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

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____Юрій БОГОМОЛ

«___»_____2024 р.

Дипломна робота

«Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Вплив AlB_2 та AlB_{12} на НРНТ спікання надтвердої алмазовмісної кераміки інструментального призначення»

Виконав:
студент IV курсу, групи ФН-01
Лебідь Олексій Ігорович _____
Керівник:
Професор, д. х. н., Директор ІНМ ім. В. М. Бакуля НАНУ
Туркевич Володимир Зіновійович _____
Консультант з економічно-організаційного розділу:
доцент, к. е. н., доцент,
Нараєвський С. В. _____
Консультант з охорони праці:
професор, д.т.н., професор
О.Г. Левченко _____
Нормоконтроль:
доцент, к. т. н., доцент,
Бірюкович Л. О. _____
Рецензент:
к. т. н.
Романенко Я. М.

_____

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

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

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)
Спеціальність –132 «Матеріалознавство»
Освітньо-професійна програма «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____Юрій БОГОМОЛ
«___»_____2024 р.

ЗАВДАННЯ
на дипломну роботу студенту
Лебедю Олексію Ігоровичу

Тема роботи «Вплив AlB_2 та AlB_{12} на НРНТ спікання надтвердої алмазовмісної кераміки інструментального призначення», керівник роботи Туркевич В.З., Академік НАН України, професор, доктор хімічних наук, затверджені наказом по університету від «30» травня 2024р. №2210-с.

1. Термін подання студентом роботи 17.06.2024р.

2. Вихідні дані до роботи: аналіз літературних джерел, результати досліджень.

4.Зміст роботи: літературний огляд, дослідження спікання надтвердих алмазовмісних композитів інструментального призначення в системі Al – B – C при високих тисках, встановлення їх фізико-технічних характеристик, результати дослідження та їх обговорення, організаційно-економічний розділ, охорона праці.

5.Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): тема, мета та основні завдання роботи, методи дослідження.

6.Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завданн явидав	завданн я прийняв
Організаційно-економічний	Доцент,к.е.н., Нараєвський С.В.	15.04.24	
Охорона праці	Професор, д.т.н., Левченко О. Г.	15.04.24	

7.Дата видачі завдання:15.04.24

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
	Отримання завдання	15.04.24	
	Пошук та аналіз літератури згідно теми	15.04.24	
	Дослідження в рідкофазних системах B_4C–Al, B_4C–AlB_2	20.04.24	
	Вивчення потрійної системи Al–B–C та спікання та спікання інструментальної кераміки в системах $C_{АЛМ.}$–AlB_2, $C_{АЛМ.}$–AlB_{12}	25.04.24	
	Встановлення фізико-технічних характеристик надтвердих композитів	28.04.24	
	Написання розділів «Охорона праці» та «Організаційно-економічний розділ»	18.05.24	
	Обговорення отриманих результатів, підбиття підсумків	25.05.24	
	Оформлення пояснювальної записки	05.06.24	

Студент Олексій ЛЕБІДЬ

Керівник Володимир ТУРКЕВИЧ

РЕФЕРАТ

Робота вміщує: 139 стор., 81 рис., 23 табл., 173 джерела.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: алмаз, високий тиск, карбіди, діаграма стану,формування фаз, фазові перетворення, алмазні порошки, провідність,термостабільність.

Об’єкт досліджень – фізико-хімічні процеси, що є основою формування фаз в системі Al–B–C при високих тисках в широкому діапазоні температур.

Мета роботи – виявлення і вивчення властивостей нових надтвердих фаз в системі Al–B–C.

Методи досліджень – техніка високих тисків, растрова електронна мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія в поєднанні з мікродифракцією, рентгенівська дифрактометрія, методи визначення густини, твердості, тріщиностійкості, термостабільності матеріалів на основі алмазу, визначення розмірних та морфологічних характеристики алмазних порошків, методика розрахунку термодинамічних характеристик фаз, статистична обробка експериментальних даних.

Проведено експериментальне вивчення закономірностей формування фаз в системі Al–B–C при високих тисках в широкому діапазоні температур. З використанням отриманих даних виконано термодинамічний розрахунок і побудовано діаграми стану системи Al–B–C при тиску 7,7 ГПа.

В роботі вивчено фазоутворення в умовах високих тисків (до 7,7 ГПа) і температур (до 2200 °C) в потрійній системі Al–B–C. Всі експерименти були проведені в ІНМ ім. В. М. Бакуля в апаратах високого тиску типу тороїд в спеціально розроблених комірках високого тиску. В якості вихідних речовин прекурсорів були використані порошки, AlB_2, AlB_{12}, алюмінію, графіту та аморфного бору. Загалом було розглянуто підсистем: $C_{алм}$–AlB_2, $C_{алм}$–AlB_{12}, Al–$B_{ам}$–$C_{гр}$. Було показано що починаючи із 1500°C в підсистемі $C_{алм}$–AlB_{12} (AlB_2) розпочинається взаємодія між компонентами із утворенням нових фаз на міжфазних границях. Найбільш активно така взаємодія протікає при T ≥ 1700°C. Показано що при тиску 7,7 ГПа диборид алюмінію розкладається на AlB_{12} та алюміній при температурі вище за 2200 °C. Рідкий алюміній реагує з алмазом при

цьому спостерігається утворення сполуки $Al_8B_{41}C_7$, яка у вигляді нановиділень локалізується на міжфазних границях. На основі експериментальних результатів, отриманих в даній роботі та літературних даних шляхом термодинамічного розрахунку побудована діаграма стану системи Al–B–C при 7,7 ГПа. Аналіз побудованої фазової діаграми показав, що шкідливий для полікристалічних матеріалів карбід Al_4C_3 не утворюється при спіканні в підсистемах AlB_{12}–B_4C та AlB_{12}–$C_{алм}$. Спіканням AlB_{12} та алмазу отримано надтверду кераміку із найкращим співвідношенням твердості (45–50 ГПа) та тріщиностійкості (4.7–5 МПа·м$^{1/2}$).

ABSTRACT

The object of research is the physical and chemical processes that are the basis of the formation of phases in the Al–B–C system at high pressures in a wide temperature range.

The purpose of the work is to identify and study new properties of superhard phases in the Al–B–C system.

Research methods – high pressure technique, raster electron microscopy, transmission electron microscopy combined with microdiffraction, X-ray diffractometry, methods for determining the density, hardness, crack resistance, thermal stability of diamond-based materials, determining the dimensional and morphological characteristics of diamond powders, methods for calculating the thermodynamic characteristics of phases, statistical processing of experimental data.

An experimental study of the patterns of phase formation in the Al–B–C system at high pressures in a wide temperature range was conducted. Using the obtained data, a thermodynamic calculation was performed and state diagrams of the Al–B–C system were constructed at a pressure of 7.7 GPa.

The paper studied phase formation under conditions of high pressures (up to 7.7 GPa) and temperatures (up to 2200 °C) in the ternary system Al–B–C. All experiments were carried out at the Institute of Informatics named after V. M. Bakulya in toroid-type high-pressure devices in specially developed high-pressure cells. AlB2, AlB12, aluminum, graphite, and amorphous boron powders were used as precursors. In general, the following subsystems were considered: Calm–AlB2, Calm–AlB12, Al–Vam–Sgr. It was shown that starting from 1500°C in the Salm-AlB12 (AlB2) subsystem, the interaction between the components begins with the formation of new phases at the interphase boundaries. This interaction is most active at T ³ 1700°C. It is shown that at a pressure of 7.7 GPa, aluminum diboride decomposes into AlB12 and aluminum at a temperature above 2200 oC. Liquid aluminum reacts with diamond, while the formation of the compound Al8B41C7 is observed, which is localized at the interphase boundaries in the form of nanoseparations. Based on the experimental results obtained in this work

and literature data, a state diagram of the Al–B–C system at 7.7 GPa was constructed by thermodynamic calculation. Analysis of the constructed phase diagram showed that Al4C3 carbide, which is harmful to polycrystalline materials, is not formed during sintering in AlB12–B4C and AlB12–Salm subsystems. Superhard ceramics with the best ratio of hardness (45–50 GPa) and crack resistance (4.7–5 MPa·m1/2) were obtained by sintering AlB12 and diamond.

ЗМІСТ

ВСТУП……..... 9
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ……..11
1.1 Отримання борокарбідів алюмінію. синтез за н.у. та деякі фізико-хімічні властивості Al_3BC……...……..……11
1.2 Система B_4C AlB_{12}……..…….……....17
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ…….…...…23
2.1 Обладнання для створення високих тисків та температур …….….23
2.2 Фізичні методи дослідження……...…27
2.3 Вихідні матеріали, мікропорошки, методи отримання сумішей…….32
3 ВЗАЄМОДІЯ В РІДКОФАЗНІЙ СИСТЕМІ B_4C–Al В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР……..37
3.1 Процеси спікання у системі B_4C – Al при високому тиску……..37
3.2 Особливості спікання в системі B_4C – AlB_2 за умов високих тисків та температур……...……46
4 ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Al ($_{РІД.}$) – B($_{АФМ.}$) – C($_{ГР.}$) В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ (8 ГПа) ТА ТМПЕРАТУР (1500–2600 °C)……...51
5 ФОРМУВАННЯ НАДТВЕРДИХ ФАЗ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В СИСТЕМАХ $C_{АЛМ.}$ – AlB_{12} та $C_{АЛМ.}$ – AlB_2 ЗА УМОВ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР……..56
6 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ……..68
6.1 Науково-технічна актуальність НДР……..……....68
6.2 Розрахунок планових витрат ……...69
6.2.1 Витрати на оплату праці науково-дослідницького персоналу……...…69
6.2.2 Єдиний соціальний внесок……...….70
6.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень……..70
6.2.4 Енергоносії для проведення досліджень…….……72
6.2.5 Витрати на спеціальне обладнання……...72

6.2.6 Витрати на службові відрядження……72
6.2.7 Вартість послуг сторонніх організацій……72
6.2.8 Інші прямі невраховані витрати……72
7 ОХОРОНА ПРАЦІ……78
7.1 Аналіз умов праці, небезпечних та шкідливих факторів……78
7.2 Характеристика місця виконання дипломної роботи та умови експлатації……79
7.3 Аналіз рівня шуму та вібрації……82
7.4 Аналіз запиленості повітря……82
7.5 Електробезпека……83
7.6 Аналіз пожежної безпека……84
ВИСНОВКИ……86
CONCLUSIONS……87
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ……88

ВСТУП

Висока твердість у поєднанні зі значною здатністю до поглинання нейтронів, високі значення зносостійкості та ударної в'язкості викликають інтерес дослідників до композитних матеріалів або керметів Al–B_4C. Такі композити характеризуються низькою вагою та високою міцністю. Їх створюють як у вигляді об'ємних матеріалів, в яких алюміній відіграє роль зв'язки або алюмінієва матриця посилюється частками карбіду бору, так і вигляді волокон з покриттям B_4C. Розуміння фазових рівноваг є вкрай необхідною умовою оптимізації технології виготовлення композитів B_4C-AlB_{12}, та алмаз - AlB_{12} особливо щодо правильного вибору температури. Температура виготовлення має бути достатньо високою, для того щоб забезпечити змочування і достатньо низькою для контролю за реакціями та керування мікроструктурою.

Високі тиски сприяють утворенню високощільних модифікацій речовин. В подвійній системі B–C вже синтезована надтверда алмазоподібна фаза зі стехіометрією BC_5. Фаза характеризується недостатньо високою термічною стабільністю, при нагріванні в умовах високих тисків до 1800 °C вона розпадається на алмаз і карбід бору B_4C. Під атмосферним тиском в системі Al–B–C синтезовані чотири борокарбіди алюмінію: $Al_{2.1}B_{51}C_8$, $AlB_{40}C_4$, $Al_3B_{48}C_2$ та Al_3BC_3. Застосування високих тисків може призвести як до утворення високощільних модифікацій перелічених борокарбідів, так і до утворення нових надтвердих фаз з іншою стехіометрією.

Крім одержання в системі Al–B–C сполук карбону, які утворюються при високих тисках і температурах, важливе значення має синтез алмазу у вказаних системах. Так відомо, що введення бору в ростову систему збільшує твердість і міцність алмазних кристалів. Поряд з фізико-механічними властивостями алмазних порошків, які визначають ефективність роботи створеного на їхній основі інструменту, важливою характеристикою є також їхня термостабільність. Як відомо, алмази, які синтезуються в промислових масштабах в системі Ni–Mn–C, зберігають рівень своїх властивостей до температури біля 900 °C. Різке

погіршення їхньої міцності та абразивної здатності при більш високих температурах пов’язують із взаємодією з домішками, які входять з ростової системи в кристали алмазу в процесі синтезу. В зв’язку з цим, в системах, які пропонуються для вивчення, сполуки, що можуть утворитися, не проявлять за нормального тиску активної взаємодії з алмазом в широкому температурному інтервалі, тому алмази, синтезовані у вказаних системах, повинні мати більш високий рівень термостабільності. Крім того, спрямоване формування домішкового складу в алмазі, яке полягає у введенні в алмазну ґратку на місця атомів карбону атомів бору, дозволяє сформувати в алмазі, який є широкозонним діелектриком, домішковий дірковий тип провідності. Таким чином, метою роботи є виявлення і вивчення властивостей нових надтвердих фаз в системі Al–B–C, розробка ефективного процесу синтезу алмазів, електропровідних, з високим рівнем термостабільності. Це забезпечить високі експлуатаційні властивості виготовлених з них інструментів. Підвищення за рахунок цього продуктивності роботи вказаних інструментів буде сприяти економії енергії та ресурсів, що на сьогодні є особливо важливим для економіки України.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1 Отримання борокарбідів алюмінію. синтез за н.у. та деякі фізико-хімічні властивості Al_3BC

Відкриття керметів на базі B_4C-Al керамік викликало підвищений інтерес до діаграми стану потрійної Al-B-C системи. Як відомо із літератури, B_4C-Al кермети проявляють високі фізико-механічні характеристики та знаходять застосування в різних галузях промисловості народного господарства. Так, висока зносостійкість та твердість B_4C робить ці матеріали придатними до використання в якості зносостійких вставок у форсунках, а здатність атомів бору поглинати швидкі нейтрони дає можливість застосування даних матеріалів в атомній промисловості. Низька густина ($\rho \approx 2{,}5$ г/см^3) та незначна собівартість вихідних компонентів робить даний вид керамік перспективним аналогом WC/Co керметів та ін. тугоплавких металокерамічних сполук. Для розуміння процесів фазоутворення та природи реакцій, що протікають при отриманні високоміцних B_4C-Al керамік, було розпочато фундаментальне дослідження Al-B-C системи. [1], [2], [3].

Починаючи із 80-х років минулого століття, Lipp, A., та ін., досліджуючи потрійну Al-B-C систему при звичайних тисках, відкрили декілька потрійних сполук та твердих розчинів на їх основі. Борокарбід алюмінію Al_3BC було синтезовано із елементів в молярному співвідношенні Al:B:C як 8:1:1. Отриману гомогенну суміш попередньо ущільнювали в стальних прес-формах та нагрівали протягом 160 год в атмосфері аргону при температурі 850 °C. В подальшому здійснювали охолодження із швидкістю 150 град/год. В результаті були отримані агломерати металічного кольору, із яких виділено чорно-блакитні гексагональні пластинки із розмірами 1×1×0,05 мм.

За результатами X-Ray аналізу порошків в отриманих агломератах також виявлено незначні кількості Al_4C_3 та AlB_2. На рисунку 1.1 показано результати XRD аналізу для вибраних пластинок Al_3BC. За результатами рентгенографічних аналізів даний борид має наступні характеристики: просторова група $P6_3/mmc$, a =

3,4840 (7) Å, c = 11,5205 (18) Å, V = 121,10(4) Å^3, Z = 2, d_{calc} = 2.846 г/см^3. За будовою кристалічна структура Al_3BC подібна до Al_4C_3, в якій октаедри CAl_6 замінено на BAl_6 (рис. 1.1). Схоже кристалічне впорядкування мають також такі сполуки: $C_8Al_{21}B_{51}$, C_4A1B_{24}, $Zr_3Al_3C_5$, Al_3BC_3. [4]

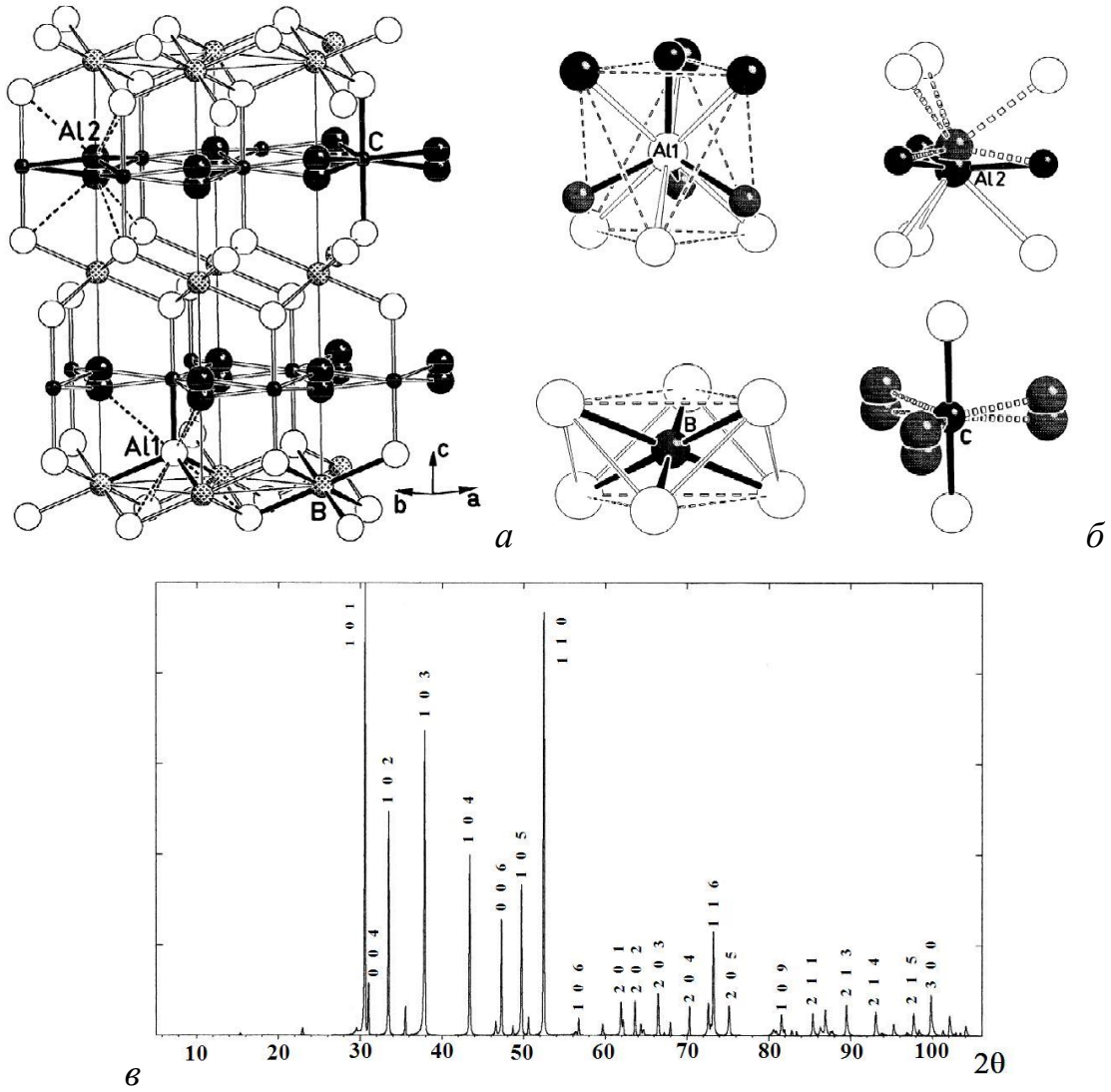


Рисунок 1.1 − Кристалічна структура Al_3BC (*а*), її координаційні поліедри (*б*) та XRD-спектр (*в*) Al_3BC згідно [4]

Розглядаючи фазові рівноваги в ізотермічних перерізах рядом авторів було показано наступне: при температурах 1400 °С в системі зафіксовано утворення чотирьох потрійних сполук τ_1-τ_4. Незначна частина рідкофазних областей зафіксована при Т ≤ 1400 °С та представлена наступними сполуками: $Al_3B_{48}C_2$,

$Al_{2.1}B_{51}C_8$ та Al_3BC_3. На рисунку 1.2 також показано подвійна фазова рівновага між твердими розчинами B_4C-$AlB_{40}C$ та $Al_{2.1}B_{51}C_8$. Частина діаграми із низьким вмістом бору характеризується двохфазовою рівновагою: Al_4C_3 + Al_3BC_3 ($Al_7B_4C_8$), Al_3BC_3 ($Al_7B_4C_8$) + B_4C та Al_3BC_3 ($Al_7B_4C_8$) + C. В той же час частина діаграми із бінарним AlB_{12} не має спільних перетинів із $Al_{2.1}B_{51}C_8$ та $AlB_{40}C$. Розглядаючи фазові рівноваги при температурах 900-1400 °C (рис. 1.2), слід відмітити їх ізотипність між собою в плані формування потрійних сполук та меж їх існування. Розчинність бору в Al_4C_3 було зафіксовано на рівні 4 ат. % .[5], [6]

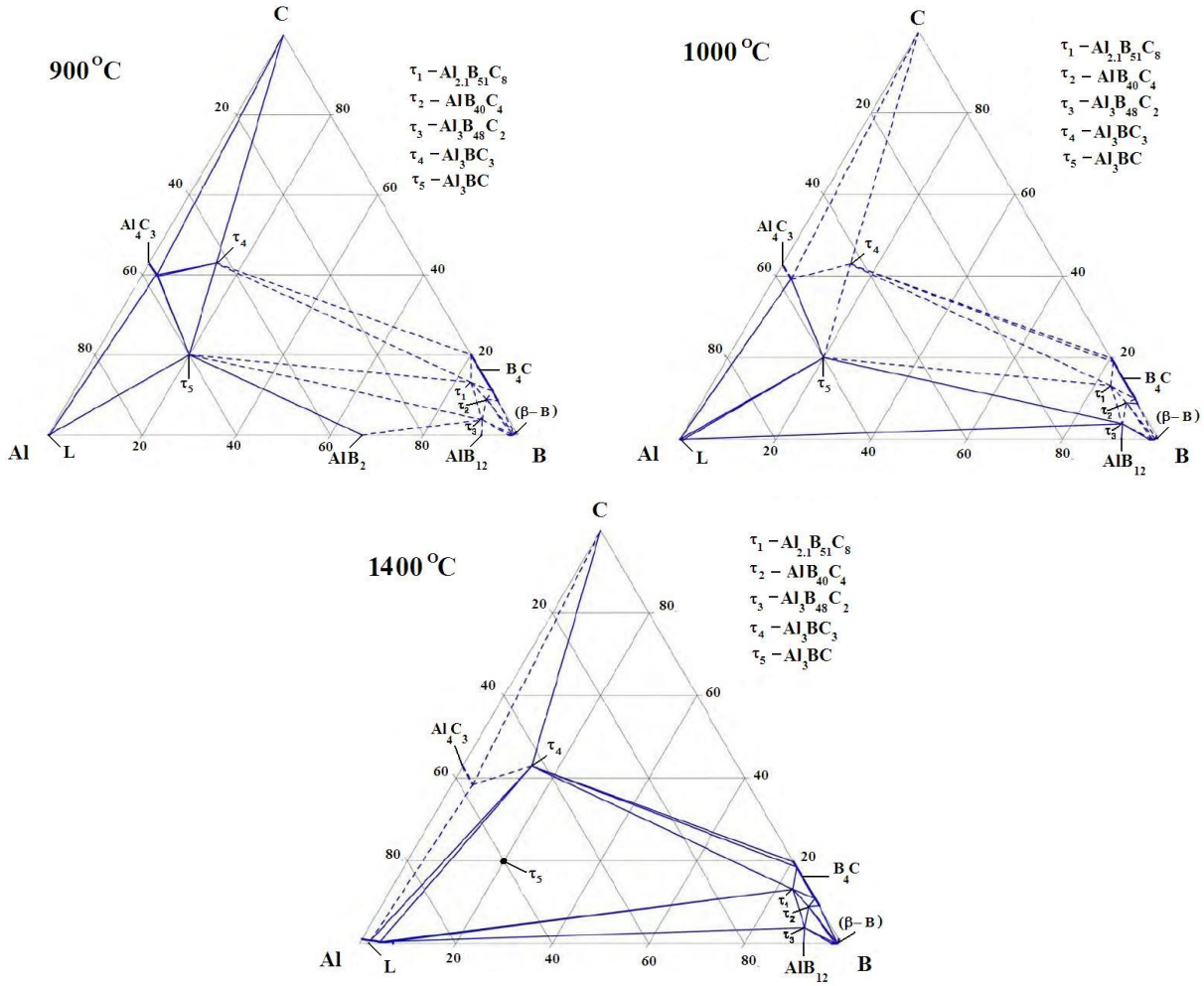


Рисунок 1.2 − Ізотермічні перерізи для діаграми Al−B−C за температур 900, 1000 та 1400 °C.

