а зазнають суттєвих змін. Так стан s^2p^2 , характерний для індивідуального атома, легко перетворюється за рахунок $s \rightarrow p$ -збудження у конфігурацію sp^3 у конденсованій фазі; $s \rightarrow p$ -переходи реалізуються легше, якщо у передбачуваному спектрі $sp, sp^2, sp^3, \dots, s^2p^6$ домінують енергетично стійкіші (стабільніші) конфігурації. Атоми із зовнішніми під оболонками s^2p, s^2p^2 прагнуть за рахунок $s \rightarrow p$ -переходів і обміну електронами набути квазістабільної електронної конфігурації sp^3 . Елементи, у яких ізольовані атоми мають стан s^2p^3 (азот, фосфор) за рахунок $s \rightarrow p$ -переходів за схемою $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + p$, набувають конфігурації або sp^3 (зі слабо зв'язаним електроном), або за рахунок додаткових електронів s^2p^6 . Якщо атоми мають конфігурацію s^2p^4, s^2p^5 , то найімовірніше для них утворення конфігурації s^2p^6 за рахунок додаткових електронів. Наслідком стабільності конфігурації s^2p^6 є одноатомність інертних газів. Якщо кількість локалізованих d -електронів на один атом більша від нуля або дорівнює п'яти, то в перехідному металі існують стабільні конфігурації d^0 та d^5 , у випадку, коли кількість локалізованих d -електронів від 5 до 10, для перехідних металів характерне утворення стабільних d^5 та d^{10} конфігурацій. На сьогоднішній день постулат конфігураційної моделі твердого тіла про прагнення до створення стабільних електронних конфігурацій атомами, що приймають участь у хімічному зв'язку, як особливий фізико-хімічний фактор, який впливає на стійкість фаз, надійно обґрунтований і є складовою частиною фундаментальної квантово-статистичної теорії речовини. Цей постулат дозволив пояснити аномально низькі температури плавлення Eu і Yb у ряду рідкісноземельних металів. Г. В. Самсонов на широкому експериментальному матеріалі показав наявність тісного зв'язку між схильністю елементів до електронних перебудов і особливостями поведінки їх фізичних властивостей у ряду і групі

періодичної системи, в різних поліморфних модифікаціях, в різноманітних фазах та сплавах [21].

1.2 Властивості карбідів перехідних металів

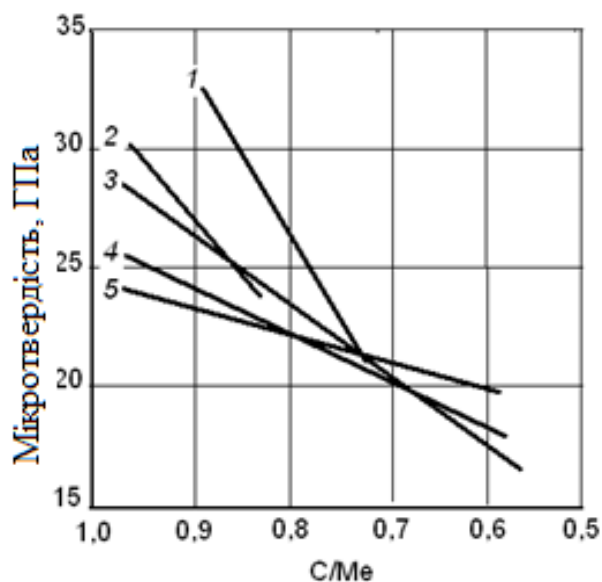
Як вже зазначалось вище, тугоплавкі сполуки, а саме карбіди перехідних металів IVa – VIa підгруп періодичної системи Д.І. Менделєєва мають широке застосування при створенні різних виробів і матеріалів та покриттів [2].

Карбіди перехідних металів відносяться до матеріалів, які мають ряд характерних переваг: високі температури плавлення, твердість та хімічна стійкість, мають металевий характер електро- та теплопровідності, також мають особливість переходити в надпровідний стан при відносно високих температурах, володіють високими емісійними властивостями. При цьому ці властивості можуть змінюватись залежно від складу в межах області гомогенності. Завдяки таким відмінним характеристикам карбіди використовують в різних галузях нової техніки [38]. Нижче розглянемо деякі властивості карбідів.

1.2.1 Мікротвердість

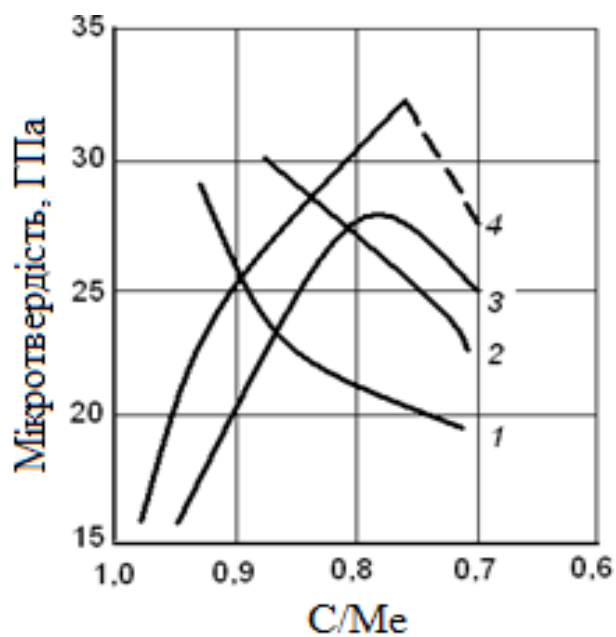
Дані про абсолютні значення мікротвердості карбідів наведені в довіднику [41]. Мікротвердість карбідів перехідних металів IVa – Va підгруп значно вище ніж у відповідних металів і зменшується при переході від IVa до Va підгрупи.

Згідно з даними робіт [42] мікротвердість карбідів перехідних металів IVa підгрупи монотонно падає зі зменшенням відношенням C / Me , для карбідів ніобію і танталу збільшується. Дані для останніх карбідів не узгоджуються з результатами отриманими в роботі [42] (рис. 1.12, 1.13). У карбиду танталу спостерігається максимум мікротвердості при складі $TaC_{0,85}$.



1 – TiC [42]; 2 – ZrC [42]; 3 – TiC [43]; 4 – ZrC [43];
5 – HfC [43]

Рисунок 1.12 – Концентраційна залежність мікротвердості карбідів титану, цирконію та гафнію



1 – VC [43]; 2 – NbC [42 16]; 3 – NbC [43];
4 – TaC [43]

Рисунок 1.13 – Концентраційна залежність мікротвердості карбідів

Карбіди тугоплавких металів, як згадувалося вище, представляють собою тверді розчини вуглецю в металі, побудовані за способом проникнення (фази проникнення). Основною причиною високої твердості фаз проникнення є заклинення площин ковзання металу атомами вуглецю. Тому чим вища температура плавлення металу, тим твердість більша.

При утворенні карбідів поряд з проникненням атомів вуглецю в ґратку металу відбувається її перебудова, тому зміна твердості може залежати від обох факторів. Щоб визначити як впливає на твердість проникнення вуглецю незалежно від перебудови ґратки металу, потрібно дослідити карбід, який при різному вмісті вуглецю не змінює свою кристалічну решітку. Наявність більш менш значних областей гомогенності, встановлено, тільки при високих концентраціях вуглецю – від 25–30% до 50% ат., причому найбільша у карбідів титану, цирконію і ніобію. Велика кількість карбідів металів, отриманих з окислів, при однаковому вмісті вуглецю мають інші періоди ґратки, і тому мають інші механічні властивості, ніж карбіди отримані із металевих порошків. Це можна пояснити наявністю невеликої кількості залишкових атомів кисню, які важко видалити і навіть виявити.

Після проведення дослідів з карбідом цирконію у роботі [44] можна зробити такі висновки:

- мікротвердість ZrC закономірно зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю, причому в дослідженому однофазному інтервалі 46-34 ат. % C зміна твердості має лінійний характер (рис. 1.14);
- абсолютна величина твердості при 50 ат. % вуглецю, якщо визначати її екстраполяцією, складе близько 27 ГПа, дещо нижче величини 28,3 ГПа, отриманої Ковальським і Петровою [44] для карбиду цирконію, виготовленого із окислів з вмістом вуглецю не більше 45 – 47 ат. %;
- якщо екстраполювати лінію мікротвердості до нульового вмісту вуглецю (рис. 1.14), то виходить величина твердості того ж порядку, що і у чистих металів. Це дозволяє зробити висновок про те, що не перебудова ґратки і не зміна сил щеплення, а процес впровадження вуглецю є вирішальною причиною високої твердості карбідів [45].

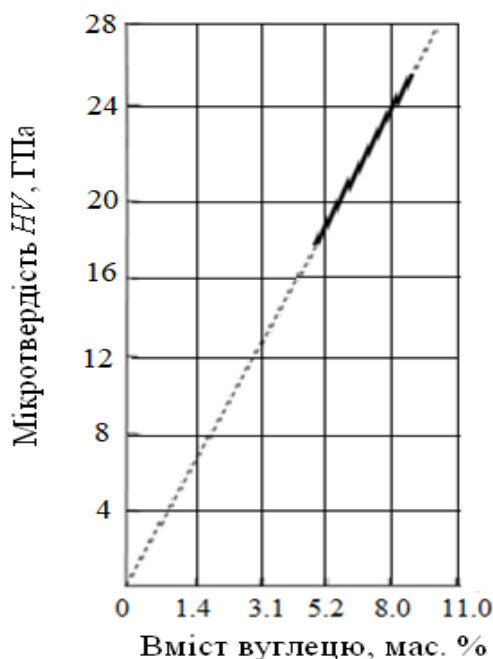


Рисунок 1.14 – Мікротвердість карбіду цирконію в залежності від вмісту вуглецю

1.2.2 Пружні механічні властивості

Пружні механічні властивості є одними із головних характеристик на яку в першу чергу слід звернути увагу при виборі матеріалу, для виробництва різних пристроїв та їх деталей. Слід приймати до уваги, що поряд з високою твердістю вони мають високу крихкість при низьких та помірно високих температурах, що пояснюється особливістю характеру хімічного зв'язку в цих речовинах. Карбіди представляють собою кристалічні тіла з відносно простою високою симетричною структурою на основі щільно упакованих атомів метала, тому їх здатність до пластичної деформації визначається особливостями руху дислокацій [46].

Швидкість пластичної деформації пропорційна щільності дислокацій ρ і швидкості їх переміщення V [47]:

$$\dot{\epsilon} = \rho b V$$

де b – вектор Бюргерса.

Внаслідок високих температур плавлення карбідів, направленою характеру міжатомних зв'язків і достатньо великої кількості концентрації структурних вакансій, щільність дислокацій навіть у відносно ідеальних монокристалів карбідів велика (близько $10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$) [48]. Але швидкість пластичної деформації при низьких температурах (нижче $0,3T_{\text{пл}}$) незначна, в результаті дуже малого руху дислокацій.

Для опису пружних властивостей твердого тіла вводяться чотири постійних: модуль всебічного стиску, модуль зсуву, коефіцієнт Пуассона, модуль Юнга. Ці характеристики безпосередню залежать від температури, пористості, характеру розподілу пор, складу і концентрації вакансій. Деякі з них приведені в таблиці 1.2.

Згідно таблиці 1.2 можна сказати, що ZrC володіє великим значенням модулів Юнга та зсуву. Модулі пружності побічно характеризують міжатомні зв'язки та наявність вуглецю в решітці призводить до виникнення сильних зв'язків метал-неметал і метал-метал.

Таблиця 1.2 – Модулі пружності та зсуву карбідів при кімнатній температурі

Матеріал	Модуль Юнга, ГПа	Модуль зсуву, ГПа	Література
TiC	460	—	[8]
TiC _{0,91}	455	189	[8], [38]
ZrC	413	—	[8]
ZrC _{0.89-0.94}	470	175	[8], [38]
HfC	431	—	[8]
HfC _{0.97}	469	196	[8], [38]
VC	430	—	[8]
NbC	518	—	[8]
TaC	573	—	[8]
Cr ₃ C ₂	380	—	[8]
Mo ₂ C	544	—	[8]
WC	735	266	[8], [38]

Тому відносно велике їх значення у карбїду цирконїю вказують на те, що міжатомні зв'язки в цих з'єднаннях більш сильніші, ніж в більшості перехідних металів.

1.2.3 Електрофізичні властивості карбідів перехідних металів

IVa – Va підгрупи

Дослідженню фізичних властивостей карбідів перехідних металів присвячено багато робіт. Однак до теперішнього часу немає єдиної думки про їх властивості при кімнатних і особливо при високих температурах, а також про природу цих властивостей, так як експериментальні результати отримані різними дослідниками часто не узгоджуються.

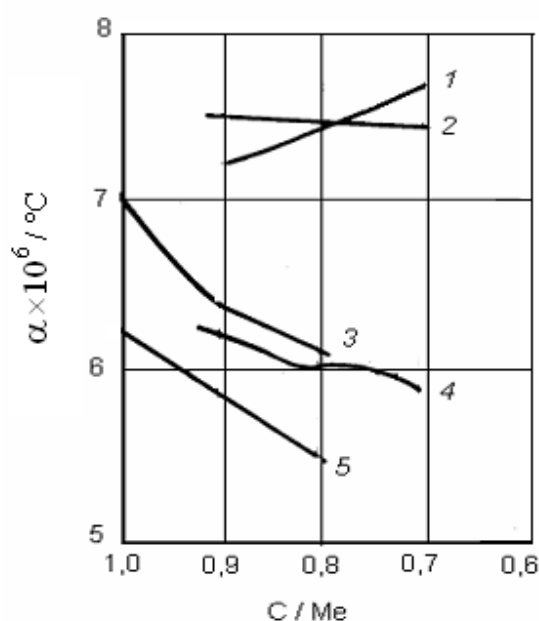
Електроопір. У більшості робіт, в яких досліджувався електроопір карбідів перехідних металів IVa підгрупи [29]– [31], отримані відносно однакові результати, тобто приблизно однакові абсолютні значення питомого електроопору та закономірності його зміни зі зменшенням вмісту вуглецю в області гомогенності карбідів (рис.1.15). Однак в деяких роботах при дослідженні карбіду титану були отримані результати, які показують, що зі зменшенням вмісту зв'язаного вуглецю в карбіді його питомий електроопір падає. Аналогічні результати були отримані для карбіду цирконію в роботі [49], на відміну від результатів отриманих в інших дослідженнях [50], [51]. Різні дані про зміну питомого електроопору в області гомогенності карбіду гафнію також отримані в інших роботах.

Дослідженню температурної залежності питомого електроопору були присвячені роботи в яких було встановлено, що зі збільшенням температури електроопір також збільшується. При цьому нахил графіків температурної залежності електроопору до осі складів зменшується в міру зменшення вмісту зв'язаного вуглецю в карбіді.

Робота виходу електронів. Коефіцієнт Холла. Дані робіт по вимірюванню коефіцієнта Холла [42] показують, що він для всіх карбідів перехідних металів IVa – Va підгрупи має негативний знак, а абсолютні значення його зменшуються з ростом дефектності карбідів по вуглецю. Подібні результати були отримані також в роботах [52].

Коефіцієнт термічного розширення. Згідно з наявними даними в літературі, немає єдиної думки про абсолютні значення [53] і зміну коефіцієнта термічного розширення карбідів перехідних металів IVa і Va підгруп в області їх гомогенності.

В роботі [54] було встановлено, що коефіцієнт термічного розширення карбиду цирконію в області гомогенності практично не змінюється. Для карбиду ніобію [55] і танталу [56] він зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю в карбіді, а для карбиду ванадію збільшується (рис.1.15).



- 1 – VC (25–590°C) [55]; 2 – ZrC (900–1770°C) [54] ;
 3 – TaC (25–600°C) [56]; 4 – NbC (25–600°C) [55];
 5 – TaC (25 – 1000°C) [56]

Рисунок 1.15 – Концентраційна залежність коефіцієнта термічного розширення карбідів

1.2.4 Стійкість карбідів в умовах радіаційного опромінення

У цьому відношенні слід відмітити роботи Ланіна [47], в яких була поставлена проблема підбору матеріалу для роботи в таких умовах. Головними критеріями були:

- мінімальне нейтронне поглинання;
- максимальна температура термоудару;
- зберігання властивостей після впливу радіації.

Якщо звернути увагу на нейтронне поглинання матеріалів, то найменшим значенням володіє графіт та цирконій і ZrC (табл. 1.3).

Одним із основних показників є «макроскопічний перетин поглинання», який вимірюється в см^{-1} . Розрахунок даного параметру відбувається за формулою:

$$\Sigma_a = \frac{(N_0 \cdot \gamma)}{M} \cdot \sigma_0$$

де N_0 – число Авогадро;

γ – густина, г/см^3 ;

M – молекулярна маса, г/моль ;

σ_0 – поперечний перетин поглинання теплових нейтронів для елементів.

Таблиця 1.3 – Площа поперечного перетину нейтронного поглинання матеріалів [47]

Матеріал	Перетин поглинання нейтронів σ , 10^{-22}м^2	Матеріал	Макроскопічний перетин	
			захват Σ_a	поглинання Σ_s
Ti	0,10	ZrB ₂	49,3	0,52
Zr	0,011	HfB ₂	54,3	0,537
Hf	12,6	ZrC	0,00724	0,307
Mo	0,5	HfC	4,08	0,51
W	1,8	NbC	0,052	0,44
Nb	1,15	WC	1,85	0,32
Ta	10,3	BN	39,0	0,7
C	$3,5 \cdot 10^{-3}$	TiN	0,414	0,73
Si	0,177	TiC	0,303	0,502
B	0,5	UC	0,216	0,65

Як було описано вище, ZrC володіє максимальними значенням дифузійних параметрів, що позитивно відображається на стійкості до термічного удару (табл.1.4).

