

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання імені
Є.О. Патона**

Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

«На правах рукопису»
УДК 621.762:669.018.19

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Богомол Ю.І.
«__» _____ 2024 р.

**Магістерська дисертація
за освітньо-професійною програмою
Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Синтез та іскроплазмове спікання композиційного
порошку Ti_5Si_3-Mo »**

Виконав: магістрант VI курсу, групи ФН-21мп
Мосійчук Вадім Петрович _____

Науковий керівник: доцент, к. т. н. Солодкий Є. В. _____

Консультант з розділу охорони праці та безпеки
в надзвичайних ситуаціях: професор, д.т.н. Левченко О. Г. _____

Консультант з організаційно-економічного розділу:
доцент, к.е.н. Нараєвський С. В. _____

Нормоконтроль: доцент, к. т. н. Троснікова І. Ю. _____

Рецензент: доцент, к.ф.-м.н. Яворський Ю. В. _____

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

Магістрант _____

Київ – 2024 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

НН інститут	Матеріалознавства та зварювання ім. Є. О Патона
Кафедра	Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії
Рівень вищої освіти	другий (магістерський)
Спеціальність	132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
Освітньо- професійна програма	Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Юрій БОГОМОЛ

«__» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію магістранту

Мосійчуку Вадіму Петровичу

1. Тема дисертації: Синтез та іскроплазмове спікання композиційного порошку Ti_5Si_3-Mo ,
науковий керівник дисертації: к.т.н, доцент Солодкий Євген Васильович,
затверджені наказом по університету від «08» листопада 2023 року № 5195-с
2. Термін подання студентом роботи 04.01.2024 р.
3. Об'єкт дослідження: композиційний порошок Ti_5Si_3-Mo зі структурою «ядро-оболонка»

4. Предмет дослідження: вплив технологічних параметрів процесу синтезу на структуру, хімічний та фазовий склад композиційного порошку Ti_5Si_3-Mo зі структурою «ядро-оболонка», вплив властивостей синтезованого порошку на його ущільнення в умовах іскроплазмового спікання та формування структури, хімічного складу, фазового складу та властивостей спеченого композиту.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити (зміст пояснювальної записки):

а) літературний огляд:

– провести літературний пошук щодо властивостей та методів отримання металоматричних композитів, а також властивостей та застосування молібдену і матеріалів на його основі;

– проаналізувати властивості та умови формування фази Ti_5Si_3 ;

– провести аналіз літературних даних стосовно особливостей структури «ядро-оболонка» металоматричних композитів.

б) матеріали та методи дослідження:

– отримати композиційні порошки Ti_5Si_3-Mo зі структурою «ядро-оболонка» методами відновлення оксидів молібдену навколо частинок Ti_5Si_3 гліцерином та у водні;

– провести дослідження структури, хімічного та фазового складу синтезованих порошків;

– отримати консолідовані зразки композиту Ti_5Si_3-Mo методом іскроплазмового спікання;

– провести комплексні дослідження структури, хімічного, фазового складу та механічних властивостей щільних металоматричних композитів;

в) результати досліджень та їх обговорення:

– провести аналіз та обговорення отриманих результатів та зробити висновки;

г) розділ охорони праці та безпеки в надзвичайній ситуації:

– провести аналіз прощі та об'єму лабораторії;

– провести аналіз мікроклімату в лабораторії;

– визначити шкідливі та небезпечні фактори;

– розробити заходи протипожежної безпеки та захисту навколишнього середовища;

д) енергетичний розділ:

– провести розрахунок кількості електроенергії, необхідної для забезпечення проведення робіт;

е) організаційно-економічний розділ:

– обґрунтувати необхідну кількість робітників та управлінського персоналу, розмір фонду їх заробітної плати, визначити показники продуктивності праці;

– довести, що проведені роботи є ефективними;

ж) розробка стартап-проєкту:

– провести маркетинговий аналіз, для виявлення ринкової можливості використання результатів магістерської дисертації.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	професор, д.т.н. Левченко О.Г.		
Організаційно-економічний розділ	доцент, к.е.н. Нараєвський С.В.		

7. Дата видачі завдання 01.09.2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Проведення аналізу стану проблеми молібденових матеріалів	10.09.23	
2.	Розробка методики експерименту	20.09.23	
3.	Проведення експериментальних досліджень з синтезу Ti_5Si_3 -Mo порошоків структури ядро-оболонка	24.09.23	
4.	Дослідження мікроструктури і фазового складу отриманих порошоків	26.10.23	
5.	Проведення експериментальних досліджень з отримання консолідованих матеріалів з Ti_5Si_3 -Mo порошоків структури ядро-оболонка	14.11.23	
6.	Дослідження мікроструктури, фазового складу і механічних властивостей консолідованих композитів	21.11.23	
7.	Обробка експериментальних даних	01.12.23	
8.	Розробка розділу охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	12.12.23	
9.	Розрахунок енергетичного розділу	15.12.23	
10.	Розрахунок організаційно-економічного розділу	16.12.23	
11.	Розробка стартап-проєкту	18.12.23	
12.	Оформлення пояснювальної записки та графічного матеріалу	20.12.23	

Магістрант _____

Вадім МОСІЙЧУК

Науковий керівник роботи _____

Євген СОЛОДКИЙ

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація вміщує: 152 стор., 53 рис., 36 табл., 141 джерело.

ВІДНОВЛЕННЯ ГЛІЦЕРИНОМ, ВІДНОВЛЕННЯ У ВОДНІ, ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ, МЕТАЛОМАТРИЧНІ КОМПОЗИТИ, МОЛІБДЕН, СИЛЦИД ТИТАНУ, ЯДРО-ОБОЛОНКА.

Мета роботи полягала у дослідженні методів синтезу Ti_5Si_3 -Mo порошоків на їх структуру та фазовий склад, встановленні оптимальних умов термічних процесів задля досягнення структури «ядро-оболонка» і отримання металоматричного композиту (40 % Mo – матриця, 60 % Ti_5Si_3 – зміцнююча фаза).

Об'єкти дослідження – композиційний порошок Ti_5Si_3 -Mo зі структурою «ядро-оболонка» і виготовлені з них композити.

Предмет дослідження – процеси синтезу та застосування композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo зі структурою «ядро-оболонка» для отримання металоматричних композитів, формування фазового складу та властивостей.

Дослідження структури, хімічного і фазового складу проводили з використанням рентгенофазового аналізу і скануючої електронної мікроскопії.

Для дослідів були застосовані такі умови, щоб навколо стабільних частинок Ti_5Si_3 утворювалось покриття молібдену. У якості джерела Mo застосовувався парамолібдат амонію $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, який змішувався з Ti_5Si_3 з подальшим його розкладанням до оксидів молібдену і наступним відновленням до чистого Mo. Встановлено, що розглянуті методи відновлення гліцерином і у водні дозволяють отримати структуру порошку «ядро-оболонка».

Проаналізовано кінетику іскроплазмового спікання синтезованих порошоків. Встановлено, що отримані композити дозволяють отримувати щільніші вироби за менших температур, порівняно зі звичайним молібденом. Досліджено твердість і тріщиностійкість одержаних зразків. Практичним значенням роботи є можливість застосування отриманих композитів у високотемпературних галузях, збільшивши діапазон температур використання матеріалів на основі молібдену і покращивши їх механічні властивості.