На рисунку 1.2 показано ізотермічний переріз Al–B–C діаграми при 900 °C, в якій підтверджено рівновагу між AlB_2 та Al_3BC. Однак для даної діаграми не вдалося достовірно встановити існування τ_1 та τ_2 сполук із-за низької реакційної здатності вихідних компонентів.

Ентальпії утворення для деяких карбоборидів алюмінію було вивчено для температурних інтервалів 310-1200 К за допомогою автоматичного мікрокалориметра типу Кальвет. Так, для $Al_3B_{48}C_2$:

$$H^0(T) - H^0(298) = 0.7945 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.5182T - 225.1374 \text{ (Дж/г)}$$

$$C_p(T) = 0.1589 \cdot 10^{-2}T + 0.5182 \text{ (Дж/г·К)},$$

для $Al_{2.1}B_{51}C_8$

$$H^0(T) - H^0(298) = 0.7226 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.5411T - 225.5702 \text{ (Дж/г)}$$

$$C_p(T) = 0.1589 \cdot 10^{-2}T + 0.5182 \text{ (Дж/г·К)}$$

В таблиці 1.1 представлено деякі характеристики сполук Al–B–C системи. Загалом, система характеризується наявністю таких конструкційних матеріалів: Al-B_4C керметів, AlB_{12}, $Al_3B_{48}C_2$ та Al_3BC_3.

Також було показано збільшення твердості приповерхневих шарів на 25-40 % під час опроміненні Al-B_4C керметів імпульсним лазерним потоком. Під час вивчення швидкості просочення рідкого алюмінію в B_4C кераміку було показано, що на початковій стадії просочення кут змочування складає 92°, однак через 3-5 хв він змінюється до 28 град. В температурному інтервалі 1100-1200 °C швидкість просочення складає 0,1-0,8 мм/сек за умови просочення 3 % пористої кераміки.

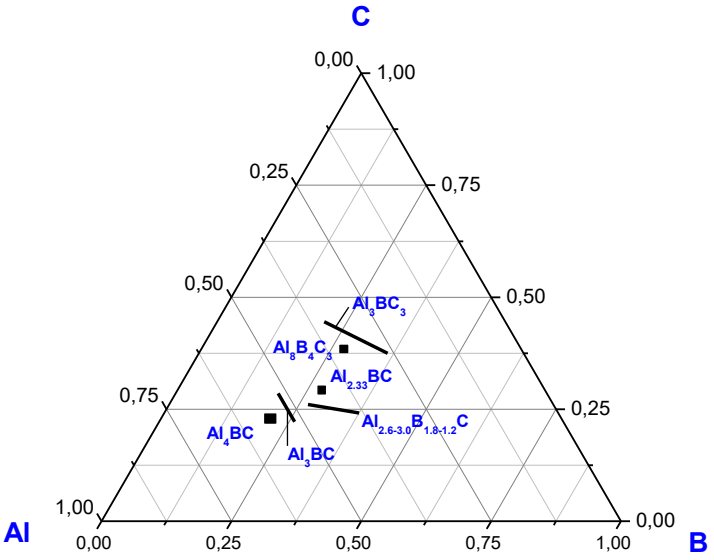


Рисунок 1.3 − Концентраційний трикутник системи Al–B–C [8]

Потрійні сполуки зазвичай були отримані шляхом гарячого пресування різних композицій x(AlB_{12}) + (1-x) B_4C або $Al_3B_{48}C_3$. Для Al_3BC_3 (″$Al_8B_4C_7$″), $Al_3B_{48}C_3$, $Al_{2.1}B_{51}C_8$ (рис. 1.3). також визначені деякі властивості в залежності від вмісту заліза. Практично всі сполуки проявляють високу твердість та є напів-провідниками p-типу. Для Al_3BC_3 виявлені лінійний коефіцієнт термічного розширення до 1200 °C, твердість за Віккерсом (HV_{196} = 12,1 ГПа), модуль Юнга (136,6 ГПа), термостійкість до 1500 °C. Для Al_3BC_3 було визначено параметри кристалічної гратки при тиску 7,5 ГПа. Для даного борокарбіду не було зафіксовано жодного фазового та структурного переходу до температур 1523 °C в діапазоні тисків 2,5-5,3 ГПа. За даними рентгенівських досліджень кристалічна структура Al_3BC_3 складається із AlB_6- октаедрів та Al_5C- біпірамід.

При вивченні окислення на повітрі для Al_3BC_3, $Al_3B_{48}C_3$ та $Al_{2.1}B_{51}C_8$ було встановлено, що до температур 500 °C втрата маси практично відсутня (~ 4 мг./год.), інтенсивне окислення із втратою маси (~ 40 мг/год) розпочинається при 1280 °C для $Al_{2.1}B_{51}C_8$ та за температури 1370 °C для $Al_3B_{48}C_3$. Окислення монокристалів $Al_{2.1}B_{51}C_8$ та $Al_3B_{48}C_3$ на повітрі зафіксовано при 760 та 710 °C відповідно. Продуктами реакції є B_2O_3 та $Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$. Карбоборид Al_3BC_3 також було успішно отримано при використанні методики самопоширювального

високотемпературного синтезу із попередньою механо-активацією вихідної суміші на повітрі. [9]

Таблиця 1.1 Мікротвердість, тріщиностійкість, тепло- та електропровідність деяких борокарбідів алюмінію, що отримано без використання техніки високого тиску (вільне спікання) [7].

кристал	кр. напр	Мікротвердість HV, ГПа	K_{IC} МПа·м$^{1/2}$	ρ_{293K} [Ωm]	Тепло-провідність Вт·м$^{-1}$· К$^{-1}$
$Al_3B_{48}C_2$	(111) (100) (111)	26.5 23.1 27.1 37.6 31.7 23.7	5.3 4(1)	10^4-10^6 2.6-10^3 2.6-10^{-6}	19.6 (310K)
$Al_{2.1}B_{51}C_8$	(100)	22.6 26,6 24.2 25.0	2.7(2)	10^{-3}-1 2.02-10^5	38.7 (310K) 60 (600K)
Al_3BC_3	–	–	–	–	–
α-AlB_{12}	(101)	19.6	1.5(3)	5.92-10^2	35 (310K)
γ-AlB_{12}	(001)	29.6 25.8 22.8 21.6	1.8(2)	3.85-10^5	37 (310K)

Загалом, Al_3BC є класичним представником потрійних сполук в системі Al−B−C, хоча також існують $AlB_{40}C_4$, $Al_{2.1}B_{51}C_8$, $AlB_{24}C_4$, $Al_3B_{48}C_2$, Al_3BC_3, $Al_8B_4C_7$, $Al_{40}B_2C_3$ деякі із них відомі лише у розплавах та є метастабільними (рис. 1.4).

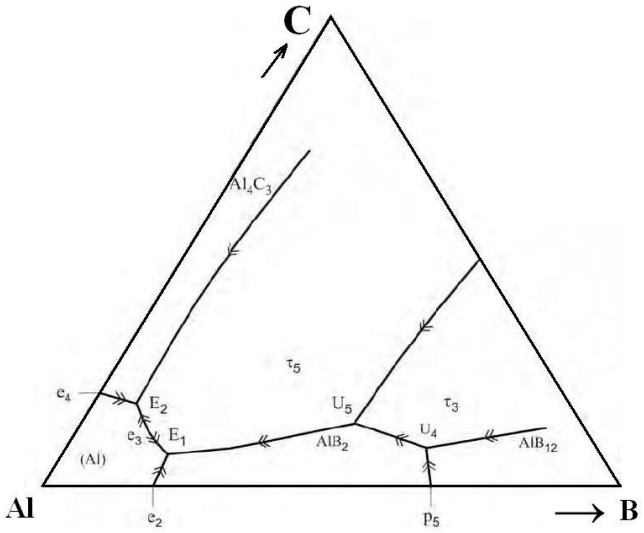


Рисунок 1.4 − Загальний вигляд експериментальних кривих плавлення для системи Al−B−C

1.2 Система B_4C- AlB_{12}

Як відомо, керамічним матеріалам на базі B_4C притаманна висока твердість, значні тепло- та електропровідність, високі абразивні властивості. Однак низький показник тріщиностійкості (3,2-3,7 МПа·м$^{1/2}$), а також висока температура спікання (~ 2000 °C), значно обмежують їх використання. Для отримання високощільних керамік зазвичай використовують техніку гарячого пресування та проводять рідкофазні реакційні спікання (рис. 1.5).

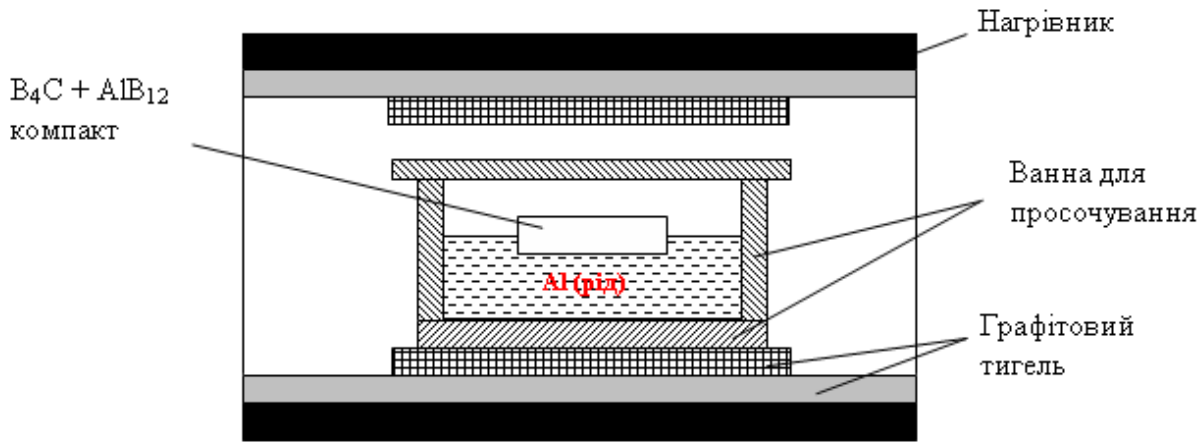


Рисунок 1.5 – Схема камери для просочування суміші B_4C–AlB_{12} розплавом в вакуумі [13]

Оскільки основним структурним елементом, який визначає високу абразивну стійкість, а також відповідає за інтенсивність поглинання нейтронів, є бор, то в якості добавок, що полегшують спікання B_4C, використовують високоборисні сполуки AlB_{12}, TiB_2, UB_2, W_2B_5 та ін. В 1991 р. японськими дослідниками Wei-Fang Du& T. Watanabe [10] були проведені дослідження в системі B_4C-AlB_{12} із використанням методики просочування мікропорошків розплавом алюмінію. В якості вихідних компонентів були використані високочисті порошки B_4C (< 300 mesh) та α- AlB_{12} виробництва Herman C. Stark (Germany). Порошки були гомогенізовані в механічному змішувачі протягом 20 хв та спресовані в стальних прес-формах при кімнатній температурі. В подальшому отримані компакти розміщували у вакуумній установці в графітовому тиглі, на дно якого було покладено 10 г чистого алюмінію (рис. 1.5). При підвищенні температури до $T_{пл.}$ Al відбувалось просочування рідкого алюмінію в пористу B_4C-AlB_{12} пресовку. Для досягнення рівноваги систему витримували при максимальній температурі 1400 °С протягом 1 год. Потім систему охолоджували, а отриманий компакт досліджували різними фізичними методами. На рисунку 1.6 показано залежність пористості та густини від температури. Як видно із графіка, для даної технології просочування

оптимальною температурою є 1400 °С, саме при цій температурі спостерігається найбільша густина та найменша пористість. Отримані дані також підтверджуються результатами елементного аналізу, із яких видно, що максимальний вміст Al, який інфільтрувався, досягається саме за температури 1400 °С. [11]

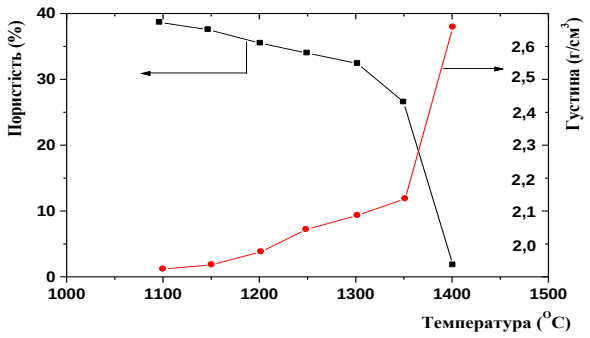


Рисунок 1.6 − Залежність пористості та густини отриманої кераміки від температури

Аналізуючи фізико-механічні характеристики та пористість композитів в залежності від вмісту AlB_{12}, було показано, що найбільш високі показники твердості та міцності на згин досягнуто при використанні шихти із вмістом AlB_{12} не більше 8 % мас. Підвищення вмісту AlB_{12} до 20 % мас. призводить до значної втрати твердості (із 20 ГПа до 10 ГПа), а також до підвищення загальної пористості. Максимальне значення тріщиностійкості (9,54 МПа·м$^{1/2}$) досягається при 15 % вмісті AlB_{12}.

Таким чином, на модельній системі B_4C- AlB_{12} в умовах вакуумного просочення Al показана можливість отримання високоміцних композитів (рис. 1.7) на базі B_4C (90 – 80 % мас.) та підвищення тріщиностійкості B_4C-кераміки із 3,2 до 9,5 МПа·м$^{1/2}$.

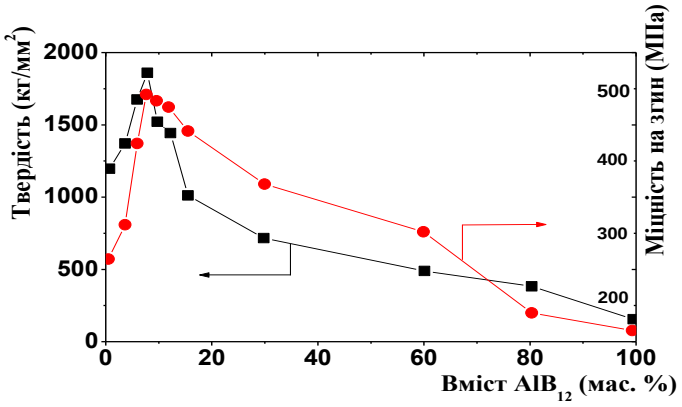


Рисунок 1.7 − Залежність фізико-механічних характеристик від вмісту AlB_{12}.

Останнім часом також з’являються публікації, в яких рідкофазну Al−B_4C систему модифікують шляхом додавання до алюмінію інших легкоплавких металів. Так, корейськими авторами [9] було проведено дослідження системи Al/Mg − B_4C в умовах вільного спікання в атмосфері азоту. В якості вихідних компонентів вибрано сплав Al/Mg (4,5 %) та порошок карбіду бора із середнім розміром частинок 24 мкм. [12]

При температурах 800-1000 °С протягом 1 год шляхом спонтанного інфільтрування було отримано компакти, в яких методами XRD та EDS виявлено наступні сполуки: AlB_2, β-AlB_{12}, AlB_{10}, Al_3BC та нанопрошарки таких твердих розчинів, як $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{24}C_4$ (рис. 1.8 та 1.9). Диборид алюмінію в основному було представлено у вигляді витягнутих пластинок субнано діапазону (200-500 нм). [13]

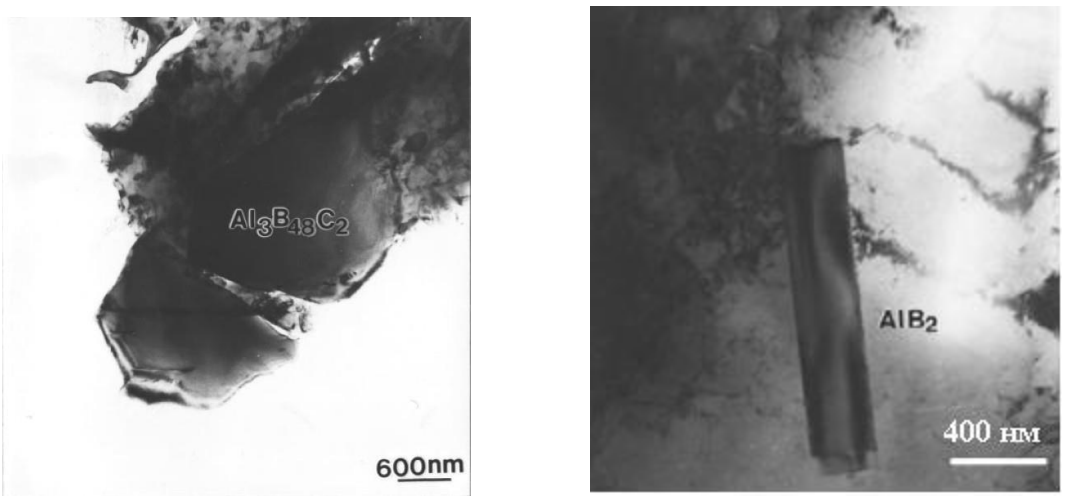


Рисунок 1.8 − ТЕМ- зображення твердого розчину $Al_3B_{48}C_2$ та субнано-AlB_2

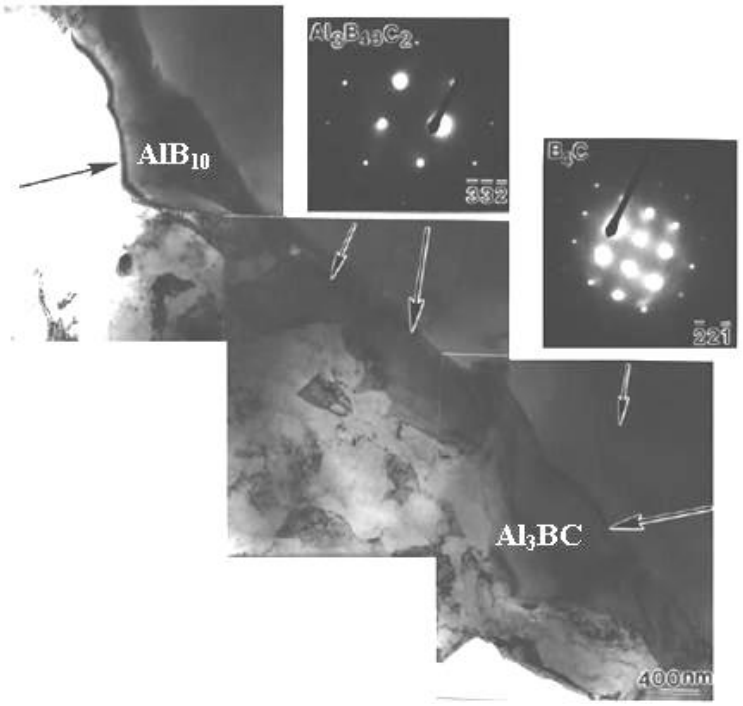


Рисунок 1.9 − ТЕМ- зображення ділянки зерно B_4C - матриця

Характерною особливістю даного матеріалу є те, що потрійні сполуки утворюються на глибині до 1000 нм і представляють собою тверді розчини на базі β-AlB_{12} та AlB_{10}. З використанням ТЕМ мікроскопії було вивчено морфологію та особливості розташування нано-прошарків. Загалом, матеріал являє собою матрицю із зерен B_4C, на поверхні яких розташовано бориди алюмінію, а самі зерна вкриті оболонкою із твердих розчинів. Отриманий композит проявляє

високі фізико-механічні характеристики за рахунок дисперсійного зміцнення та наявності дрібнодисперсних включень. [14]

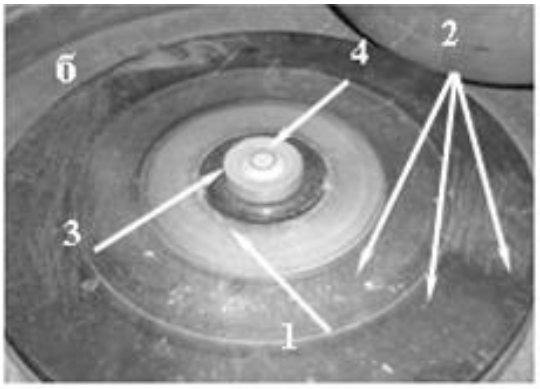
Таким чином, завдяки довготривалим за часом витримкам B_4C/Al(Mg) сумішей на границі B_4C-зерен отримано потрійні Al-B-C фази та вивчено їх структурні характеристики. Потрійні карбобориди утворюють нанопрошарки на границі розділу B_4C-алюміній (розплав).

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Обладнання для створення високих тисків та температур

Для проведення експериментів в умовах високих тисків та температур використано пресову установку марки ДО 043, що розвиває зусилля до 2000 тон. Для створення необхідних квазігідростатичних тисків використовували апарат високого тиску (АВТ) ковадло із заглибленнями типу „Тороїд-30” (рис. 2.1).

а



б

1 – твердосплавна матриця; 2 – стальні скріплюючі кільця; 3 – кільце з літографського каменя із зв’язуючим; 4 – втулка із блочного літографського каменю;

Рисунок 2.1 − Загальний вигляд АВТ типу „тороїд” (а) та розташування контейнера в твердосплавній матриці (б)

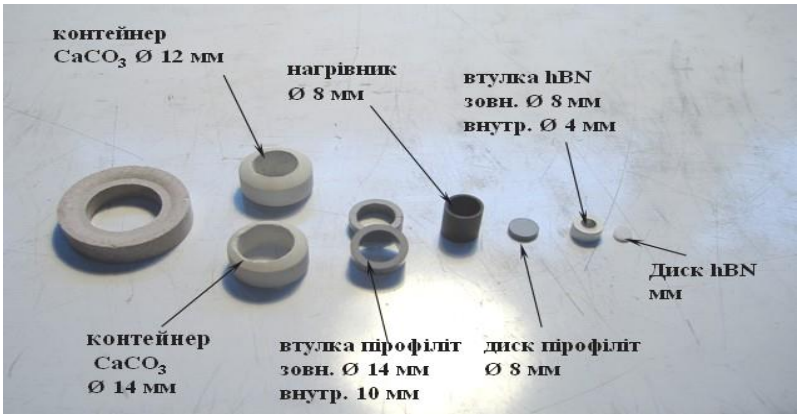
Вищезазначені апарати конструктивно технологічні в виготовленні, зручні в обслуговуванні та відзначаються незначною собівартістю, що робить їх досить перспективними як для наукових досліджень, так і для промислового використання.

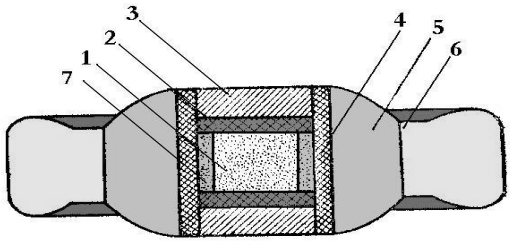
Як відомо, дослідниками Інституту надтвердих матеріалів НАНУ (м. Київ) розроблено АВТ, що містить опорні плити, блок-матриці та контейнер із літографського каменю. Розділення ковадла із заглибленням на опорну плиту та блок-матриці, робочі частини яких виконано з твердих сплавів та скріплено окремими наборами стальних кілець, дозволило значно збільшити термін придатності блок-матриць, а особливо (в декілька десятків разів) опорних плит. В таких *АВТ* досягнуто квазігідростатичних тисків до 10 ГПа. В представленій роботі досліди проведено з використанням *АВТ* типу "тороїд" із центральним діаметром 20 мм та 30 мм, в яких можуть бути досягнуті тиски до 10 та 8 ГПа відповідно.