Звертає на себе увагу показник R, даний показник характеризує мінімальну температуру при якій відбувається зміна механічних властивостей на 25%. Даний показник високий для SiC через утворення стійкого шару SiO₂ на поверхні під час переохолодження (та і в процесі взаємодії з киснем).

Таблиця 1.4 – Деякі механічні властивості кераміки

Матеріал	Кількість циклів до руйнування ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$)	Теплопровідність λ , Вт/(м·К)	R, К	$R', \text{Bm/m}$	σ_t/σ_b
ZrC	680–730	28	68	1600	0,45
NbC	340	25	45	1120	0,51
SiC	670	80	50	5600	0,55
B ₄ C	—	25	45	1200	—
Al ₂ O ₃	—	14	54	756	0,57
ZrB ₂	—	60	58	4060	—

Тобто карбід цирконію може витримати більше півсотні термоударів, до початку руйнування, і працювати в умовах складних навантажень, особливо в умовах радіації. Так зміна фізико-механічних властивостей при радіаційному впливі при температурі 1150 °C не перевищує ~1,5 % в той час як в NbC цей показник вище ~5 %.

Однак не тільки в даних умовах доцільно використовувати ZrC , а також в якості третьої фази в найвідомішому високотемпературному композиті $\text{ZrB}_2\text{--SiC--ZrC}$, який представлено на рисунку 1.16.

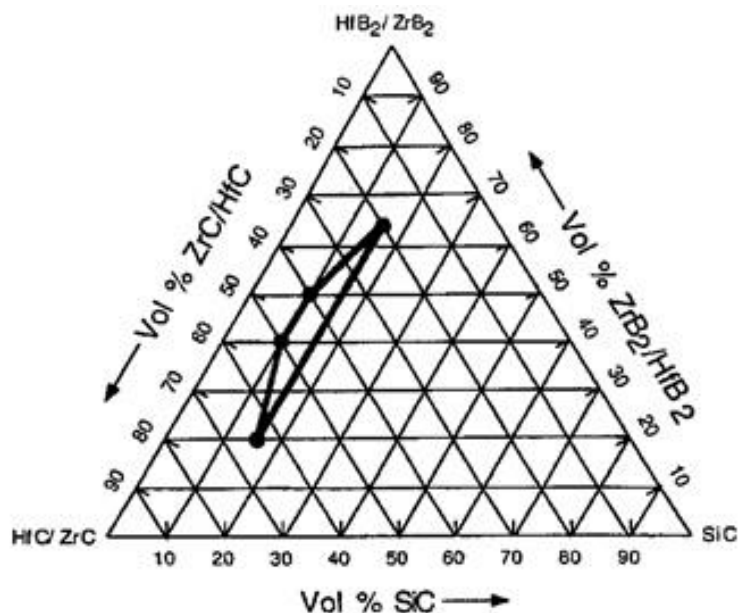


Рисунок 1.16 – Діаграма стану $\text{ZrB}_2\text{--SiC--ZrC}$ [17]

Виділена область, характерна поєднанням найвищої міцності та стійкості до окислення, при веденні ZrC в композит збільшується міцність кераміки (700 МПа), проте погіршується високотемпературна корозія.

Як було показано вище, ZrC має деяку область гомогенності, що відповідно вплине на його фізико механічні властивості.

1.2.5 Поведінка тугоплавких сполук при високих температурах

Останнім часом розвиток «високих технологій та пристроїв» вимагає використання матеріалів, з високою температурою плавлення та термодинамічною стійкістю при температурі експлуатації.

Про поведінку карбідів при високих температурах можна отримати часткове уявлення за результатами робіт в області дослідження процесу їх випаровування і визначення складу і тиску пари над карбідами. Дані про процеси випаровування

карбідів наведені в роботах [57] – [67], проте в деяких випадках відомості про механізм дисоціації карбідів і складі пари суперечливі.

Карбід титану. Досить докладно дослідження процесу випаровування карбіду титану проводилося в роботі [65] методом Кнудсена [68]. Був зроблений висновок, що в газовій фазі знаходяться тільки пари титану, а дисоціація карбіду відбувається відповідно за реакцією $TiC_{\text{ТВ.}} = C_{\text{ТВ.}} + Ti_{\text{газ.}}$.

Дослідження випаровування карбіду титану також проводилися в роботі [66].

Найбільш достовірні на нашу думку, результати роботи [58] по дослідженню випаровування карбіду титану методом Лангмюр [68]. Для випаровування використовувалися зразки карбіду титану з вмістом 79,5% Ti, 20,5% $C_{\text{заг}}$ і 0,5% $C_{\text{вільн.}}$, що досить близько до стехіометричного складу карбіду титану.

Встановлено, що при випаровуванні склад карбіду титану змінюється незначно, хоча і спостерігається збільшення вмісту вільного вуглецю на поверхні зразків. На підставі отриманих результатів в роботах [57], [58] вважають, що для карбідів, дисоціація яких відбувається на чисті компоненти, склад пари відповідає складу пари чистих елементів, з яких утворений карбід. При температурах, коли загальна швидкість випаровування карбіду на 1-3 порядки нижче ніж графіту і металу, що утворює карбід, тиск пари над карбідом визначається випаровуванням як металу, так і вуглецю. Автори приходять до висновку, що в інтервалі температур 1920 – 2290 К карбід дисоціює за схемою прийнятої в роботі [65], а при температурах 2773 К і вище по реакції:



При цьому парціальні швидкості випаровування титану і вуглецю автори [57], [58] висловлюють таким чином:

$$C_{Ti} = \frac{A_{Ti}}{M_{TiC}} \cdot C_{\text{заг.}}$$

$$C_c = \frac{A_c}{M_{TiC}} \cdot C_{заг.}$$

де A_{Ti} , A_c – атомні маси титану та вуглецю;

M_{TiC} – молекулярний маса карбіду титану;

$C_{общ.}$ – загальна швидкість випаровування карбіду

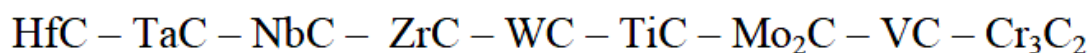
Загальний тиск пари над карбідом можна визначити за формулою:

$$P_{общ} = P_{C_3} \left(3 \sqrt{\frac{A_{Ti}}{A_{C_3}}} + 1 \right)$$

В роботі [57] робиться висновок, що при розкладанні карбіду титану в досліджуваному інтервалі температур випаровується переважно титан, хоча склад карбіду істотно не змінюється.

Це припущення підтверджується також в роботі [67], де на підставі термодинамічних характеристик карбіду титану висловлюється припущення, що дисоціація в інтервалі температур 2000 – 2500 К може відбуватися із збагаченням конденсату графітом, а також газоподібна дисоціація. Сталість складу пояснюється тим, що в зазначеному інтервалі температур дисоціація карбіду титану переходить від конденсатної до газоподібної і навпаки.

Проведений в роботі [8] аналіз літературних даних про термодинамічну стійкість карбідів дозволив їх розмістити в ряд по мірі її зменшення.



Тобто можна побачити, кореляцію між температурою плавлення і стійкістю карбідів. Також про це свідчать дані авторів [47] (табл.1.5).

Таблиця 1.5 – Швидкість випаровування карбідів при температурах 2500 та 3100 К [47]

Матеріал	Швидкість випаровування, г/см ² ·с	
	2500 К	3100 К
ZrC _{0,85}	1,82 10 ⁻⁷	1,25 10 ⁻⁴
NbC	3,83 10 ⁻¹⁰	6,5 10 ⁻⁷
TaC	4,16 10 ⁻¹⁰	6,64 10 ⁻⁷

Як видно з літературних даних найменшу швидкість випаровування має TaC через свою високу температуру плавлення. Однак у випадку ZrC слід відмітити, що потрібно враховувати концентраційну залежність вакансії формування енергії. Звертаючи увагу на дифузійні параметри такі як D_0, Q можна побачити наступне (табл. 1.6). Найбільшими енергіями активації та коефіцієнтом дифузії володіє ZrC. Тобто такий матеріал, в даному інтервалі температур, є стійким і не змінює своєї стехіометрії за рахунок великих затрат енергії на останнє.

Таблиця 1.6 – Дифузійні параметри карбідів Zr, Nb, Ta [47]

Матеріал	Елемент	Коефіцієнт дифузії, см ² /с	Енергія активації, ккал/г	Температурний інтервал, К
ZrC _{0,97}	C ¹⁴	14,1	1089,9+6,1	2500 –3100
	Zr ⁹⁵	1,03	172+10,7	
NbC _{0,97}	C ¹⁴	0,11	94+1,8	2500 –3100
	Nb ⁹⁵	1,47	127+7	
TaC _{0,98}	C ¹⁴	5,1	153+9,8	2500 –3100
	Ta ⁹⁵	3,9	118,7	

Висновки та постановка задачі досліджень

Аналіз літературних даних показує, що монокарбіди перехідних металів, особливо IVa та Va підгруп таблиці Менделєєва, є сполуками, які мають досить широкі області гомогенності. Зміна вмісту вуглецю в межах області гомогенності в них призводить до зміни всіх їх властивостей. Але інформація про їх властивості не є систематичною і одержана на зразках різної чистоти і походження. У зв'язку з цим вони не можуть бути достатньо достовірними для виявлення природи властивостей цього класу сполук та вирішення конкретних завдань їх практичного використання.

Для одержання достовірних значень характеристик карбідів, які б можливо було без особливих допущень приписати матеріалу, що досліджується, найбільш доцільним було б проведення досліджень на монокристалічних зразках, одержання яких у багатьох випадках пов'язане із значними труднощами. У якості першого наближення до таких зразків можуть бути використані зразки плавлених тугоплавких сполук, у яких відсутня пористість, менший вміст домішок та інші переваги перед зразками одержаних традиційними методами порошкової металургії [5] – [7].

Аналіз властивостей карбідів перехідних металів IVa та Va підгруп показує, що найбільш придатними для використання у складі конструкційних матеріалів ядерних реакторів, що працюють в умовах радіаційного опромінення, можуть бути використані карбіди цирконію та ніобію. Вони мають малий перетин поглинання нейтронів, стійкі до термоциклювання, мають високі термостійкісні властивості та теплопровідність.

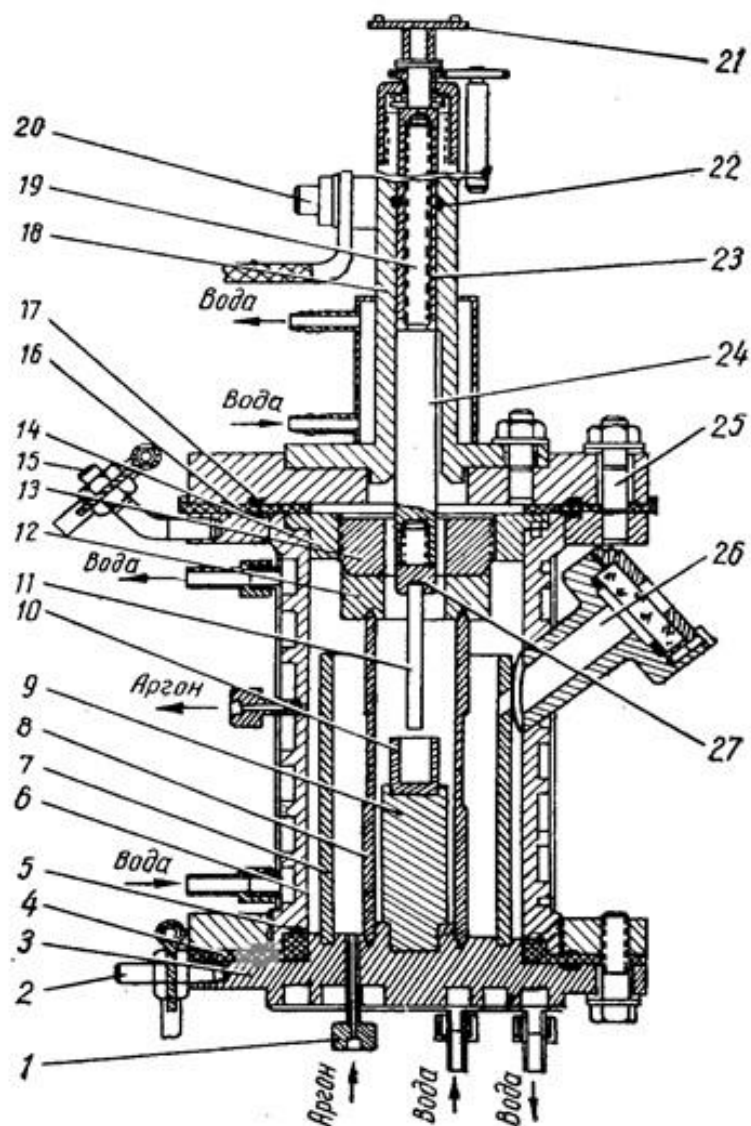
У зв'язку з викладеним, метою роботи було вивчення механічних властивостей плавлених карбідів цирконію та ніобію в області їх гомогенності.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Отримання плавлених карбідів цирконію та ніобію

Як було показано вище більшість тугоплавких карбідів при їх плавленні дисоціюють з наступним конгруентним або інконгруентним випаровуванням складових залежно від температури, що приводить до зміни їх складу. Аналіз літературних даних наведених в роботі [8] показує, що найбільш доцільним методом отримання плавлених карбідів є метод плавлення з використанням дугових печей за допомогою витратних електродів під тиском інертного або активного газу в робочій камері [10] – [15]. Змінюючи умови плавлення можна регулювати склад готового продукту. Наявність тиску газу в робочій камері попереджує випаровування продуктів дисоціації і, тим самим, зміну складу карбіду. Для отримання зразків використовували установку описаній в роботах [8], [10], [15]. Схема установки показана на рисунку 2.1.

Для отримання плавлених карбідів з їх порошків отриманих синтезом з елементів у вакуумі виготовляли витратні електроди у вигляді стрижнів (рис.2.2 – а) методом пресування пластифікованої шихти у розбірних пресформах з наступним спіканням отриманих заготовок згідно методики [24]. Як показано в цій роботі електроди повинні бути електропровідними та мати високу термостійкість. Для підвищення їх термостійкості умови спікання вибирають такими, щоб вони мали залишкову пористість 15 – 20 %.



1 – штуцер для введення газу; 2 ,15, 20 – струмопідводи; 3 – нижній фланець; 4, 16– текстолітові ізоляційні прокладки; 5, 17 – гумові прокладки; 6 – корпус камери; 7 – графітовий екран; 8 – графітовий нагрівник; 9 – графітова підставка; 10 – тигель; 11 – витратний електрод; 12 – графітове притискне кільце; 13 – мідна притискна гайка; 14 – сталевий фланець; 18 – голівка; 19 – нарізний хвостовик; 21 – муфта; 22 – гумове кільце; 23 – гайка; 24 – утримувач електрода; 25 – шпилька; 26 – оглядове вікно; 27 – графітовий перехідник

Рисунок 2.1 – Камера плавлення установки для отримання плавлених ТС під тиском захисного (активного) газу у робочій камері [8]

Оптимальні умови виготовлення електродів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Умови виготовлення електродів

Карбід	Тиск пресування, МПа	Температура спікання, °С	Час спікання, хв.	Пористість, %
ZrC _{1.0}	550 – 600	2200	60	18 – 20
ZrC _{0.9}	550 – 600	2200	60	18 – 20
ZrC _{0.8}	550 – 600	2200	60	16 – 18
ZrC _{0.7}	500 – 550	2050	60	15 – 18
ZrC _{0.6}	500 – 550	2050	60	14 – 16
NbC _{1.0}	550 – 600	2300	90	18 – 22
NbC _{0.9}	550 – 600	2300	90	18 – 20
NbC _{0.8}	550 – 600	2300	90	18 – 21
NbC _{0.7}	500 – 550	2200	70	16 – 19
NbC _{0.6}	500 – 550	2200	70	16 – 18

Плавку проводили в графітовий тигель, який для попередження взаємодії розплаву з внутрішнього боку футерують тією ж ТС, що плавиться (рис.2.2 – б). Для цього використовують пластифіковану суміш з порошку ТС. Підготовлені таким чином тиглі сушать у вакуумній сушильній шафі за температури 80 – 120 °С та спікають за температури 1900 °С протягом 15 хв.

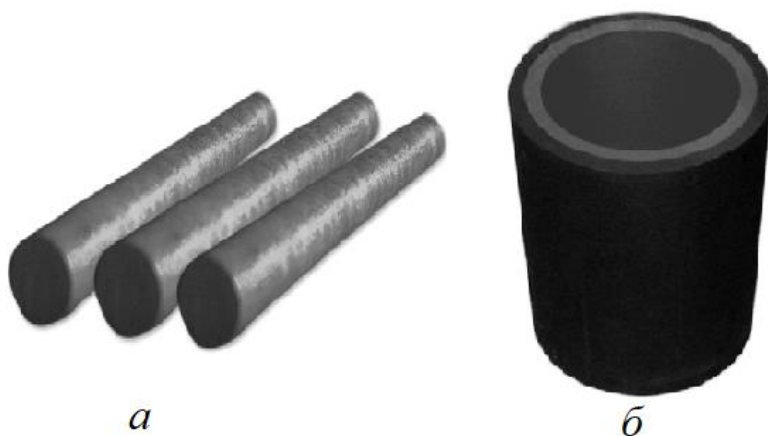


Рисунок 2.2 – Витратні електроди (а) та футерований кристалізатор (б)

Умови плавлення вибирали згідно оптимальних режимів встановлених в роботах [13], [15].

В таблиці 2.2 наведені режими плавки карбідів ніобію та цирконію в області їх гомогенності та склад карбідних фаз визначений за результатами хімічного аналізу.