ABSTRACT

The work contains 152 p., 53 fig., 36 table, 146 refer.

CORE-SHELL, METAL MATRIX COMPOSITES, MOLYBDENUM, REDUCTION WITH GLYCEROL, REDUCTION IN HYDROGEN, SPARK PLASMA SINTERING, TITANIUM SILICIDE.

The aim of the study was to investigate the methods of synthesizing Ti_5Si_3 -Mo powders for their structure and phase composition, to establish optimal conditions for thermal processes to achieve the core-shell structure and obtain a metal-matrix composite (40 % Mo - matrix, 60 % Ti_5Si_3 - strengthening phase).

Objects of study: Ti_5Si_3 -Mo composite powder with a core-shell structure and composites made from them.

The subject of research is the processes of synthesis and application of Ti_5Si_3 -Mo composite powder with a core-shell structure for the production of metal-matrix composites, the formation of phase composition and properties.

The structure, chemical and phase composition were studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

For the experiments, conditions were applied so that a molybdenum coating was formed around stable Ti_5Si_3 particles. Ammonium paramolybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ was used as a source of Mo, which was mixed with Ti_5Si_3 with its subsequent decomposition to molybdenum oxides and subsequent reduction to pure Mo. It was found that the considered methods of reduction with glycerol and in hydrogen allow obtaining a core-shell powder structure.

The kinetics of spark plasma sintering of the synthesized powders were analyzed. It was found that the obtained composites allow obtaining denser products at lower temperatures compared to conventional molybdenum. The hardness and crack resistance of the obtained samples were investigated. The practical significance of the work is the possibility of using the obtained composites in high-temperature industries, increasing the temperature range of molybdenum-based materials and improving their mechanical properties.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	11
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	14
1.1 Металоматричні композити. Структура та властивості.....	14
1.2 Властивості та застосування молибдену.....	19
1.3 Недоліки молибдену та сплавів на його основі.....	26
1.4 Діаграма стану Ti-Si.....	28
1.5 Властивості фази Ti_5Si_3	29
1.5.1 Фізичні та механічні властивості.....	29
1.5.2 Окисна поведінка.....	30
1.6 Особливості структури ядро-оболонка металокерамічних порошків..	31
1.6.1 Типи структури ядро-оболонка.....	32
1.6.2 Синтез структур ядро-оболонка	33
1.7 Висновки та постановка завдань дослідження.....	41
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	43
2.1 Дослідження фазового складу.....	43
2.2 Методика дослідження структури методами електронної мікроскопії..	45
2.2.2 Растрова електронна мікроскопія.....	46
2.3 Спикання із застосуванням зовнішніх полів	48
2.3.1 Іскроплазмове спикання	49
2.4 Визначення твердості.....	50
2.5 Визначення густини методом гідростатичного зваження.....	52
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	53
3.1 Синтез відновленням гліцерином.....	55
3.2 Синтез відновленням у водні.....	57
3.3. Закономірності формування структури, хімічного та фазового складу композиційного порошку Mo- Ti_5Si_3 зі структурою ядро-оболонка.....	59
3.4 Іскроплазмове спикання композиту Mo- Ti_5Si_3	77
3.4.1 Фізико-механічні властивості. Твердість, тріщиностійкість.....	84
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	89

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів.....	89
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці.....	92
4.2.1 Аналіз параметрів приміщення.....	92
4.2.2 Аналіз мікроклімату приміщення.....	93
4.2.3 Аналіз освітленості приміщення.....	95
4.2.4 Аналіз рівня шуму та вібрації.....	95
4.2.5 Аналіз теплового та інфрачервоного випромінювання.....	96
4.2.6 Електробезпека.....	97
4.3 Розрахунок вентиляції.....	98
4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях.....	99
4.4.1 Пожежна безпека.....	99
4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях.....	101
5 ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗДІЛ.....	103
6 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ.....	106
6.1 Техніко-економічне обґрунтування роботи.....	106
6.1.1 Актуальність теми дослідження.....	106
6.1.2 Мета і завдання.....	107
6.2 Розрахунок витрат на проведення НДР.....	107
6.2.1 Розрахунок витрат на оплату праці.....	108
6.2.2 Визначення єдиного соціального внеску.....	110
6.2.3 Витрати на матеріали, необхідні для проведення досліджень...110	
6.2.4 Витрати на спеціальне обладнання.....	111
6.2.5 Витрати на службові відрядження.....	111
6.2.6 Інші прямі невраховані витрати.....	111
6.2.7 Накладні витрати.....	112
6.2.8 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми112	
6.2.9 Науково-технічна ефективність.....	113
7 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЄКТУ.....	117
7.1 Мета та завдання розробки стартап-проекту	117
7.2 Опис продукту.....	117

7.3 Технологічний аудит ідеї проекту	119
7.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	120
7.5 Розроблення ринкової стратегії проекту.....	126
7.6 Розробка маркетингової стратегії стартап-проекту	130
7.7 Формування системи збуту.....	131
ВИСНОВКИ.....	132
CONCLUSIONS.....	135
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	138

ВСТУП

У сучасному світі промисловість і наукове співтовариство стикаються з постійною потребою в розробці та використанні нових матеріалів, що володіють унікальними властивостями і здатні задовольнити різноманітні технологічні та інженерні вимоги. Одним із перспективних напрямів у цьому контексті є синтез і дослідження композитних матеріалів, зокрема, металоматричних. Слід зазначити, що використання металоматричних композитів набуває дедалі більшого значення в різних галузях, таких як авіаційна, автомобільна, енергетична та інші, завдяки їхнім унікальним механічним, термічним і хімічним властивостям. Однак одним із ключових аспектів розроблення ефективних металоматричних композитів є вибір та ефективне поєднання компонентів, що складають композицію матеріалу.

Молібден (Mo) являє собою один з металів, які широко використовуються у високотемпературних і агресивних навколишніх середовищах. Однак, незважаючи на його міцність і стійкість до високих температур, молібден має деякі недоліки щодо його механічних властивостей і здатності чинити опір руйнуванню при високих температур. Ці обмеження стимулювали дослідження в галузі вдосконалення молібденових матеріалів шляхом впровадження в них вторинних фаз.

Загалом підвищений інтерес до силіцидів, включаючи титану, і вивчення їх фізико-механічних властивостей почалися у 80-х роках і пов'язані з масовим виробництвом комп'ютерів на основі кремнію, коли силіциди використовувалися в основному як омичні контакти через низький електричний опір і термічну сумісність з кремнієм [1]. Вона досягається за рахунок застосування фаз, які знаходяться у термодинамічній рівновазі з кремнієм, а саме дисиліциди, серед яких найкращі властивості мають $TiSi_2$, $MoSi_2$, $CoSi_2$ і WSi_2 [1], [2]. Окрім того, перераховані дисиліциди знайшли широке використання у якості тонких плівок в мікроелектроніці у ролі бар'єрів Шоттки, затворів і між'єднань [1], [3]. На даний момент силіциди перехідних металів становлять інтерес для напівпровідникових приладів та конструкційних матеріалів завдяки малій питомій вазі, високій

температурі плавлення та хорошій стійкості до окислення [4]. Нещодавно ці системи силіцидів також були запропоновані як привабливі анодні матеріали в літій-іонних батареях [5].