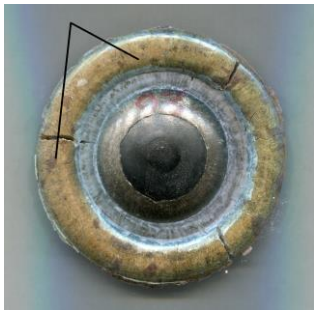
АВТ типу "тороїд" (рис. 2.1) містить коаксіально розташовану верхню й нижню матрицю, що скріплені блоками стальних кілець (2), і утворюють камеру високого тиску. Між центральними ділянками матриць знаходиться робочий об`єм (1), в якому розміщують досліджувані зразки. Робочий об`єм оточено твердим середовищем, що утворено матеріалом контейнера (3-4), здатним до передачі на зразок тиску, який створюється в ній при зближенні матриць. Поверхні матриць, які щільно прилягають одна до одної, мають концентричні центральні ділянки, які заповнені твердим середовищем, та кільцеподібні канавки для розміщення в них також твердого середовища. Ці канавки при зближені матриць утворюють між собою порожнину, яка заповнюється твердим середовищем. При зближенні матриць під дією зусилля пресу створюється тиск p_1 в твердому середовищі та тиск p_2 в твердому середовищі, затиснутому в порожнині, яка утворена кільцеподібними канавками. Тиск p_2 протидіє витіканню твердого середовища, що знаходиться під дією тиску p_1. Це дозволяє збільшити величину ходу зближення матриць, що, в свою чергу, дозволяє досягнути максимального тиску в твердому середовищі, яке знаходиться між центральними

ділянками матриць, а отже і збільшити розміри досліджуваних зразків. Електричний струм, що викликає протікання току нагріву, подається на нагрівник 4 (рис. 2.1) через матриці, опорні плити та пуансони пресу, для чого один із пуансонів ізольовано від інших частин апаратури та пресу. Тиск масла в гідросистемі пресу вимірювали манометром типу МО (клас точності 0,4).

Схему комірки високого тиску (КВТ) для АВТ типу ”тороїд-20“ наведено на рисунку 2.2.







1- вихідний порошок; 2 - диски із графіту; 3 - торцеві диски із ZrO_2; 4 - графітовий нагрівач; 5 - втулка із блочного $CaCO_3$; 6 - кільце із пресованого $CaCO_3$; 7 - захисна втулка із hBN або капсула із ніобію (танталу).

Рисунок 2.2 − Елементи комірки високого тиску типу ″тороїд-20″ для проведення твердофазних спікань до тисків 8 ГПа та $T \leq 2400$ °С.

Комірка складається із втулки 5 (контейнера), яку виготовлено з блочного літографського каменю і оточено ущільнювальним кільцем 6. В середині втулки у вигляді коаксіального циліндру розміщено графітовий нагрівач 4. Торцеві ділянки

закриті дисками з графіту, та ззовні, для досягнення термоізоляції, дисками із ZrO_2 (3). В центральній частині комірки високого тиску в разі необхідності можна розташувати графітову форму, в заглибленнях якої розміщено мікропорошок для інфільтрації, що використаний для спікання надтвердої кераміки. При використанні методики просочення в верхній частині комірки, безпосередньо над зразком, розташовано просочуючий шар. В деяких випадках, для запобігання контакту дослідженого зразка та графіту, графітову форму замінено на аналогічну із *hBN*. Для досягнення мінімального впливу градієнтів температур та тисків досліджуваний зразок намагалися розміщувати в геометричному центрі КВТ, а всі елементи верхньої та нижньої частини КВТ підібрано однакових геометричних розмірів.

В деяких випадках, для роботи з тисками до 5 ГПа, (рис. 2.3) контейнер виготовлено з порошку літографського каменю (каолініту) на зв`язуючих, основу яких складав полівініловий спирт (ПВС).

Рисунок 2.3 − Загальний вигляд пресс-матриці АВТ ”тороіду-20“ та елементів комірки високого тиску для досягнення тисків до 8 ГПа

Для проведення експериментів при температурах більше 2400 °С використано спеціально розроблені термостійкі контейнери (рис. 2.3а) з кераміки на базі *AlN*. Тиск в такому випадку не перевищував 5 ГПа. Однак в більшості

випадках для досягнення квазігідростатичних тисків 6-8 ГПа контейнер виготовляли з блочного літографського каменю.

Рисунок 2.3а − Загальний вигляд елементів АВТ ”тороіду-20“ з кераміки на базі *AlN*.

2.2 Фізичні методи дослідження

Рентгенівський фазовий аналіз. Метод Рітвельда. Дифрактограми порошку записували на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu K_α- випромінювання), який контрольовано комп’ютером IBM. Внутрішній стандарт (діоксид кремнію) використано для калібровки приладу. Зйомку спектрів проводили в інтервалі кутів (2θ) 10-85 град з кроком сканування 0,02 град, часом оберту зразка 8-10 с/крок. Інтегральну інтенсивність та позиції піків всіх зафіксованих рефлексів визначали, використовуючи аналіз профілів. Після усунення Cu $K_{\alpha 2}$ компонент профілі проаналізовано та побудовано з використанням Лорентціальної функції. Автоматичне визначення - індексація рентгенограми проведено за програмою ″POROSHOK″ на базі методу ITO. Розрахунок параметрів комірки проведено з використанням програми, що працює за методом найменших квадратів. Визначення типу кристалічної структури та структурних параметрів проведено з

використанням банку даних структурних типів неорганічних речовин (7000 одиниць інформації) та дифрактограм цих структурних типів. Визначення моделей структур та визначення структурних параметрів (враховуючи текстуру) проведено з використанням пакету програм та бази даних. [16], [17]

Густина мікропорошків та керамік. Величину густини отримано пікнометричним методом з використанням пікнометрів об`ємом 10-25 мл, метилового спирту та води при температурі 291 К. Визначення відкритої пористості та густини полікристалічних зразків проведено шляхом їх гідростатичного зважування в дистильованій воді та метанолі. Оскільки густина рідини залежить від температури, перед кожним гідростатичним зважуванням (після досягнення теплової рівноваги), проведено вимірювання температури рідини, що враховано в розрахунках. В якості стандарту використано монокристал п′єзокварцу. Похибка при вимірюванні густини складала 0,5 %, пористості 2-3 %.

Гранулометричний аналіз вихідних мікропорошків. Гранулометричний аналіз - вимір розподілу за розмірами частинок в дисперсних середовищах - одна з найважливіших складових сучасного матеріалознавства. В представленій роботі фракційний склад вихідних мікропорошків досліджено за допомогою мікроаналізатора "Мікросайзер-201". В якості джерела випромінювання використано *He-Ne* лазер. Досліди проведено в водному середовищі з використанням ультразвукової обробки, що дозволило зменшити похибки, пов’язані з агломерацією частинок. Діапазон вимірювань складав від 0,1 до 1000 мкм.

Дослідження мікроструктури отриманих матеріалів. Дослідження мікроструктури отриманих матеріалів проведено методом растрової електронної мікроскопії (*РЕМ*) з використанням рентгеноспектрального мікроаналізу, просвічуючої електронної мікроскопії (*ПЕМ*) по тонким фольгам, вугільним реплікам із виготовлених зламів і відколеним частинкам, які виготовили з поверхні зламу на репліку. Дослідження проводили на просвічуючому електронному мікроскопі *ПЕМ-У* з використанням прискорювальної напруги 100 кВ. Для формування зламів руйнування зразків

проводили дією ударного навантаження при кімнатній температурі. По мікроструктурі зламу проводили аналіз морфології та характеру розподілення зеренної структури в великих об'ємах зразків, а також встановлювали механізми їх руйнування.

Мікроструктуру поверхонь плоскопаралельних зразків, зерновий склад, а також характер розподілу фаз досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопу марки *BS-340,* який укомплектовано енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів *Link-860*. Отримані зображення в характеристичному випромінюванні дозволили виявити взаємне розташування фаз та провести кількісний елементний аналіз. В роботі використано зображення, отримані при 10^2-10^5 кратному збільшенні поверхні.

Методика приготування шліфів та плоскопаралельних пластин. Приймаючи до уваги значну твердість та крихкість кераміки на базі карбіду бору, для приготування плоскопаралельних поверхонь розроблено методику, яка дозволяє за короткий термін часу отримувати поверхні 12-ого класу точності.

Представлена методика надає змогу досить швидко отримувати зразки із дзеркальними поверхнями для дослідження полікристалів методами оптичної спектроскопії, мікрорентгеноспектральним аналізом, визначення твердості та інших фізико-механічних характеристик. Суть методики складається в послідовних операціях механічного зішліфовування та полірування поверхні зразків вільним алмазним абразивом з використанням чавунних плит та алмазних мікропорошків, починаючи від фракцій *АСМ* 40/28 до субмікропорошків АСМ 1/0. Для цього на металічній основі, використовуючи розплавлений піцеїн, закріплювалися три та більше керамічних зразків з близькою за площею поверхнею. [19], [20] На прошліфовану чавунну плиту наносили алмазний мікропорошок вибраної зернистості та тонкий шар *ПАР*. Шляхом поступально-кругових рухів із поступовою заміною крупнозернистого абразиву на дрібнозернистий (до *АСМ* 1/0) досягнуто плоскопаралельності поверхонь. Шорсткість оброблюваної поверхні за параметром R_Z складала 0,15-0,20 мкм, що

відповідає 12-ому класу точності шорсткості поверхні. Для більш щільного контакту зразок-абразив рекомендовано використовувати статичні навантаження 10-15 кг/см^2.

Визначення фізико-механічних характеристик. Для дослідження фізико-механічних характеристик з центральної частини зразка виготовляли якісно відполіровані поверхні, що забезпечило мінімум похибки при оптичному вимірі геометричних розмірів відновленого відбитку. Процес індентування проводили в умовах квазіступінчатого вдавлювання алмазної піраміди Віккерса з витримкою під навантаженням 5-7 с. Мікротвердість та тріщиностійкість визначено при кімнатній температурі (ПМТ-3) при навантаженні на індентор від 1,0 до 10 Н. Макротвердість досліджено на приладі Віккерса при навантаженні на індентор 50-200 Н. Розрахунки твердості та тріщиностійкості проведено за наступними формулами:

$$H\mu = \frac{P}{F} = \frac{2P\sin\frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \qquad (2.1)$$

де α- кут при вершині алмазної піраміди (136 ^{O} або 2,47 рад), при даних умовах глибина невідновленого відбитку

$$t = \frac{d}{2\sqrt{2}}\frac{1}{tg\frac{\alpha}{2}}, \qquad (2.2)$$

в випадку піраміди Віккерса

$$\alpha=136^{O}\ t \approx \frac{d}{7}. \qquad (2.3)$$

Тріщиностійкість (в’язкість руйнування) у випадку використання піраміди Віккерса розраховано, виходячи з формули Evans and Charles:

$$K_{IC} = 7.42 \times 10^{-2} \frac{P}{C^{3/2}}, \qquad (2.4)$$

де P- відстань від центра відбитка до кінця тріщини в мкм, C - навантаження в грамах.

Для кожного матеріалу проведено не менше 10-ти вимірів. Для порівняльної характеристики, в випадку монофазної кераміки з відомим модулем Юнга, для розрахунку тріщиностійкості використано формулу Бленделя по довжині радіальних тріщин:

$$K_{1C} = 0.0141 \left(\frac{P}{a^{3/2}} \right) \left(\frac{E}{H_V} \right) \log_{10} \left(\frac{8.4a}{c} \right) \qquad (2.5)$$

де K_{IC} – тріщиностійкість,

P – навантаження на індентор,

a – половина довжини діагоналі відновленого відбитка,

E – модуль Юнга,

H_V – твердість за Віккерсом,

c – довжина радіальної тріщини.

Похибка в вимірюванні твердості складала 1-5 %, тріщиностійкості – 5-6 %. Для визначення тріщиностійкості використано відбитки, що отримані при навантаженні на індентор Віккерса в межах 1,0-200 Н. Виміри тріщиностійкості проведено лише для чітко сформованих відбитків без явно виражених відколів та руйнувань поверхні відбитку. [21]

На рисунку 2.4, як приклад, наведено практично ідеальний випадок відновленого відбитка після індентування пірамідою Віккерса кераміки на базі *WC* для визначення твердості та тріщиностійкості. В даній роботі саме такого класу точності відбитки були використані для визначення фізико-механічних характеристик отриманих надтвердих композитів. Геометричні розміри відбитків

з точністю ± 0,2 мкм заміряно в відбитому світлі за допомогою оптичного мікроскопу марки «*Neophot-2*».

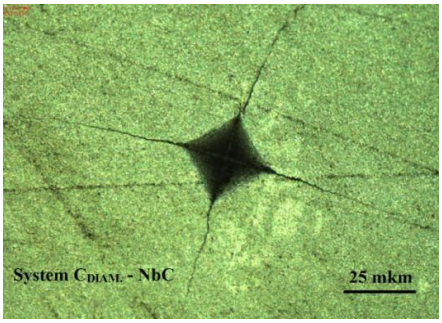


Рисунок 2.4 − Типовий вигляд добре сформованого відновленого відбитку від алмазної піраміди Віккерса за навантаження на індентор 50 Н ($C_{АЛМ}$- кераміка).

2.3 Вихідні матеріали, мікропорошки, методи отримання сумішей

Для спікання кераміки на базі карбіду бору використано мікропорошок B_4C виробництва Донецького заводу хімреактивів, що отримано карботермічним методом. На рисунку 2.5 наведено гранулометричний склад вихідного порошку карбіду бору. Середній розмір частинок дорівнював 5,813 мкм. Фракція порошку представлена як частинками мікронного діапазону, так і частинками, розмір яких сягав більше 100 мкм.

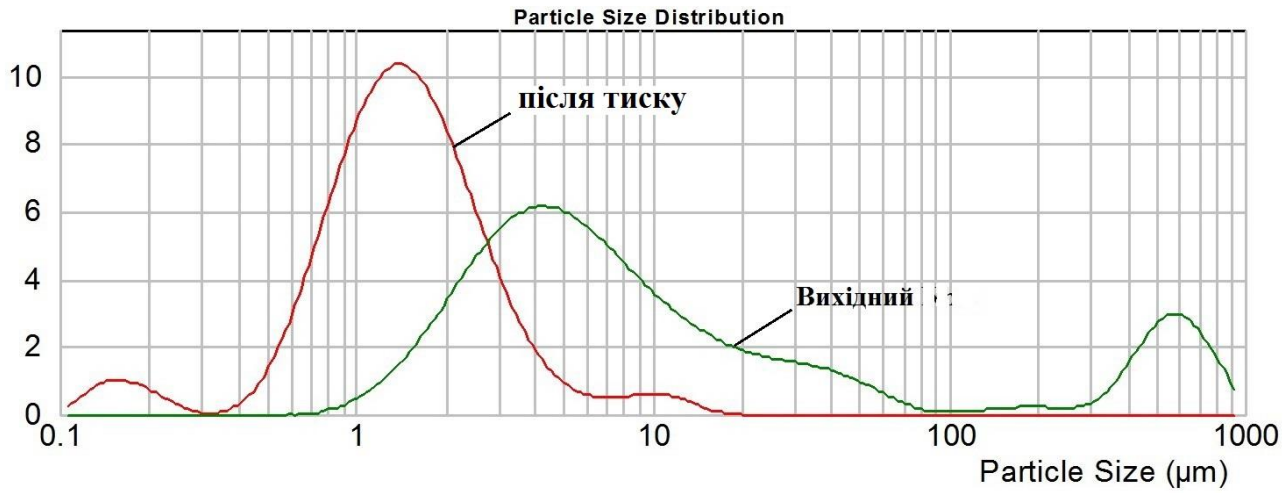
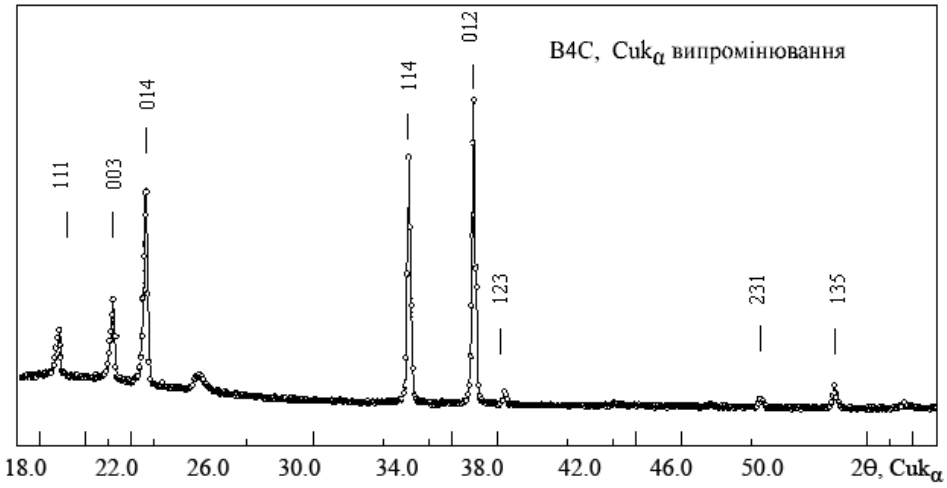
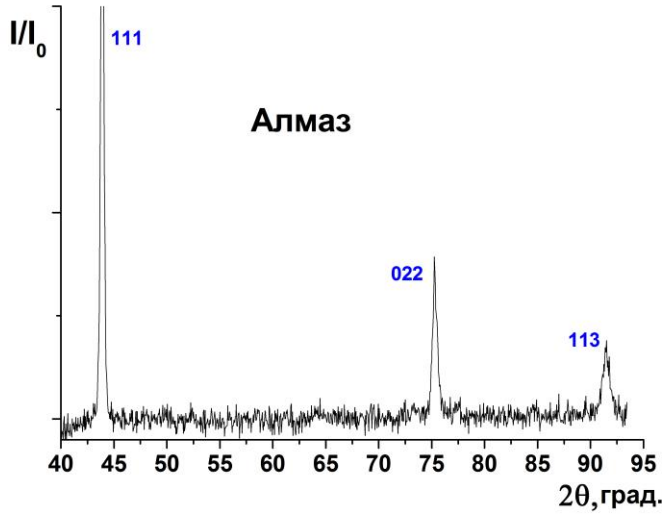


Рисунок 2.5 − Зміна гранулометричного складу мікропорошку карбіду бору після дії квазігідростатичного тиску 7,7 ГПа, Т = 293 К

Порошок додатково містив такі домішки (в мас.%): *Mg* -менше 0,05; *Fe*– менше 0,2; *Al, Si, P* – не більше 0,01. Вихідний порошок карбіду бору, за результатами електрономікроскопічних досліджень, представлено трьома основними складовими, які відрізняються структурним станом: а) крупні монокристальні частинки (діапазон розмірів зерен 7–50 мкм), в тому числі й з правильною огранкою в формі плоских шестигранників; б) пористі агрегати зростків частинок (основний діапазон розмірів агрегатів 5 - 7 мкм); в) одиничні зростки монокристальних частинок (0,5 - 1,0 мкм), границі між якими є суцільними, а в об'ємі деяких частинок присутні паралельні двійники. На (рис. 2.6) представлено ретгенограму, що отримано з використанням Cukα випромінювання. На наведеній ренгенограмі чітко прослідкуються всі основні рефлекси, які притаманні кристалічній гратці монокристалічного карбіду бору (B_4C). В експериментах за участю рідкої фази використано порошок алюмінію фірми Merck чистотою 99,99 %.





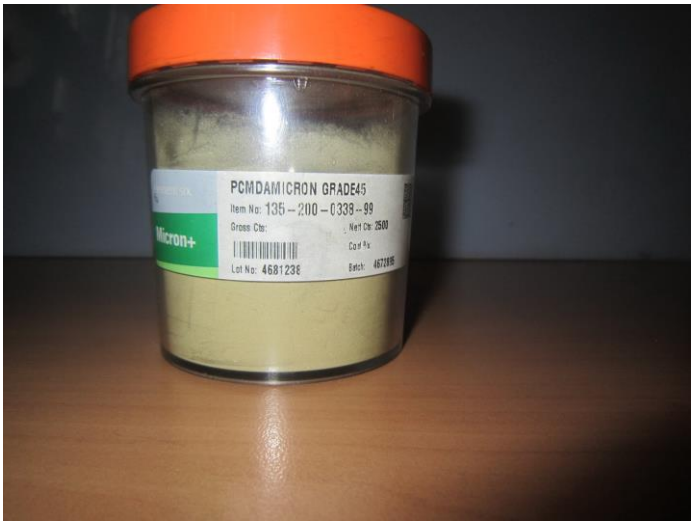


Рисунок 2.6 − Рентгенограма вихідного мікропорошку карбіду бору та алмазу (його вигляд у формі поставки)

Перед проведенням експериментів порошок B_4C було піддано високоенергетичному диспергуванню в планетарному активаторі марки *МПФ-1* (рис. 2.7) із відцентровим прискоренням від 60 до 80 g, енергонасиченістю 100 Вт/г. Розмел проведено в середовищі чистого ацетону, що дало змогу значно скоротити час диспергування, не допустити агломерування частинок та збільшити вихід дрібної фракції (рис. 2.8). [27]

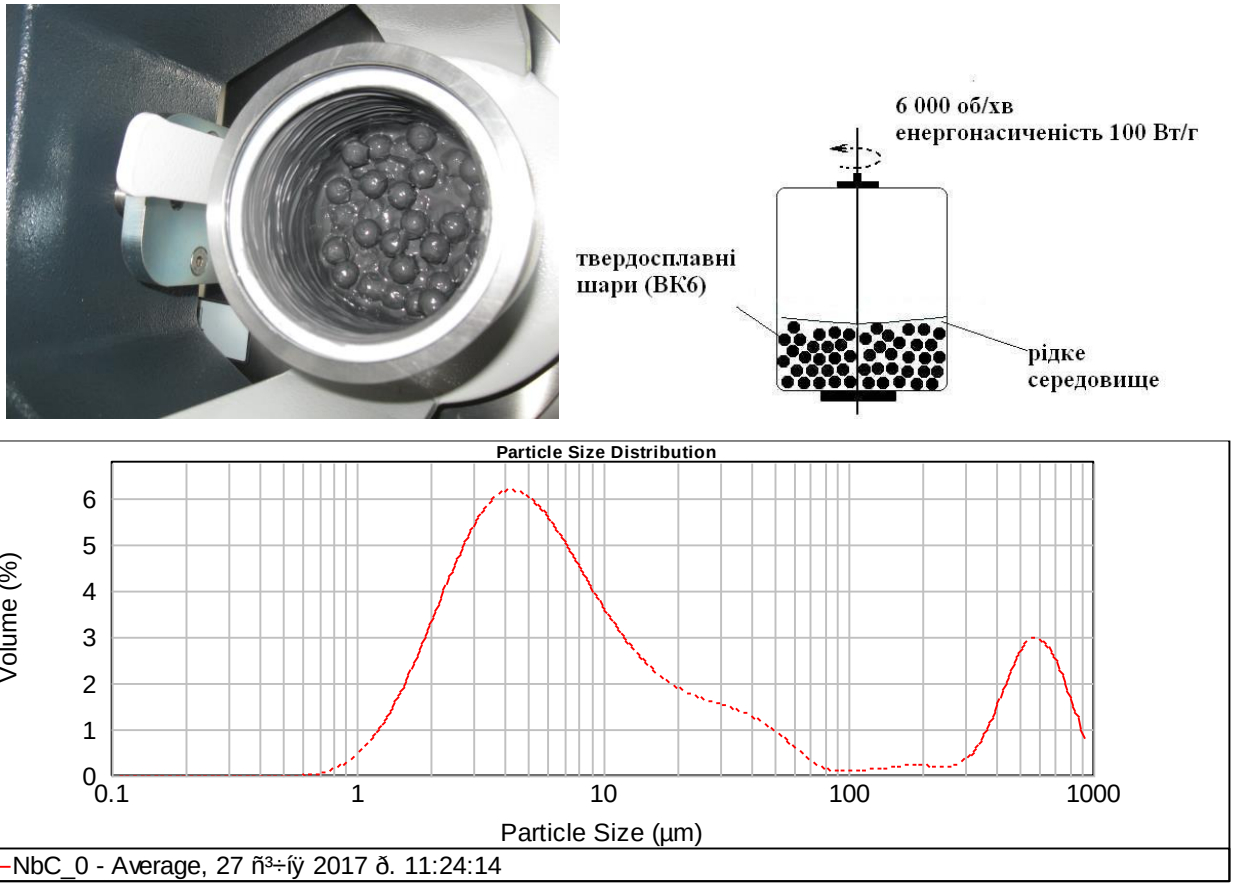
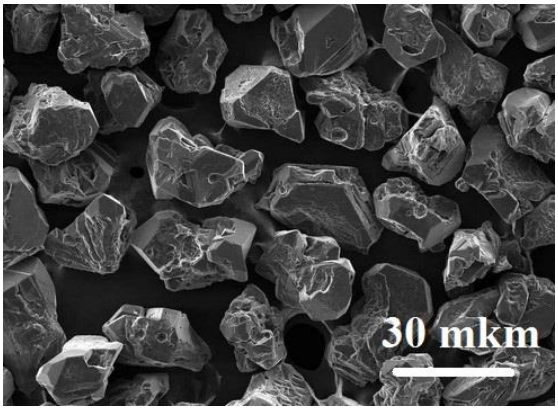


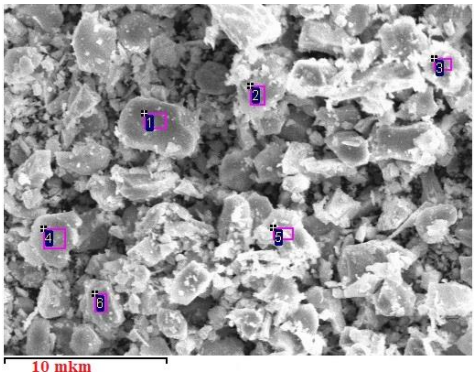
Рисунок 2.7 − Загальний вигляд барабану із твердосплавними кулями для планетарного розмолу та результати гранулометричного аналізу.