Таблиця 2.2 – Умови отримання карбідів цирконію та ніобію в області гомогенності

Склад карбіду	Щільність струму дуги, А/см ²	Тиск газу в робочій камері печі, МПа	Температура підігріву тигля, °С	Швидкість охолодження розплаву, град/хв
ZrC _{1.0}	180	6,0 – 7,0	2000	20 – 25
ZrC _{0.96}	170	5,6 – 6,8	2050	
ZrC _{0.83}	150	6,0 – 7,2	2000	
ZrC _{0.73}	150	6,0 – 7,2	2000	
ZrC _{0.61}	140	5,5 – 6,5	2040	
NbC _{1.0}	180	5,0 – 6,2	2100	18 – 20
NbC _{0.9}	170	5,0 – 6,0	2100	
NbC _{0.88}	170	5,0 – 6,0	2100	
NbC _{0.83}	160	5,4 – 6,5	2000	
NbC _{0.76}	160	5,6 – 6,6	2000	

Інтерпретацію наведених в таблиці 2.2 оптимальних режимів плавки карбідів цирконію та ніобію в областях їх гомогенності можна надати з наступної точки зору. Так, зменшення густини струму дуги зі зменшенням вмісту вуглецю в карбідній фазі можна пояснити збільшенням електроопору карбідних фаз зі зменшенням вмісту в них вуглецю [16], [18], що сприяє підвищенню температури дуги [69], а також зменшенню температури плавлення карбідів зі зменшенням співвідношення С/Ме у відповідності до діаграм стану (рис. 1.2, 1.5) [16], [18].

Після отримання зливків (рис.2.3) з них виготовляли зразки для дослідження структури та механічних властивостей.

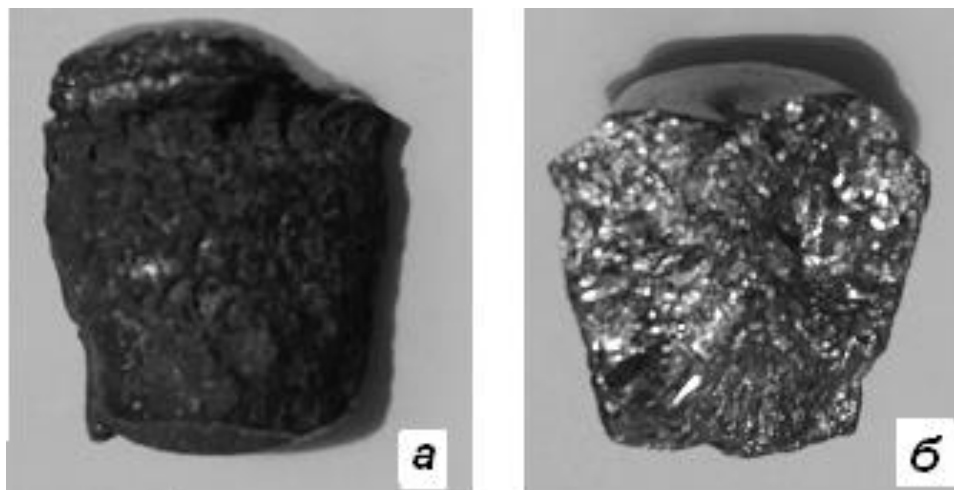
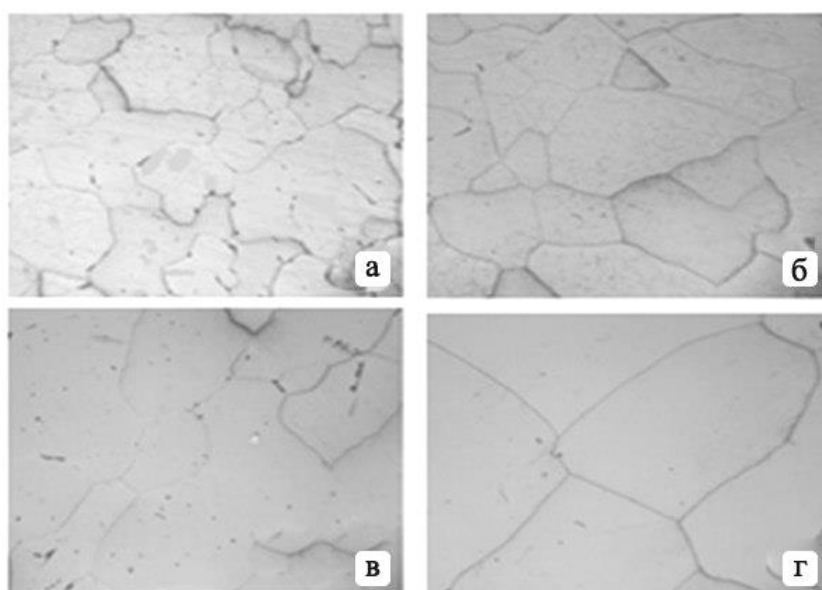


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд зливка (а) та його перетину (б)

2.2 Дослідження структури плавлених карбідів

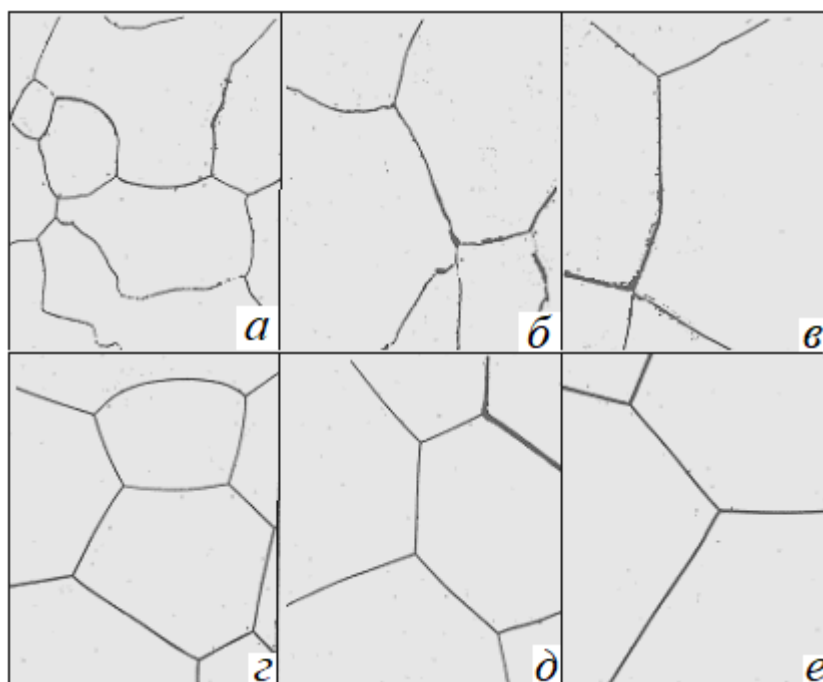
2.2.1 Металографічний аналіз

Для вивчення структури плавлених карбідів готувались шліфи за стандартною методикою. Дослідження структури проводили на оптичному мікроскопі «NEOFOT» та на електронному мікроскопі РЕМ–106. Структури плавлених карбідів наведені на рисунках 2.4, 2.5.



$a - \text{ZrC}_{0,96}$; $б - \text{ZrC}_{0,83}$; $в - \text{ZrC}_{0,73}$; $г - \text{ZrC}_{0,61}$

Рисунок 2.4 – Структура плавлених карбідних фаз цирконію



$a - \text{ZrC}_{0,96}$; $б - \text{ZrC}_{0,69}$; $в - \text{ZrC}_{0,61}$;

$г - \text{NbC}_{0,94}$; $д - \text{NbC}_{0,82}$; $е - \text{NbC}_{0,76}$.

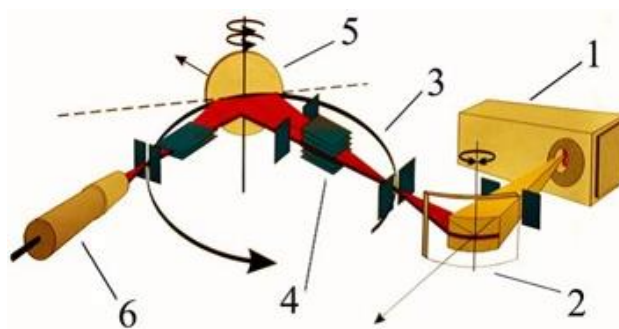
Рисунок 2.5 – Мікроструктура плавлених карбідів в області гомогенності

Результати металографічного аналізу показують, що отримані плавлені карбіди мають стовідсоткову щільність і практично не мають домішок. Вони мають крупнозернисту структуру, яка складається із зерен значно більшого розміру ніж у карбідів отриманих методом порошкової металургії. При цьому величина зерна змінюється зі зміною складу карбідних фаз. Розмір зерен збільшується для карбідних фаз як карбіду цирконію так і карбіду ніобію, які мають менший вміст вуглецю.

2.2.2 Рентгенографічні дослідження

Для дослідження фазового та структурного стану застосовували дифрактометр HZG-4M. В рентгенографічних дослідженнях використовувались $\text{CuK}\alpha$ – випромінення ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154187$ нм), методика “ $\theta - 2\theta$ ” (крок пересування детектора

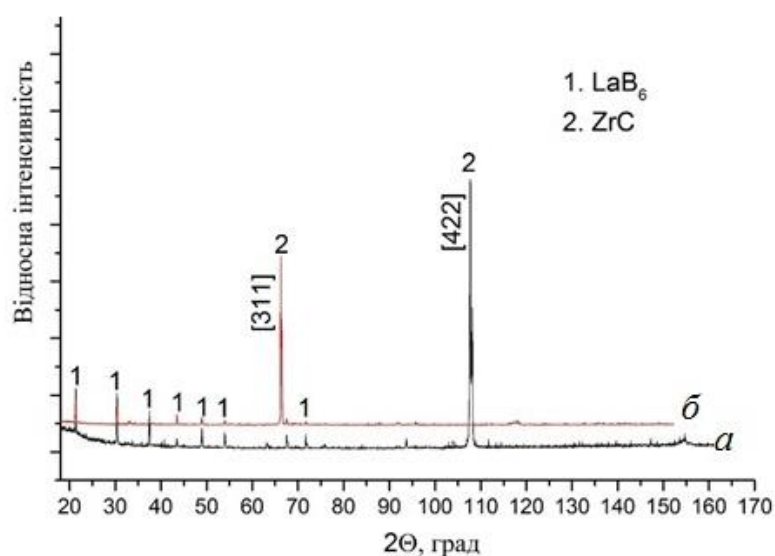
0,020). Дифрактограми обробляли за допомогою програми ORIGIN 7.0, визначали кути відбиття, параметри ґратки. Фазові складові матеріалу знаходили за допомогою методу “ θ - 2θ ”, тобто по розподілу інтенсивності вздовж дифракційного вектора. Виведення відповідних площин кристалічної ґратки і відбиваюче положення здійснювалось за схемою, наведеною на рисунку 2.6.



1 – рентгенівська трубка; 2 – монохроматор; 3 – гоніометр; 4 – щілини;
5 – зразок; 6 – детектор

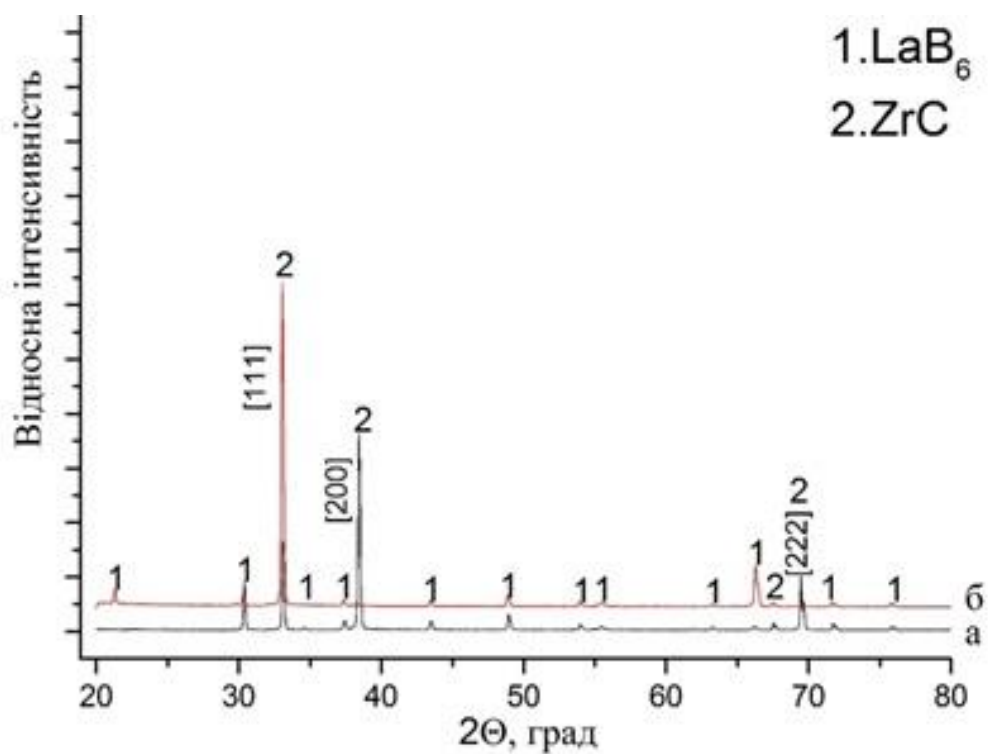
Рисунок 2.6 – Зйомка по Брегґу-Брентано

На рисунках 2.7 – 2.11 зображені рентгенограми плавлених зразків карбиду цирконію в області гомогенності.