Друга сфера застосування силіцидів пов'язана з обмеженням використання металевих сплавів як конструкційних матеріалів при високих температурах. Відомо, що суперсплави, які є основними матеріалами для даних критеріїв, швидко втрачають опір повзучості та стійкість до окислення при температурах вище 1100 °С. Тому вважається, що конструкційний матеріал, який витримуватиме температури від 1300 до 1600 °С, вплине на світову економіку, як і мікроелектронна промисловість. Необхідність підвищення робочої температури із збереженням хороших механічних властивостей призвела до інтенсивних досліджень інтерметалевих сплавів, які продовжуються і нині. Спочатку інтерметаліди приваблювали такими властивостями, як висока температура плавлення (для деяких - вище 2000 °С), низька питома щільність (нижче 7 г/см³) та широкі можливості легування. Оскільки кількість інтерметалевих сполук дуже велика, більшість ранніх досліджень була пов'язана зі знаходженням найбільш перспективних матеріалів на основі аналізу ряду характеристик. Були сформульовані необхідні вимоги до властивостей матеріалів для високотемпературних умов роботи, які включали високий опір повзучості та стійкість до окислення при температурах вище 1000 °С, низьку щільність, збереження міцності при підвищених температурах, а також можливість зниження крихкості, яка властива деяким інтерметалічним з'єднанням. Найбільш перспективними у цьому ключі виявилися силіциди перехідних металів, включаючи титану.

Враховуючи вищезазначене, серед різних варіантів вторинних фаз, силіцид титану (Ti₅Si₃) є особливо цікавим компонентом для зміцнення Mo. Він має видатні механічні властивості та відмінну термічну стійкість, що робить його привабливим вибором для підвищення характеристик молібденових матеріалів. Крім того, структура порошку "ядро-оболонка", надає можливість виготовляти матеріали з рівномірним розподілом зміцнюючого компоненту і відповідно ефективно

комбінувати переваги обох компонентів і створювати композитний порошок з поліщеними властивостями.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Металоматричні композити. Структура та властивості

Металоматричні композити (ММК), зміцнені частинками, останніми роками привертають велику увагу завдяки своїм чудовим механічним характеристикам, таким як висока міцність, жорсткість, зносостійкість і термічна стабільність, порівняно зі звичайними металами та їхніми сплавами [6]–[8]. Ці поліпшені характеристики роблять їх ідеальними кандидатами для застосування в аерокосмічній, автомобільній, електронній та інших галузях промисловості [9], [10]. Загалом властивості ММК здебільшого визначаються характеристиками армувальних частинок, такими як розмір і морфологія, які в подальшому впливають на механічну поведінку композитів [11]–[14].

Основною метою розробки композитних матеріалів було підтримання та посилення бажаних властивостей шляхом додавання системи вторинних матеріалів і зменшення небажаних властивостей. Найкращий приклад цього показано на рисунку 1.1, де показано, що матрична фаза (метали, наприклад, алюміній) має гарне видовження, але низьку міцність і твердість; у той час як керамічна зміцнювальна система має вищу міцність і твердість, але є крихкою [15].

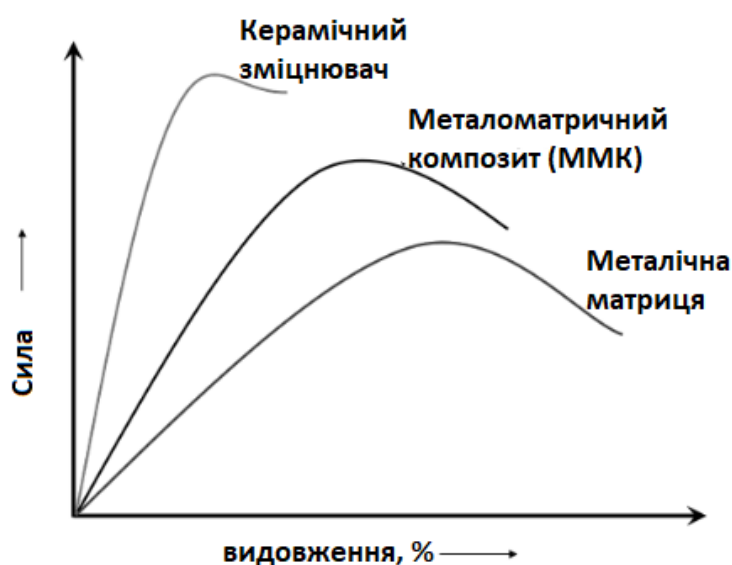
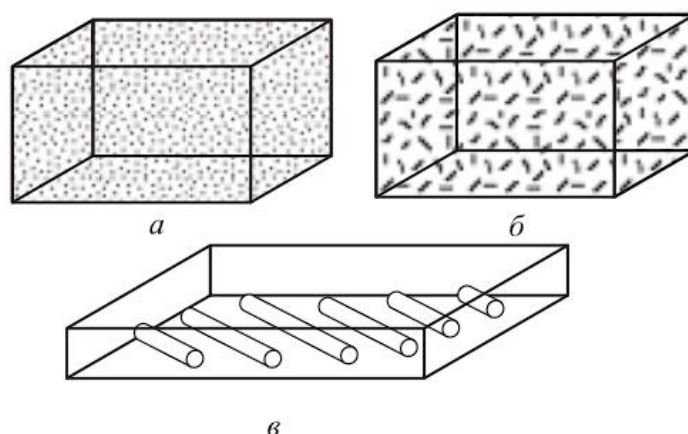


Рисунок 1.1 – Графік залежності міцності від видовження для матеріалів матриці, армуючого елемента та ММК [15]

Додавання керамічної складової в матричну фазу в певній пропорції може допомогти матеріалу проявити такі властивості, як висока міцність, твердість і помірне видовження [16].

Металоматричні композити складаються з металу або сплаву як безперервної матриці та підсилювального елемента, що може являти собою частинки, коротке волокно або вуса, або безперервне волокно (рис. 1.2).



a – дисперсними частинками; *б* – дискретними волокнами;
в – неприривними волокнами

Рисунок 1.2 – Типи армування ММК

У таблиці 1.1 наведено пропорційні співвідношення (довжина/діаметр) і діаметри зміцнювальних частинок. ММК, зміцнені частинками або переривчастими волокнами (вусами), стали дуже важливими, оскільки вони недорогі порівняно з композитами, зміцненими безперервними волокнами, і мають відносно ізотропні властивості порівняно з композитами, зміцненими волокнами.