Після 3 хв диспергування з відцентровим прискоренням 60 g середній розмір частинок B_4C складав 5 мкм. При отриманні алмазовмісних композитів використано наступні марки синтетичних алмазів: АСМ 14/10, АСМ 28/20, АСМ

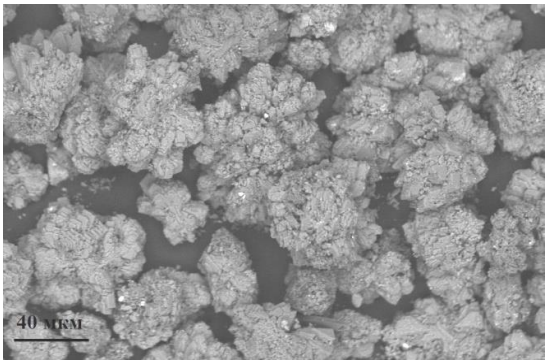
40/28, АСМ 60/40 (рис. 2.6). Всі вони перед використанням були просушені на повітрі при температурі 200 °С.



а)



б)



в)

Рисунок 2.8 − Загальний вигляд частинок B_4C (а) до подрібнення та після планетарного диспергування (б, в).

В якості середовища, що безпосередньо передає тиск, при синтезі *НТМ* на базі B_4C в умовах високих *p,T*- параметрів використано природній графіт марки *ГСМ* фракції (-160) мкм. Гомогенні суміші отримано шляхом багатократного пропускання порошків крізь сита, а також при використанні методики мокрого змішування (в середовищі ацетону або метилкарбінолу). Для усунення ефекту агломерування перед роботою мікропорошки просушували в сушильній шафі при 200 °С.

3 ВЗАЄМОДІЯ В РІДКОФАЗНІЙ СИСТЕМІ B_4C–Al В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР

3.1 Процеси спікання у системі B_4C – Al при високому тиску

Керамічні матеріали на основі термостійких борвмісних сполук знаходять широке застосування у якості вставок, сопел, горілок, жаростійких втулок, придатних до роботи у складних термохімічних умовах. Карбід бору (*B_4C*) – стійка сполука вуглецю з бором, яка характеризується широким спектром фізичних, фізико-хімічних і хімічних властивостей, що значною мірою визначає розмаїття галузей його застосування. Висока твердість (~ 41-44 ГПа) у поєднанні зі значною хімічною інертністю і високою температурою плавлення (~ 2723 К) дозволяє використовувати вироби з карбіду бору при екстремальних термохімічних умовах. Одним з основних споживачів керамічних виробів з карбіду бору є ядерна промисловість, що пов’язано з великим перерізом захвату швидких нейтронів у атома бору. [29]

На теперішній час основні технологічні складності у отриманні високоміцних виробів заданої форми з карбіду бору пов’язані зі значною крихкістю отримуваної кераміки через низький показник тріщиностійкості 3,5-3,7 МПа · $м^{1/2}$.

Даний розділ присвячено дослідженню процесів спікання у системі B_4C – Al в умовах високих тисків та температур. Експерименти зі спікання вихідних порошків здійснювали у апараті високого тиску (*АВТ)* типу ″тороїд-20″ на пресовій установці ДО 044 зусиллям у 10 МН, у якості нагрівача використано порожнистий графітовий циліндр. Порошок, який піддавали спіканню, було ізольовано від графітового нагрівача втулкою з hBN. АВТ було попередньо проградуйовано за тиском та температурою в залежності від зусилля пресової установки і сили струму. У якості реперного матеріалу використовували вісмут.

Градуювання за температурою виконано з використанням Pt/Pt -10 % Rh термопари. У якості вихідного компоненту було використано порошок B_4C

Запорізького абразивного комбинату, просіяний через мідне сито з діаметром комірки 100 мкм. У якості джерела алюмінію обрано алюмінієву стружку фірми Merck, яку попередньо було очищено від захисної парафінової плівки.

Підготовлені суміші попередньо брикетувалися у стальних прес-формах і розміщалися у комірці високого тиску, як показано на рис. 3.1.

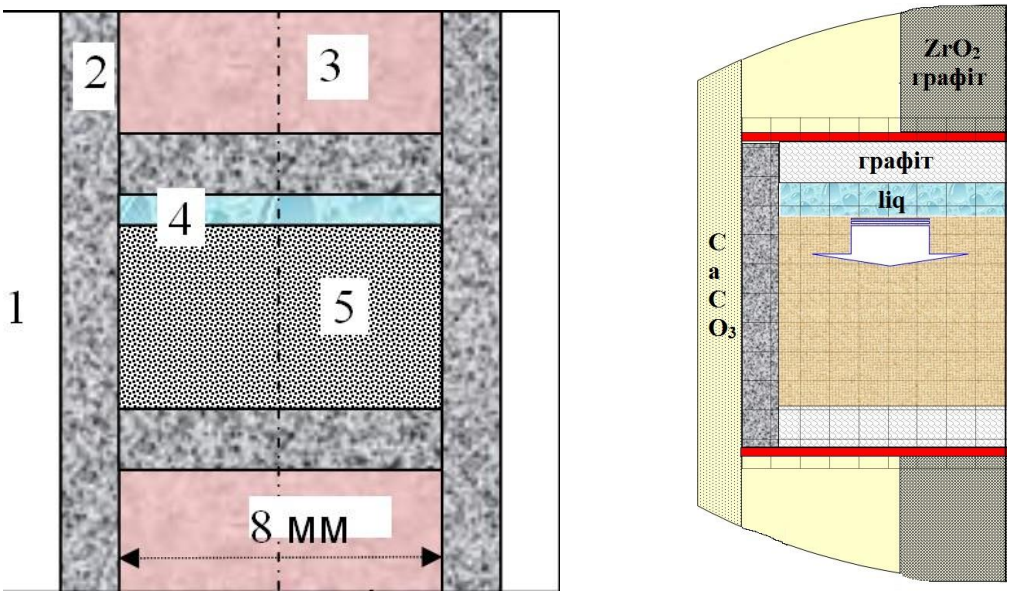


Рисунок 3.1 − Схема комірки високого тиску (КВТ.)

1- контейнер; 2- нагрівник; 3- термо- та електроізолюючий диск;

4- джерело рідини (алюміній); 5- субстрат для інфільтрації (B_4C).

Після досягнення необхідного значення квазістатичного тиску 7,7 ГПа шляхом пропускання електричного струму здійснювався нагрів зразка. Час витримки при температурах від 1500 °С до 2100 °С різнився і складав 90-45 с відповідно. Отримані спеки загартовували шляхом різкого вимкнення нагріву під тиском. В результаті були отримані добре сформовані циліндричні зразки, центральні частини яких було досліджено різними фізичними та фізико-хімічними методами (рис. 3.2). [34]

Рисунок 3.2 − Загальний вигляд композиту, отриманого при р - 7,7 ГПа, Т - 2100 ^{O}С для складу B_4C + Al (10%)

Для проведення рентгенівського фазового аналізу з попередньо подрібнених у алмазній ступці проб синтезованих композитів готували зразки. Дифрактограми записували на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (Cu$K\alpha$-випромінювання) у дискретному режимі: крок сканування $0{,}05^0$, час експозиції у кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували методом повнопрофільного аналізу. Положення центрів ваги піків визначали з точністю до ± (0,001 - $0{,}005^0$), а значення інтегральних інтенсивностей – з точністю до ± (5 - 15%). Рентгенівський фазовий аналіз і рентгеноструктурні розрахунки проводили за допомогою спеціального комплексу програм з використанням банка даних еталонних дифрактограм. При проведенні фазового аналізу методом найменших квадратів уточнювали періоди кристалічної гратки кожної ідентифікованої фазової складової, а при проведенні структурних розрахунків уточнювали координатні та теплові параметри структури, коефіцієнти заповнення атомами відповідних правильних систем точок [36], [37], [38].

Таблиця 3.1 − Фазовий склад вихідної суміші до і після впливу високого тиску та температури для системи B_4C – Al

B_4C + Al (5%) **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**	**B_4C + Al (10%)** **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**	**B_4C + Al (15%)** **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**	**B_4C + Al (20%)** **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**
ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗА ДАНИМИ XRD-АНАЛІЗУ			
B_4C ~ 90 % мас **AlB_{12} - % мас** **Al_4C_3 7 % мас**	**B_4C ~85 % мас** **AlB_{12} 5 % мас** **Al_4C_3 5-7 % мас**	**B_4C ~80 % мас** **AlB_{12} 5 %мас** **Al_4C_3 5-7 % мас**	**B_4C ~75 % мас** **AlB_{12} 10 мас** **Al_4C_3 10 % мас**

Густину отриманих масивних зразків визначено методом гідростатичного зважування у воді при кімнатній температурі. Мікротвердість визначено на мікротвердомірі МПТ-3 з використанням піраміди Віккерса.

Вивчаючи отримані зразки методом рентгенофазового аналізу (рис. 3.3), було показано наступне: починаючи з температури 1500 °С в усьому концентраційному інтервалі (5-20 % мас. Al) зафіксовано хімічну взаємодію рідкої фази Al з зернами карбіду бору. В усіх випадках відмічено утворення бориду і карбіду алюмінію складу AlB_{12}, Al_4C_3, а також невеликої кількості (2-3 %) Al_2O_3 у результаті окислювальних процесів. Фазовий склад продуктів взаємодії, а також початкові умови спікання наведено у табл. 31. Детальний аналіз рентгенограм не дозволив ідентифікувати фази за типом: $Al_{2.1}B_{51}C_8$, $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{40}C_4$, Al_3BC_3, Al_3BC, які, як відомо з літературних даних, утворюються у системі *Al–C–B* при нормальних умовах [82, 83]. На рис. 4.3 наведено залежність форми дифракційних профілів від вмісту алюмінію у вихідній суміші і температури спікання. Аналізуючи представлені спектри, можна зробити наступний висновок: починаючи з температури 1500 °С і до 2100 °С відбувається

хімічна взаємодія розплаву алюмінію з B_4C. Фазовий склад не зазнає якихось змін і залишається стабільним як у температурному, так і у концентраційному інтервалі.

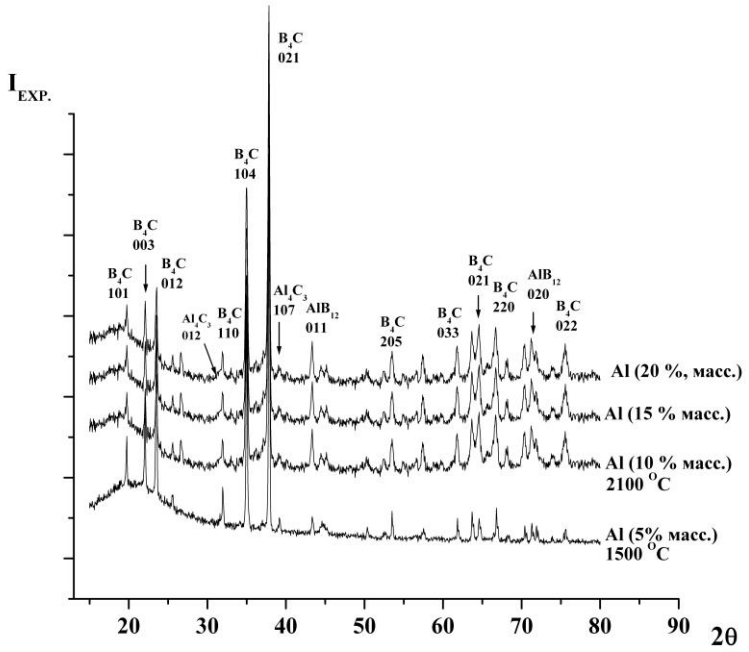


Рисунок 3.3 − Дані XRD- аналізу для композитів, отриманих при 1500 та 2100 °С з різним вмістом алюмінію у вихідній суміші

Дифракційний профіль і форма отриманих рефлексів слабко змінюється з температурою і кількістю введеного алюмінію. Приведені дані свідчать про протікання процесу взаємодії вже починаючи з досить низьких температур, а фазовий склад, сформований при 1500 °С, не зазнає видимих змін. Використовуючи дифракційну картину вихідного B_4C у якості еталону, методом найменших квадратів були уточнені періоди кристалічної гратки даної фази для кожного із зразків розрізу.

Отримані результати показують, що з ростом вмісту у кераміці алюмінію періоди кристалічної гратки суттєво зростають (рис. 3.4), що свідчить про утворення у системі Al–C–B при 2100 °С і 7,7 ГПа твердого розчину алюмінію у B_4C.

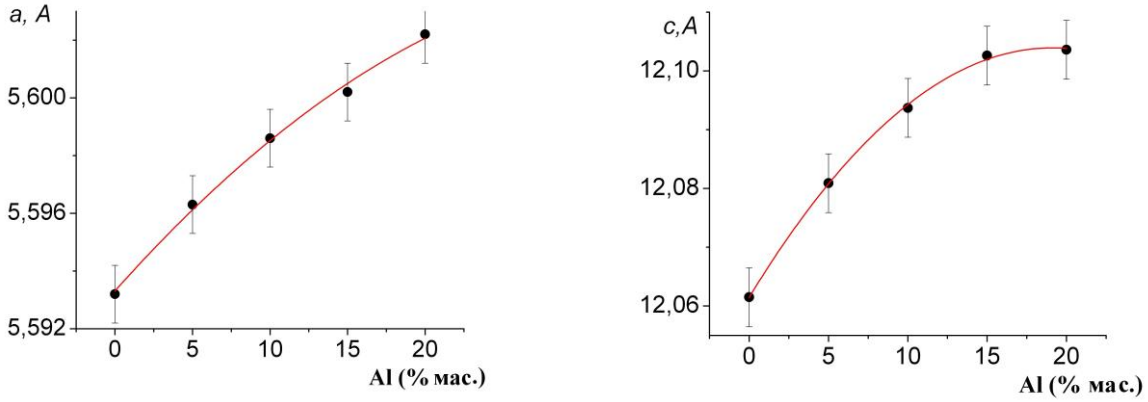


Рисунок 3.4 − Залежність періоду кристалічної гратки B_4C від вмісту алюмінію у початковій суміші

Характер розташування атомів алюмінію у кристалічній гратці B_4C твердого розчину досліджено методами рентгеноструктурного аналізу. В результаті рентгеноструктурних розрахунків встановлено, що кристалічна структура чистого B_4C (зразок вихідного порошку, спеченого при 2100 °С і 7,7 ГПа) дефектна за атомами вуглецю (правильна система точок *3b* зайнята на 76%, табл. 3.2).

Згідно отриманим даним (табл. 3.2), утворення твердого розчину супроводжується заміщенням атомами алюмінію частини атомів вуглецю, розташованих у правильній системі точок *6c*, а також додатковим розміщенням атомів алюмінію у правильній системі точок *18h* з координатами 0,61, 0,39, 0,16. Склад твердого розчину при цьому зміщується у бік зменшення вмісту бору (від 81,3 до 80,0 ат. %).

Аналізуючи фізико-механічні властивості отриманих композитів, було показано наступне: зростання вмісту алюмінію у вихідній шихті призводить до планомірного зменшення твердості від 44 ГПа для чистого B_4C до 18 ГПа для 20% вмісту Al (табл. 3.3).

Таблиця 3.2 − Кристалографічні дані B4C і твердого розчину алюмінію на його основі (температура спікання 2100 °C, тиск 7,7 ГПа).

Вихідний B_4C					
Атом	Позиція	Заповнення	*X*	*Y*	*Z*
B(1)	*18h*	1,00(1)	0,159(2)	0,841(2)	0,641(3)
B(2)		1,00(1)	0,228(3)	0,772(3)	0,774(3)
C(1)	*6c*	1,00(1)	0	0	0,625(2)
C(2)	*3b*	0,76(1)			0,500
Періоди гратки, *a*, *c*, Å			5,596(1); 12,104(2)		
Розрахований вміст бору			81,3 ат. %		
Фактор розходження			R_W = 0,053		
B_4C + 10 % Al					
Атом	Позиція	Заповнення	*X*	*Y*	*Z*
B(1)	*18h*	1,00(1)	0,165(2)	0,835(2)	0,641(3)
B(2)		1,00(1)	0,228(3)	0,772(3)	0,782(3)
0,97 C + 0,03 Al	*6c*	1,00(1)	0	0	0,619(2)
C(2)	*3b*	0,77(1)			0,500
Al(2)	*18h*	0,02(1)	0,612(4)	0,388(4)	0,157(3)
Періоди гратки, *a*, *c*, Å			5,606(1); 12,131(2)		
Розрахований вміст бору			80,7 ат. %		
Фактор розходження			R_W = 0,050		
B_4C + 20 % Al					
Атом	Позиція	Заповнення	*X*	*Y*	*Z*
B(1)	*18h*	1,00(1)	0,149(2)	0,851(2)	0,635(3)
B(2)		1,00(1)	0,215(3)	0,785(3)	0,778(3)
0,88 C + 0,12 Al	*6c*	1,00(1)	0	0	0,616(2)
C(2)	*3b*	0,86(1)	0	0	0,5
Al(2)	*18h*	0,02(1)	0,612(4)	0,388(4)	0,157(3)

Періоди гратки, *a*, *c*, Å	5,610(1); 12,141(2)
Розрахований вміст бору	80,0 ат. %
Фактор розходження	R_W = 0,060

Таблиця 3.3 − Деякі фізичні і фізико-механічні властивості композитів B_4C – Al, що отримано при 2100 °С

Склад	*HV10, ГПа*	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	ρ, г/см^3	Пористість, %
**B_4C* (полікристал)	44	2,0	2,54	3
5% Al+ B_4C	40	3,2	2,55	0,1
10% Al + B_4C	32	4,1	2,55	0,1
15% Al+ B_4C	25	5,9	2,57	0,1
20% Al+ B_4C	18	-	2,58	-

* Полікристал *B_4C,*отриманий при р – 7,7 ГПа, Т – 2200 ^{O}С;

Даний факт, в першу чергу, пов'язаний з утворення порівняно мало твердих Al-B фаз, Al_2O_3, а також Al_4C_3, який негативно впливає на міцність кераміки. При цьому, порівняно з монофазною B_4C-керамікою, значно зростає тріщиностійкість, а пористість матеріалу зменшується до 0,1 % (рис. 3.5).

Таким чином, вивчивши процеси рідкофазного спікання для системи B_4C – Al в умовах високих тисків та температур, можна зробити наступні висновки. Взаємодія розплаву алюмінію з B_4C відбувається з утворенням твердого розчину B_4C(*Al*), бориду, карбіду алюмінію (рис. 3.6), а фазовий склад отриманої кераміки формується при плавленні *Al* і слабко залежить від температури.

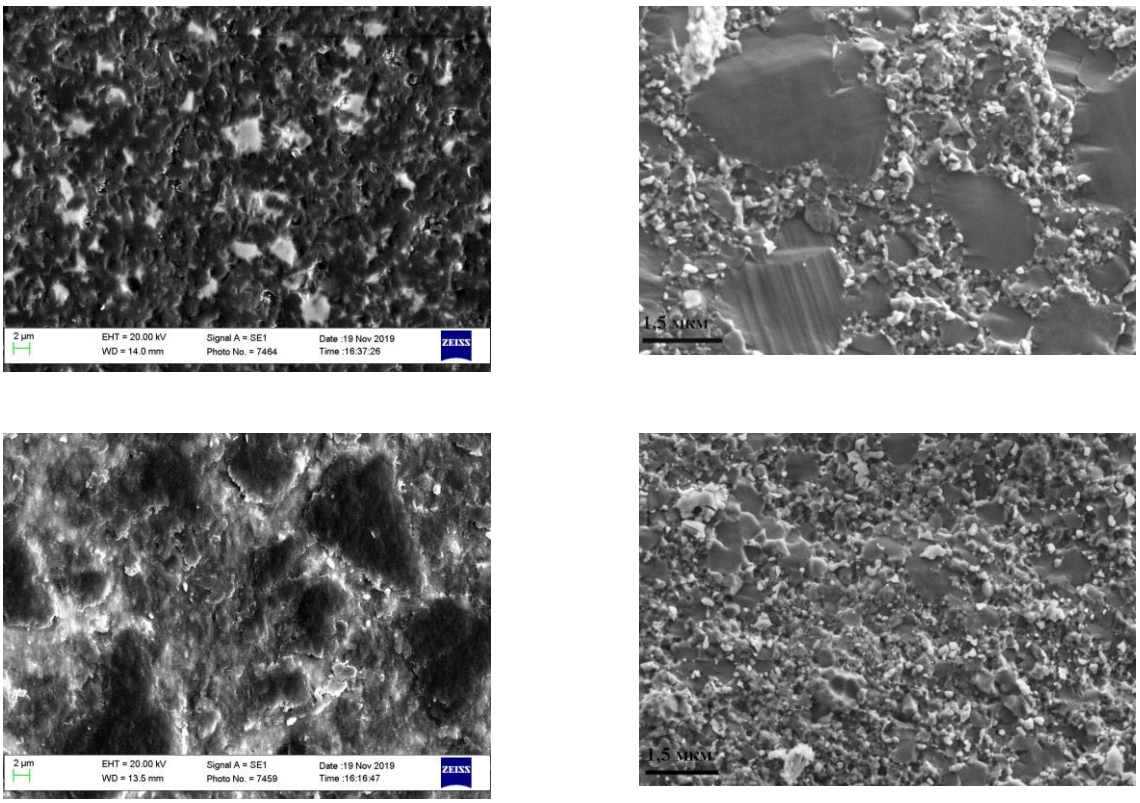


Рисунок 3.5 − SEM- зображення композиту B_4C – Al, що отримано при T = 1800 °C; тривалість спікання - 45 с, вміст алюмінію - 10 % мас

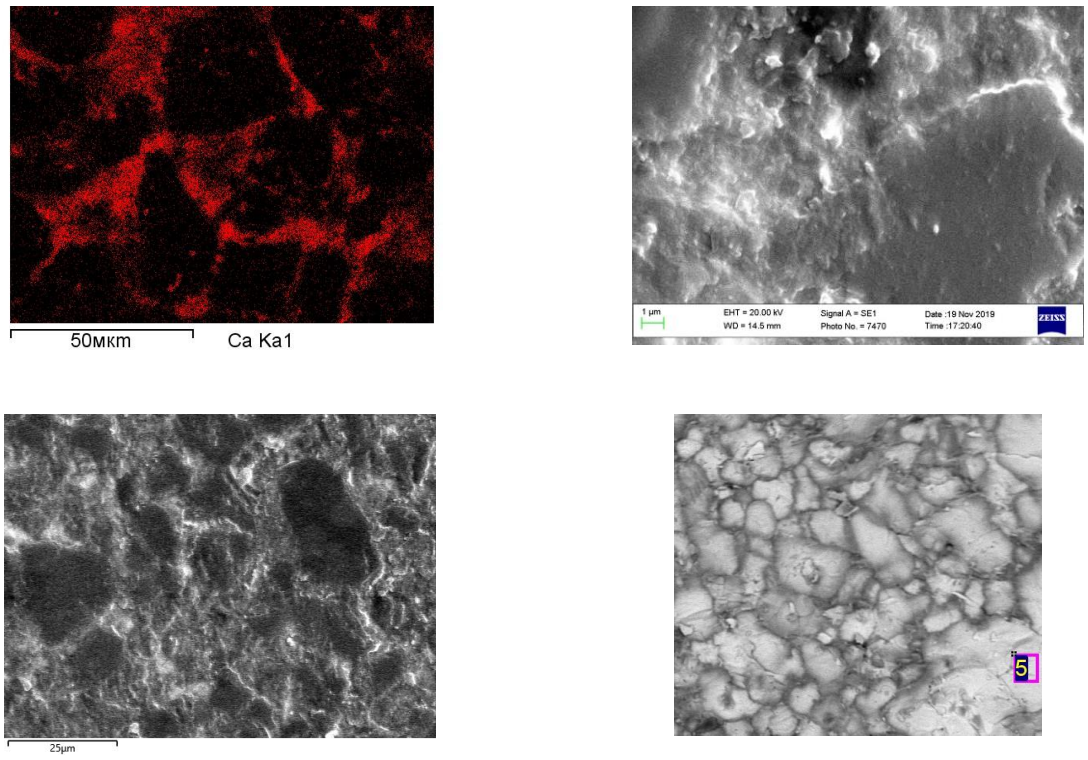


Рисунок 3.6 − SEM- зображення композиту B_4C – Al, отриманого при T = 1800 ^{O}C; тривалість спікання - 45 с, вміст алюмінію в шихті - 10 % мас.