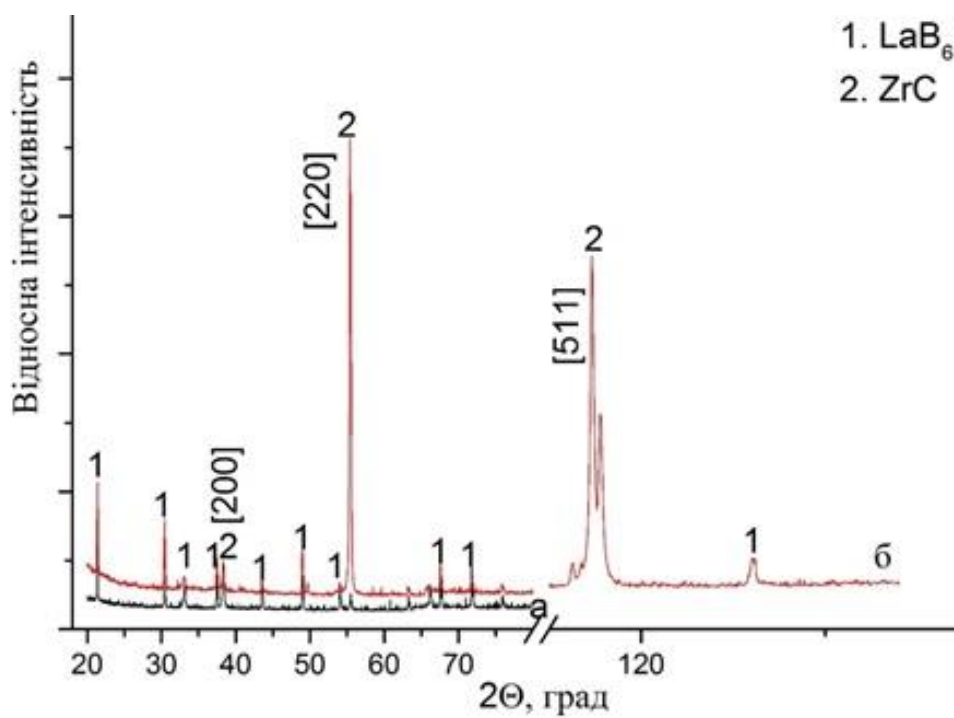
a – сторона 1; *b* – сторона 2

Рисунок 2.7 – Рентгенограма $\text{ZrC}_{0.61}$ з еталоном із LaB_6



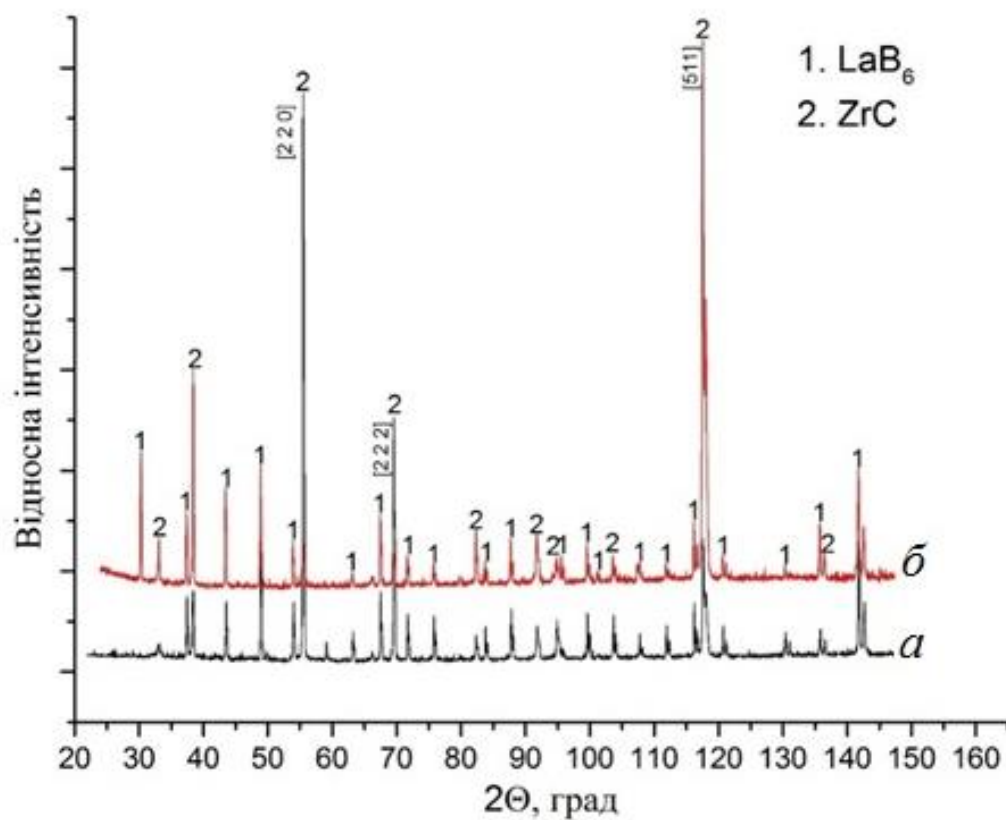
а – сторона 1; б – сторона 2

Рисунок 2.8 – Рентгенограма $\text{ZrC}_{0.73}$ з еталоном із LaB_6



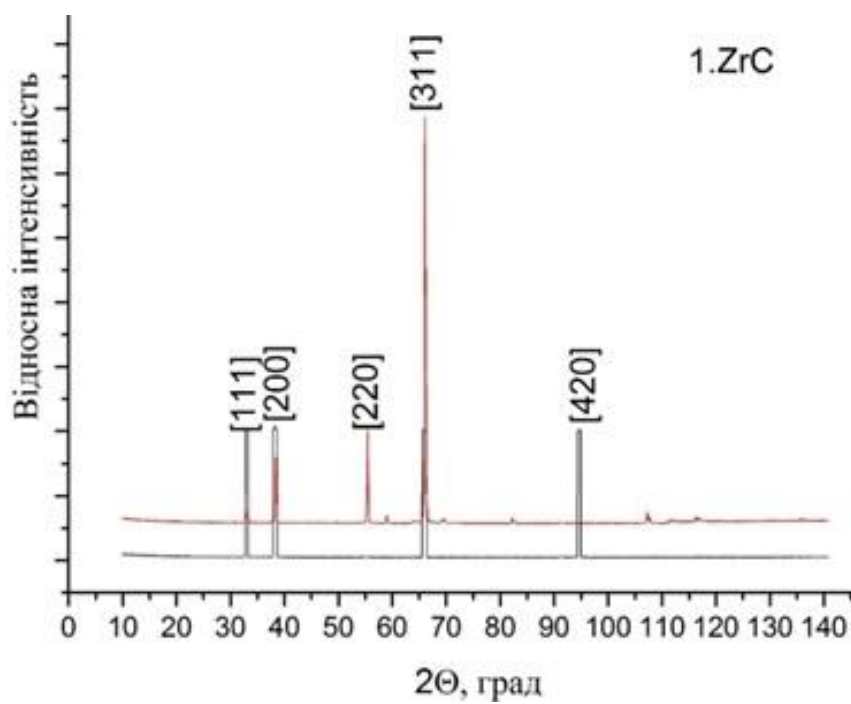
а – сторона 1; б – сторона 2

Рисунок 2.9 – Рентгенограма $\text{ZrC}_{0.83}$ з еталоном із LaB_6



α – сторона 1; β – сторона 2

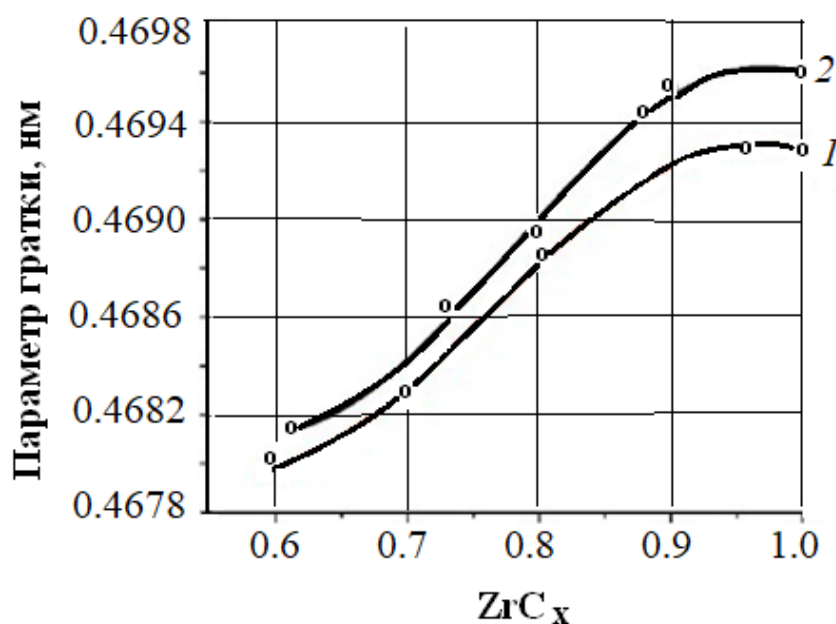
Рисунок 2.10 – Рентгенограма $\text{ZrC}_{0.96}$ з еталоном із LaB_6



α – сторона 1; β – сторона 2

Рисунок 2.11 – Рентгенограма ZrC

Розраховуючи період ґратки, можна прослідкувати наступну залежність параметру решітки від стехіометричного складу (рис.2.12).



1– літературні; 2 – плавлений ZrC

Рисунок 2.12 – Залежність параметру ґратки карбідних фаз цирконію від вмісту в них вуглецю

Як видно із отриманих результатів, спостерігаються відмінності від відомої залежності періодів решітки, вмісту вуглецю, фіксуючих на досліджуваних кристалах. Знайденні відмінності можуть бути пов'язані з присутністю макронапружень в кристалах.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\sigma \cdot E = \varepsilon_l \cdot E$$

де Δa – різниця між періодами ґратки по кривим 1 і 2 (рис. 2.13);

E – модуль Юнга, ГПа).

Припущення про існування напружень першого роду, які викликані перш за все через метод отримання матеріалу, підтверджуються їх практично лінійною залежністю від ширини дифракційної кривої обумовленими мікронапруженнями ($W \sim \sigma_{II}$), (рис. 2.13). Така залежність була виявлена раніше на ряді тугоплавких сполук і ця залежність зазвичай визначається прямим лінійним утворенням мікрореформацій другого роду під дією деформацій першого роду.

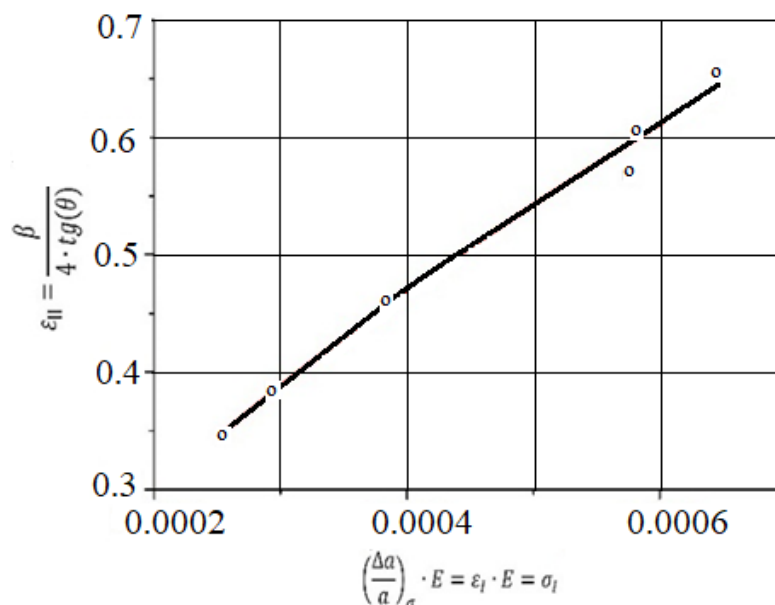


Рисунок 2.13 – Залежність інтегральної ширини від дефектності ґратки

Таким чином було встановлено, що в литому карбіді цирконію, після отримання, виникають взаємопов'язані поля напружень II та I родів (порядку 120 МПа – 240 МПа), які можуть в значній мірі впливати на формування фізико-механічних властивостей матеріалу.

2.2.3 Механічні властивості

Механічні характеристики, а саме твердість та тріщиностійкість визначалися методом індентування при навантаженні на індентор 2Н. Виміри проводилися на мікротвердомірі ПМТ-3. Розрахунок проводився за теорією [71], та за відповідними формулами:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2},$$

де P – навантаження Н;

d – діаметр відбитку.

$$K_{1C} = \frac{0,075P}{C^{3/2}};$$

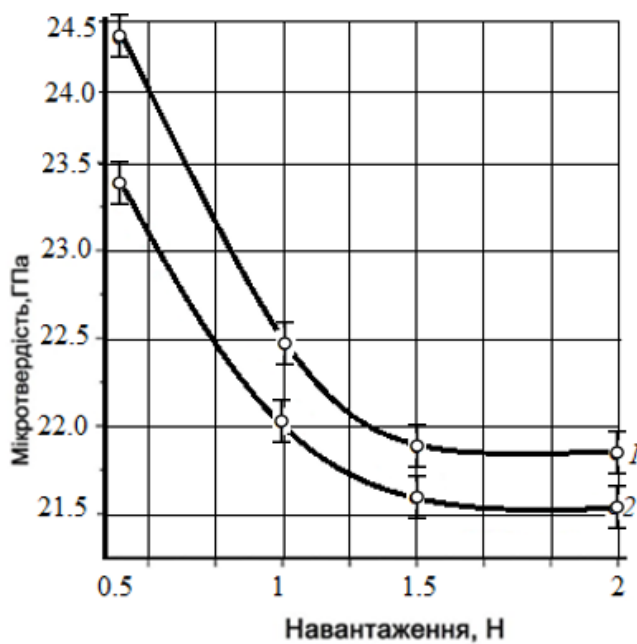
$$C = (C_x + C_y)/2.$$

де P – навантаження Н;

C_x, C_y – розміри тріщини разом з діагоналлю відбитка по відповідній вісі, мкм.

Для визначення необхідного навантаження, при якому твердість не є функцією від зусилля проводили експеримент при: 0,5; 1; 1,5; 2 Н відповідно (рис. 2.14).

Як видно із отриманих результатів, при досягненні ~ 2 Н залежність зникає, тому подальші випробування проводили при заданому навантаженні.



1 – ZrC; 2 – NbC

Рисунок 2.14 – Залежність мікротвердості від навантаження для карбідів цирконію та ніобію

В таблиці 2.3 та 2.4 наведено розраховані характеристики мікротвердості та тріщиностійкості ZrC та NbC в області гомогенності.

Таблиця 2.3 – Характеристики карбідних фаз карбіду цирконію

Фаза	Вміст, %			Параметр гратки, нм		Мікротвердість, ГПа	Тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2} ,
	Me	C _{общ}	C _{своб}				
ZrC _{1,0}	88,6	11,20	0,2	0,4699		28,30	2,35
ZrC _{0,96}	89,5	10,4	0,15	0,4695		27,20	3,32
ZrC _{0,83}	90,1	9,9	–	0,4691		26,40	3,43
ZrC _{0,73}	91,2	8,8	–	0,4690		24,50	3,61
ZrC _{0,61}	92,4	7,5	0,10	0,4682		18,20	4,27

Таблиця 2.4 – Характеристики карбідних фаз карбіду ніобію

Фаза	Мікротвердість, ГПа	Тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2} ,
NbC ₁	22,83	2,67
NbC _{0,9}	23,28	2,64
NbC _{0,88}	23,75	2,63
NbC _{0,8}	22,17	3,19
NbC _{0,76}	21,03	3,24

2.2.4 Вивчення механічних властивостей ультразвуковим методом

Пружні властивості (E, B, G, коефіцієнт Пуассона) карбіду цирконію визначали відповідно до методик, за формулами: [72], [73].

$$G = \rho V_{\text{toc}}^2, \quad E = AG$$

$$A = \frac{(3a^2 - 4)}{(a^2 - 1)} \quad \text{і} \quad a = \frac{V_{\text{лп}}}{V_{\text{toc}}}$$

$$B = \frac{AG}{3(3-A)}, \quad \nu = \frac{E}{2G-1} = \frac{(a^2-2)}{2(a^2-1)}$$

де ρ – щільність зразка композиту, кг/м^3

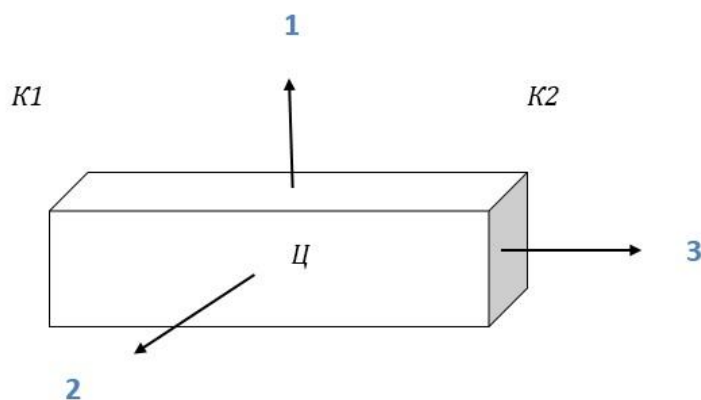
$V_{\text{лр}}$ і $V_{\text{тос}}$ – середні значення поздовжньої та поперечної швидкостей, м/с ;

G – модуль зсуву, Па ;

B – модуль всебічного стиску, Па ;

ν – коефіцієнт Пуассона.

У таблиці 2.5 наведені механічні характеристики: щільність (ρ) та усереднені по напрямкам 1 і 2 значення повздовжньої (ν_l) та поперечної (ν_t) швидкостей УЗ, модулів Юнга (E), зсуву (G), всебічного стиску (B), коефіцієнт Пуассона (η) та співвідношення B/G для композиту з ПСТМ на основі ZrC . К1 та К2 – краї зразка, Ц – його центральна частина (рис. 2.15).



$K1$ – кінець зразку зліва; $K2$ – кінець зразку справа; $Ц$ – центр;

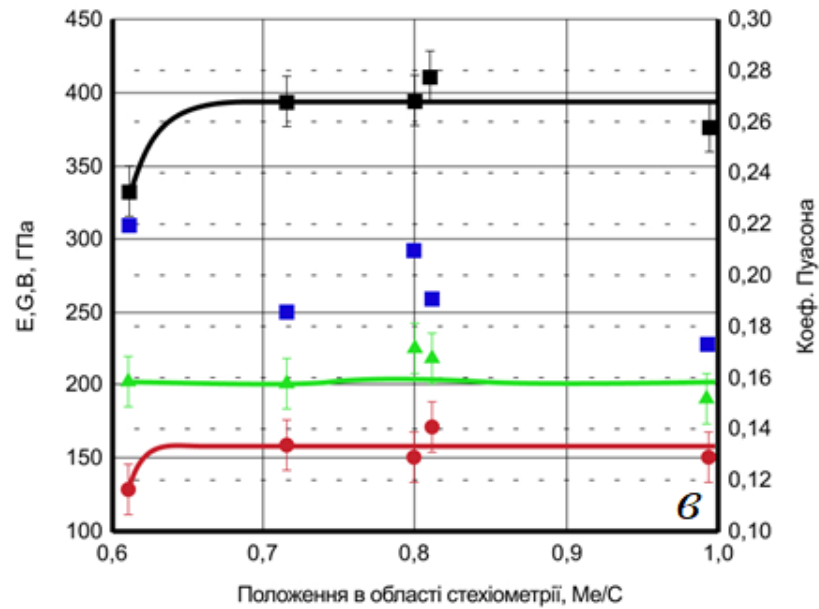
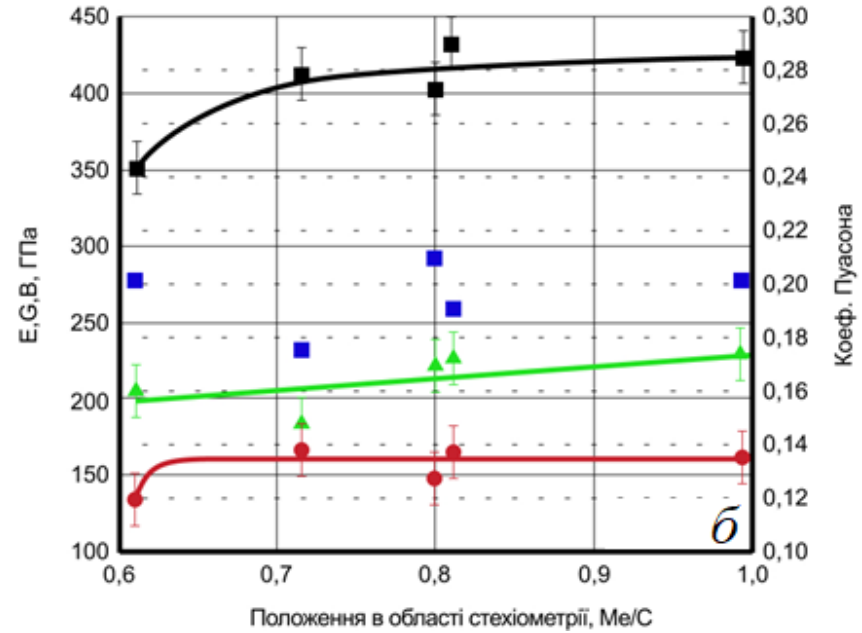
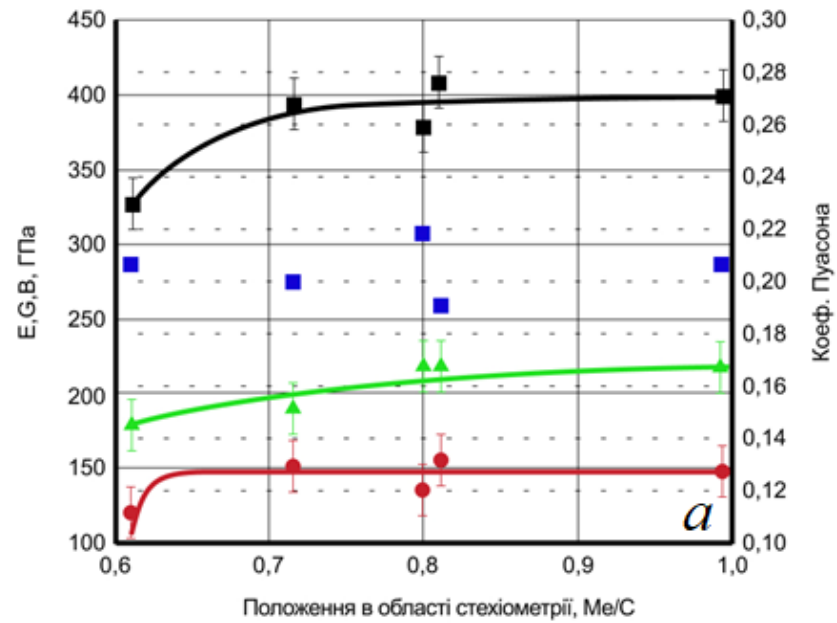
1,2,3 – напрямки досліджень

Рисунок 2.15 – Схема вимірювання механічних характеристик

Усередненні значення в точках К1,Ц,К2 представлені на рисунку 2.16.