Таблиця 1.1 – Характеристика типових зміцнювальних елементів в ММК [17]

Тип	Співвідношення розмірів	Діаметр, мкм
Часинки	~1-4	1-25
Короткі волокна (вуса)	~10-1000	0,1-25
Неперервні волокна	>1000	3-150

Різні типи армувальних матеріалів можуть мати різні властивості залежно від сфери застосування і вимог. Розмір армувальних елементів може відігравати важливу роль у визначенні властивостей матеріалів. У разі армування частинками, нанорозмірні зміцнювальні елементи можуть створювати композити з чудовими властивостями, але й суттєво збільшувати вартість. Вибір матеріалів вимагає ретельного вивчення компромісу між бажаними властивостями і вартістю. Крім того, властивості металоматричних композитів можуть бути змінені шляхом застосування різних видів термічної обробки. Роль мікроструктури та розміру зерна відіграє важливу роль у визначенні властивостей композитів. Зміцнювальні елементи можуть перешкоджати зростанню зерен у матриці та значно підвищувати міцність.

Деякі з функціональних властивостей металоматричних композитів показано на рисунку 1.3. Ці властивості не можуть бути досягнуті за допомогою звичайних металів і матеріалів. Перевага ММК у різних галузях робить їх гідними кандидатами в передовому матеріалознавстві.



Рисунок 1.3 – Основні та додаткові властивості, пов'язані з ММК

Отримання об'ємних металоматричних композитів є доцільним рішенням для матеріалів з низькою температурою плавлення, таких як алюміній і магній. Процес

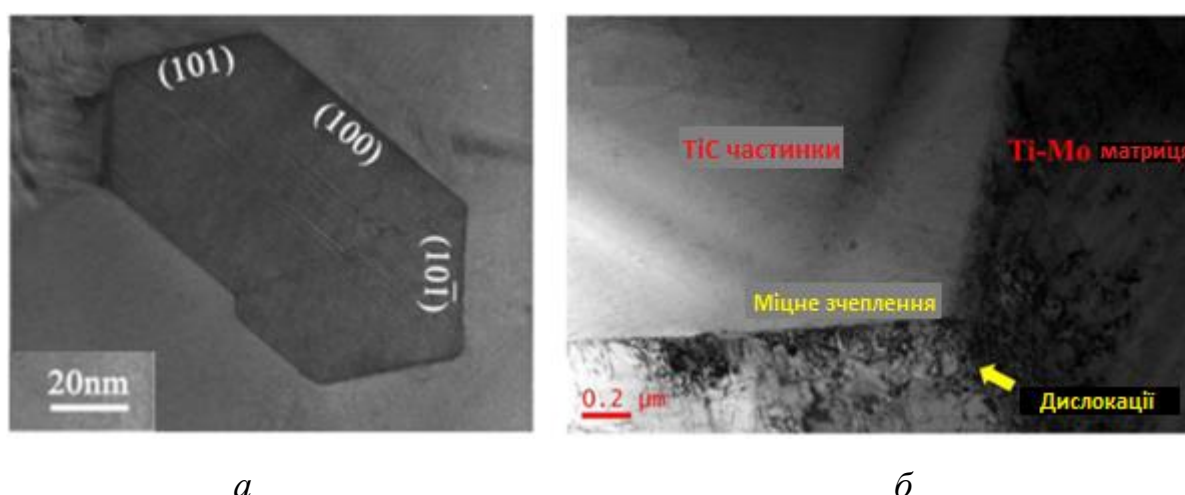
отримання високотемпературних матеріалів, таких як титан, вольфрам, нікель тощо, ускладнений і економічно недоцільний при використанні традиційних методів. Для обробки таких матеріалів потрібні передові технології виробництва, такі як спікання, плазмово-дугове плавлення, лазерне плавлення, селективне лазерне спікання, електронно-променеве плавлення. Такі процеси вимагають дорогого устаткування і великих витрат на обслуговування.

Металоматричні композити традиційно виготовляють різними методами, такими як адитивне виробництво [18], [19], лиття [20]–[22], напилення [23], проте, згідно з дослідженнями останніх 10 років, методами отримання, що використовуються найбільше – близько 30 % великомасштабного промислового виробництва – є методи порошкової металургії (ПМ) [24]. У всіх цих технологіях композиційний матеріал зазвичай отримують шляхом підмішування армуючого компонента в матрицю в процесі виготовлення. Такий підхід отримав назву *ex situ*, оскільки армувальні елементи вже синтезовані до виготовлення композиту. Крім уявної простоти підготовки матеріалу шляхом змішування, частинки, особливо нанометричні, часто важко диспергувати або вони схильні до сегрегації з матрицею, якщо обидві частинки мають значні відмінності в щільності [25]. Крім того, оскільки на поверхні порошку неминуче присутні шорсткості, домішки та волога, багато композитів *ex situ* мають пористість і забруднення на межі розділу армувального матеріалу та металу.

Для поліпшення "зчеплення" армувальних елементів із поверхнею розділу використовують методи формування армувального матеріалу *in situ*. У цих методах армувальні елементи синтезуються в результаті екзотермічних реакцій у процесі виготовлення композиту. Було встановлено, що деякі армувальні елементи навіть когерентні з матрицею, що призводить до зменшення зміщення кристалічної ґратки і високої змочуваності, не кажучи вже про повну відсутність забруднень [26]–[28]. За достатнього міжфазного зчеплення можлива передача навантаження від матриці до армування, і композити не руйнуються передчасно через міжкристалітне руйнування, спричинене низькою міжфазною міцністю. Така перевага передбачає, що армувальні частинки можуть ефективно генерувати і протистояти руху

дислокацій, а також гальмувати ріст зерен матриці [29]. Крім того, методи *in situ* дають змогу заощаджувати сировину, оскільки не потребують використання нанопорошків для отримання нанорозмірних зміцнювальних частинок.

На рисунках 1.4 *a*, *б* можна побачити приклади таких добре зв'язаних, без пор границь розділу. На рисунку 1.4 *б* також показано, як частинка чинить опір проходженню дислокацій, що скупчуються навколо армуючої частинки.



a – армувальний елемент TiB; *б* – армувальний елемент TiC

Рисунок 1.4 – Композити *in situ*, отримані методом порошкової металургії, що ілюструють межу розділу між армувальними елементами *in situ* та титановою матрицею [30]

Порошкова металургія *in situ*, зокрема, набула широкого поширення в багатьох галузях промисловості, оскільки вона пропонує цікаві альтернативи недолікам, властивим іншим методам. При спіканні використовуються нижчі температури, тому очікується, що при спіканні утворюється більше зародків і повільніше відбувається коалесценція армуючих елементів [31]. На відміну від лиття, під час спікання відсутня проблема несумісності, пов'язана з різницею в щільності матриці та армувального матеріалу, а отже, відсутня сегрегація, спричинена плаванням армувального матеріалу в рідкій матриці. Крім того, частинки армувального матеріалу часто порушують плинність розплавленого

матеріалу матриці. Тому методи порошкової металургії дають змогу використовувати ширший діапазон складів і об'ємних часток армувальних частинок [32]. Крім того, ці технології володіють усіма перевагами, притаманними порошковій металургії, такими як економія сировини, низька температура оброблення і практично абсолютно цілісна форма кінцевого продукту, навіть для складних деталей. Це особливо вигідно для композитів, міцних і важкооброблюваних, і передбачає значне зниження витрат, особливо під час великосерійного виробництва дрібних деталей.

Одним з перспективних методів отримання металоматричних композитів є спікання готового порошку структури «ядро-оболонка».