Ідентичність дифракційних профілів можна інтерпретувати як ізофазність отриманих керамік, а лінійна залежність періоду кристалічної гратки B_4C свідчить про утворення стійких твердих розчинів B_4C(Al). Детальний аналіз *XRD*- спектрів не допоміг визначити наявність потрійних сполук по типу Al_xC_yB, які формуються у подібних системах при нормальних умовах. В подальшому автори планують продовжити дослідження у даній системі і, у першу чергу, приділити більше уваги вихідному порошку B_4C, оскільки саме стан поверхні, дисперсність цього карбіда і його домішки (графіт, B_2O_3) в значній мірі визначають міцнісні характеристики отриманих надтвердих композитів. Також методом рентгенофазового аналізу було показано, що основними фазами отриманого матеріалу являються бориди алюмінію, B_4C і карбід алюмінію, а фазовий склад значною мірою не залежить від температури спікання. В роботі показано, що збільшення вмісту алюмінію призводить до зменшення твердості композиту при одночасному збільшенні тріщиностійкості. Експериментальним шляхом встановлено, що оптимальним вмістом алюмінію в вихідній суміші слід вважати 10 % (за мас.).

3.2 Особливості спікання в системі B_4C – AlB_2 за умов високих тисків та температур

В даному розділі розглянуто процеси спікання мікропорошків B_4C та дибориду алюмінію в умовах високих тисків. Система B_4C – AlB_2 досить широко вивчена за умов вакуумного спікання з метою отримання жароміцної кераміки. Однак в літературі відсутні відомості щодо досліджень за умов високих тисків. В рамках нашої роботи з вивчення особливостей формування надтвердих фаз в системі Al-B-C було розглянуто систему B_4C – AlB_2.

Дослідження процесів спікання в вибраній системі були двохстадійним. На першій стадії шляхом спікання за високих температури (~ 1600 °C) і тиску (7,7

ГПа) були підготовлені зразки Al–B кераміки із співвідношенням елементів 1:2. Проведений рентгенофазовий аналіз (РФА) показав наявність як основної фази AlB_2 (70 % мас.), так і твердого розчину бору у алюмінію. Потім Al-B-кераміка була звільнена хімічним шляхом від залишків Al, піддана механічному подрібненню і змішана з порошком B_4C у спосіб багаторазового пропускання через металеві сита. Приготовані суміші попередньо брикетувалися у сталевих прес-формах і розміщувалися у комірці високого тиску. Після досягнення необхідного квазігідростатичного тиску 7,7 ГПа здійснювався нагрів зразка шляхом прямого пропускання електричного струму. Час витримки за температур 1500 та 2100 °С склав 90 та 45 с. відповідно, потім було проведене загартовування отриманих зразків шляхом різкого вимкнення нагріву під тиском. В результаті отримали добре сформовані циліндричні зразки, центральні частини яких були досліджено різними фізичними та фізико-хімічними методами за стандартними методиками [44].

Для вивчення B_4C – AlB_2 системи були обрані суміші, які містили від 5 до 20 % мас. AlB_2. У таблиці 3.4 показано умови спікання і фазовий склад отриманих керамік.

Таблиця 3.4 − Фазовий склад вихідної суміші до і після впливу високого тиску і температури для системи B_4C – AlB_2

Вихідний склад і умови спікання зразків			
$B_4C + AlB_2$ (5%) p = 7,7 ГПа T = 1500-2100 ^{O}C τ = 90-45 с.	$B_4C + AlB_2$ (10%) p = 7,7 ГПа T = 1500-2100 ^{O}C τ = 90-45 с.	$B_4C + AlB_2$ (15%) p = 7,7 ГПа T = 1500-2100 ^{O}C τ = 90-45 с.	$B_4C + AlB_2$ (20%) p = 7,7 ГПа T = 1500-2100 ^{O}C τ = 90-45 с.
Фазовий склад зразків після спікання за даними РФА- аналізу			
B_4C 90 % мас AlB_{12} ~5 % мас B_4C(Al) ~ 5 % мас	B_4C 85 % мас AlB_{12} 10 % мас B_4C(Al) 5 % мас	B_4C 80 % мас AlB_{12} 12 % мас B_4C(Al) 8 % мас	B_4C 75 % мас AlB_{12} 11% мас B_4C(Al) 14 % мас

Як відомо, диборид алюмінію є нестабільною сполукою і при нагріванні розкладається на вищий борид AlB_{12} і вільний алюміній, а для Al характерним є лінійне збільшення температури плавлення від тиску (відомо, що при 7,7 ГПа алюміній можна перевести в рідкий стан при 1200 °С). Таким чином, проводячи експерименти при високому тиску, ми зміщаємо точку розкладання AlB_2 в область більш високих температур, а Al, що вивільнився, активно взаємодіє з зернами B_4C, утворюючи на їх поверхні твердий розчин $B_4C(Al)$.

На рисунку 3.7 показано результати локального елементного аналізу межзеренного простору (а), який містить B_4C – AlB_{12} фази, та навколозеренної оболонки (б), що складається з твердих розчинів $B_4C(Al)$. Також слід відзначити важливу особливість B_4C – AlB_2 системи порівняно з системою B_4C – Al - це відсутність Al_4C_3 у отриманій кераміці. Даний карбід є нестійким до дії вологи і значно знижує міцність надтвердої кераміки [49].

Електрономікроскопічне дослідження природних сколів B_4C-кераміки показало, що спікання B_4C з AlB_2 супроводжується формуванням міцних зв'язків між частинками порошку, а руйнування зерен карбіду бору відбувається транскристалітно. Зерна карбіду бору оточені оболонкою з твердого розчину $B_4C(Al)$, а також містять закриті нанопори (рис 3.8). Слід зазначити, що характер взаємодії для системи B_4C – AlB_2 буде дещо відрізнятися від добре вивченої B_4C – Al системи, де рідка фаза повністю огортає зерна карбіду бору. Для системи B_4C – AlB_2 характерна локальна взаємодія між частинками B_4C і Al з утворенням у місці контактів прошарків твердих розчинів $B_4C(Al)$.

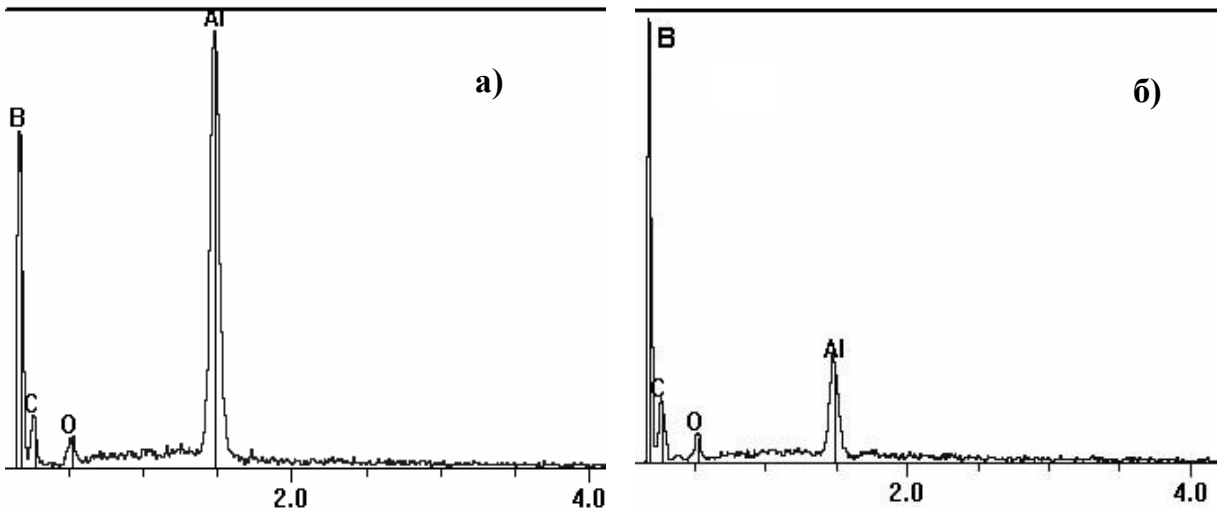


Рисунок 3.7 − Результати елементного аналізу міжзеренного прошарку B_4C-AlB_{12} (а) і твердого розчину $B_4C(Al)$ на поверхні зерен карбіду бору (б)

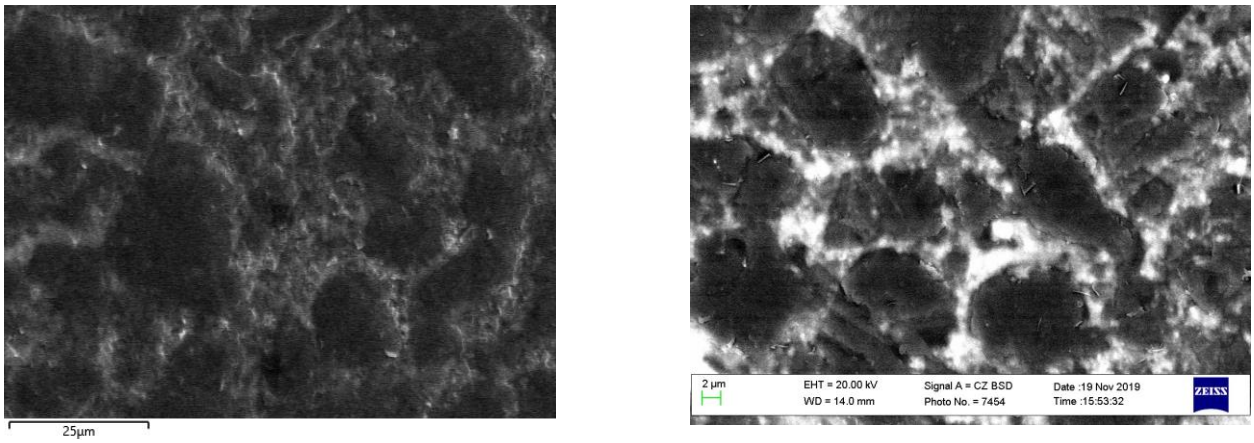


Рисунок 3.8 − SEM-зображення зразка, отриманого при 7,7 ГПа та T = 2100 ˚C

Таким чином, проводячи взаємодію в умовах високого тиску і використовуючи як джерело алюмінію AlB_2, вдалось отримати надтвердий композит, що складається з матриці карбіду бору, у якій розподілені зерна AlB_{12} і зв'язані тверді розчини $B_4C(Al)$. Проведення процесу в умовах високого тиску також дозволило проводити спікання при більш високій температурі, що значно посилило дифузійні процеси, а також зменшило кінцеву пористість матеріалу. Найбільш ефективною з точки зору кількості введеного AlB_2 слід вважати 15 %

мас., бо саме при цій кількості формується рівномірно щільна структура B_4C – AlB_{12} матриці, а алюміній, який вивільняється, повністю переходить у твердий розчин $B_4C(Al)$ без утворення Al_4C_3, що призводить до руйнації кераміки. Результати даного дослідження стануть підґрунтям для створення нового надтвердого матеріалу на основі фаз $B_4C{-}Al{-}C_{АЛМ}$, а також будуть використані при побудові фазової діаграми Al-B-C за високих тисків та температур.

Отже, в умовах високих тисків і температур вивчено процеси спікання B_4C з AlB_2. Вперше отримано диборид алюмінію із використанням Al-B-сплаву при температурі 1600 °C і тиску 7,7 ГПа. Показано, що проводячи процес спікання в закритих капсулах при високому тиску і температурі вдається отримати B_4C-кераміку, яка не містить карбід алюмінію. Експериментально встановлено, що оптимальним вмістом дибориду алюмінію у вихідній суміші слід вважати 15% мас. Результати дослідження будуть покладені в основу створення нового надтвердого матеріалу на основі фаз $B_4C - Al - C_{АЛМ.}$ та $C_{АЛМ.} - AlB_2$, а також будуть використані при побудові фазової діаграми системи Al-B-C при високих тисках і температурах.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Al (рід.) – B(аФМ.) – C(гр.) В УМОВАХ ВИСОКИХ ТИСКІВ (8 ГПа) ТА ТМПЕРАТУР (1500 - 2600 °С)

Як вихідні порошки в системі алюміній (рід) – карбон (графіт) - аморфний бор були використані аморфний бор марки H.C. Starck Grade (I) із середнім розміром зерна 1,0 мкм, графіт марки ГМЗ дрібнодисперсний та алюміній у вигляді дрібної стружки фірми MERC. Вихідні суміші готувалися шляхом змішування вищенаведених компонентів та були гомогенізовані в мідних ситах (діаметр комірки 40 мкм). З одержаної суміші порошків були виготовлені брикети шляхом пресування в стальних пресс-формах, що дозволило значно скоротити усадку матеріалу при спіканні в умовах високих тисків та температур [54]. На рис. 4.1 наведено оглядову діаграму стану системи Al-B-C у вигляді концентраційного трикутника; поле сірого кольору визначає область, в якій були проведені експерименти. Температурний інтервал проведення експериментів складав 1500-2600 °С, час витримки τ при сталому тиску 7,7 ГПа - 45-240 сек. Слід зазначити, що бор, який був використаний для дослідження, було піддано хімічній обробці з метою видалення залишків B_2O_3 та кислот в системі H_2O-B_2O_3, а порошок алюмінію фірми MERC піддано хімічному очищенню (шляхом розчинення в толуолі) від захисного шару парафіну, що дозволило використовувати матеріал без оксидних плівок.

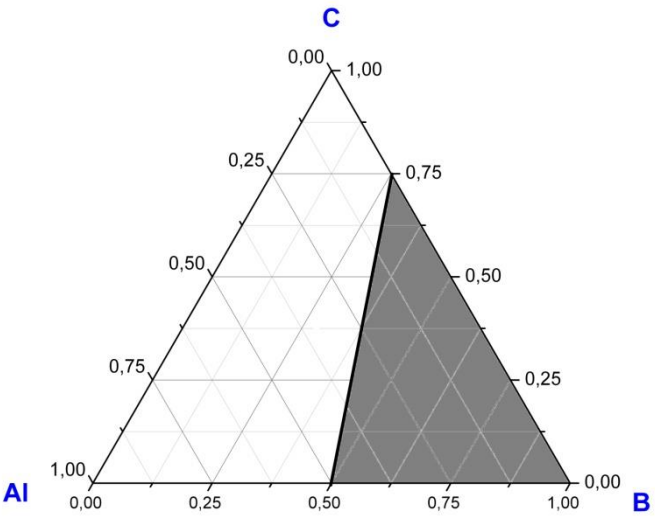


Рисунок 4.1 − Концентраційний трикутник діаграми стану системи Al-B-C

Оскільки експерименти в вищезазначеній системі є рідкофазними для проведення досліджень була використана комірка високого тиску із танталовою капсулою (рис. 4.2), яка була відокремлена від нагрівника капсулою із AlN.

Рисунок 4.2 − КВТ до стиснення та взаємне розташування її елементів після дії високого тиску (7,7 ГПа) та T ≥ 2 200 ^{O}C у випадку використання захисної капсули із AlN; (зразок розташовано в Та- капсулі в центральній частині)

Перед проведенням експериментів всі порошки були піддані вакуумній дегазації з метою видалення залишкових поверхневих газів та сорбованої води.

Система алюміній (рід) – карбон (графіт) – аморфний бор була вибрана як модельна, на прикладі якої було показано, що неможливо отримати потрійні сполуки за типом $Al_3B_{48}C_2$ та Al_3BC в умовах високих тисків та температур (незалежно від природи джерела вуглецю), оскільки дані борокарбіди мають підвищений розмір елементарної комірки, що не узгоджується із загальною тенденцією зменшення об’єму за умов стискання [55], [56].

За даними XRD-аналізу (рис. 4.3) незалежно від кількісного складу після дії високого тиску (до 8.0 ГПа) та температури (1500-2600 °С) кінцевий продукт взаємодії складається із боридів алюмінію, карбіду бору та Al_4C_3, що відповідає фазовому складу системи Al-B-C за нормальних умов. Отже доведено, що при тиску 8 ГПа в системі Al-B-C бориди алюмінію та B_4C мають збільшений період кристалічної гратки. Потрійних сполук за типом $Al_3B_{48}C_2$ та Al_3BC не виявлено (рис. 4.11)

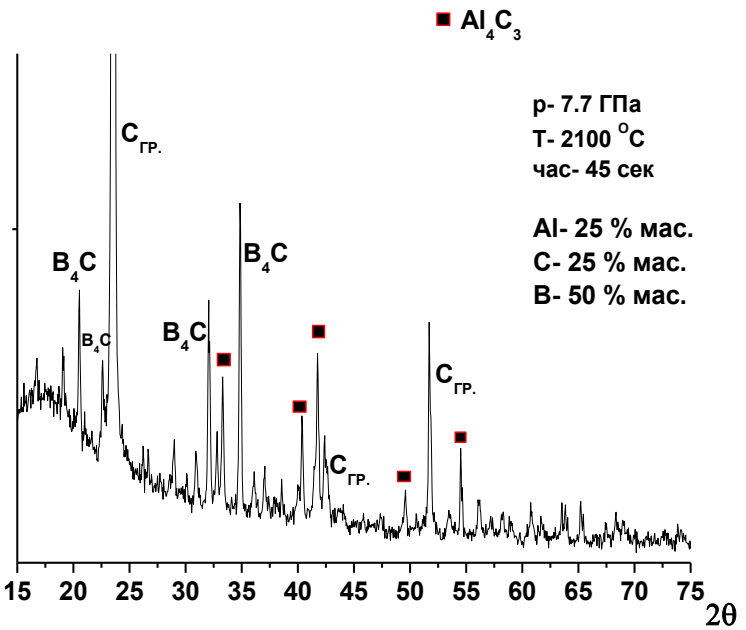


Рисунок 4.3 − Результати XRD- аналізу системи Al-B-C

Хімічні процеси, які мають місце в даній системі, можна виразити наступним рівнянням реакції:

$$6Al(рід.) + 14B(аморф.) + 3C(гр.) = AlB_2 + AlB_{12} + Al_4C_3. \quad (4.1)$$

На рисунку 4.4 наведено характерне SEM-зображення зразка, що отримано при температурі 2100 °С, на якому видно кристали боридів алюмінію та аморфні складові продуктів гідролізу Al_4C_3.

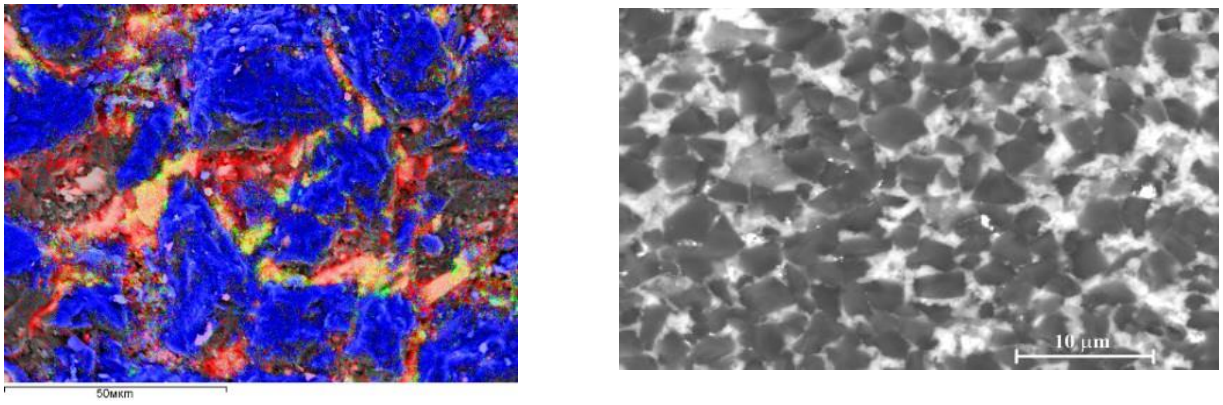


Рисунок 4.4 − SEM-зображення зразка, отриманого при тиску 7,7 ГПа та температурі спікання 2100 °С

Зразки, що отримані в усьому температурному діапазоні, характеризуються низькою міцністю (рис. 4.5), а витримка вихідної суміші при тиску 7.7 ГПа протягом більше 240 сек не приводить до ефектів зміцнення.

Рисунок 4.5 − Загальний вигляд композиту, отриманого із системи алюміній (рід) – карбон (графіт) – аморфний бор при тиску =7,7 ГПа, Т = 2400 °С та КВТ перед спіканням (дослідна партія)

Загалом, в даній системі навіть у випадку використання в якості джерела вуглецю алмазу неможливо отримати високоміцний композит, оскільки карбід алюмінію призводить до руйнації кераміки. Основним завданням наступних пошуків є моделювання таких систем, в яких внаслідок їх особливих хімічних процесів можна буде уникнути формування небезпечного Al_4C_3. Серед таких систем можна відзначити систему $C_{АЛМ.}$ − AlB_2. Саме в наступному розділі показано, як можна сформувати високоміцний композит інструментального призначення, використовуючи твердофазне спікання алмазного порошку із боридами алюмінію.

5 ФОРМУВАННЯ НАДТВЕРДИХ ФАЗ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В СИСТЕМАХ $C_{АЛМ.}$ – AlB_{12} та $C_{АЛМ.}$ – AlB_2 ЗА УМОВ ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ТЕМПЕРАТУР

Практично усі надтверді інженерні матеріали, створені на сьогодні – це керамічні чи металокерамічні композити, які мають за основу речовини з ковалентним типом зв'язку. Як правило, міцні слабополярні ковалентні зв'язки утворюють речовини з невеликою атомною вагою II–III груп періодичної системи елементів. Такими елементами є C, B, Al, N, Si, рідше кисень через свою електровід'ємність. Успішне створення ефективних високоміцних матеріалів у системах легких елементів B−N, B−C, SiC−C, Si−C−N, Si(Al)−B−N та ін. свідчить про правильність вказаної закономірності. Проектування і створення багатьох керамічних матеріалів вимагає одночасного розв'язку двох типів задач. По-перше, слід створити керамічну матрицю з високими фізико-механічними характеристиками (твердістю, тріщиностійкістю, пружними модулями), а по-друге, використовуючи прийоми металургії, виготовити високоміцний виріб. Перша задача розв'язується шляхом синтезу нових надтвердих фаз і включає в себе підбір вихідних компонентів (прекурсорів) і умов отримання, нерідко за допомогою CVD [61], PVD та HP-HT− технологій. Друга задача зводиться до моделювання структурного стану і підбору зв'язуючих компонентів і фаз. У більшості випадків цього вдається досягнути, вводячи реакційні компоненти безпосередньо перед спіканням, а також, проводячи процес за участю рідких фаз. Як правило, використання саме рідкофазного спікання дозволяє отримувати практично безпористі керамічні матеріали з міцними міжфазними границями [91]. Аналізуючи літературні дані за останні десятиліття, слід відмітити три речовини, які активно використовуються при рідкофазних процесах спікання за участю твердих фаз – кремній, алюміній і кобальт [53]. Перші дві застосовують при отриманні різноманітних керамік на базі $C_{алм.}$ та cBN, а кобальт – як реакційний компонент при спіканні алмазу, а також у виготовленні твердосплавних виробів.

Поширене застосування пов’язане, в першу чергу, зі здатністю утворювати жаростійкі сполуки: SiC для кремнію і AlN, AlBx для алюмінію.