Таблиця 2.5 – Механічні характеристики ZrC

Ділянка зразка	Карбідна фаза	Щільність ρ , г/см ³	Повздовжня швидкість УЗ v_l , м/с	Поперечна швидкість УЗ v_t , м/с	Модуль Юнга Е, ГПа	Модуль зсуву G, ГПа	Модуль всебічного стиску В, ГПа	Коефіцієнт Пуассона η	В/G	Примітки
K1	ZrC _{0,61}	6,598	7399,7	4522,9	324,42	134,97	181,31	0,202	1,34	УЗ вимірювання тільки в напрямку 2
	ZrC _{0,73}	6,588	8047,2	5072,8	396,80	169,53	200,58	0,170	1,18	
	ZrC _{0,83}	6,587	8138,0	4915,6	386,06	159,16	224,02	0,213	1,41	
	ZrC _{0,96}	6,522	8350,9	5136,6	411,51	172,08	225,39	0,196	1,31	
	ZrC _{1,0}	6,454	8369,0	5115,1	405,89	168,86	226,89	0,202	1,34	
Ц	ZrC _{0,61}	6,598	7732,7	4664,0	348,51	143,53	203,16	0,214	1,41	УЗ вимірювання тільки в напрямку 2
	ZrC _{0,73}	6,588	7974,5	5096,5	395,20	171,12	190,79	0,155	1,11	
	ZrC _{0,83}	6,587	8116,7	4926,4	386,35	159,86	220,81	0,208	1,38	
	ZrC _{0,96}	6,522	8319,6	5131,1	409,72	171,71	222,47	0,193	1,30	
	ZrC _{1,0}	6,454	8353,0	5084,8	402,37	166,87	227,82	0,206	1,36	
K2	ZrC _{0,61}	6,598	7678,3	4594,2	340,13	139,26	203,31	0,221	1,46	УЗ вимірювання тільки в напрямку 2
	ZrC _{0,73}	6,588	7970,7	4957,0	383,54	161,88	202,71	0,185	1,25	
	ZrC _{0,83}	6,587	8124,6	4900,3	384,08	158,17	223,90	0,214	1,42	
	ZrC _{0,96}	6,522	8202,4	5085,8	400,72	168,69	213,87	0,188	1,27	
	ZrC _{1,0}	6,454	8198	5005,2	392,21	161,98	219,32	0,191	1,19	



■ E, ГПа
 ● G, ГПа
 ▲ B, ГПа
 ■ Коэф. Пуассона

a – K1; *б* – Ц; *в* – K2

Рисунок 2.16 – модуль Юнга, модуль зсуву, модуль всебічного стиску та коефіцієнт Пуассона в залежності від положення в області стехіометрії

Після опрацювання отриманих результатів, та зробивши середню оцінку даних по всіх напрямках, можна побудувати усередненні графічні залежності, які представлені на рисунку 2.17.

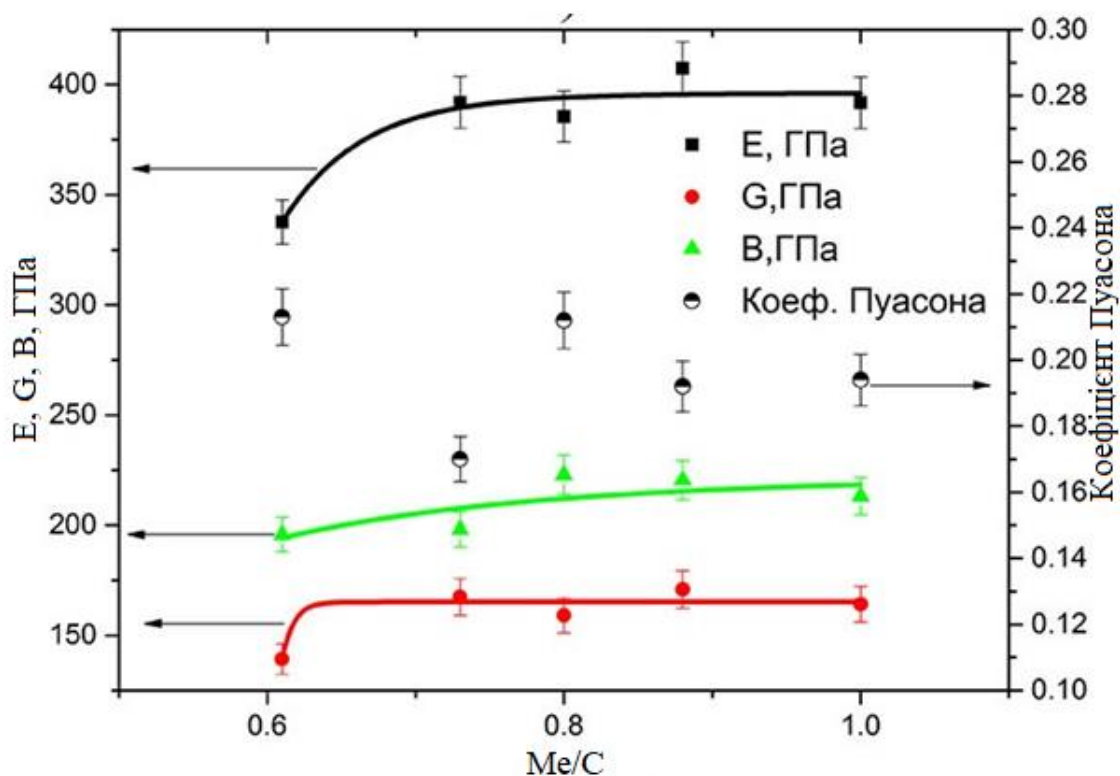
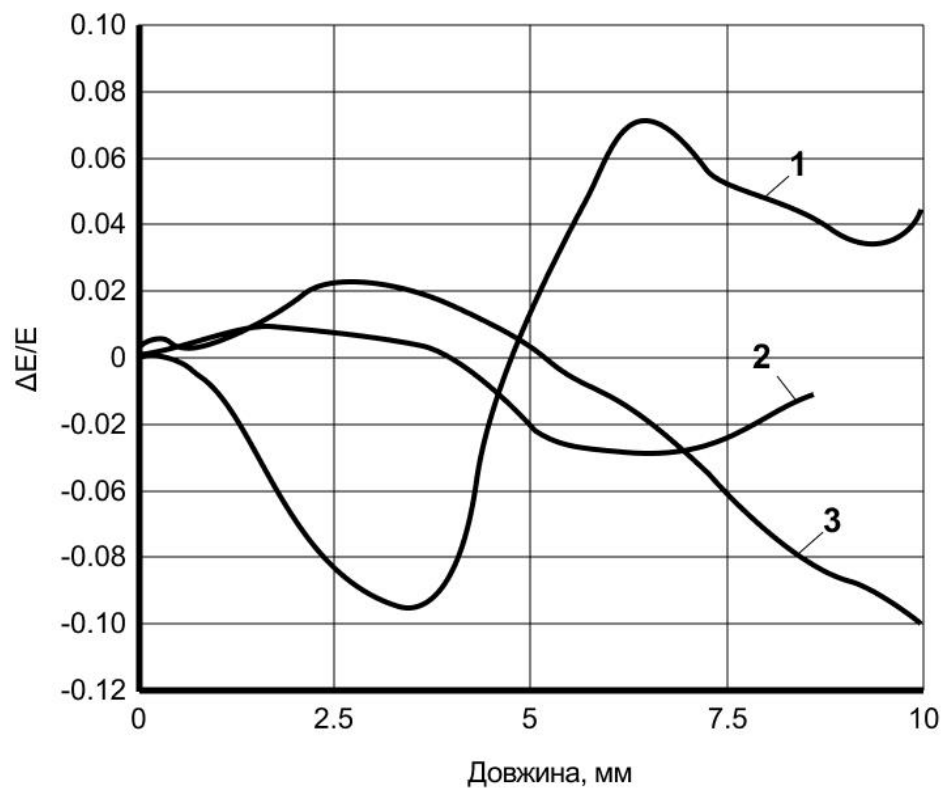


Рисунок 2.17 – Механічні властивості визначені методом УЗ

Також проведення випробування, при безперервному скануванні матеріалу, показали що відхилення модуля пружності по всій довжині зразка не перевищує 10% рисунку 2.18. Дані відхилення можуть бути пов'язані з різною орієнтацією зерен в матеріалі.



1 – $\text{ZrC}_{0.61}$; 2 – $\text{ZrC}_{0.83}$; 3 – ZrC

Рисунок 2.18 – Відносні зміни усередненого по напрямкам 1 і 2 модуля Юнга з відстанню вздовж напрямку 3 з різною стехіометрією ZrC .

З ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як відмічалось вище, однією із задач роботи було отримання зразків плавлених карбідів цирконію та ніобію з максимальною щільністю та мінімальним вмістом домішок. В роботі для отримання таких зразків був вибраний і обґрунтований метод отримання плавлених карбідів за допомогою плавлення в низькотемпературній плазмі з використанням витратних електродів під тиском газу в робочій камері. Вибрані в роботі умови отримання (табл. 2.2) забезпечили задані властивості плавлених карбідів – практично стовідсоткову щільність і відсутність домішок, особливо кисню і азоту, наявність яких характерна для зразків отримуваних методами порошкової металургії. Пояснення наведених в таблиці 2.1 оптимальних режимів плавки карбідів цирконію та ніобію в областях їх гомогенності можна надати с наступної точки зору. Так, зменшення густини струму дуги зі зменшенням вмісту вуглецю в карбідній фазі можна пояснити збільшенням електроопору карбідних фаз зі зменшенням вмісту в них вуглецю [42], [38], що сприяє підвищенню температури дуги [69], а також зменшенню температури плавлення карбідів зі зменшенням співвідношення C/Me у відповідності до діаграм стану (рис. 1.2, 1.5). Тиск в робочій камері забезпечив формування заданого складу [12] та стовідсоткової щільності [14].

Результати дослідження структури плавлених карбідів цирконію та ніобію показують, що отримані плавлені карбіди мають стовідсоткову щільність і практично не мають домішок (рис.2.4, 2.5). Вони мають крупнозернисту структуру. При цьому величина зерна змінюється зі зміною складу карбідних фаз. Розмір зерен збільшується для карбідних фаз як карбіду цирконію так і карбіду ніобію, які мають менший вміст вуглецю. Отримані результати можна пояснити виходячи з уявлень про конфігураційну модель речовини [17], сутність якої було розглянуто нами вище. Можна припустити, що відповідальними за збиральну рекристалізацію (тим самим за величину зерна) є нелокалізовані електрони, які відповідальні також за обмін енергії між атомами. Останнє узгоджується з уявленнями Брюера про те, що

структура, склад та стабільність металів та їх сполук визначаються нелокалізованими електронами [7]. Тому збільшення розміру зерен карбідних фаз із зменшенням в них вмісту вуглецю з врахуванням викладених вище уявлень про природу сил зв'язку $Me - C$ і $Me - Me$ в карбідах, можна пов'язувати зі збільшенням долі нелокалізованих електронів при зменшенні СВАСК sp^3 -конфігурацій зі зменшенням вмісту вуглецю в карбідах.

Відносно менший розмір зерен у карбіді цирконію у порівнянні з карбідними фазами ніобію (рис. 2.5) можна пов'язувати з більшою СВАСК d^5 атомів цирконію і, відповідно, з меншою часткою нелокалізованих електронів, відповідальних за збиральну рекристалізацію.

Великий розмір зерен у плавлених карбідів взагалі, з цієї точки зору можливо пояснити тим, що за температури їх формування (більш високих ніж температури спікання виробів при виготовленні їх методами порошкової металургії) відбувається руйнування sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю і, тим самим, збільшення частки нелокалізованих електронів, які є відповідальними за збиральну рекристалізацію. Отримані в роботі результати по вивченню структури плавлених карбідів добре узгоджуються з даними робіт [70], [13], [14], в яких встановлено, що енергія активації збиральної рекристалізації карбідів знижується для карбідних фаз з меншим вмістом вуглецю в межах області гомогенності. Іншими словами – зі збільшенням частки нелокалізованих електронів.

Аналізуючи результати вивчення мікротвердості плавлених карбідів цирконію та ніобію можна відмітити наступне. Порівнюючи абсолютні значення мікротвердості карбідних фаз близьких до стехіометричного складу можна зазначити, що вони більші для карбіду цирконію (табл. 2.3, 2.4; рис. 2.14) і зменшуються при переході до карбіду ніобію. Останнє добре узгоджується з уявленнями згідно конфігураційної моделі речовини [17] про зменшення в цьому ж напрямі зв'язків $Me - C$, відповідальних затвердість карбідів. Це зумовлено, як вже відмічалось вище, збільшенням СВАСК d^5 у металів, які утворюють ці карбіди. Останнє зменшує вірогідність стабілізації sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю, відповідальних за зв'язки $Me - C$.

Якщо розглядати зміну мікротвердості карбідних фаз залежно від вмісту вуглецю в них, то для карбіду цирконію вона зменшується зі зменшенням вмісту вуглецю (Рис. 3.1 – 2). Останнє може бути зумовлене зміщенням рівноваги $sp^3 \leftrightarrow sp^2 + p$ вправо зі зменшенням сил зв'язку $Me - C$ і суттєвим збільшенням сил зв'язків $Me - Me$.

Поряд з задовільним співпаданням результатів вимірювання мікротвердості для карбідних фаз цирконію з даними наведеними в літературі для карбідів металів IV-а підгрупи [42], в яких спостерігається зростання мікротвердості карбідних фаз зі збільшенням в них вмісту вуглецю, наші дані по вимірюванні мікротвердості карбідних фаз карбіду ніобію в області його гомогенності дещо відрізняються від наведених у більшості літературних джерелах. В той же час вони близькі до даних [14], згідно яким для плавлених карбідних фаз ніобію зі зменшенням в них вуглецю спостерігається збільшення мікротвердості до складу $NbC_{0,88}$ та подальшим зменшенням її (рис. 3.1 – 1).

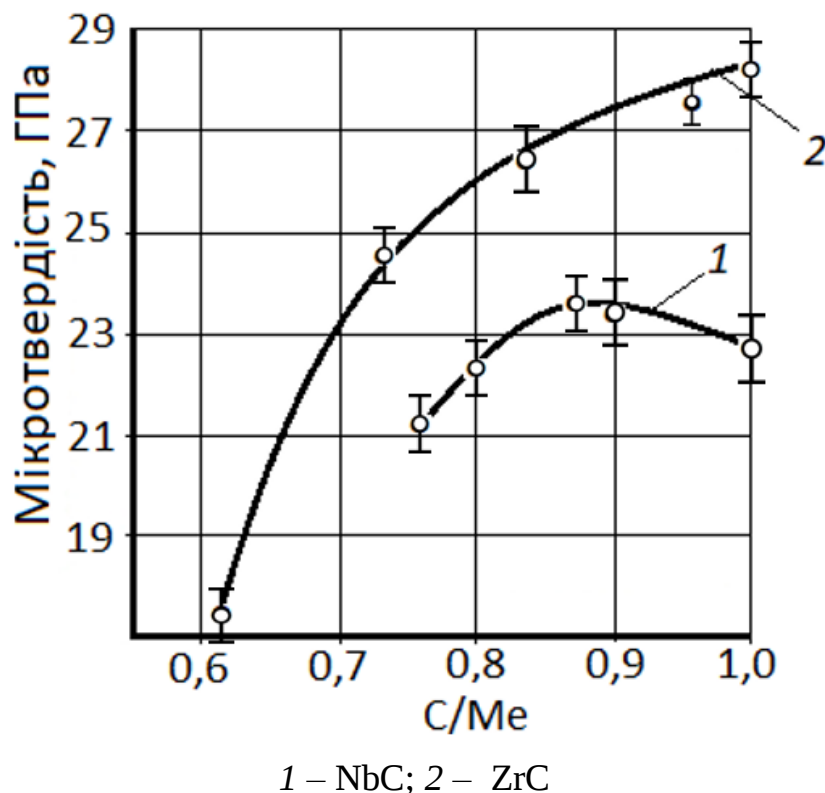


Рисунок 3.1 – Залежність мікротвердості карбіду ніобію та цирконію від вмісту в них вуглецю

Згідно розроблених авторами уявлень для карбідів металів Va підгрупи зв'язки Me – C повністю не реалізуються через високий СВАСК d^5 атомів металу. При зменшенні вмісту вуглецю в карбідній фазі вірогідність підвищення сил зв'язку Me – C (збільшення СВАСК sp^3 -конфігурацій) зростає більш інтенсивно ніж вірогідність усилення сил зв'язку Me – Me. Це сприяє збільшенню мікротвердості карбідних фаз з меншим вмістом вуглецю. Для карбідних фаз близьких до $NbC_{0,88}$ співвідношення сил зв'язку Me – C і Me – Me спів- розмірне, і у подальшому більш інтенсивно відбувається зміцнення сил зв'язку Me – Me. Останнє сприяє зменшенню мікротвердості карбідних фаз ніобію.