1.2 Властивості та застосування молібдену

Молібден належить до групи "тугоплавких металів" – класу металів, що є надзвичайно стійкими до нагрівання та зношування. Однак визначення того, які елементи належать до цієї групи, різняться, але у всіх визначеннях фігурують п'ять елементів - ніобій, молібден, тантал, реній і вольфрам. Ширше визначення охоплює всі метали з температурою плавлення вище 1850 °С (цирконій, хром, ванадій, родій, гафній, рутеній, іридій та осмій). Молібден – сріблясто-білий, м'який метал із шостою за значенням температурою плавлення (2623 °С) серед усіх елементів, яку перевищують тільки тантал (2996 °С), осмій (3045 °С), реній (3180 °С), вольфрам (3422 °С) і вуглець (3550 °С). Основні властивості молібдену наведено в таблиці 1.2 [33].

Таблиця 1.2 – Фізичні та механічні властивості молібдену [33]

Властивість	Значення
Параметр крист. ґратки	0,31470
Густина при 20°C, г/см ³	10,2
Температура плавлення, °С	2610

Продовження таблиці 1.2

Температура кипіння, °С	4612
Теплопровідність, Вт/(м·К)	142
Коеф. лін. розширення, 10^{-6} K^{-1}	4,9
Електроопір, мкОм·см	5,70
Модуль Юнга, ГПа	336,3
Модуль зсуву, ГПа	122
Твердість, НВ	125

Молибден має модуль Юнга приблизно 320 ГПа, межу текучості 560 МПа, межу міцності 665 МПа і деформацію руйнування 0,3 [34].

Даний метал має об'ємоцентровану кубічну кристалічну структуру (рис. 1.5) з параметром $a = 0,31470$, щільністю $10,22 \text{ г/см}^3$, і також має чудові механічні, теплові та електричні властивості, хорошу корозійну стійкість і широко використовується як легувальна добавка у виробництві сталей, чавунів і суперсплавів для підвищення їхньої механічної міцності, твердості, швидкоріжучої здатності, стійкості до корозії і зносу [35], [36].

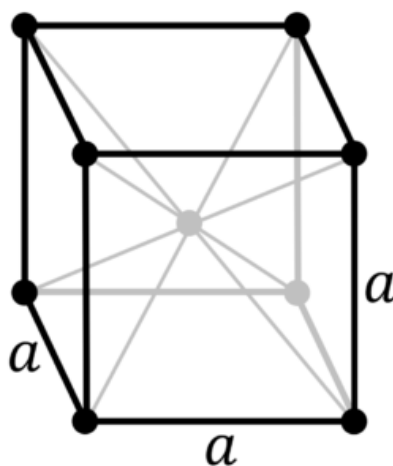
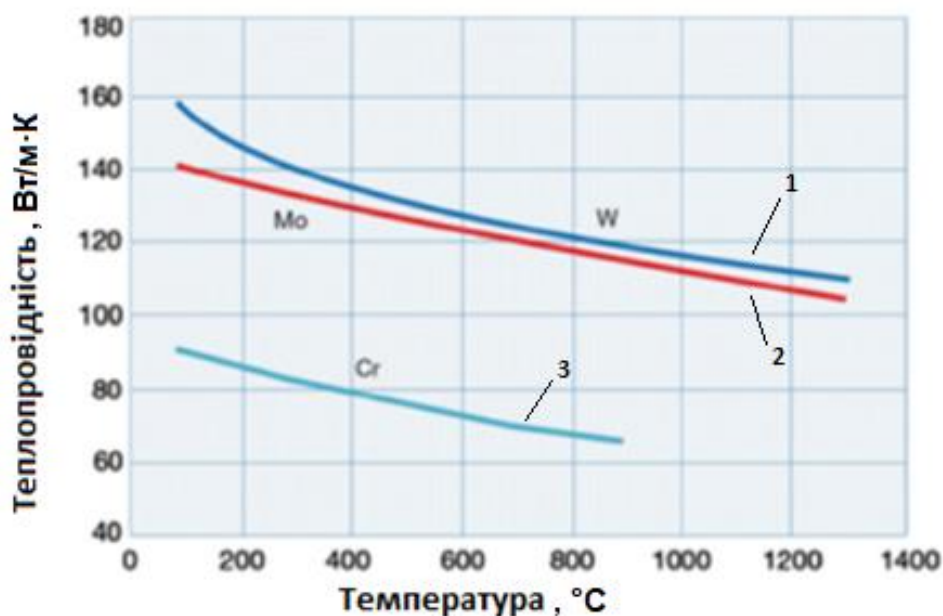


Рисунок 1.5 – Кристалічна структура молибдену

Дані про механічні властивості молибдену досить суперечливі, оскільки відносяться до молибдену різного походження (метод виробництва; ступінь

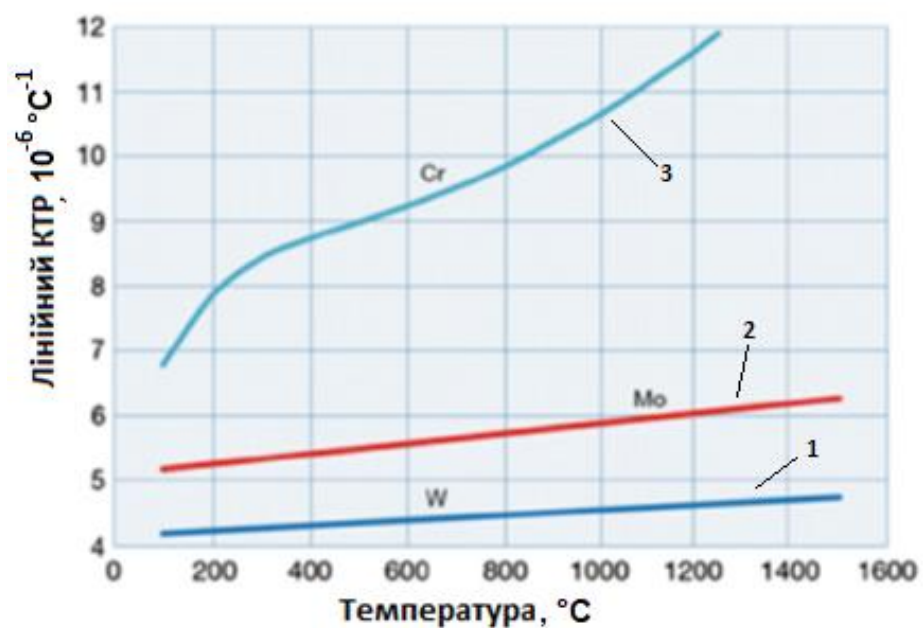
чистоти; різні фізичні стани – наклепаний, відпалений, рекристалізований; та розмір зерна), а також до різної швидкості деформації при випробуваннях. Деформований молибден і молибденові сплави зазвичай мають мікроструктуру, що складається з витягнутих, млинцевих зерен, і може існувати загальна анізотропія в'язкості руйнування [37]. Більш низька в'язкість руйнування в короткому поперечному напрямку для молибденових сплавів, що деформуються, призводить до розколювання на кордонах зерен, що зменшує обмеження на внутрішню частину зерен, тож вони можуть деформуватися вільніше й поглинати пластичну енергію в міру поширення тріщини по зразку [37]–[39]. При цьому роль мікроструктурних змінних і напруженого стану на механізми зміцнення вивчена недостатньо добре [40].