Достатньо перспективною у плані створення нових надтвердих фаз є потрійна система Al–B–C. Згідно з літературними даними, система Al–B–C вивчена доволі добре за нормальних умов, проте дані про фазовий склад за високого тиску практично відсутні. Виходячи з доступних з літератури відомостей про обрану систему, з подвійних фаз у ній можливе утворення карбіду бору, карбіду алюмінію, а також наступних потрійних сполук: $Al_{2.1}B_{51}C_8$, $Al_3B_{48}C_2$, $AlB_{40}C_4$, Al_3BC_3, Al_3BC. Усіх їх можна віднести до твердих розчинів заміщення на базі кристалічних граток B_4C та AlB_{12}, які є високотвердими фазами. Багато з них синтезовані у формі монокристалів, для яких встановлені основні фізичні властивості.

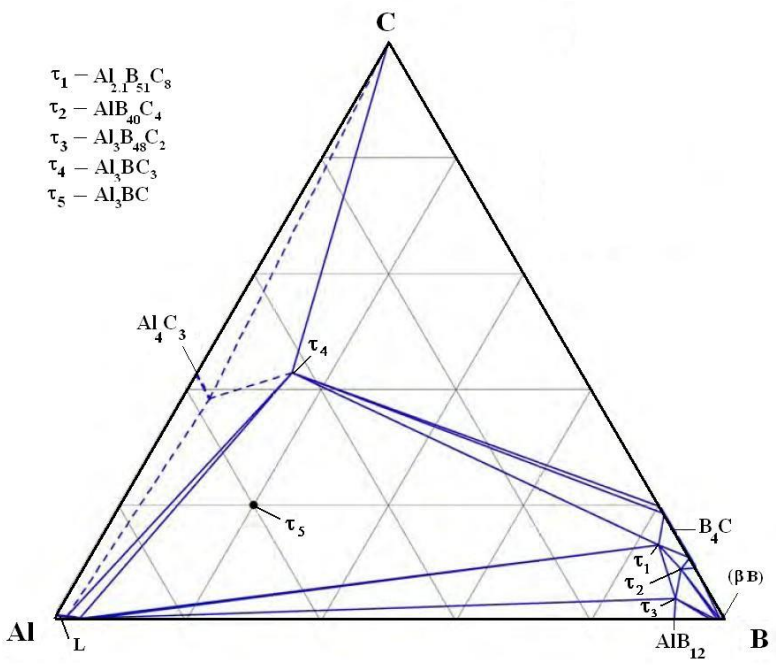


Рисунок 5.1 − Ізотермічний переріз (1400 ^{O}C) Al–B–C системи

В даній главі представлено результати дослідження процесів спікання в системах $C_{алм}$–AlB_2, $C_{алм}$–AlB_{12} (які є підсистемами Al–B–C системи, рисунок 5.1) при високих тисках та температурах. Дослідження було спрямовано на вивчення

механізмів формування міжфазних границь надтверда фаза – зв'язуючи фаза, а також на вплив температури на фазовий склад отриманих керамік. У роботі виконано детальний аналіз фазового складу отриманих керамік, вивчено процеси хімічної взаємодії на міжфазних границях, а також встановлено деякі фізико-механічні характеристики надтвердих фаз.

Експерименти із спікання вихідних порошків були здійснені у апараті високого тиску (АВТ) типу ″тороїд-30″ на пресовій установці ДО 043 зусиллям у 10 МН. У якості нагрівача використано графітові циліндри (рис. 5.2). В деяких експериментах порошок, що піддавався спіканню, було ізольовано від

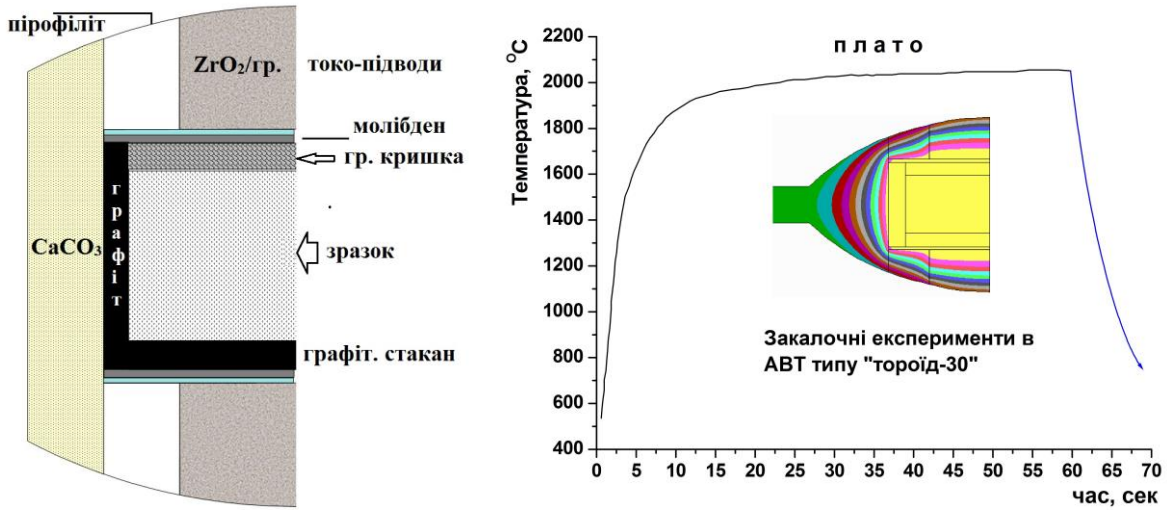


Рисунок 5.2 Схема КВТ та режими спікання в АВТ типу тороїд-30.

графітового нагрівача втулкою з hBN. В якості вихідних компонентів у роботі був використаний мікропорошок алмазу марки АСМ 14/10, а також порошки AlB_{12} и AlB_2, отримані СВЧ методом у середовищі аргону. Для вивчення даних алмазовмісних систем шляхом сухого механічного змішування були приготовані суміші, які містили 80 % мас. АСМ і 20 % мас. AlB_{12} чи AlB_2. Надалі, суміші попередньо брикетувалися і поміщалися у комірку високого тиску у спосіб, показаний на рисунок 5.2 та 5.2а. Після досягнення необхідного квазігідростатичного тиску – 7,7 ГПа шляхом пропускання електричного струму відбувається нагрівання зразка рис. 5.2. Час витримки при температурах 1100−2100 °С для підсистем $C_{алм}$–AlB_2 та $C_{алм}$–AlB_{12} складав 60 с. Далі було

проведене загартування отриманих компактів шляхом різкого вимкнення нагріву під тиском (рис. 5.3).

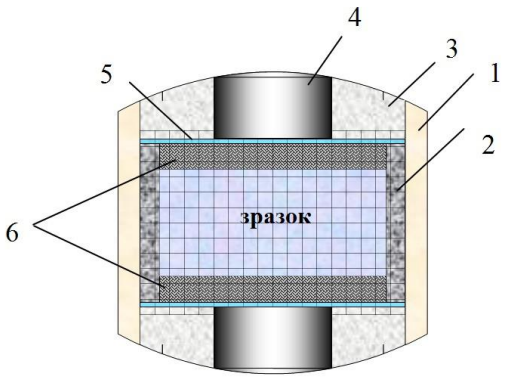


Рисунок 5.2а − Загальний вигляд мікропорошку алмазу та схема розташування елементів в КВТ із осьовим нагрівником.

1 – контейнер; 2 – графітовий нагрівник; 3 – ізолююча втулка із ZrO_2;

4 – торцевий нагрівник; 5 – молібденовий диск; 6 – графітові ізолюючі диски

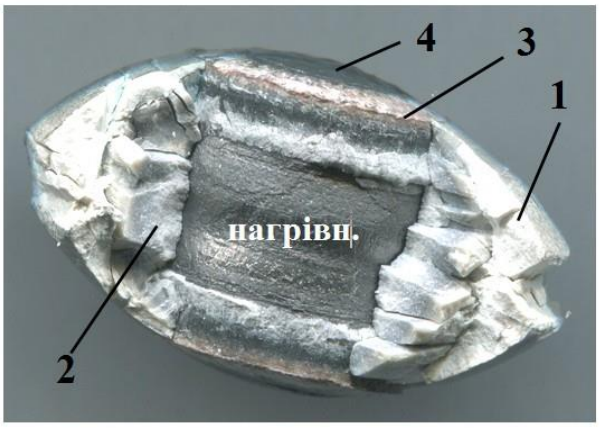


Рисунок 5.3 − Загальний вигляд графітових нагрівників Ø 15 мм та КВТ після дії високого тиску (7.7 ГПа) і температури (2200 ^{O}C)

1 – контейнер (кальцит); 2 – контейнер (арагоніт); 3 – ізолююча втулка із ZrO_2;

4 – торцевий нагрівник

В результаті були отримані добре сформовані циліндричні зразки (рис. 5.4), центральні частини яких було досліджено різними фізичними та фізико-хімічними методами.

Рисунок 5.4 Готові до спікання контейнери АВТ типу «тороїд-30» та спечені композити в вигляді керамічних заготовок.

Для проведення рентгенівського фазового аналізу з попередньо подрібнених у алмазній ступці проб синтезованих композитів готували зразки. Дифрактограми записували на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (Cu$K\alpha$-випромінювання) у дискретному режимі. Рентгенівський фазовий аналіз і рентгеноструктурні розрахунки проводили за допомогою спеціального комплексу програм з використанням банка даних еталонних дифрактограм. При проведенні фазового аналізу методом найменших квадратів уточнювали періоди кристалічної гратки кожної ідентифікованої фазової складової, а при проведенні структурних розрахунків уточнювали координатні та теплові параметри структури, коефіцієнти заповнення атомами відповідних правильних систем точок. Вивчення мікроструктури композиту виконували комплексним поєднанням методів растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з використанням рентгеноспектрального мікроаналізу, просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) по тонким фольгам, вугільним реплікам з природних зламів та відкольним частинкам, які переносяться з поверхні зламу на репліку. Для формування зламів руйнування

зразків виконували під дією ударного навантаження при кімнатній температурі. За мікроструктурою зламу проводили аналіз морфології і характеру розподілу зеренної структури у великих об’ємах зразків, а також встановлювали механізми їх руйнування [60].

Під час виконання експериментальних досліджень шляхом сухого механічного змішування були приготовані суміші, які містили 80 % мас. АСМ і 20 % мас. AlB_{12} або AlB_2, з яких при 1100–2100 °С і тиску 7,7 ГПа були синтезовані дослідні зразки.

Згідно з даними XRD− аналізу (рис. 5.5), отримані композити складаються з $C_{алм.}$, AlB_{12}, AlB_2, а також містять невелику кількість (3−5 %) $C_{гр.}$, який утворився внаслідок графітизації алмаза у мікропорах. Оскільки до температур 1500 °С видимих змін у фазовому складі не зафіксовано, значну уваги у роботі приділяли матеріалам, отриманим за температур 1500–2100 °С. Загальний фазовий склад отриманих керамік наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 − Фазовий склад систем $C_{алм.}$ – AlB_{12} та $C_{алм.}$ – AlB_2 після впливу високого тиску та температур

СИСТЕМА $AlB_2(AlB_{12})$ – $C_{АЛМ.}$			
AlB_{12}(10%) + $C_{алм.}$ **p = 7,7 ГПа** **T = 1700 °C** **τ = 45 с.**	**AlB_{12} (10%) + $C_{алм.}$** **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**	**AlB_2 (10%) + $C_{алм.}$** **p = 7,7 ГПа** **T = 1700 °C** **τ = 45 с.**	**AlB_2 (10%) + $C_{алм.}$** **p = 7,7 ГПа** **T = 2100 °C** **τ = 45 с.**
ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗА ДАНИМИ XRD-АНАЛІЗУ			
AlB_{12} 7 % мас **$C_{алм.}$ 87 % мас** **–**	**AlB_{12} 7 % мас** **$C_{алм.}$ 85 % мас** **–**	**AlB_2 5 % мас** **$C_{алм.}$ 85 % мас** **Al_4C_3 10 % мас**	**AlB_2 8 % мас** **$C_{алм.}$ 82 % мас** **Al_4C_3 10 % мас**

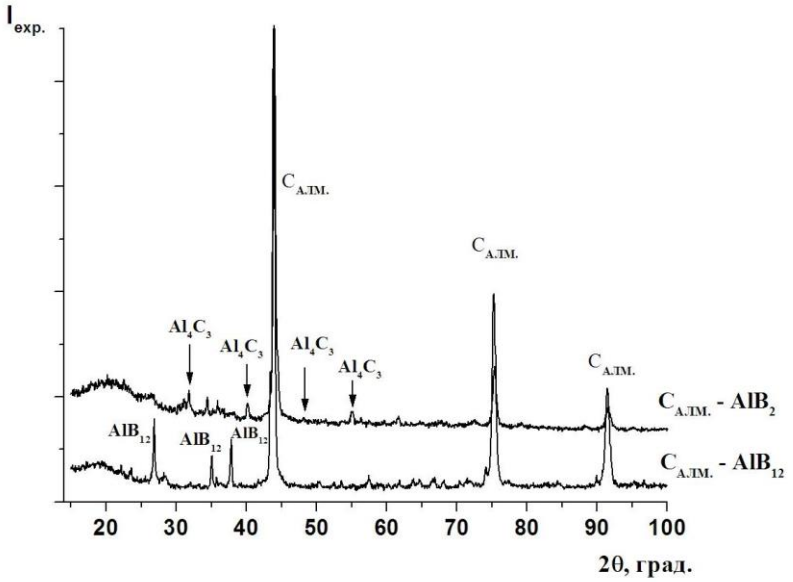
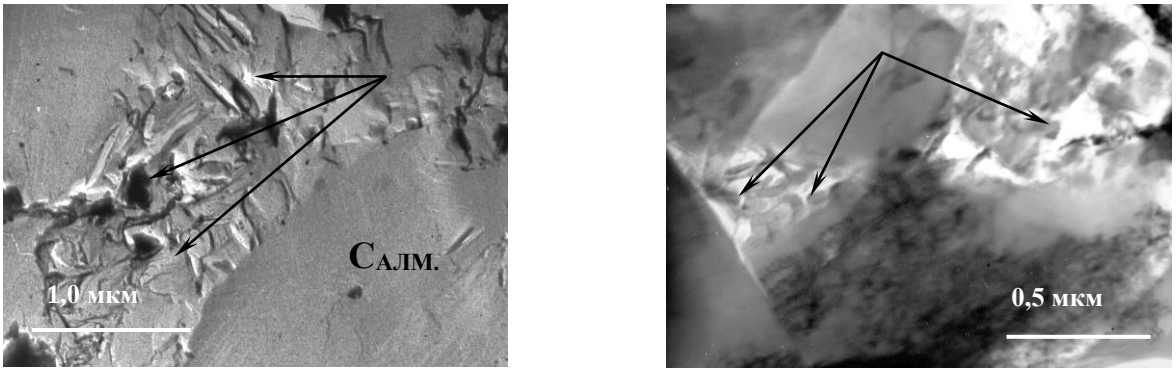


Рисунок 5.5 − Дані *XRD*− аналізу для композитів, отриманих у підсистемах $C_{алм.}$ –AlB_{12} і $C_{алм.}$ –AlB_2 при р = 7,7 ГПа, Т = 2100 °С

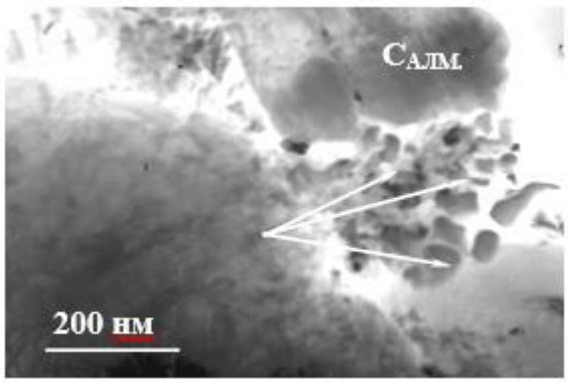
Як видно з таблиці, композити, виготовлені у розрізі $C_{алм}$ – AlB_2, крім компонентів вихідної шихти ($C_{алм.}$ та AlB_2), містять також карбід алюмінію - Al_4C_3 та невелику кількість графіту. Отже, при 1500−2100 °С вихідний AlB_2 частково розпадається на AlB_{12} і чистий алюміній, який взаємодіючи з алмазом і/чи графітом утворює Al_4C_3. Детальний аналіз рентгенограм не виявив у досліджених системах нових потрійних фаз за типом Al_xC_yB, які, як відомо, утворюються при нормальних умовах, наявності нестехіометричних боридів алюмінію також не було зафіксовано. В подальшому, аналізуючи отримані кераміки методами електронної мікроскопії, було показано, що при спіканні композита з підсистеми $C_{алм.}$ – AlB_{12} у інтервалі температур 1100−1300 °С зміни розмірів зерен і кристаломорфології вихідних компонентів не відбувається. Починаючи з 1500 °С, має місце зміна морфології зерен алмазу і зв’язуючої фази. Зерна алмазу і зв’язуючої фази набувають округлої форми. Зерна зв’язки диспергуються до розмірів менш ніж 1 мкм. При Т ≥ 1700 °С процес зміни форми зерен стає більш чіткішим: зерна алмазу набувають усе більш округлої форми, а зерна зв’язуючої

фази мають вигляд пластинок, здебільшого направлено розташованих по відношенню до зерен алмазу (рис. 5.6). При цьому можна зробити висновок про наявність сталої тенденції до збільшення об’ємного вмісту зв’язуючої фази і укрупнення зерен, з яких вона складається, що видно найкраще для зразків, отриманих при T=1900−2100 °C (рис. 5.7). Розглядаючи взаємодію у системі $C_{алм.}$ – AlB_{12}, можна виділити кілька етапів. Так, починаючи з 1500 °C, протікає хімічна взаємодія алмазу і AlB_{12}. Про це свідчить наявність у композиті суцільних міжфазних границь. Більш вираженою така взаємодія стає при T ≥ 1700 °C.



а) б)

Рисунок 5.6 − Електронна мікрофрактограма композиту, отриманого при T=1700 °C у підсистемі Салм. AlB12. SEM- (а) і TEM- (б) зображення. Стрілками вказані прошарки міжзеренної фази.



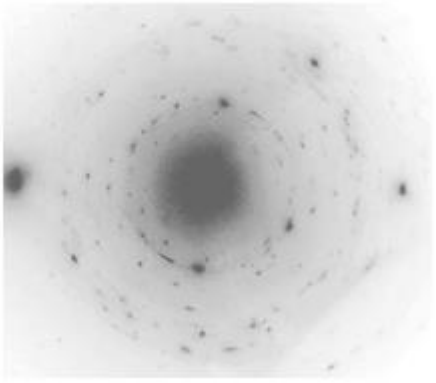


Рисунок 5.7 − ТЕМ− мікрофрактографія ділянки зерна САЛМ. із розташованими міжзеренними фазами (вказано стрілками) та електронна мікрофрактограма композиту.

Спочатку відбувається взаємодія з утворенням продукту реакції у формі пластинок. У випадку композита, отриманого при Т = 2100 °С, має місце подальша взаємодія реагентів. Утворені сполуки на даному етапі досліджень не ідентифіковані. Для композитів, отриманих у температурному інтервалі 1100–2100 °С, було проведено оцінку зміни міцності границь алмаз-зв'язка за зміною відносної долі внутрішньозеренного руйнування алмазу і руйнування по міжфазним границям. Виконаний аналіз електронних мікрофрактограм зразків свідчить про те, що зразки композиту, отримані при Т = 1100−1300 °С, руйнуються виключно по міжфазним границям. У поверхнях руйнування зразків композиту, отриманих при 1500−1700 °С, можна виявити поверхні сколу зерен алмазу (сумарний внесок таких поверхонь у загальну поверхню руйнування не перевищує ≈30-40 %), що свідчить про зміцнення міжфазних границь в результаті хімічної взаємодії між алмазом та AlB_{12}.

Для зразків композиту, отриманих при 1900−2100 °С, характерним є лише внутрішньозеренне руйнування алмазу (рис. 5.8), це означає що за цих температур формуються винятково міцні міжфазні границі.

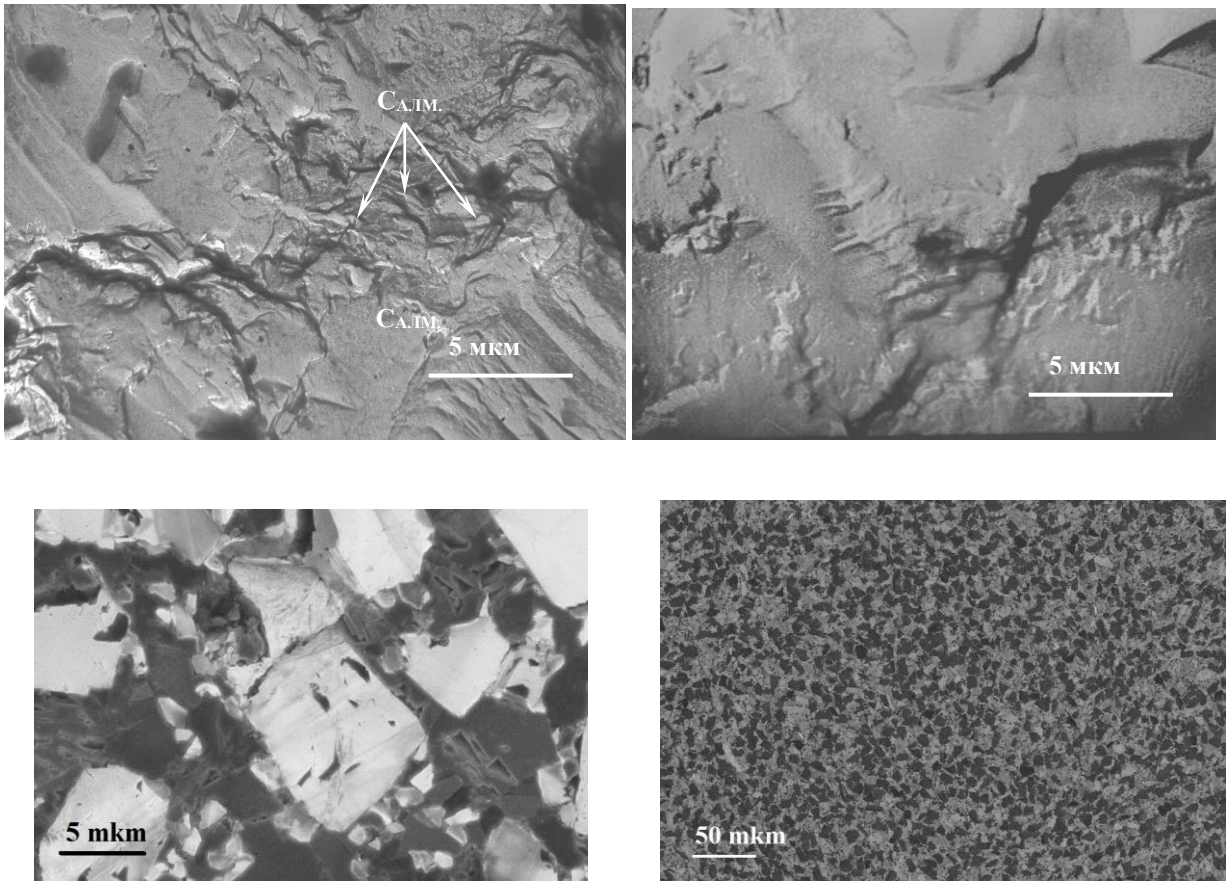


Рисунок 5.8 − Електронна мікрофрактограма композиту, отриманого з підсистеми $C_{алм.}$ – AlB_{12} при Т = 2100 °С. Транскристалітний тип руйнування

Аналізуючи фізико-механічні властивості отриманих композитів, було показано наступне: для алмазовмісних композитів характерним є зменшення твердості при переході від підсистеми $C_{алм.}$– AlB_{12} до $C_{алм.}$– AlB_2, що безпосередньо зв’язано з утворенням Al_4C_3 у останній. В цілому, досліджені композити є класичними представниками алмазовмісної кераміки, що було отримано методом реакційного спікання з добавками. Як слідує з наших даних, добавка AlB_{12} є більш ефективною порівняно з AlB_2, а отриманий композит демонструє високі фізико-механічні характеристики (табл. 5.2, рис. 5.9).