У нашому випадку екстремальна залежність мікротвердості карбідних фаз ніобію від вмісту в них вуглецю слабкіше виражена ніж в роботі [13]. Максимальні її значення мають місце в карбідних фазах $NbC_{0,8-0,9}$. Останнє може бути зумовлене структурою зразків на яких вимірювалась мікротвердість, для якої характерна анізотропія властивостей.

Подібні результати по концентраційній залежності мікротвердості були отримані в роботах, в яких вивчалась мікротвердість карбідів танталу та ніобію в області їх гомогенності.

У зв'язку з викладеним можна затверджувати, що екстремальний хід залежності характерний для карбідів перехідних металів підгрупи, для яких має місце висока СВАСК d^5 атомів, які їх утворюють.

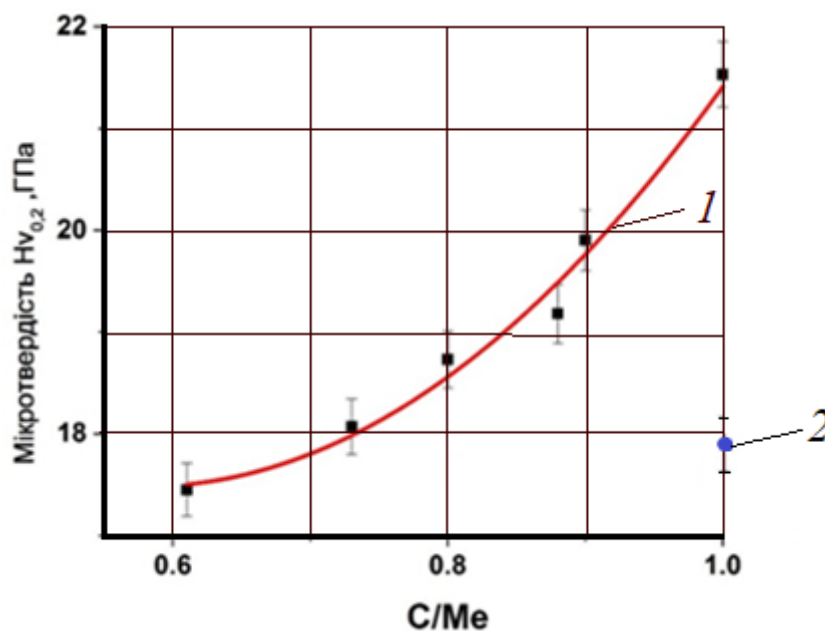
Проведений **рентгенофазовий аналіз** отриманої кераміки показав, що основною фазою є ZrC , слідів цирконію чи вуглецю не виявлено так як їх кількість в матеріалі не перевищує 3%. При кристалізації $ZrC_{0,61}$ ідентифікована дифракція від ліній 311 та 422 на великих кутах (вище 60°), що може свідчити про енергетичну ефективність кристалізації по даних площинах. Однак слід відмітити, що при наближенні до стехіометрії в усіх випадках ми спостерігаємо існування лінії 220, тобто дана площина є найбільш сприйнятливою під час кристалізації із рідкого стану ZrC_x при вмісті вуглецю від 9%. Отриманні рентгенограми дозволили провести аналіз напружень, які виникають в матеріалі після охолодження. Встановлено, що напруження першого роду (140 МПа) призводять до напружень

другого роду, як наслідок ми спостерігаємо параболічну залежність, яка свідчить про те що матеріал не має тріщин (рис. 2.13). Також слід відмітити, що збільшення стехіометрії призводить до ідентифікації більшої кількості піків на рентгенограмі, що зумовлене перш за все розміром зерна. Як відомо при збільшенні стехіометрії, кількість зерен в матеріалі збільшується, тобто збільшується кількість площин які можуть давати дифракцію (рис. 2.7 – 2.11).

Збільшення кількості зерен при збільшенні стехіометрії ми спостерігаємо **методом РЕМ** (рис. 2.4). Різний колір в матеріалі показує, що кожна утворена площа має свою мікротвердість, тобто полірується по різному і ми можемо спостерігати відмінності в структурі. Також проведений мікроаналіз фази $\text{ZrC}_{0,83\text{в}}$ білій області показав, що хімічний склад відповідає чистому ZrC .

Механічні властивості, а саме твердість та тріщиностійкість, мають схожий характер залежності від вмісту вуглецю в карбідній фазі і коливаються в межах від 18,2 ГПа до 28,3 ГПа, та від $2,35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $4,27 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для Zr та від 21,03 ГПа до 23,75 ГПа, та від $2,63 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $3,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для Nb при його збільшенні (табл. 2.3 та 2.4). Отримані результати можна пояснити з точки зору конфігураційної моделі твердого тіла [22]. Згідно цієї моделі властивості карбідів залежать від ступеня локалізації sp^3 – конфігурацій при утворенні карбідних фаз, які сприяють збільшенню твердості. Зі збільшенням вмісту вуглецю статистична вага sp^3 – конфігурацій збільшується і, як наслідок, збільшується твердість матеріалу, що і спостерігається у нашому випадку. Утворення sp^3 – конфігурацій сприяє посиленню жорсткості і направленості зв'язку, і відповідно підвищення бар'єрів Пайерса-Набаро, які перешкоджають руху дислокацій, та розповсюдженню тріщини.

Порівнюючи отримані матеріали з матеріалами отриманими гарячим пресуванням (рис. 3.2), ми можемо прослідкувати, що показники твердості та тріщиностійкості гарячепресованого ZrC в середньому на 30% є меншими ніж у плавлених, що скоріше за все пов'язано із чистотою і пористістю останнього.

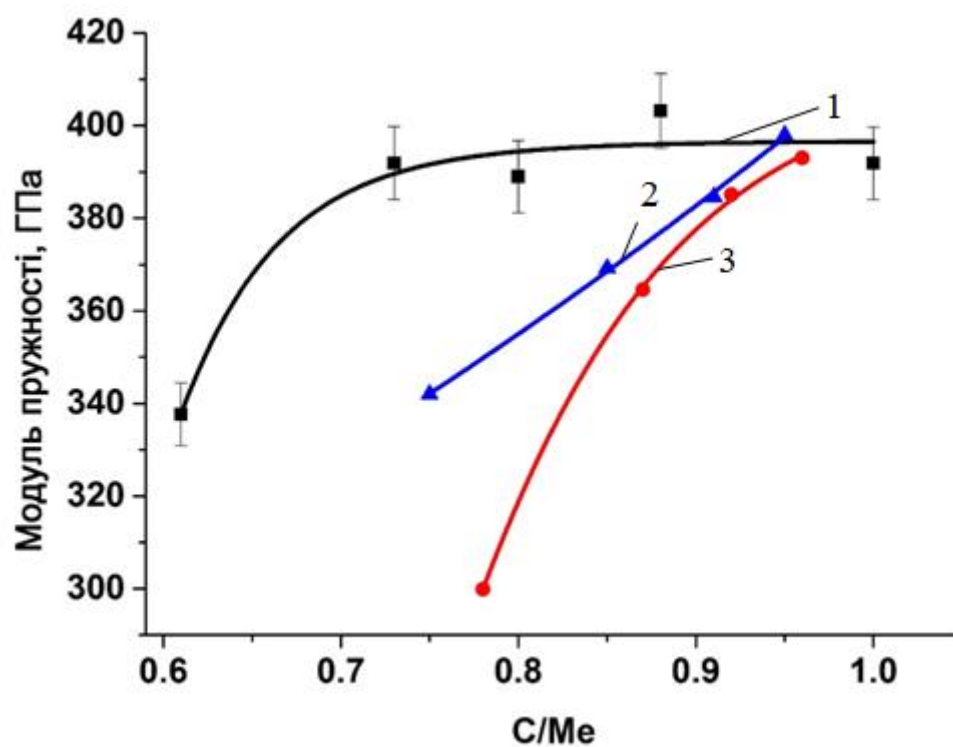


1 – литий; 2 – гарячепресований

Рисунок 3.2 – Мікротвердість ZrC в області гомогенності

Таким чином плавлений карбід цирконію має кращі структуро-механічні характеристики є більш однорідним, що дозволить використання його в якості конструкційного матеріалу.

Для встановлення головних **механічних властивостей** таких як модуль Юнга, модуль зсуву, модуль всебічного стиску та коефіцієнт Пуассона було проведено УЗ дослідження та встановлено, що у всіх 3 точках системи (початок, центр, кінець) властивості є однаковими і відрізняються лише на похибку експерименту (рис. 2.16). Право усереднювати властивості по всіх напрямках можливо через розгляд постійних C_{11}, C_{12}, C_{44} відповідно до літературних даних [5] які показують що розбіжність між модульними характеристиками площин 100, 110 111 не перевищують 10 %. Також слід відмітити деяке падіння властивостей при вимірюванні властивостей $ZrC_{0.83}$, що скоріше за все пов'язане із існуванням в матеріалі вільних включень вуглецю. Як відомо на механічні властивості матеріалів впливають домішки, що і підтверджено нашими результатами представленими на рисунку 3.3.



1 – литий ZrC; 2 – 0,1 – 0,55% C, 0,13 – 0,79% O₂, 0,2% N;
 3 – 0,05% C, 0,35–1 % O₂, 0,2% N

Рисунок 3.3 – Порівняльна характеристика модуля Юнга в області гомогенності ZrC [25], [26]

Аналізуючи отриманні результати можна побачити, що плавлений карбід цирконію із малою кількістю домішок показує кращі результати в порівнянні із гарячепресованими, де кількість домішок становить більше 1%.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Виготовлення виробів з порошків металів, сплавів, неорганічних, тугоплавких сполук та різноманітного обладнання на їх основі відносяться до підгалузі порошкової металургії. У наш час карбіди перехідних металів можна отримувати в промислових масштабах, а також невеликими партіями в науково-дослідній практиці для розроблення нових матеріалів. Залежно від поставлених до карбідів вимог щодо складу, допустимого вмісту домішок, вартості застосовується різні методи їх отримання. Однак, як відомо литі тугоплавкі сполуки, мають високу хімічну чистоту, ідеальну структуру, яка наближається до монокристалічної у порівнянні із матеріалами отриманими стандартними методами.

Основними операціями для виготовлення карбідів методом плавлення в дуговій печі з використанням витратного електроду є: шихтування, пресування заготовок, їх подальше спікання та плавлення, що є досить небезпечними операціями виготовлення виробів, тому слід розглянути основні небезпечні фактори, які можуть виникнути.

Під час проведення експериментів необхідно дотримуватись вимог та правил техніки безпеки, оскільки виробництво виробів з тугоплавких металів є досить небезпечним, на кожному етапі є окремі фактори ризику, а саме: подразнення слизових оболонок та захворювання легеневих тканин; можливість отримання опіків; можливе отримання травм під час роботи на пресах; можливість бути ураженим електричним струмом у разі відсутності заземлення під час роботи з електричним обладнанням; небезпека отримати різноманітні травми під час роботи з електронним променем.

Для регулювання використання виробничого обладнання та охорони праці співробітників було прийнято наказ Міністерства соціальної політики України "Про затвердження Вимог безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками" від 28.12.2017 № 2072 [74].

Мета розділу – аналіз небезпечних та шкідливих факторів, які мають місце при дослідженні плавленого карбїду цирконїю в області гомогенності та розробка заходів і засобів для їх усунення

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ)

При роботі над даною магістерською дисертацією виконувались різні технологічні операції, які несли у собі ту чи іншу небезпеку. Тому розглянемо більш детально отримання литих карбїдів методом плавлення в дуговій печі з використанням витратного електроду. Після шихтування, матеріали пресували у вигляді циліндричних заготовок та спікали у вакуумі при температурі до 2000 °C в залежності від стехіометричного складу. Отримані заготовки плавили на установці зображеній на рисунку 2.1 за схемою наведеній на рисунку рис. 2.2. Далі вирізали заготовки з середини зразка. Застосоване обладнання під час даних технологічних процесів може бути чинником виробничого травматизму та професійних захворювань [75].

Шкідливі фактори, які виникають в процесі виконання роботи наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Небезпечні та шкідливі фактори на виробництві

Вид процесу	Шкідливі та небезпечні виробничі фактори
Шихтування	Забруднення повітря пилом цирконію, ніобію та вуглецем
Пресування	Механічні небезпеки від рухомих частин, системи, що знаходять під тиском
Спікання	Пожежна небезпека, теплове випромінювання, інфрачервоне випромінювання
Плавлення	Електричний струм, теплове випромінювання видиме, інфрачервоне та ультрафіолетове випромінювання

Отже, розглянемо більш детально небезпеки, які виникають під час виконання магістерської дисертації:

– Під час **шихтування** порошків повинні передбачатися заходи, що виключають потрапляння часток порошку в органи дихання. Цирконій присутній в організмі кожної людини, але в мінімальних дозах. Він потрапляє в наші організми з продуктами харчування, так як він присутній в багатьох з них. Проте при раціональному харчуванні в організм дорослої людини щодоби надходить близько 0,05 мг цієї речовини. Вона здатна накопичуватися в тканинах і виводиться з них природнім шляхом. З огляду на те, що речовина стійка до впливу соляної кислоти, нагрівання і фізичного впливу, вона виводиться практично в незмінній кількості, адже організм споживає мікродози. При цьому доведено те, що цирконій, який використовується в високих концентраціях при виробництві металу або застосовуванні в атомній промисловості, може завдати шкоди людині, яка в першу чергу проявиться порушенням провідності легеневої тканини. Найменшою шкодою від надлишку цирконію є виникнення пневмонії, а найскладнішим наслідком отруєння речовиною – фіброз легенів.

Металевий пил ніобію вогнебезпечний та подразнює очі і шкіру. Деякі сполуки ніобію дуже токсичні. При попаданні в організм, викликає роздратування внутрішніх органів і подальший параліч кінцівок. У малих дозах викликає неординарну психічну реакцію.

Високий вміст вуглецю у повітрі веде до підвищення захворюваності верхніх дихальних шляхів і легенів. У людей, які часто дихають пилом вуглецю без захисних масок, виникають захворювання – в основному антракоз і пиловий бронхіт.

Тому потрібно буди обережним, щоб не перевищувати концентрації цих речовин в організмі. Для цього були розроблені наступні превентивні заходи, наведені в підрозділі 4.2.

Пресування технологічна операція, що полягає у формуванні порошку під дією тиску. Під час проведення операції використовувався ручний механічний гідравлічний прес. Небезпека проведення пресування полягає у тому, що за значних тисків формування можливе руйнування рухомого пуансону чи матриці прес форми. Під великим тиском зруйновані частини прес-форми можуть досягати значних швидкостей та нанести ушкодження оператору преса. Також небезпека рухомих

частин полягає у можливості потрапляння частин одягу чи волосся у незакриті механізми пресу.

Спінання (термічна обробка), призначено для кінцевого формування заданих властивостей виробу. Під час цієї операції співробітник може піддаватися впливу інфрачервоного випромінювання, а також дії високих температур.

Фінальною операцією отримання карбідів цирконію та ніобію є **плавлення**. Суть операції полягає в тому, що витратні електроди, які попередню спресували і спекли, виготовляли у вигляді стрижнів. Потім їх плавлять у графітових тиглях. У результаті плавлені тугоплавкі сполуки отримують з мінімальною кількістю домішок та з майже стовідсотковою щільністю, що є основою для відмінних механічних властивостей кінцевих виробів. Під час цієї операції співробітник може піддаватися впливу інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання, ураження електричним струмом, а також дії високих температур.

4.2 Безпека технологічного процесу та обладнання

Під час шихтування пил цирконію, ніобію та вуглецю може мати незначну токсичність під час вдихання або потрапляння всередину організму, тому для усунення небезпеки під час роботи з порошками, необхідно використання засоби індивідуального захисту, а саме: гумові рукавиці та респіратори для запобігання потрапляння небажаних речовин на шкіру та в органи дихання. Всі шкідливі речовини, що створюють пил, зберігаються в посуді, що щільно закривається у витяжній шафі.

Розглянемо детальніше обладнання, що використовувалося під час виконання магістерської дисертації, а саме:

- а) прес RP-L023;
- б) піч спінання;
- в) дугова піч.

Гідравлічний прес RP-L023 під час пресування може досягати тиску до 1,2 ГПа. За такого високого тиску існує можливість розколу прес-форми та нанесення тяжких тілесних ушкоджень. Для того щоб запобігти отримання травм під час пресування на робочу частину преса накладають та закріплюють металевий за-слін. Оскільки прес механічний, для запобігання потрапляння частин волосся чи одягу до рухомих частин варто використовувати спеціальний одяг. Використання металевого кожуха дозволяє закрити механічні частини, що рухаються і створюються безпечні умови для роботи працівника.

Джерелами теплового, інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання є печі спікання та плавлення. Внаслідок тривалої роботи печі теплове випромінювання може привести до теплового удару та головного болю, до ослаблення уваги. Допустиме значення густини потоку ІЧВ, згідно з ДСН 3.3.6.042 – 99 складає 140 Вт / кв. м., за рахунок високої температури є висока небезпека опіків.

З метою захисту від теплового впливу та опіків при роботі із нагрівальною піччю використовується спецодяг рукавиці та спеціальний інструмент (металеві щипці) для завантаження та вивантаження електродів. У виробничих умовах з високою температурою і вологістю навколишнього середовища тепловіддача ускладнена, організм людини може перегрітися. Таке явище називають гіпертермією. Внаслідок перегрівання організму і втрати ним великої кількості рідини з потом можливе порушення водно-електролітного обміну, що проявляється судомною хворобою [76].