Теплопровідність молибдену і його теплове розширення, а також його модуль пружності Юнга (міра жорсткості) залежно від температури подано на рисунках 1.6, 1.7 і 1.8 порівняно з відповідними характеристиками хрому і вольфраму [41]. Пружність молибдену (329 ГПа) навіть вища, ніж у сталі (200 ГПа).



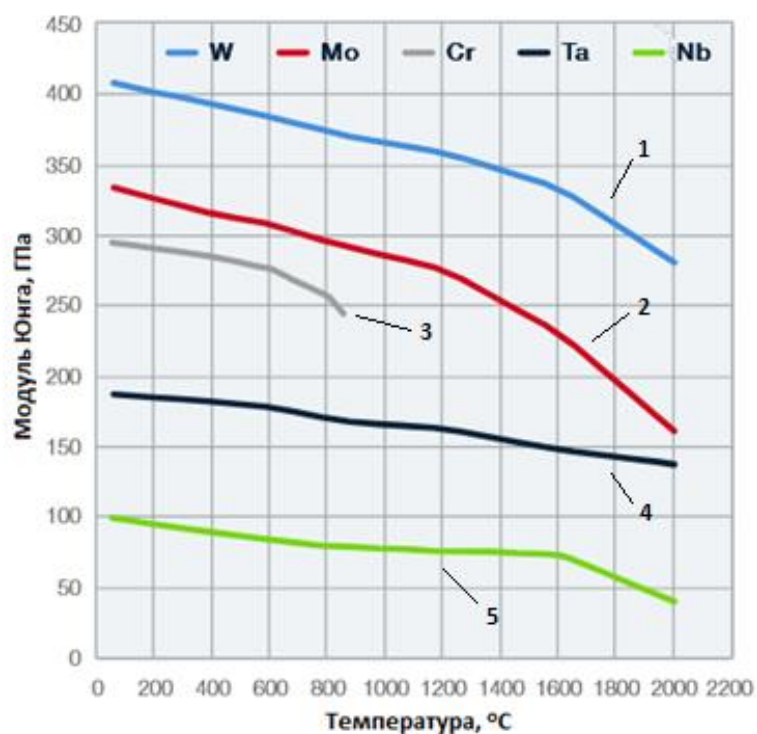
1 – W; 2 – Mo; 3 – Cr

Рисунок 1.6 – Теплопровідність молибдену порівняно з Cr і W [41], [42]



1 – W; 2 – Mo; 3 – Cr

Рисунок 1.7 – Коефіцієнт теплового розширення молібдену порівняно з хромом і вольфрамом [41], [42]



1 – W; 2 – Mo; 3 – Cr; 4 – Ta; 5 – Nb

Рисунок 1.8 – Порівняння модулю Юнга молібдену з іншими тугоплавкими металами [41], [42]

Пластичність більшості сплавів Мо змінюється з температурою, внаслідок чого матеріали переходять від в'язкого руйнування до крихкого в дуже невеликому діапазоні температур. Температура в'язко-крихкого переходу чистого Мо становить приблизно 140-150 °С, що призводить до труднощів в інтенсивному обробленні, низьких експлуатаційних характеристик і обмежених сфер застосування [43]. Така крихкість відома як внутрішня крихкість Мо, яка в основному визначається характеристикою електронного розподілу, згідно з якою зовнішні та підзовнішні електрони його атомів заповнені наполовину. Молібден і Мо-сплави мають високу температуру плавлення, хорошу теплопровідність, високу температуру рекристалізації, відсутність алотропних перетворень у твердому стані та низьку щільність ОЦК кристалічної структури.

Разом з тим чистий молібден легко окислюється на повітрі при підвищених температурах. При кімнатній температурі на повітрі Мо стійкий, починає окислюватися при 400 °С. Вище 600 °С швидко окислюється до триоксиду MoO_3 . Швидкість окиснення за температур нижче 450 °С незначна, однак вище цієї температури MoO_3 стає летким і вище 700 °С молібден окислюється вкрай швидко. Триоксид молібдену плавиться за температури 795 °С і при реакції з молібденом утворює двоокис. Оксиди, що утворюються на межі метал-оксиди, дають евтектику за температури 777 °С, що приводить до різкого зростання швидкості окиснення [44]. Тому застосування молібдену за високих температур залежить від можливості регулювання процесу окиснення, зокрема легування/додавання других фаз, або його використання в контролюємих неокислювальних атмосферах.

Через відносно низьку міцність чистий молібден не може задовольнити зростаючі потреби розвитку науки і техніки. Тому підвищення міцності, особливо високотемпературної, є важливим напрямком розвитку молібденових сплавів [45].

Список різних комерційно важливих сплавів на основі Мо наведено в таблиці 1.3, серед яких можна виділити три широкі класи молібденових сплавів, призначених для комерційного використання: сплави, зміцнені карбідами хімічно активних металів; сплави, зміцнені елементами заміщення; і сплави, стабілізовані механічно дисперговою другою фазою.

Таблиця 1.3 – Комерційні сплави на основі молібдену [46]

Сплав	Номінальний склад об. %	$T_{\text{рекрист}}, ^\circ\text{C}$
Зміцненні карбідами		
TZM	0.5 Ti, 0.08Zr, 0.03C	1400
TZC	1.2 Ti, 0.3Zr, 0.1 C	1550
MHC	1.2 Hf, 0.05 C	1550
ZHM	0.4 Zr, 12. Hf, 0.12C	1650
Заміщення		
25 W	25W	1200
30 W	30W	1200
5 Re	5 Re	1200
41 Re	41 Re	1300
Стабілізовані десперсною фазою		
PSZ	0.5 ZrO_2	1250
MH	$150 \text{ млн}^{-1} \text{ K}, 300 \text{ млн}^{-1} \text{ Si}$	1800
MY	0.55 Y_2O_3	1300

Отже, молібден (Mo) і його сплави мають такі характеристики, як висока температура плавлення, хороша високотемпературна міцність, висока зносостійкість, висока теплопровідність і низький питомий опір, низький коефіцієнт лінійного розширення, високий модуль пружності та відносно хороша корозійна стійкість [43]. Але за своєю природою Mo і сплави Mo є твердими і крихкими матеріалами. Існує два основних джерела крихкості молібдену: перше – це природна крихкість молібдену, а друге – збагачення міжзеренними домішками на границі зерен. Кисень є найсуттєвішим домішковим елементом на границях зерен, який впливає на крихкість молібдену. Розчинність кисню в молібдені при кімнатній температурі становить менше ніж $0,1 \text{ млн}^{-1}$, який утворює відносно легкий оксид молібдену на границях зерен, що значно знижує міцність їх з'єднання. Після плавлення високоміцного молібденового сплаву зона термічного впливу утворює грубу рекристалізаційну структуру, домішкові елементи

збагачуються на межі зерен, а міцність і в'язкість зони термічного впливу значно знижуються [47].