Таблиця 5.2 – Деякі фізичні характеристики $C_{АЛМ.}$ - AlB_{12} композиту, отриманого в умовах високих тисків (8 ГПа) та температур (2100 ^{O}C)

Склад шихти АСМ14/10 + AlB_{12}	HV10, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	ρ, г/см^3	Пористість, %
5%	52	3,2	2,58	4,1
10%	47	4,1	2,41	3,0
15%	42	5,0	2,38	2,4
20%	40	5,7	2,32	2,1
Кераміка $C_{АЛМ.}$ - SiC (Syndax3)	55	3,0	3.1	0,1

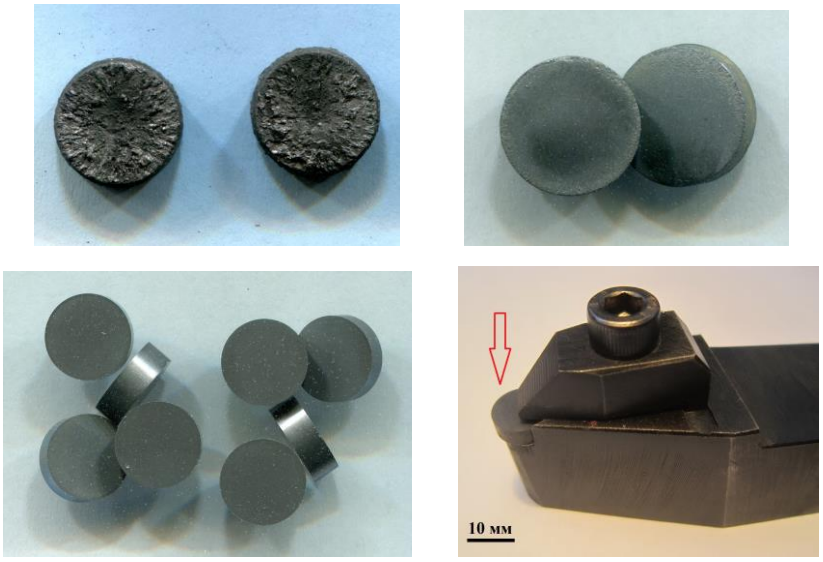


Рисунок 5.9 – Загальний вигляд ріжучих пластин із матеріалу, що отримано із системи $C_{алм}$ –AlB_{12} при тиску =7,7 ГПа, Т = 1900-2000 ^{O}C

Вивчивши процеси рідкофазного спікання у двох підсистемах системи Al–B–C, можна зробити наступні висновки. Для підсистем $C_{алм}$ – AlB_{12} (AlB_2), починаючи з 1500 °С, характерною є хімічна взаємодія алмазу і боридів алюмінію. На це вказує наявність у композиті суцільних міжфазних границь.

Більш вираженою така взаємодія стає при T ≥ 1700 °C. Для підсистеми $C_{алм.}$ – AlB_2 типовим є розкладення бориду алюмінію з наступною взаємодією Al(p) с $C_{АЛМ.}/C_{ГР.}$ Зразкам композиту, отриманим при 1900–2100 °C, притаманне лише внутрішньозеренне руйнування алмазу, інакше кажучи, при цих температурах формуються виключно міцні міжфазні границі. Подальше зростання температури ≥ 2100 °C призводить до подальшої взаємодії.

Детальний аналіз XRD– спектрів не дозволив встановити наявність потрійних сполук за типом Al_xC_yB, які формуються у Al–B–C системі за нормальних умов. Отримана кераміка є високотвердою, а оптимальним рівнем вмісту AlB_2 у шихті є 10 % (мас.).

6 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

6.1 Науково-технічна актуальність НДР

Розробка нових надтвердих матеріалів має вирішальне значення для сучасної промисловості, особливо для ріжучих інструментів і абразивів. Борид алюмінію (AlB2, AlB12) виділяється завдяки своїм властивостям, які підвищують якість, точність і швидкість обробки металу. Інструменти, виготовлені з бориду алюмінію, відомі своєю надійністю та економічною ефективністю навіть за екстремальних температур і тиску.

Постійно зростаючі вимоги техніки спонукають дослідників досліджувати та розробляти нові матеріали на основі бориду алюмінію. Це дослідження є актуальним у галузі матеріалознавства.

Бориди алюмінію (AlB_2, AlB_{12}) мають значні переваги перед іншими матеріалами. Вони винятково тверді, термічно стабільні, хороші електроізолятори та добре проводять тепло. Ці властивості роблять їх надміцними та надтвердими, ідеальними для різних застосувань – від ріжучих інструментів і абразивів до радіаторів і захисних покриттів від корозії.

До недоліків відносять його складність обробки та порівняно високу вартість. Незважаючи на ці недоліки, численні переваги AlB_2, AlB_{12} роблять їх цінним матеріалом для багатьох інженерних і промислових застосувань.

Зважаючи на переваги та недоліки, цього матеріалу робимо висновок, що AlB_2, AlB_{12} застосовують в багатьох галузях машинобудівної та інших промисловостей, так як цей матеріал має більше переваг ніж недоліків.

6.2 Розрахунок планових витрат

6.2.1 Витрати на оплату праці науково-дослідницького персоналу

У цій статті розраховується заробітна плата персоналу який залучений до виконання даної дослідницької роботи, яка включається у кошторисну вартість . Для тем, які мають фінансування з держ-бюджету, прибуток не передбачений тому врахована лише основна заробітна плата (без премій та інших виплат, які здійснюються з прибутку).

Для розрахунку оплати праці персоналу включно з студентом (інженер дослідник) використовуємо дані про трудомісткість окремих робіт. Данні про трудомісткість та оклади виконавців зазначені у таблицях 5.1 та 5.2 відповідно.

Таблиця 6.1 – Трудомісткість етапів.

Найменування робіт по темі дослідження	Трудомісткість за виконавцями, людино-днів		
	Провідний науковий співробітник	Інженер-дослідник	Аспірант
Підготовчий етап	1	3	–
Аналіз науково технічних публікацій з теми	–	15	–
Виконання дослідницької роботи	7	52	70
Разом за виконавцями теми	8	70	70

Щоб розрахувати заробітну плату для виконавців потрібно їх місячний оклад розділити на усереднене число робочих днів у місяць а саме на 21,2.

В таблиці 6.2 розміщена інформація про витрати на посадові оклади виконавців.

Таблиця 6.2 – Витрати на посадові оклади виконавців.

Посада	Планова трудомісткість, люд.-днів	Заробітна плата, грн		
		Місячний оклад	Середньоденна зарплата	Усього за виконавцями
1	2	3	4	5
1.Провідний науковий співробітник	8	20739,30	978,26	7826,08
2. Інженер-дослідник	70	9840	464,15	32490,5
3. Аспірант	70	8023	378,44	26490,8
Разом оплата праці з теми				66807,38

6.2.2 Єдиний соціальний внесок

(ЄСВ) Єдиний соціальний внесок – це обов'язковий платіж, який сплачують роботодавці та інші категорії платників до Пенсійного фонду України. Основними цілями ЄСВ є фінансування пенсій, соціальне страхування на випадок безробіття, тимчасової втрати працездатності, а також страхування від нещасних випадків на виробництві та професійних захворювань. Ставка внеску ЄСВ складає 22 %. Для розрахунку ЄСВ беремо загальні витрати на заробітну працю які знаходяться в підсумку у таблиці 5.2. Та розраховуємо за формулою 5.1:

$$ЄСВ=ЗП \cdot 0.22 \quad (6.1)$$

ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

$$ЄСВ=66807,38 \cdot 0.22 = 14697,62 \text{ грн.}$$

6.2.3 Матеріали, необхідні для проведення досліджень

Розрахунок та планування витрат на матеріали допомагає забезпечити належний рівень підготовки і проведення досліджень що в свою чергу допомагає уникнути перебоїв у роботі та досягти максимальної ефективності у дослідницькій роботі. Для даної роботи витрати можна розрахувати шляхом множення ціни одиниці матеріалу на кількість використаного матеріалу Результати розрахунків наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 6.3 результати розрахунків.

Найменування матеріалу	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
1. Порошок AlB2	кг	0,1	6678	667.8
2. Порошок AlB12	кг	0,1	3000	300
3. Порошок Al	кг	0,1	999	99
4. Порошок C	кг	0,1	150	15
5. Порошок B	кг	0,1	13475	1345
Загальні витрати на матеріали				2426,8

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

$$Тв = 2426,8 \cdot 0,1 = 242,68 \text{ грн.}$$

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

$$Вм = 2426,8 + 242,68 = 2669,5 \text{ грн.}$$

6.2.4 Енергоносії для проведення досліджень

Ми не враховуємо витрату на електроносії тому що усі роботи ми виконували в Інституті надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України.

6.2.5 Витрати на спеціальне обладнання

У даній роботі використовувалося таке обладнання, як апарат високого тиску типу "тороїд" , Мікротвердомір ПМТ-3 та інші. Додаткове спеціальне обладнання придбано не було. Так як все обладнання яке використовувалося у НДР належить ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, витрати на оренду обладнання не враховуємо.

6.2.6 Витрати на службові відрядження

Так як всі досліджння проводились в лабораторіях ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, тому витрати на відрядження не передбачені.

6.2.7 Вартість послуг сторонніх організацій

Так як всі дослідницькі установки які були нам потрібні для виконання НДР є наявні у ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України , то не було потреби залучати стороні організації.

6.2.8 Інші прямі невраховані витрати

Врахування непередбачуваних витрат є дуже важливим аспектом адже для успішного планування та реалізації науково-дослідної роботи, потрібно забезпечити фінансову гнучкість та готовність до вирішення непередбачених

ситуацій, що можуть виникнути під час проведення дослідження. Що в свою чергу забезпечить стабільність виконання проєкту.

При розрахунках непередбачуваних витрат приймаємо їх на рівні 10 % від суми врахованих витрати на виконання НДР. Розраховуємо за формулою 5.2.

$$І_в = (ЗП + ЄСВ + В_м) \cdot 0,1. \quad (6.2)$$

Сума непередбачуваних витрат становить:

$$Ів = (66807,38 + 14697,62 + 2669,5) \cdot 0,1 = 8417,5 \text{ грн.}$$

6.2.9 Накладні витрати

Накладні витрати є досить важливою частиною бюджету НДР, тому що вони включають в себе витрати на оренду приміщень, оплату адміністративного персоналу, утримання обладнання, канцелярські витрати, навчання персоналу та інші обов'язкові платежі і витрати.

Для розрахунку накладних витрат візьмемо 20 % від прямих витрат, розрахуємо за формулою 5.3

$$Н_в = (ЗП + ЄСВ + В_м + І_в) \cdot 0,2. \quad (6.3)$$

Наразі Нв буде становити:

$$Нв = (66807,38 + 14697,62 + 2669,5 + 8417,5) \cdot 0,2 = 18518,4 \text{ грн.}$$

6.2.10 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Калькуляція кошторису по НДР відповідно дорозрахунків та нормативних даних (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1	2	3
1.Витрати на оплату праці	66 807,38	За розрахунками
2.Єдиний соціальний внесок	14 697,62	22,0 % від ЗП
3.Матеріали для проведення Досліджень	2669,5	За розрахунками
4.Інші невраховані прямі витрати по темі	8 417,5	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі
5.Накладні витрати	18518,4	Відповідно до нормативів організації-виконавця теми (у нашому випадку 20 % від суми прямих витрат)
6.Усього витрат	111 110,4	Сума попередніх статей

6.3 Науково-технічна ефективність НДР

Ця науково дослідницька робота спрямована на внесок у науково технічний прогрес так як це дослідження може допомогти підібрати необхідні умови для створеня композиту з бориду алюмінію з потрібною чи достатньою для нас твердістю та густиною. Щоб оцінити доцільность проведення даної роботи потрібно визначити очікуваний економічний ефект. Він може бути розрахований лише для досліджень, які спрямовані на створення нових матеріалів чи конструкцій та покращення параметрів якості продукції.

Щоб визначити економічний ефект потрібно скористатися бальною системою за наступними показниками, а саме це важливість розробки, можливість використання результатів, теоретичне значення та рівень новизни, складність дослідження К1; К2; К3; К4 відповідно .

Коефіцієнт К1 може приймати наступні значення :

1) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;

2) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;

3) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;

4) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;

5) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт К2 може приймати такі значення:

1) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;

2) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;

3) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.

4) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;

5) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт К3 може приймати такі значення:

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

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

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

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

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

Коефіцієнт К4 може приймати такі значення:

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

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

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

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

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

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів, формула 6.4.

Таблиця 6.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1. Важливість розробки	К1	Робота ініціативна, не є завданням будь яких директивних органів	1
2.Можливість використання Результатів розробки	К2	Результатами розробки можуть користуватися у різних галузях	10
3.Теоретична значимість та рівень новизни розробки	К3	Під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів	5
4.Складність дослідження	К4	робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень	7

$$Б = К1 \cdot К2 \cdot К3 \cdot К4 \qquad (6.4)$$

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно табл. 6.5 становить:

$$Б=1\cdot10\cdot5\cdot7=350$$

Умовний ефект НДР розраховується за формулою 6.5 :

$$Е^{у}_{НДР} = 500 \cdot Б - Е_{н} \cdot В_{НДР}, \quad (6.5)$$

Ен – нормативний коефіцієнт економічної ефективності (може бути в межах 0,1-0,3 для розрахунку обираємо ЕН = 0,2);

ВНДР – сумарні витрати на виконання НДР (підсумок таблиця 5.4);

У нашому прикладі умовний ефект виконання НДР буде становити:

Ендр = 500 * 350 – 0,2 * 111 110,4

= 152 777,92 грн.

Економічна ефективність науково-дослідної роботи є важливим показником, що визначає фінансову доцільність наукового дослідження. Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою 5.6 :

$$Е_{е} = \frac{Е_{НДР}}{В_{НДР}}. \quad (6.6)$$

У нашому прикладі Ее буде становити:

$$E_{e} = \frac{152777,92}{111110,4} = 1,37$$

Коефіцієнт умовної економічної ефективності науково-дослідної роботи становить 1,4 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

6.4 Висновки до розділу

При виконанні цього розділу було розрахувано сумарні витрати на виконання науководослідницької роботи, які складають 111 110,4 грн. Провели економічний аналіз який підтвердив доцільність даної НДР з економічного аспекту.

7 ОХОРОНА ПРАЦІ

7.1 Аналіз умов праці, небезпечних та шкідливих факторів

Проведення досліджень надтвердих матеріалів зазвичай має багато спільного з дрібносерійним виробництвом таких матеріалів. Під час проведення експериментів суворе дотримання правил та інструкцій з охорони праці має першорядне значення через ризики, пов'язані з виробництвом виробів з надтвердих матеріалів на кожному етапі. Це подразнення слизових оболонок носа та горла, захворювання дихальних шляхів, можливість ураження електричним струмом через відсутність заземлення при роботі з печами та пресами, можливість отримання травм різного ступеня тяжкості при необережному поводженні з шліфувальним обладнанням та інші.

Експлуатація промислового обладнання охоплює дії, пов'язані з його пуском або зупинкою, використанням за призначенням, транспортуванням, ремонтом, модифікацією (реконструкцією, модернізацією), наглядом, технічним обслуговуванням, у тому числі очищенням. Промислове обладнання - будь-яка машина, апарат, інструмент, пристрій або устаткування, що використовується під час виконання робіт, виробництва продукції, надання послуг, у тому числі машини, механізми та устаткування, що належать до об'єктів підвищеної небезпеки.

Небезпечна зона - будь-яка територія всередині або навколо промислового обладнання, де працівник, який перебуває в цій зоні, піддається зовнішньому впливу, що становить ризик для його здоров'я та безпеки.

Оператор - це працівник, який використовує промислове обладнання відповідно до встановлених завдань.

Працівник, який піддається зовнішньому впливу - будь-який працівник, який перебуває в небезпечній зоні частково або повністю.

Призначений строк служби (ресурс) - календарний період експлуатації (сумарний наробіток), після якого машини, механізми, устаткування підвищеної

небезпеки виводяться з експлуатації. Після експертного обстеження промислового обладнання приймається рішення щодо його подальшої експлуатації, встановлення нового терміну служби, з ремонтом або без ремонту, модифікацією (реконструкцією, модернізацією) або зняттям з обліку. У цьому розділі ми детально розглянемо теоретичні аспекти охорони праці.

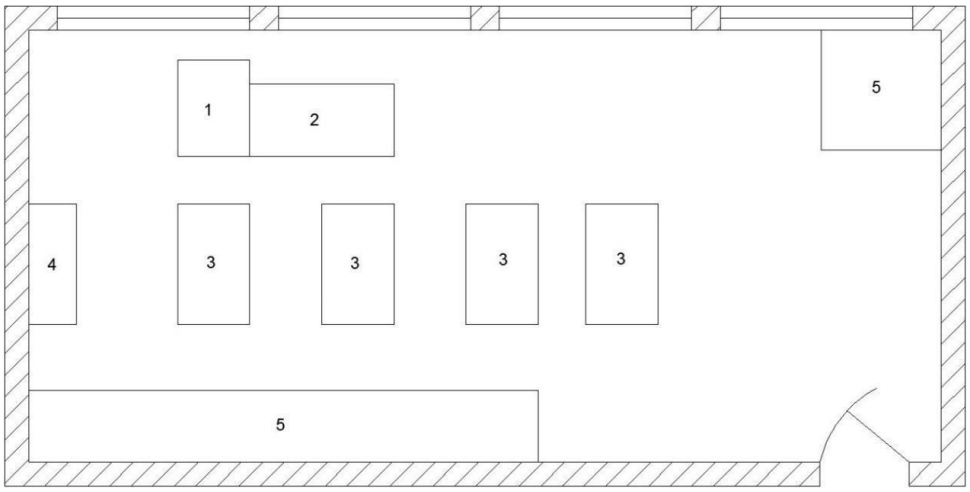
7.2 Характеристика місця виконання дипломної роботи та умови експлатації

Відповідно до Закону України "Про охорону праці", коли на підприємстві працює 50 або більше осіб, роботодавець зобов'язаний створити службу охорони праці відповідно до затвердженого типового положення, що розробляється компетентним органом державної влади з питань нагляду за охороною праці.

У межах Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля відповідальність за охорону праці несе директор ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, професор В.З. Туркевич, академік НАН України, який безпосередньо керує відділом охорони праці.

В кожній лабораторії роботодавець призначає відповідальних осіб за охорону праці. Наприклад, у Відділі № 1 ІНМ відповідальним за охорону праці є Гажа Г.П., який у свою чергу призначає керівників охорони праці для робочих секцій.

Експерименти з отриманими зразками були проведені в лабораторії досліджень Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля, як показано на рисунку 7.1.



1 – робоче місце з ПК; 2 – робоче місце зі сканувальним електронним мікроскопом; 3 – робочий стіл; 4 – сушильна шафа; 5 – робоче місце з ПК

Рисунок 7.1 – Графічне відображення дослідницької лабораторії в інституті надтвердих матеріалів.

Площа дослідницької лабораторії становить 48 квадратних метрів, на якій працюють дві людини. Таким чином, на кожного працівника припадає 24 квадратних метри простору. Роботи, що виконуються в цехах, відносяться до категорії Іб [78] - легка, оскільки вони виконуються сидячи і не вимагають фізичного напруження відповідно до [79].

Параметри мікроклімату в лабораторіях і цехах підтримуються на таких рівнях: температура в холодний період (10 - 20) градусів Цельсія, а в теплий період року (19 - 25) градусів Цельсія; вологість (40 - 60) відсотків; швидкість руху повітря не перевищує 0,2 метра на секунду [78].

Значення температури, відносної вологості та швидкості руху повітря в лабораторіях і цехах для легкої категорії І Б робіт не відповідають оптимальним вимогам, але знаходяться в межах припустимих значень для непостійних робочих місць в холодний та теплий періоди року, за винятком низьких значень температури в холодний період року, які є неприпустимо низькими. Аналіз освітленості приміщення пропонується використання індивідуальних нагрівачів

повітря в непрямій близькості до робочого місця працівника для досягнення припустимих значень [79].

Існує три види освітлення: природне, штучне і суміщене. Природне освітлення відбувається через світлові прорізи в зовнішніх огороджувальних конструкціях і має найбільш сприятливий спектральний склад. Воно може бути бічним, верхнім або комбінованим. Природне освітлення характеризується коефіцієнтом природної освітленості (КПО).

Штучне освітлення поділяється на загальне і комбіноване. Загальне освітлення використовує рівномірно розміщені світильники у верхній зоні приміщення або відповідно до розташування обладнання. Комбіноване освітлення поєднує загальне освітлення з місцевим, коли світильники спрямовують світловий потік безпосередньо на робочі місця. Суміщене освітлення використовується тоді, коли природне освітлення недостатнє і його доповнюють штучним. [78]

Недостатнє освітлення на робочих місцях є однією з причин низької продуктивності праці. Воно спричиняє напруженість очей, утруднює розрізнення предметів, погіршує якість та швидкість виконання роботи, а також загальний стан працівника. Засліплюваність, що виникає внаслідок надмірного освітлення, також має негативний вплив на зір та зорове сприйняття.

Для забезпечення комфортних умов роботи, рівень освітленості на робочих поверхнях повинен відповідати гігієнічним нормам для конкретного виду роботи згідно з. Це означає, що освітлення має бути рівномірно розподілене на робочій поверхні і в навколишньому просторі, не повинно бути різких тіней, блиску в полі зору, а також має забезпечувати потрібний спектральний склад для правильної кольоропередачі.

У лабораторії, де проводяться зорові роботи середньої точності (розряд зорової роботи IV, підрозряд "в"), використовується суміщене освітлення, кількість світильників у приміщенні складає 8 штук, кожен з них містить 2 лампи. Також у лабораторії є 2 вікна загальною площею 12 м². Освітленість забезпечується на нормативному рівні.

7.3 Аналіз рівня шуму та вібрації

Головним джерелом шуму в лабораторії є робота сушильної шафи, при чому характер шуму є тональним. Сушильна шафа функціонує цілодобово.

Фактичний рівень шуму становить 30 дБА. Згідно норм, загальний рівень шуму в лабораторії не повинен перевищувати 75 дБА. Оскільки шум в лабораторії не перевищує встановлені норми, то він не має шкідливого впливу на людей [80].

7.4 Аналіз запиленості повітря

Вплив пилу на організм людини залежить від складу та походження пилу.

При взаємодії з нетоксичним пилом може виникнути подразнення шкіри, що може привести до розвитку дерматиту. У разі проникнення пилу в легені, може спостерігатися професійне захворювання, таке як пневмоконіоз.

У лабораторії регулярно контролюється чистота повітря, враховуючи вміст пилу і шкідливих речовин. В робочій зоні повітря проходить періодичний моніторинг вмісту шкідливих речовин.

Для захисту органів дихання від попадання пилу рекомендується використовувати протипилові респіратори, згідно з [71]. Також встановлена механічна витяжна вентиляція марки С4.70 – 3.2 для локалізації шкідливих речовин.

Протипилові респіратори є засобами захисту органів дихання від різних типів аерозолів. У складі протипилових респіраторів використовуються фільтрувальні матеріали з тонкими волокнами, які забезпечують ефективне утримання пилу та інших шкідливих частинок. [71]

Рисунок 7.2 - Фото протипилового респіратора [75]

7.5 Електробезпека

У лабораторії використовується електричне обладнання, яке живиться від стандартної мережі з напругою 220 В. Деякі пристрої, зокрема мікроскопи і комп'ютери, мають підвищену ізоляцію і закриті корпуси, що дозволяє їм захистити від пилу. Лабораторія відноситься до категорії приміщень без підвищеної небезпеки в інституті надтвердих матеріалів.

Електробезпека людей залежить від різних факторів, таких як вологість і температура повітря, електропровідність підлоги і стін, наявність хімічних речовин і електропровідного пилу в повітрі тощо. Для забезпечення безпеки використовується періодична перевірка стану ізоляції та недоступність струмоведучих частин. [84]

Величина струму, який протікає через тіло, впливає на ступінь небезпеки електричного ураження. Величина струму в 25 мА вже може бути небезпечною, оскільки важко відірватись від провідника, а струм в 100 мА може призвести до смертельних наслідків. У лабораторії були вжиті заходи для забезпечення безпеки, такі як належне заземлення корпусів, електроустаткування та приладів [84].

Робочі місця розташовані таким чином, що виключається одночасний контакт з корпусами, електроустаткуванням та приладами.

Однак, можливими ситуаціями електричного ураження в лабораторії

можуть бути пошкодження ізоляції та заземлення мікроскопу, електричного обладнання або розетки.