Також можливо ураження електричним струмом при пошкодженні ізоляції і заземлення печей та електричного обладнання або при пошкодженні розетки. Чинники, що впливають на тяжкість ураження людини електричним струмом, діляться на три групи: електричного характеру, неелектричного і чинники виробничого середовища. Основні чинники електричного характеру це величина, частота та рід струму який проходить через людину, напруга, під яку вона попадає та опір її тіла. Величина струму через людину безпосередньо і найбільшою мірою впливає на тяжкість ураження електричним струмом. Тому перед роботою ретельно перевіряється справність розеток, ізоляція та справність приладів.

Весь персонал, що обслуговує спеціальне обладнання періодично проходить інструктаж про безпеку, пов'язану з роботою з установками, та способи надання першої медичної допомоги [77].

4.3 Розрахунок інженерного рішення

За безпекою враженням електричним струмом приміщення лабораторії відноситься до 1 класу (ПУЕ-2017), тобто це приміщення без підвищеної небезпеки враження електричним струмом: сухе, без струмопровідної підлоги і пилу, з нормальною температурою та вологістю повітря, без можливості одночасного доторкання людини до неструмопровідних частин електроустановки і до металоконструкцій, що мають контакт з землею.

У лабораторії наявне електричне обладнання, що живиться від 3-х фазної 4-х провідної електричної мережі перемінного струму з напругою 380/220В і частотою 50 Гц, тому (згідно ПУЕ) в усіх електроустановках виконано захисне заземлення. Захисне заземлення є ефективним заходом захисту при живленні електрообладнання від електромереж напругою до 1000 В з ізольованою нейтраллю і напругою вище 1000 В з яким завгодно режимом нейтралі.

Ураження електричним струмом може виникнути при безпосередньому дотику до струмопровідних частин, пошкодження ізоляції, при появі напруги на тих ділянках схеми, де її бути не повинно. З метою захисту від враження електричним струмом всі дроти і лінії, що знаходяться під напругою понад 36 В і розташовані нижче 2,5 м від рівня підлоги, мають, окрім ізоляції, захист від механічних пошкоджень.

4.3.1 Перевірочний розрахунок захисного заземлення

Згідно з ПУЕ-2017 гранично допустиме значення опору заземлення для установки з напругою живлення до 1000 В з ізольованою нейтраллю складає $R_d < 4 \text{ Ом}$. Ґрунт в місці розташування захисного заземлення суглинок з питомим опором $\rho = 100 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Тип заземлювача – вертикальні електроди та з'єднувальна смуга (рис. 4.1). Для заземлення електроустановок напругою до 1000 В використовується виносне заземлення, яке забезпечує порівняно невеликий опір заземлюючого пристрою.

Воно складається з вертикальних електродів та з'єднувальної штаби. Електроди – в землі; з'єднувальна штаба – прут круглого перерізу - в землі, матеріал – сталь.

Розрахунок проводиться за методом використання коефіцієнту екранування електродів. Спочатку визначаємо розрахунковий питомий опір землі за формулою:

$$\rho = \rho_{\text{вим}} \psi \quad (4.8)$$

де $\rho_{\text{вим}}$ – виміряний (або табличний) питомий опір землі;

ψ – розрахунковий кліматичний коефіцієнт.

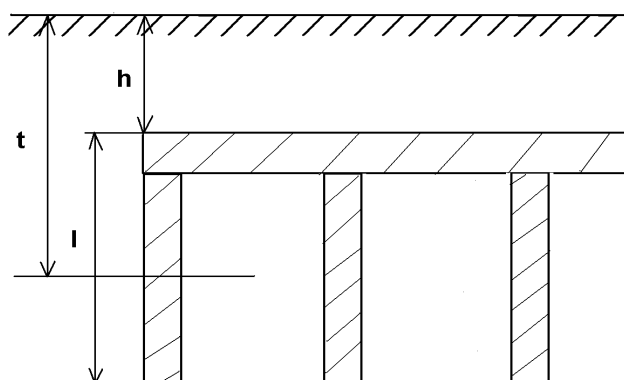


Рисунок 4.1 - Схема заземлення

У наших умовах $\psi = 1,5$ та $\rho_{\text{вим}} = 100 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Отже $\rho = 150 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Опір розтікання току одного заземлювача визначається формулою:

$$R_1 = \frac{\rho}{2\pi l} \left(\ln \frac{2l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4t+l}{4t-1} \right), \text{ Ом}$$

Значення параметрів добирається з позицій раціональності. В якості вертикальних електродів вибирають стрижні з параметрами:

де $h = 0,6$ м;

l – довжина заземлювача, що дорівнює 3 м;

t – відстань від середини електроду до поверхні землі, $t = 2,1$ м;

d – діаметр електроду, $d = 0,06$ м.

Внаслідок розрахунку маємо:

$$R_1 = \frac{150}{3.14 \cdot 5} \left(\ln \frac{3}{0,06} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 2,1 + 3}{4 \cdot 2,1 - 3} \right) = 40,06 \text{ Ом.}$$

Необхідну кількість електродів визначаємо за формулою (для випадку паралельного з'єднання електродів)

$$n' = R_1 / (R_d \eta_e),$$

де η_e – коефіцієнт використання електродів, якій враховує їх взаємне екранування, прийmemo його рівним – 0,6;

$$n' = 40,06 / (4 \cdot 0,6) = 16,69 \approx 17 \text{ шт.}$$

Визначаємо фактичний коефіцієнт використання електродів η_f ; для співвідношення $a/l = 1$, (де a – відстань між електродами) $\eta = 0,6$.

Визначимо довжину горизонтального електроду, що застосовується для зв'язку вертикальні електроди розташовані в ряд:

$$L = 1,05a(n' - 1),$$

$$L = 1,05 - 2,5(17 - 1) = 47,25 \text{ м.}$$

Опір розтікання струму цього електроду визначаємо за формулою:

$$R_r = \rho / 2\pi L \cdot \ln(2L^2/dt_0),$$

$$R_{\Gamma} = 150/2 \cdot 3,14 \cdot 47,25 \cdot \ln(247,252/0,06 \cdot 0,6) = 5,62 \text{ Ом.}$$

Враховуючи все це, еквівалентний опір розтікання току штучного заземлення визначається за формулою:

$$R_u' = (R_1 R_{\Gamma}) / (R_1 \eta_{\Gamma} + R_{\Gamma} n' n_b),$$

$$R_u' = (40,06 \cdot 5,62) / (40,06 \cdot 0,47 + 5,62 \cdot 17 \cdot 0,6) = 2,9 \text{ Ом,}$$

де η_{Γ} – коефіцієнт використання горизонтального електроду з врахуванням вертикальних електродів; визначаємо, що $\eta_{\Gamma} = 0,38$.

З розрахунку можна побачити, що $R_u' < R$, тобто розрахований опір, повністю відповідає нормам.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

Щодня у світі фіксуються тисячі подій, при яких відбувається порушення нормальних умов життя і діяльності людей, які можуть призвести або призводять до загибелі людей та до значних матеріальних втрат. Такі події називаються надзвичайними ситуаціями.

Загальні ознаками надзвичайних ситуацій є:

- наявність або загроза загибелі людей чи значне погіршення умов їх життєдіяльності;
- заподіяння економічних збитків;
- істотне погіршення стану довкілля.

Положення про класифікацію надзвичайних ситуацій за характером походження подій, котрі зумовлюють виникнення надзвичайних ситуацій на території України, розрізняє чотири класи надзвичайних ситуацій техногенного, природного, соціально-політичного та військового характеру.

У нашій лабораторії виникнення надзвичайної ситуації може бути спровоковане пожежею.

Пожежа – неконтрольоване горіння поза спеціальним вогнищем, яке призводить до матеріальної шкоди, що розповсюджується в часі і просторі. Причинами виникнення пожеж є недбала поведінка людей з вогнем, порушення правил пожежної безпеки, природні явища (блискавка, посуха). Відомо, що 90% пожеж виникає з вини людини.

У цілях запобігання пожежі в лабораторії забороняється:

- палити;
- зберігати пальні та легкозапальні матеріали, не пов'язані з технологічним процесом;
- використовувати електронагрівальні прилади у побутових цілях;
- користуватись зіпсованим електричним устаткуванням, некаліброваними електричними запобіжниками, незаземленими електроприладами;
- захаращувати проходи та виходи;
- захаращувати проходи до засобів гасіння пожежі (вогнегасників, вентильних пожежних кранів).

Усі електрощити повинні постійно знаходитись у закритому стані й не захаращуватись сторонніми предметами.

Оскільки в роботі використовуються негорючі речовини й матеріали, то основним джерелом небезпеки є електричні установки. Тому пожежі, що можуть виникнути в лабораторному приміщенні відносяться до класу – Е (пов'язаний з аваріями електроустановок) згідно таблиці 4.2 [78].

Пожежна безпека забезпечується:

- а) запобігання спалаху ізоляції при КЗ за рахунок максимального струменевого захисту;
- б) запобігання утворення горючого середовища за рахунок надійної герметизації обладнання, обмеженням застосування і зберігання горючих та вибухонебезпечних речовин;
- в) застосування пожежної сигналізації з датчиком (ИДФ-І, ДПД і др.);

г) використанням вогнегасників для класу пожежі Е вогнегасники типу УО, ОП-10А.

Таблиця 4.2 – Клас пожежі, пов'язаний з аваріями електроустановок

	Клас пожежі				
	А	В	С	Д	Е
Характеристика горючого середовища	Тверді горючі речовини (дерево, папір, текстиль тощо)	ГР та плавильні матеріали (мазут, гас, спирти, лаки, синтетичні матеріали)	ГГ (H ₂ , C ₂ H ₂ , інші вуглеводні тощо)	Метали та їх сплави (К, Na, Mg)	Електроустановки
Вогнегасні засоби	Усі види (передусім - H ₂ O)	Розпилена H ₂ O, піни, галоїдовуглеводні (хладони), порошки	Газові сполуки: інертні - K ₂ , CO ₂ , галоїдовуглеводні, порошки (H ₂ O - для охолодження)	Порошки (спокійна подача на поверхню горіння)	CO ₂ , порошки, галоїдовуглеводні

Відповідальні особи перед закриттям приміщення проводять ретельний огляд. Перекривають воду та обезструмлюють усі установки. Ключі здають черговому вахтеру.

Співробітники чи студенти, що виявили виникнення пожежі, зобов'язані:

- викликати пожежну допомогу за телефоном 101;
- прийняти усі заходи до урятування людей та гасіння пожежі усіма доступними засобами гасіння пожежі.

На інженерно-фізичному факультеті передбачені наступні заходи щодо забезпечення пожежної безпеки:

1) технічні:

- будинок оснащений автоматичною пожежною сигналізацією;
- будинок обладнаний внутрішнім протипожежним водопроводом;
- будівельні конструкції будинку не спалимі з межею вогнестійкості від 0,75 години до 2,5 годин;

- передбачено систему знеструмлення при пожежі електроустаткування;
- передбачено евакуаційне висвітлення;
- двері на сходових клітках обладнані пристроями само закривання й ущільнювачами в притворах;

- у системі вентиляції встановлені вогнетривкі клапани, електроосвітлення й електроустаткування відповідно до вимог правил пристрою електроустановок;

- будинок обладнаний громовідводом;
- проведення план-попереджувальних робіт і оглядів електроустановок, опалювального, вентиляційного технічного устаткування;

- в кімнаті присутній пісок, в спеціальній ємності, та порошковий вогнегасник

2) організаційні:

- розроблено інструкції про заходи пожежної безпеки;
- вивішені по поверхах плани евакуації;
- персонал проходить інструктажі з пожежної безпеки й інші види протипожежної підготовки;

- створено добровільну дружину;
- створено пожежно-технічну комісію;
- будинки забезпечені знаками безпеки;
- розроблено оперативний план пожежогасіння,

3) режимні:

- обмеження числа осіб, що здійснюють експлуатацію устаткування;
- заборонено вільний проїзд і вільну стоянку на території ІЕЗ транспортних засобів;

- виділено визначені місця для паління.

У випадку пожежі план евакуації показаний на рисунку 4.2

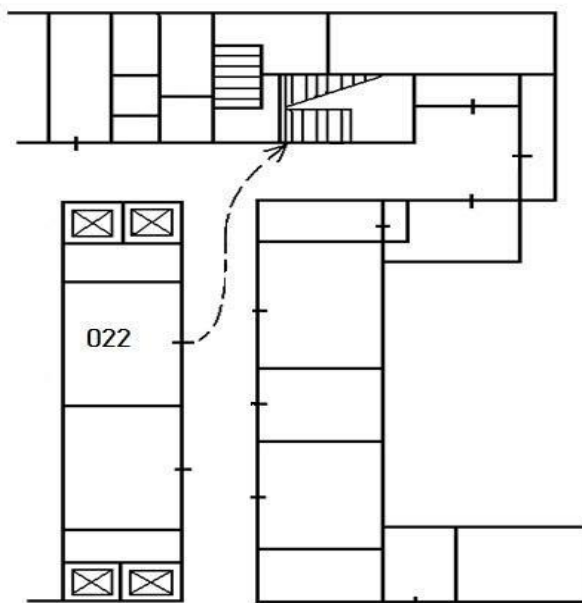


Рисунок 4.2 – План евакуації з приміщення

4.5 Висновки до розділу

При роботі з порошками повинні передбачатися заходи, що виключають потрапляння часток порошку в органи дихання. Біля столу, де змішуються порошки, розташовується місцева витяжна вентиляція у вигляді всмоктувальної панелі. Для запобігання потрапляння в органи дихання пилу використовують протипилові респіратори [79]. Всі шкідливі речовини, які створюють пил, зберігаються в посуді, що щільно закривається у витяжній шафі. Особи, що піддаються впливу пилу забезпечуються спецодягом.

У лабораторії з метою запобігання ураження електричним струмом забезпечене виконання захисного заземлення корпусів електроустаткування і електроприладів згідно [80], передбачена надійна ізоляція струмоведучих частин. Для запобігання випадкового зіткнення зі струмоведучими частинами, що знаходяться під напругою, влаштовані огорожі в якості сіток (ПУЕ-2017). Заходами для недопущення враження тепловим випромінюванням є: вентиляція, зменшення теплових втрат, екранування печей, стеження за герметичністю печей.

Для запобігання пожеж необхідно чітко дотримуватись правил протипожежної безпеки. Також необхідно встановити автоматичний пожежний оповідач системи пожежної евакуації, яка автоматично подає сигнал тривоги при виконанні одного або кількох ознак пожежі: підвищенні температури, появи диму або полум'я на приймальний прилад, появи значних теплових випромінювань.

Робочі місця – ергономічні, є можливість відпочинку та є спеціальні виділення місця для нагляду за обладнанням. Частина процесів повністю автоматизована. Устаткування виконане з якісних матеріалів. Самі технологічні процеси максимально знижують можливий контакт із небезпечними речовинами.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз літературних даних по властивостям тугоплавких сполук щодо можливості їх застосування як конструкційних матеріалів обладнання ядерної енергетики. Показано, що такими матеріалами можуть бути карбіди цирконію та ніобію завдяки їх високій твердості, жаростійкості та стійкості при роботі в умовах радіаційного опромінювання. Показано, що найбільш перспективними є матеріали виготовлені з плавлених карбідів, які мають стовідсоткову щільність і практично не вміщують домішок.

2. Проведено аналіз методів отримання плавлених тугоплавких сполук. Показано, що найбільш придатним методом отримання карбідів цирконію та ніобію у плавленому стані є їх плавлення у низькотемпературній плазмі (дуговій печі) за допомогою витратних електродів при наявності тиску газу в робочій камері. Встановлені оптимальні умови отримання плавлених карбідів цирконію та ніобію. Залежно від вмісту вуглецю в карбідах щільність струму дуги повинна змінюватись у межах $140 - 180 \text{ А/см}^2$, тиск газу (аргону) повинен змінюватись у межах $5,0 - 7,2 \text{ МПа}$ збільшуватись зі збільшенням вмісту вуглецю в карбідній фазі.

3. Вивчені хімічний і фазовий плавлених карбідних фаз з різним вмістом вуглецю у межах області гомогенності. Матеріали мають стовідсоткову щільність, практично не вміщують домішки і однофазні, що свідчить про правильно вибрані умови їх отримання.

На основі рентгенівського аналізу встановлено, що всі карбіди вміщують одну фазу, параметр ґратки яких змінюється залежно від вмісту вуглецю в ній.

На всіх рентгенограмах спостерігається інтенсивний пік від площини 111 не залежано від складу карбідної фази. При збільшенні вмісту вуглецю у карбідній фазі спостерігається збільшення кількості та інтенсивності піків, що скоріше за все пов'язане із зменшенням розміру зерен підтверджене методом РЕМ і, тим самим, зменшенням анізотропії властивостей.

4. Вивчені мікротвердість, тріщиностійкість та механічні властивості карбідних фаз карбідів. Встановлено, що вони залежать від вмісту вуглецю в них.

Отримані результати пояснені з точки зору електронної будови речовин. Вони узгоджуються з сучасними уявленнями про природу властивостей карбідів з точки зору конфігураційної моделі будови речовин. Вперше виміряні властивості на плавлених зразках мають більш високі значення у порівнянні із значеннями властивостей, виміряних на зразках отриманих методами порошкової металургії. Останнє зумовлено стовідсотковою щільністю зразків, відсутністю домішок в них та більш високою удосконаленістю ґратки. Мікротвердість карбідних фаз змінюється у межах 18,2 – 28,3 МПа, коефіцієнт тріщиностійкості – 2,35 – 4,27 МПа·м^{1/2}, Модуль Юнга – 325 – 407 ГПа, модуль всебічного стиску – 190 – 220 ГПа, модуль зсуву – 134 – 168 ГПа для ZrC, мікротвердість – у межах 21,03 – 23,75 МПа, коефіцієнт тріщиностійкості – 2,63 – 3,24 МПа·м^{1/2} для NbC залежно від вмісту вуглецю в них.

5. Приведено заходи з техніки безпеки та попередження виникнення надзвичайних ситуацій.