Тому молібден використовується в тих галузях, де потрібна високотемпературна міцність і опір повзучості, а його погана стійкість до окислення не погіршує експлуатаційних характеристик [40]. Завдяки вищеперерахованим властивостям, молібден і сплави на його основі виконують незамінні функції і знаходять застосування в таких галузях, як оборонна промисловість, аерокосмічна, електронна, енергетична, хімічна, металургійна та атомна промисловість.

Також до основних сфер застосування в авіаційній техніці відносяться:

1. *Високотемпературні структурні компоненти.* Молібден здатний витримувати екстремальні температури, тому він ідеально підходить для виготовлення структурних компонентів аерокосмічного обладнання, наприклад, авіаційних двигунів і ракетних рухових установок. Його висока температура плавлення і міцність під впливом тепла сприяють довговічності та надійності цих критично важливих деталей.

2. *Теплозахисні екрани і теплоізоляція.* У космічних кораблях і аерокосмічних апаратах молібден використовується в теплових екранах і теплоізоляційних матеріалах. Молібден має відмінну теплопровідність і стійкість до теплових навантажень. Ці властивості допомагають захистити космічні апарати під час входу в атмосферу або при впливі сильного тепла.

3. *Електричні контакти і проводка.* Висока електропровідність Мо робить його цінним матеріалом для електричних контактів і проводки в аерокосмічних системах. Його здатність протистояти корозії і витримувати високі температури забезпечує ефективність і надійність електричних систем.

4. *Двигунні системи.* Мо відіграє важливу роль у різних двигунних установках, особливо при виготовленні сопел і камер згоряння. Він має довговічність і стійкість до руйнування в екстремальних умовах. Тому він може сприяти підвищенню ефективності та продуктивності силових установок в аерокосмічних апаратах.

5. *Легувальний агент у суперсплавах.* Молібденові сплави можуть бути з'єднані з іншими металами, такими як титан або нікель. Таке поєднання дає змогу створювати суперсплави, що використовуються в турбінних двигунах. Ці сплави мають підвищену міцність, термостійкість і корозійну стійкість, а також підвищують загальну продуктивність і термін служби.

6. *Покриття та обробка поверхні.* В аерокосмічній промисловості використовується безліч покриттів на основі молібдену. Вони покращують зносостійкість, знижують тертя і підвищують довговічність. Таким чином, критично важливі деталі здатні зберігати довговічність і надійність при впливі жорстких умов експлуатації.

1.3 Недоліки молібдену та сплавів на його основі

Як зазначалося, молібден (Mo) та його композити широко застосовуються в аерокосмічній, ядерній та військовій галузях завдяки своїм чудовим комплексним характеристикам, таким як висока температура плавлення, низький коефіцієнт теплового розширення, хороша електро- та теплопровідність тощо [48].

Ера реактивних двигунів стала можливою завдяки розробленню високотемпературних матеріалів, і водночас матеріали стали чинником, що обмежує продуктивність і ефективність газотурбінних двигунів. Нині суперсплави на нікелевій основі третього і четвертого поколінь працюють на граничних температурах [49]. У майбутньому максимальні робочі температури для суперсплавів на нікелевій і кобальтовій основі, найімовірніше, не підвищаться більш ніж на кілька градусів; отже, для підвищення ефективності та питомої потужності турбінних двигунів необхідно розробляти нові матеріали. Матеріали на основі молібдену мають чудовий потенціал для таких застосувань завдяки високій міцності та високій температурі плавлення молібдену; однак стійкість металу молібдену до окислення вкрай низька.

Молібден – тугоплавкий метал, кристалічна структура якого зберігається до температури плавлення і тому не може бути зміцнена за рахунок фазового

переходу [50]. Виготовлення деталей зі сплавів на основі молібдену залишається складним завданням, оскільки обробка молібдену вимагає використання підвищених температур або екстремальної пластичної деформації для отримання деталей високої щільності. Однак, молібден також страждає від крихкості при кімнатній температурі (через температуру в'язко-крихкого переходу) та зазвичай демонструє значну рекристалізацію та ріст зерен за підвищених температур, що може призвести до передчасного руйнування молібдену та сплавів TZM у високотемпературних застосуваннях, і що обмежує його використання [51]–[53]. Вищезазначені проблеми можуть бути ефективно вирішені шляхом введення або реакції *in-situ* частинок другої фази, включаючи рідкісноземельні оксиди (Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 тощо) [50], [52], [54] та карбіди (TiC, ZrC, HfC та ін.) [55]–[58]. Тобто для зміцнення матричних композитів Мо використовують жорсткі та дрібні керамічні частинки, що перешкоджають руху дислокацій і подрібнюють зерна [50], [59].

Водночас метод легування відіграє важливу роль у мікроструктурі та, отже, впливає на механічні властивості композитів із матрицею Мо. Порівняно з процесами зовнішнього додавання, частинки другої фази, що утворюються в результаті реакції *in-situ*, набагато краще пов'язані з матрицею, тому система частинка-матриця має більш чітку межу розділу фаз і кращу міжфазну стабільність [60], [61]. Композити на основі Мо, армовані частинками *in-situ*, такими як La_2O_3 , Al_2O_3 , були розроблені з використанням методів рідинного або твердорідинного легування, в яких частинки *in-situ* рівномірно розподіляються в дрібних зернах Мо і добре пов'язані з матрицею Мо [50], [62]. Незважаючи на те, що ці композити мають чудові механічні властивості, їх отримання пов'язане зі складним обладнанням, непростим процесом і введенням домішок. У сплаві Мо-0,5Ti-0,1Zr-0,02C (мас.%) [63] невеликі кількості Ti, Zr і C додано для утворення карбідів у структурі. Сплав має високу температурну міцність і високий опір повзучості. Однак утворення *in-situ* складних карбідів і оксидів, що містять TiC, ZrC, TiO_2 , Ti_2O_3 , ZrO_2 і $Mo_xTi_yO_z$, обмежує контроль складу сплаву [63]–[65], а отже і його властивостей. На сьогодні не існує простої та ефективної технології для

виготовлення композитів на основі Мо, армованих частинками оксидів або карбідів *in-situ*, тому продовжуються дослідження з використання різних методик виробництва й додаванням інших керамічних фаз, з яких перспективними є силіциди, зокрема титану.

Отже, молібденові сплави, які зараз знаходяться на стадії розробки, характеризуються високими властивостями повзучості при температурах до 1300 °С [66] і хорошою стійкістю до окислення [67]. Однак їх в'язкість руйнування є занадто низькою для матеріалів лопаток турбін [68], [69], що пояснюється зміцненням металевих сплавів шляхом обмеження їх пластичності (властивість, яка визначає в'язкість руйнування [70]). З іншого боку, ММК, що містять крихкі волокна, можуть бути спроектовані таким чином, що їх в'язкість руйнування буде вищою, ніж у пластичної матриці: це є результатом багаторазового руйнування волокон перед вершиною тріщини [71]. Отже, композити з молібденовою матрицею є потенційно практично важливими матеріалами, якщо будуть знайдені способи захисту їх від окислення і покращення стабільності структури за високих температур.