7.6 Аналіз пожежної безпека

Категорія приміщень та будівель за вибухопожежною та пожежною небезпекою визначає вимоги щодо конструктивних та планувальних рішень промислових об'єктів. Ці вимоги враховують показники пожежовибухонебезпечності речовин та матеріалів, що знаходяться або використовуються у приміщенні. Згідно зі стандартом ДСТУ Б В.1.1-36:2016, приміщення поділяються на п'ять категорій (А, Б, В, Г, Д) [80].

Залежно від категорії приміщень, лабораторії можуть відноситися до різних категорій вибухопожежної небезпеки. Наприклад, категорія Д включає лабораторії для приготування порошкових сумішей та проведення досліджень, де знаходяться негорючі матеріали, такі як порошки cBN. Категорія В може включати лабораторії з апаратами високого тиску, вакуумними печами та дробарками, де наявні негорючі порошки у розжареному стані та може випускатися горючий газ, наприклад, водень.

У приміщеннях, де працюють лабораторії, також потрібна система пожежної сигналізації. Ця система складається з технічних засобів, призначених для виявлення пожежі, передачі повідомлення про пожежу та видачі команд на включення автоматичних установок пожежогасіння і систем протидимного захисту. Пожежні сигналізаційні системи можуть бути променевими або кільцевими, залежно від схеми включення сповіщувачів. [80]

У системах сповіщення використовуються різні типи сповіщувачів, які реагують на дим, тепло та світло. Чутливі елементи сповіщувачів можуть бути зроблені з біметалів, термопар, напівпровідників та інших матеріалів.

Отже, вимоги щодо пожежо- та вибухобезпеки лабораторій значною мірою визначаються їх категорією вибухопожежної та пожежної небезпеки, і

враховуються при проектуванні та обладнанні цих приміщень.

Кожна лабораторія також має мати схему евакуації людей під час пожежі, щоб забезпечити їх безпеку (рис 7.3).

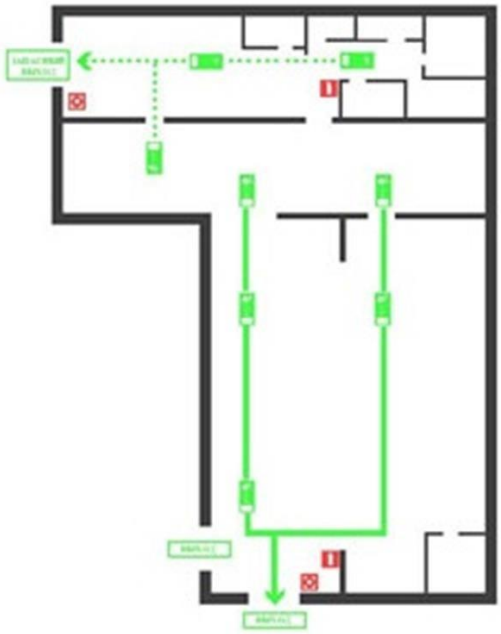


Рисунок 7.3 – План евакуації

У Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАНУ України значна частина обладнання працює на електриці, тому основним засобом гасіння пожежі є вогнегасники типу ОУ-2. Для виявлення пожеж у лабораторіях використовується автоматична пожежна сигналізація, яка включає плавкові датчики. Ці датчики активуються при підвищенні температури, що спричиняє плавлення їхніх елементів, і спрацьовують, сповіщаючи про виникнення пожежі. [80]

ВИСНОВКИ

1 Встановлено, що в умовах високих *p,T*- параметрів (7,7 ГПа, 1500-2100 °С) в системі Al-B утворюються бориди алюмінію AlB_2, AlB_{16}, AlB_{25} і Al_xB_{12}, а кристалічні структури фаз, що багаті на бор, безпосередньо пов'язані з кристалічними структурами відомих модифікацій бору високого тиску T-B_{50}, T-B_{192} і с α-B_{12}.

2 Експериментально показано, що для ефективної взаємодії в рідкофазних системах, що містять алюміній, експерименти варто проводити в закритих Ta(Nb)- капсулах, а вихідний алюміній потрібно попередньо очищувати від оксидних плівок.

3 Вивчення взаємодії в рідкофазній Al–B–C системі в умовах високих тисків (7,7 ГПа) та температур (до 2600 ^{O}C) при використанні в якості вихідних компонентів алюмінію (рід.) – карбону (графіт) – аморфного бору показало, що незалежно від співвідношення компонентів в системі не зафіксовано утворення потрійних сполук, а отримана кераміка відзначається низькою міцністю.

4 Встановлено, що для підсистем $C_{алм}$ – AlB_{12} (AlB_2), починаючи з 1500 °С, характерною є хімічна взаємодія алмазу і боридів алюмінію. На це вказує наявність у композиті суцільних міжфазних границь. Більш вираженою така взаємодія стає при T ≥ 1700 °С. Для підсистеми $C_{алм.}$ – AlB_2 типовим є розкладення бориду алюмінію з наступною взаємодією Al (р.) із $C_{АЛМ.}/C_{ГР.}$ Для зразків, що отримані із підсистеми $C_{алм}$ – AlB_{12} при 1900–2100 °С, притаманне лише внутрішньозеренне руйнування алмазу, інакше кажучи, при цих температурах формуються виключно міцні міжфазні границі. Подальше зростання температури ≥ 2100 °С призводить до більш глибшої взаємодії в системі із формуванням високоміцного композиту.

CONCLUSIONS

1 It was established that under conditions of high p,T parameters (7.7 GPa, 1500-2100 °C) aluminum borides AlB2, AlB16, AlB25 and AlxB12 are formed in the Al-B system, and the crystal structures of phases rich in boron are directly related to the crystal structures of known modifications of high-pressure boron T-B50, T-B192 and c □-B12.

2 It has been experimentally shown that for effective interaction in liquid-phase systems containing aluminum, experiments should be carried out in closed Ta(Nb) capsules, and the original aluminum must be pre-cleaned from oxide films.

3 The study of the interaction in the liquid-phase Al–B–C system under conditions of high pressures (7.7 GPa) and temperatures (up to 2600 °C) using aluminum (liquid) – carbon (graphite) – amorphous boron as starting components showed that regardless of the ratio of components in the system, the formation of ternary compounds was not recorded, and the obtained ceramics are characterized by low strength.

4 It was established that for subsystems Salm □ AlB12 (AlB2), starting from 1500 °C, the chemical interaction of diamond and aluminum borides is characteristic. This is indicated by the presence of solid interphase boundaries in the composite. This interaction becomes more pronounced at T □ 1700 °C. For the Salm subsystem. □ AlB2 is typical for the decomposition of aluminum boride with subsequent interaction of Al (r.) with SALM./SGR. For the samples obtained from the Salm □ AlB12 subsystem at 1900□2100 °C, only intragranular fracture of diamond is characteristic, in other words, at these temperatures, exceptionally strong interphase boundaries are formed. A further increase in temperature ≥ 2100 °C leads to a deeper interaction in the system with the formation of a high-strength composite.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Kharlamov, A. I., Nizhenko, V.I., Kirillova, N.V. Wettability of Hot-Pressed Samples of Boron-Containing Aluminium Compounds by Liquid Metals and Alloys (in Russian) // Zh. Prikl. Khim. − 2000. − V.73(6). − P. 884-888.

2. Liu, C.H. Structure and Properties of Boron Carbide with Aluminum Incorporation //Mater. Sci. Eng. − 2000. − V.B72. − P. 23-26.

3.Pat. 6042627 USA, B 24 D 17/00; C 22 C 29/02. Aluminum-Boron-Carbon Abrasive Article and Method to Form Said Article / A. J. Pyzik, U.V. Deshmukh, R. D. Krystosek. – Publ. 03.28.00.

4. Savyak, M., Uvarova, I., Timofeeva, I., Isayeva L., Kirilenko, S. Mechanochemical Synthesis in Ti-C, Ti-B, B-C, B-C-Al Systems // Mater. Sci. Forum. − 2000. − V.343-346. − P. 411-416 .

5. Solozhenko, V.L., Meyer, F.D., Hillebrecht, H. 300-K Equation of State and High-Pressure Phase Stability of AI3BC3 // Solid State Chem. − 2000. − V.154. − P. 254-256.

6. Wang, T., Yamaguchi, A. Some Properties of Sintered $Al_8B_4C_7$ // Mater. Sci. Letter. − 2000. − V.19. − P. 1045-1046.

7. Werheit, H., Schmechel, R., Meyer, F.D., Hillebrecht, H. Interband Transitions and Optical Phonons of B_4C-Al // Solid State Chetn. − 2000. − V.154. − P. 75-78.

8. Fjellstedt, J., Jarfors, El-Benawy, T. Experimental Investigation and Thermodynamic Assessment of the Al-rich Side of the Al-B System // Mater. Des. − 2001. − V.22(6). − P. 443-449.

9. Lee, K.B., Sim, H.S., Cho, S.Y., Kwon, H. Reaction Products of Al-Mg/B_4C Composite Fabricated by Pressureless Infiltration Technique // Mater. Set. Eng. − 2001. − V.A302. − P. 227-234.

10. Arslan, G., Kara, F., Turan, S. Mechanical Properties of Melt Infiltrated Boron Carbide-Aluminium Composites // Key Eng. Mater. − 2002. − V.206-213(2). − P. 1157-1160.

11. Kouzeli, M., Mortensen, A. Size Dependent Strengthening in Particle Reinforced Aluminium // Acta Mater. − 2002. − V.50. − P. 39-51.

12. Kouzeli, M., Marchi, C. S., Mortensen, A. Effect of Reaction on the Tensile Behavior of Infiltrated Boron Carbide-Aluminum Composites // Mater. Sci. Eng. − 2002. − V.A337. − P. 264-273.

13. Пат. № 2365467 РФ МПК[7] С22С 33/00 Способ получения боросодержащего сплава для легирования стали / Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., Бигеев В.А., Манашев И.Р., Букреев А.Е., Годына Е.П., Гнуда С.В., Кутищев А.В. – Заявл. 09.07.07; Опубл. 27.08.09, Бюл. № 24. –8с.

14. Сергеев О.В., Федорищева М.В., Сергеев В.П., Попова Н.А., Козлов Э.В. Изменение механических свойств мартенситно-стареющих сталей при ионно-пучковом нано-структурировании поверхностного слоя // Известия Томского политехнического университета. –2011. –Т. 319. № 2, –С. 99–103.

15. Sulima I., Figiel P., Suśniak M., Świątek M. Sintering of TiB_2-Al composites HP-HT method //Archives of Material Science and Engineering. – 2008. V.33. Is.2. –P. 117–120.

16. Марків В.Я., Бєлявіна Н.М. Апаратно - програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. “КФМ 97”. - Львів. –1997. –С. 260 – 261.

17. Oganov A.R., Solozhenko V.L. Boron: a Hunt for Superhard Polymorphs // Journal of Superhard Materials. – 2009. – V. 31. N. 5 – P. 285–291.

18. Oganov A.R., Solozhenko V.L., Gatti C., Kurakevich O.O., Godec Y. Le. The High-Pressure Phase of Boron, γ-B_{28}: Dispute and Conclusion of 5 Years after Discovery // Journal of Superhard Materials. – 2011. – V. 33. N. 6 – P. 363–379.

19. Jiaqian Qin, Tetsuo Irifune, Haruhiko Dekura, Hiroaki Ohfuji, Norimasa Nishiyama, Li Lei, Toru Shinmei. Phase relations in boron at pressures up to 18 GPa and temperatures up to 2200 °C // Phys. Rev. –2012. B 85(1), –P.014107(1)–01417(6). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014107.

20. Richard T. F., Robert R.A., Pyzik A.J. and Han Ch. Al_2O_3-B_4C-Al composite Material System via Pressureless Infiltration Methods// Int. J. Appl. Ceram Technol. – 2010. – 7[6]. – P. 837-845.

21.Larsson P., Axen N., Hogmark S. Improvement of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives // Journal of Material Science 2000.− V. 35. – P. 3433−3440.

22.Solozhenko V., Meyer F. and Hillebrecht H. 300-K Equation of State and High-Pressure stability of Al_3BC_3 // Journal of solid State chemistry – 2000. – 154. – P. 254-256.

23. Badzian A. Stability of Silicon Carbonitride Phase // J. Amer. Ceram. Soc.− 2002. − V. 85, № 1. −P. 16−20.

24. Барьяхтар В.Г. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь. – Киев: Наукова думка, 2Т,1996.

25. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Дуб С.Н. и др. Кристаллическая структура и свойства сверхтвердых фаз, образующихся в системе $B-B_2O_3-BN_г$ в условиях высоких давлений и температур// Сверхтвердые материалы. − 2000. − №2. − С.30−35.

26. Richard T. F., RobertR.A., Pyzik A.J. and Han Ch. Al_2O_3-B_4C-Al composite Material System via Pressureless Infiltration Methods// Int. J. Appl. Ceram Technol. – 2010. – 7[6]. – P. 837-845.

27. Гордеев С.К. Композиты алмаз- карбид кремния – новые сверхтвёрдые конструкционные материалы для машиностроения// Вопросы материаловедения. – 2001. – №3. – С. 31-40.

28. Cai Y., Prinz S., Zimmermann A., Zern A., Sigle W. Electron diffraction study of the local atomic arrangement of as−pyrolysed Si−B−N ceramics // Scripta Materialia. – 2002.− V. 47.− P.7−11.

29.Bauer M., Thomas S.G. Novel chemical precursors and novel CVD strategies enabling low temperature epitaxy of Si and Si :C alloys // ThinSolidFilms. –2010. – V. 518. –Issue 6, Supplement 1. –P. S200-S203.

30. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Русинова Н.А., Осипов А.С. и др. Алмазный поликристаллический композиционный материал и его свойства // Сверхтвердые материалы. − 2010. − №6. − С. 3−13.

31. Werheit H, Schmechel R, Meyer F., Hillebrecht H. Interband Transition and optical phonons of $B_{48}A_{l3}C_2$ // J. Solid State Chem. – 2000. –V. 154. –P. 75-78.

32. Туркевич В.З., Кулик О.Г., Гаран А.Г., Петруша И.А., Луценко А.Н., Ващенко А.Н. Диаграмма состояния системы Al–C при давлении 6 ГПа // Сверхтвердые материалы. – 2004. – №4. – 29-34.

33. Witusiewicz, V.T., Bondar, A.A., Hecht, U., Zollinger, J., Artyukh, L.V., Velikanova, T.Ya. The Al-B-Nb-Ti system. V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti // Journal of Alloys and Compounds. 2009. – 474 – 10 (1-2)

– P. 86-104.

34. The International Centre for Diffraction Data (ICDD), PDF-2, Release 2002

35. Mukhanov, V.A., Sokolov, P.S., Solozhenko, V.L. On melting of B_4C boron carbide under pressure // Journal of Superhard Materials. – 2012. – V. 34 (3). –

P. 211-213.

36. Туркевич В. З., Пріхна Т. О., Козирев А. В. Діаграма стану системи Mg–B при тиску 2 ГПа // Физика и техника высоких давлений. – 2008.– **18**, № 2. – С. 7–14.

37. Шульженко А.А., Игнатьева И.Ю., Осипов А.С и др.; Особенности синтеза алмазов в ростовых, содержащих цинк и магний // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля. – К., 2000. – С. 15–22.

38. Шульженко А. А. Синтез алмаза из графита в ростовых системах, содержащих нетрадиционные растворители углерода (Гл. 5.) // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 томах. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов. – Киев: ИСМ, 2003.- С. 155-178.

39. Кирова Н. Ф., Колчеманов Н. А., Рывкин Ю. М. Влияние примеси бора на термическую стойкость монокристаллов синтетических алмазов // Синтетические алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 17–21.

40.Назарчук С. Н., Бочечка А. А., Петасюк Г. А., Белявина. Н. Н. Особенности формирования поликристаллов при спекании под высоким давлением алмазных порошков различной дисперсности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2008.– Вып. 11. – С. 157–164.

41.Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С., Коновал С. М., Назарчук С Н. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые материалы. - 2007. - № 1. - С.24-31.

42.Вероятностные разделы математики // Под. ред. Максимова Ю. Д. –Санкт-Петербург: «Иван Федоров», 2001. – 592 с.,

43.Чернієнко О. І., Білявина Н. М., Бочечка О. О. Фазові перетворення в системі магній–цинк–бор–вуглець при різній концентрації бору в умовах високого тиску і температури // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010.– Вып. 13. – С. 246–249.

44.List E., Frenzel J. Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial diamond review. – 2006. – №1. – P. 42–47.

45.Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 73–85.

46.Петасюк Г. А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. - № 5. – С. 101–105.

47.Бочечка А.А. Остаточные напряжения в композите, полученном пропиткой кремнием алмазного порошка при высоком давлении // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его применения. — Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2004 — С.132 — 135.

48.Бега Н.Д., Григорьев О.Н., Степаненко А.В. Исследование напряженно-деформированного состояния композиционного материала алмаз –SiC // Доповіді НАН України. – 2003. – № 1. – С. 67–71.

49.Картузов В.В, Ротмистровский К.Е., Степаненко А.В., Трефилов В.И. Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов // Порошковая металлургия. – 2001. – № 11–12. – С. 85–91.

50.Безимянний Ю.Г., Боровик В.Г., Степаненко А.В. Дослідження взаємозв'язку композиту алмаз + SiC з його структурним станом // Доповіді НАН України. – 2003. – № 2. – С. 90–93.

51.Шліфпорошки синтетичних алмазів термостійкі. Технічні умови. ТУ У 28.5-05417377-075-2003. – Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля, 2003. – 14 с.

52.Повышение эффективности работы алмазного бурового инструмента Г. П. Богатырева, Р. К. Богданов, А. М. Исонкин и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія «Гірничо-геологічна». 2010. Вип.11(161). С. 35–43.

53.Вплив бору на міцність та термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C / О. І. Чернієнко, О. О. Бочечка, Т. О. Косенчук, Г. Д. Ільницька // Породоразрушающий и металлообрабатыва-ющий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011.– Вып. 14. – С. 261–265.

54.Фазові перетворення в системі магній–цинк–бор–вуглець при різній концентрації бору в умовах високого тиску і температури / О. І. Чернієнко, Н. М. Білявина, О. О. Бочечка // Породоразрушающий и металлообрабаты-вающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010.– Вып. 13. – С. 246–249.

55.Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов / В. В. Картузов, К. Е. Ротмистровский, А. В. Степаненко, В. И. Трефилов // Порошковая металлургия. – 2001. – № 11–12. – С. 85–91.

56.Equation of state and pressure induced amorphization of beta-boron from X-ray measurements up to 100 GPa / D. N. Sanz, P. Loubeyre, M. Mezouar // Phys. Rev. Lett. – 2002. — **89**, N 24. – P. 245501(4).

57.Rongbin Li, Yongbin Dai, Xiaojun Hu et al. Molecular dynamics simulation of boron implanted into diamond (001) 2x1 reconstruction surface // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2003. – V. B, No 211. – P. 91–99.

58.Li H.S., Qi Y.X., Gong J.H. et al. High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals // Int. J. Refractory Metals & Hard Mater. – 2009. – V. 27. – P. 564–570.

59.Yanchuk I. B., Valakh M. Ya., Vul' A. Ya. et al. Raman scattering, AFM and nanoindentation characterization of diamond films obtained by hot filament CVD // Diamond & Related Mater. – 2004. – V. 13. – P. 266–269.

60. Diamond electrochemistry / A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao, D.A. Tryk. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 586 p.

61. Плесков Ю.В., Кулова Т. Л., Скундин А.М. и др. Исследование электродов из нанополикристаллов алмаз-пироуглерод с помощью интеркаляции лития //Электрохимия. – 2004. – Т.40. – № 12. – С.1508–1513.

62. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. и др. Электрохимическое поведение компактов из нано- и микро- дисперсных порошков алмазов в водных электролитах //Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. – № 4. – С. 727–729.

63. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения //Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 32–50.

64. И. А. Новоселова, Е. Н. Федоришена, Е.П. Наконешная и др. Электрофизические и электрохимические свойства поликристаллов, спеченных из субмикронных диэлектрических алмазных порошков // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. докл. – Вып. 12. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2009 – С. 341 – 347.

65. Matheswaran M., Balaji S., Chung S.J., Moon I. Silver-mediated electrochemical oxidation: production of silver (II) in nitric acid medium and in situ destruction of phenol in semi-batch process // J. Ind. Eng. Chem. – 2007. – V. 13. – N 2. – P. 231-236.

66. Виноградов С.А., Доценко В.М. Обобщение результатов испытаний горных пород на наковальнях Бриджмена с целью выбора материала контейнера АВД // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 13. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2010. – С. 352–357.

67. Виноградов С.А. Критерии подобия для моделирования процесса сжатия тонкого диска между плоскими наковальнями Бриджмена//Сверхтвердые матер. – 2003. – Вып. 2. – С. 18–25.

68. Виноградов С.А. Анализ результатов сжатия дисков плоскими наковальнями Бриджмена в рамках безразмерного анализа // Породоразрушающий иметаллообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 14. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2011. –С. 352–357.

69. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Мікроклімат робочої зони, оздоровлення повітряного середовища та нормалізація мікроклімату й теплозахисту» з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Праховнік Н.А., Качинська Н.Ф., Арламов О.Ю., Чикунова-Васильєва Н.П.

70. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] :ДСН 3.3.6.042-99. – Чинний з 1999-12-01. – Київ : Міністерство охорони здоров’я, 1999. – 10 с.

71. Охорона праці та цивільний захист: Підручн. / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська за ред. О. Г. Левченка. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, «Основа», 2019. – 472 с.

72. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Виробниче освітлення» з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Полукаров О.І., Качинська Н.Ф., Ільчук О.С., Ковтун А.І..

73. Державні будівельні норми України. Природне і штучне освітлення [Текст] : ДБН В.2.5-28-2006. – Чинний з 2006-05-15. – Київ : Мінбуд України, 2006. – 76 с.

74. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему "Захист від шуму,

ультразвуку та інфразвуку у виробничому середовищі" з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Демчук Г.В., Качинська Н.Ф., Арламов О.Ю.. К.: 2017. - 28 с.

75. Охорона праці та цивільний захист: Підручник для студ., які навчаються за спеціальностями галузей знань «Автоматизація та приладобудування» / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська за ред. О. Г. Левченка. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 417с. – Режим доступу: http://ela.kpi.ua/handle/123456789/26895. – Назва з екрана. – Дата перегляду : 28.05.2024.

76. Матеріалознавство тугоплавких металів та сполук [Текст] : навчальний посібник / Кисла Г. П., Лобода П. І., Федорчук В. Є. [та ін.]. – Київ : Центр учбової літератури, 2017. – 320 с.

77. Магістерська дисертація за освітньо-професійною програмою [Електронний документ] : рекомендації до проєктування : навч. посіб. для студ. спеціальності 132 “Матеріалознавство” освітної програми “Нанотехнології та комп’ютерний дизайн матеріалів” : 2 частини / НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського” ; уклад.: А. М. Степанчук, А. В. Мініцький, С. В. Нараєвський. – Частина 2. – Київ : НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського”, 2021.– 87 с. – Режим доступу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/45852/1/Magistr_dys_rekom.pdf.

78. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Мікроклімат робочої зони, оздоровлення повітряного середовища та нормалізація мікроклімату й теплозахисту» з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Праховнік Н.А., Качинська Н.Ф., Арламов О.Ю., Чикунова-Васильєва Н.П.

79. Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] :ДСН 3.3.6.042-99. – Чинний з 1999-12-01. – Київ : Міністерство охорони здоров’я, 1999. – 10 с.

80. Охорона праці та цивільний захист: Підручн. / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська за ред. О. Г. Левченка. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, «Основа», 2019. – 472 с.

81. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Виробниче освітлення» з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Полукаров О.І., Качинська Н.Ф., Ільчук О.С., Ковтун А.І..

82. Державні будівельні норми України. Природне і штучне освітлення [Текст] : ДБН В.2.5-28-2006. – Чинний з 2006-05-15. – Київ : Мінбуд України, 2006. – 76 с.

83. Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему «Методичні матеріали та завдання до практичних занять на тему "Захист від шуму, ультразвуку та інфразвуку у виробничому середовищі" з дисципліни "Основи охорони праці"/ Уклад.: Демчук Г.В., Качинська Н.Ф., Арламов О.Ю.. К.: 2017. - 28 с.

84. Охорона праці та цивільний захист: Підручник для студ., які навчаються за спеціальностями галузей знань «Автоматизація та приладобудування» / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська за ред. О. Г. Левченка. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 417с. режим доступу http://ela.kpi.ua/handle/123456789/26895

85. Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : Наказ МОЗ України від 03.08.2020 р. No No 741/35024. – Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text.