CONCLUSIONS

1. The analysis of literature data on the properties of refractory compounds on the possibility of their use as structural materials of nuclear power equipment. It has been established that such materials can be zirconium and niobium carbides due to their high hardness, heat resistance, and resistance to radiation. It is shown that the most promising are materials made of fused carbides, which have one hundred percent density and contain virtually no impurities.

2. The analysis of methods of obtaining fused refractory compounds is carried out. It is shown that the most suitable method of obtaining zirconium and niobium carbides in the molten state is their melting in low-temperature plasma (arc furnace) using consumable electrodes in the presence of gas pressure in the working chamber. Optimal conditions for obtaining fused zirconium and niobium carbides have been established. Depending on the carbon content in the carbides, the arc current density should change in the range of 150 – 220 A/cm², the gas (argon) pressure should change in the range of 5,0 – 7,0 MPa and increase with increasing carbon content in the carbide phase.

3. The chemical and phase composition of fused carbide phases with different carbon content within the region of homogeneity are studied. Materials are single-phase, have one hundred percent density, practically do not contain an impurity that testifies to correctly chosen conditions of their reception.

Based on X-ray analysis, it was found that all carbides contain one phase, the lattice parameter of which varies depending on the carbon content in the phase.

On all radiographs, there is an intense peak from plane 111 regardless of the composition of the carbide phase. As the carbon content of the carbide phase increases, there is an increase in the number and intensity of peaks, which is probably associated with a decrease in grain size and confirmed by SEM and, thus, a decrease in the anisotropy of the properties.

4. Microhardness, crack resistance and mechanical properties of carbide phases of carbides are studied. It is established that they depend on the carbon content in them.

The obtained results are explained in terms of the electronic structure of substances.

They are consistent with modern ideas about the nature of the properties of carbides in terms of the configuration model of the structure of substances. For the first time, the measured properties on molten samples have higher values compared to the values of the properties measured on samples obtained using powder metallurgy methods. The latter is due to the one hundred percent density of the samples, the absence of impurities in them, and the higher improvement of the lattice. The microhardness of carbide phases varies in the range of 18.2 – 28.3 MPa, crack resistance coefficient – 2.35 – 4.27 MPa·m^{1/2}, Young's modulus – 325 – 407 GPa, comprehensive compression modulus – 190 – 220 GPa, shear modulus – 134 – 168 GPa, for ZrC, microhardness – in the range of 21.03 – 23.75 MPa, crack resistance coefficient – 2.63 – 3.24 MPa·m^{1/2} for NbC depending on the carbon content in them.

5. Measures on safety and prevention of emergencies are given.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Самсонов Г. В. Твердые соединения тугоплавких металлов [Текст] / Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский. – М: Metallurgizdat, 1957. – 388 с.
2. Косолапова Т. Я. Карбиды [Текст] / Т. Я. Косолапова. – М.: Metallurgiya, 1968. – 300 с.
3. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения [Текст] / Г. В. Самсонов. – М: Metallurgizdat, 1963. – 398 с.
4. Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике [Текст] / Г. В. Самсонов. – М: АН УССР, 1959. – 204 с.
5. Самсонов Г. В. Бориды [Текст] / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М: Атомиздат, 1976. – 286 с.
6. Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы: физикохимические основы производства, свойства и области применения [Текст] / В. И. Третьяков. – М : Metallurgizdat, 1962. – 592 с.
7. Степанчук А. Н. Технология порошковой металлургии [Текст] / А. Н. Степанчук, И. И. Билык, П. А. Бойко. – К: Вища школа, 1989. – 415 с.
8. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук [Текст] / А. М. Степанчук. – К: Політехніка, 2006. – 353 с.
9. Степанчук А. М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів [Текст] / А. М. Степанчук. – К: Центр учбової літератури, 2016. – 336 с.
10. Степанчук А. Н. Установка для получения плавленных тугоплавких соединений [Текст] / А. Н. Степанчук, В. Я. Шлюко. // Порошковая металлургия. – 1969. – №1. – С. 108 – 111.
11. Степанчук А. Н. Получение и некоторые свойства плавленных карбидов [Текст] / А. Н. Степанчук, В. Я. Шлюко. // Машиностроение. – 1970. – №7. – С. 116 – 120.

12. Степанчук А. Н. Технология получения отливок из карбидов титана, циркония и ниобия [Текст] / А. Н. Степанчук, В. Я. Шлюко, И. П. Криворучко. // Технология и организация производства. – 1971. – №4. – С. 93 – 95.
13. Самсонов Г.В. Концентрационная зависимость абразивных свойств порошка плавного карбида ниобия [Текст] / Г.В. Самсонов, А.Н. Степанчук, А.С. Притуляк и др. // Порошковая металлургия. – 1975. – №1. – С. 90 – 93
14. Степанчук А.Н. Получение плавненных карбидов титана, циркония и ниобия в области их гомогенности [Текст] / А.Н. Степанчук, А.С. Притуляк, В.Я. Шлюко. // Машиностроение. – К. : “Вища школа” – 1975. – С. 153 – 156.
15. Степанчук А. Н. Прочностные и абразивные свойства плавненных тугоплавких соединений и инструментальных материалов на их основе [Текст] / А.Н. Степанчук // Современные спеченные твердые сплавы. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2008. – С. 269 – 280.
16. Г.Ш. Упадхья, Физические свойства монокарбидов переходных металлов IV – V групп и их сплавов в области гомогенности [Текст], Автореферат кандидатской диссертации, К.: КПИ, 1969.
17. Самсонов Г. В. Конфигурационная модель вещества [Текст] / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – К. : Наукова думка, 1971. – 228 с.
18. Grigoriev O. M. Tension in the melted zirconium carbide [Text] / O. M. Grigoriev, A. N. Stepanchuk, D. V. Vedel, M. O. Derkach // 6th international samsonov conference “Materials science of refractory compounds”, Kyiv, Ukraine, May 22 – 24, 2018. – P. 39.
19. Stepanchuk A. N. Corrosionresistance of ZrB_2 based uhtcin thetemperature range of 1300–1500 °C in the air [Text] / A. N. Stepanchuk, O. M. Grigoriev, I. P. Neshpor, D. V. Vedel, O. O. Zubarev //6th international samsonov conference “Materials science of refractory compounds”, Kyiv, Ukraine, May 22 – 24, 2018. – P. 46.
20. Матеріалознавство тугоплавких сполук [Текст] : навчальний посібник / Г. П.Кисла, П. І. Лобода, В. Є. Федорчук, М. О. Сисоєв. – К. : Центр учбової літератури, 2017. – 320 с.

21. Бірюкович Л.О. Кристалохімія тугоплавких сполук [Текст] : навчальний посібник / Л. О. Бірюкович. – К. : НТУУ «КПІ», 2016. – 112 с.
22. Степанчук А.Н. Получение расходуемых электродов для плавки тугоплавких соединений в дуговой печи /А.Н. Степанчук, Л.О. Бірюкович, Л.А. Шум // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон. ресурс]: матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 21 квітня 2015 р. – К. : НТУУ «КПІ». – 2015. – 1123 (С. 843 – 864).
23. Самсонов Г. В. Концентрационная зависимость абразивных свойств порошков плавящихся карбидов титана и циркония / Г. В. Самсонов, А. Н. Степанчук, А. С. Притуляк, Т. В. Машонкина // Порошковая металлургия. – 1974. – № 9. – С. 56 – 61.
24. Блюменталь Б. У. Химия циркония [Текст] / Б. У. Блюменталь. – М.: Издат Ин Лит, 1963. – 345 с.
25. Gleiser M. Free energy of formation of molybdenum oxide and carbide [Text] / M. Gleiser, J. Chipman. // Journal of Physics and Chemistry. – 1962. – №66. – P. 1539 – 1542.
26. Aronsson B. The Crystal Structure of Ru_7B_3 [Text] / B. Aronsson // Acta Chemica Scandinavica. – 1959. – №13. – P. 100 – 107.
27. Storms E. The niobium – niobium carbide system [Text] / E. Storms, N. Krikorian // Journal of Physical Chemistry. – 1960. – № 64. – P.1471 – 1477.
28. Неорганические материалы / [А. И. Августинник, О. А. Голикова, Г. М. Климашин та ін.]. // АН СССР. – 1966. – №2. – С. 1439.
29. Львов С. Н. Влияние атомов неметаллов на электрические свойства тугоплавких соединений переходных металлов [Текст] / С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Г. В. Самсонов. // Порошковая металлургия. – 1962. – №4. – С. 3 – 10.
30. Piper I. Hall Effect in Single-Crystal TiC [Text] / Piper I. // Journal of Applied Physics. – 1962. № 33. – P. 2394 – 2399.
31. Hoch M. Thermal Conductivity of TiC / M. Hoch, J. Vardi // Journal of the American Ceramic Society. – 1963. – №46. – P. 245 – 250.

32. Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов [Текст] / Я. С. Уманский, А. Е. Ковальский. – М: Metallurgizdat, 1947. – 131 с.
33. Benesowsky F. Information on the system uranium-zirconium-(hafnium, niobium, tantalum)- carbon [Text] / F. Benesowsky, E. Rudy. // Plansee bericht fur Pulvermetallurgie. – 1960. – №8. – P. 66 – 71.
34. Benesowsky F. Investigations in the system uran-thorium-carbon [Text] // F. Benesowsky, E. Rudy. // Plansee bericht fur Pulvermetallurgie. – 1961. – №8. – P. 65 – 73.
35. Sara R. The System Zirconium – Carbon [Text] / R. Sara // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – №. 48. – P. 243 – 247.
36. Гибридизация атомных орбиталей углерода [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа до ресурсу : <http://himege.ru/gibridizaciya-atomnyx-orbitalej>. – Название с экрана. – Дата просмотра: 02.05.2018.
37. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М: Metallurgizdat, 1962. – 608 с.
38. Степанчук А. М. Електрофізичні властивості плавлених карбідів TiC, ZrC, VbC в області їх гомогенності [Електронний ресурс] / А. М. Степанчук, Л. О. Бірюкович. – Електронні текстові дані (1 файл : 273 Кб) // [Наукові вісті НТУУ “КПІ”]. – 2015. – №1. – С. 66–73. – Режим доступу : http://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/14658/1/2015_1_9.pdf. – Назва з екрану. – Дата перегляду: 02.05.2018.
39. Agte C., Alterthum H. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Rheniums [Text] / C. Agte, H. Alterthum // Technical Physics. – 1930. – № 182. – P. 1 – 9.
40. Cotter P. Industrial diamond substitutes: i, physical and x-ray study of hafnium carbide [Text] / P. Cotter, J. Kohn // Journal of the American Ceramic Society. – 1954. – № 37. – P.415 – 420
41. Иванько А. А. Твердость [Текст] / А. А. Иванько. – К: Наукова думка, 1968. – 82 с.

42. Фальковский В. А. Твердые сплавы [Текст] / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко. - М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2005. - 272 с.
43. Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов [Текст] / М. Г. Лошак ; Академия наук Украинской ССР, Институт сверхтвердых материалов. - Киев : Наукова думка, 1984. - 328 с
44. Ковальский А. Е. Труды совещания по микротвердости [Текст] / А. Е. Ковальский, Т. Г. Макаренко. // АН СССР, 1950. – С. 187 – 192.
45. Книффер Р. Твердые материалы [Текст] / Р. Книффер, Ф. Бенезовский ; под ред. д-ра. техн. наук В. И. Третьякова ; пер. с нем. Г. С. Чериковера, Е. И. Ечеистовой. – М. : Metallurgia, 1969. – 384 с.
46. Самсонов Г. В. Физическое материаловедение карбидов [Текст] / Г. В. Самсонов, Т. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор. – К. : Наукова думка, 1974. – 440 с.
47. Lanin A. Thermal Stress Resistance of Materials [Text] / A. Lanin, I. Fedik // Springer Berlin Heidelberg. – 2008. – P. 248.
48. Бела Т. С. Радиационный захват нейтронов: Справочник [Текст] / Т. С. Бела, А. В. Игнатюк, А. Б. Пащенко, В. И. Пляскин // М. : Энергоатомиздат, 1995. – 248 с.
49. Williams W. Scattering of electrons by vacancies in nonstoichiometric crystals of titanium carbide [Text] / W. Williams, S. Wendel // Physical Review, –1964. – № 135. – P. 505 – 512.
50. Самсонов Г. В. Некоторые электрофизические свойства карбидов ниобия и циркония в областях их гомогенности [Текст] / Г. В. Самсонов, А. Л. Панасюк. // Теплофизика высоких температур. – 1966. – №4. – С. 207.
51. В. С. Нешпор, С. С. Орданьян, А. И. Августинник, М. Б. Хусидман. ЖПХ. – 1964. – №37. – С. 2375.
52. Ковальский А. Е. Микротвердость двойных тугоплавких карбидов [Текст] / А. Е. Ковальский, Л. А. Петрова. // Наука. – 1951. – С. 170 – 186.
53. Огнеупоры для космоса [Текст] // Справочник. Перевод с англ. Я. А. Орловского. М.: Metallurgia, 1967, 266 стр.

54. Aronson S. Thermal Expansion of Nonstoichiometric Zirconium Carbides [Text] / S. Aronson, E. Gisnoy, A. B. Auskorn // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – № 49. – P. 456 – 460
55. Kempfer C.P. Thermal expansion of some niobium carbides [Text] / C. P. Kempfer, E. K. Storms // Journal of the Less Common Metals. – 1967. – № 13. – P. 443 – 447.
56. Fries R. I. Effect of Stoichiometry on the Thermal Expansion of TaC_x [Text] / R. I. Fries, L. A. Wahman // Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – № 50. – P. 475 – 483.
57. Фесенко В. В. Испарение тугоплавких соединений [Текст] / В.В. Фесенко, А.С. Болгар. – М.: Металлургия, 1965. – 312 с.
58. Болгар А. С. Исследование испарения тугоплавких карбидов при высоких температурах : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. / А. С. Болгар – К, 1966.
59. Fries R. Vaporization behavior of niobium carbide [Text] / R. Fries // The Journal of Chemical Physics. –1962. – №37. – P. 320 – 327.
60. Pollock B. The vaporization behavior and thermodynamic stability of zirconium carbide at high temperature [Text] / B. Pollock //, Journal of Physical Chemistry. – 1961. – № 61. – P.731 – 735.
61. Chupka W. Thermodynamic studies of some gaseous metallic carbides [Text] / W. Chupka, G. Berkowitz, C. Gise, M. Ingram // Journal of Chemical Physics. – 1958. – № 62. – P. 611 – 614.
62. Hoch M. The Heat of Sublimation of Carbon [Text] / M. Hoch, P. Plackburn, D. Dingle, H. Jonston // Physical Chemistry. –1955. – № 59. – P. 97 – 103.
63. Norman J. Mass Spectrometry-Knudsen Cell Studies of the Vaporization of Uranium Dicarbide [Text] / J. Norman, P. Winchell // Physical Chemistry. – 1964. – № 68. – P. 3802 – 3805.
64. Leitnauer J. Dissociation Pressure of Uranium Dicarbide [Text] / J. Leitnauer, W. Witteman // Physical Chemistry. – 1962. – № 36. – P.1445 – 1453.

65. Fujishiro S. Thermodynamic properties of tic at high temperatures [Text] / S. Fujishiro, N. Gokcen // Physical Chemistry. – 1961. – № 65. – P. 161 – 163.
66. E. G. Wolff The volatilization of high-temperature materials in vacuo [Text] / Wolff E. G., Alcock C. B. // Transactions of the British Ceramic Society. – 1962. – V.61. – P. 667 – 683
67. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений [Текст] / И. С. Куликов. – М: Металлургия, 1969. – 394 с.
68. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов [Текст] / А. Н. Несмеянов. – М: АН СССР, 1961. – 412 с.
69. Самервил Д. М. Электрическая дуга [Текст] / Дж М. Самервил. – М: Госэнергоиздат, 1962. – 442 с.
70. Морозов В. В. Исследование условий получения и некоторых свойств карбогидридов переходных металлов : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. / Морозов В. В. – К., КПИ, 1970.
71. Bochko A. V. Elastic Constants and Elastic Moduli of Cubic and Wurtzitic Boron Nitride [Text] / A. V Bochko, O. I Zaporozhets // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1996. – №7–8. – P. 417 – 423.
72. Zaporozhets O. I. A technology for non-destructive testing of metal works [Text] / [O. I. Zaporozhets, A.V. Lichko, V. V Nemoshkalenko, et al.] // Met. Phys. Adv. Tech. – 1999. – 17. – p. 961 – 971.
73. Степанчук А. Н. Влияние скорости охлаждения после плавки на структуру и свойства плавленого карбида титана [Текст] / А. Н. Степанчук, Д. В. Ведель, М. О. Деркач // IX Міжнародна науково-технічна конференція. Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2017. – К. : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. – С. 173 – 175.
74. Про затвердження Вимог безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками [Текст] : Z0097-18. – [Чинний від 2017-12-28]. – К. : ДП «УкрНДНЦ, 2017. – 9 с.
75. Левченко О. Г. Охорона праці у зварювальному виробництві [Текст] / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров. – К. : Основа, 2014. – 352 с.

76. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою: НАПББ.03.002. – [Чинний від 2007-01-01]. – К. : Держстандарт України, 2007. – 27 с.

77. Система стандартів безпеки труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам [Текст] : ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009. – [Чинний від 2009-02-01]. – К. : ДП «УкрНДНЦ», 2009. – 65 с.

78. О. Г. Левченко. Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях у магістерських дисертаціях: Рекомендації до виконання: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство». – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 24 с. – [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/27405>.

79. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень : ДСН 3.3.6.042-99. - [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Держстандарт України, 1999. – 26 с. – (Національний стандарт України).

80. Система стандартів безпеки праці. Електробезпека : ДСТУ 7237:2011. – [Чинний від 2011-01-01]. – К. : Держстандарт України, 2011. – 7 с.