1.4 Діаграма стану Ti-Si

Діаграма стану Ti-Si приведена на рисунку 1.9 за даними [72], що ґрунтується в основному на експериментальних даних. Сплави виготовляли плавкою в дуговій печі в інертному середовищі з використанням як шихтові матеріали монокристалів Si і йодидного Ti. Зливки після багатоступеневого відпалу в кварцових ампулах гартували у воді та досліджували мікроструктурним та рентгенівським аналізами.

Фазова діаграма ілюструє існування чотирьох повністю стехіометричних силіцидних фаз ($TiSi_2$, $TiSi$, Ti_5Si_4 та Ti_3Si). П'ята силіцидна фаза, Ti_5Si_3 , є єдиною фазою, яка виявляє певний ступінь нестехіометрії.

Сполука Ti_3Si утворюється по перитектоїдній реакції при температурі 1170 °С, сполуки Ti_5Si_3 і $TiSi_2$ плавляться з відкритим максимумом при температурах 2130 і 1500 °С відповідно.

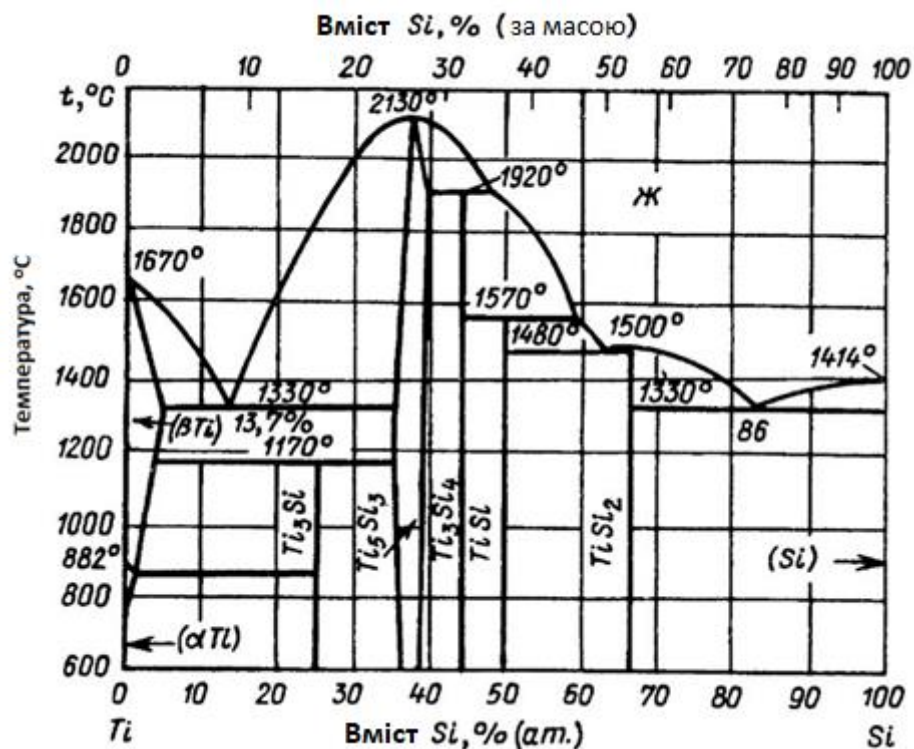


Рисунок 1.9 – Діаграма стану Ti-Si [73]

Сполуки Ti_3Si_4 і $TiSi$ кристалізуються за перитектичними реакціями при температурах 1920 і 1570 °С відповідно. Сполука Ti_5Si_3 має помітну область гомогенності, що становить при температурі 1300 °С 4 % (ат.) у концентраційному інтервалі від 35,5 до 39,5 % (ат.) Si. За температури 1330 °С в сплавах, багатих Ti і Si, здійснюється евтектична кристалізація при вмісті 13,7 і 86 % (ат.) Si відповідно.

1.5. Властивості фази Ti_5Si_3

1.5.1 Фізичні та механічні властивості

Ti_5Si_3 є привабливою силіцидною сполукою через її високу температуру плавлення (~ 2130 °С), низьку щільність ($4,3$ г/см³) і здатність зберігати високу міцність до і після 1200 °С [74].

Відомості про електрофізичні та магнітні властивості силіциду титану Ti_5Si_3 як в області низьких, так і високих температур не відрізняються ні повнотою, ні бажаною точністю. Значною мірою це обумовлено складністю синтезу досить

чистих та однофазних порошків через високу температуру плавлення силіциду та великої спорідненості титану до кисню, азоту та вуглецю.

Коефіцієнт теплового розширення Ti_5Si_3 було досліджено, але існує значний розкид [75]–[78]. Єдиним послідовним результатом цих досліджень є те, що коефіцієнт теплового розширення (КТР) по осі c значно більше, ніж по осі a . Розкид даних пояснюється наявністю домішок у зразках. Більшість вимірів було виконано із зразками, з легуваними міжвузлями. У роботі [75] виміряли лінійний коефіцієнт теплового розширення чистого зразка при дуговому плавленні, КТР по осі a склав $5,9 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$, а КТР по осі c склав $16,9 \pm 0,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, є велика теплова анізотропія α_c/α_a $2,9 \pm 0,2$. Введення В, С, N та О змінило зв'язок у Ti_5Si_3 , тому знижується анізотропія теплового розширення. Наприклад, додавання 6,25 ат. % В, 6,25 ат. % С, 6,25 ат. % N та 5 ат. % О знижує анізотропію теплового розширення Ti_5Si_3 на цілих 31 %, 34 %, 28 % та 14 % відповідно [75].

У дослідженні [79] вимірювався модуль Юнга в діапазоні температур від $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ методом резонансної частоти. Ti_5Si_3 демонструє невелике зменшення модуля Юнга із підвищенням температури. При кімнатній температурі і 1000°C модуль пружності становить близько 156 ГПа і 141 ГПа відповідно. Сполука Ti_5Si_3 має набагато більш високе відношення модуля Юнга до щільності ($36,3 \text{ ГПа} \cdot \text{см}^3/\text{г}$), ніж жароміцні сплави на основі нікелю (наприклад, carpenter MP35N, $27,6 \text{ ГПа} \cdot \text{см}^3/\text{г}$).

1.5.2 Окисна поведінка

Вважається, що Ti_5Si_3 має хорошу стійкість до окислення до $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Однак опубліковані дослідження стійкості Ti_5Si_3 до окиснення при температурі вище $850 \text{ }^\circ\text{C}$ показали значний розкид. Дослідження [80], [81], свідчать про погану стійкість до окислення на повітрі при температурі вище $850 \text{ }^\circ\text{C}$, у той час як дослідження [74] і [82] показують відмінну стійкість до окислення на повітрі аж до $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Одним із пояснень невідповідностей у поведінці Ti_5Si_3 при окисненні є невеликі відмінності у складі сполуки та методах синтезу, використаних у цих

дослідженнях. У роботах [80], [81] повідомлялося, що всі вони є однофазними і передбачаються стехіометричними Ti_5Si_3 . Ці зразки утворювали змішану рутилово-кремнеземну окалину при впливі повітря, і через це виникала погана стійкість до окислення. Дослідження, в яких повідомлялося про відмінну стійкість до окислення Ti_5Si_3 при 1200 °С, показали, що їх зразки містили невелику кількість фаз, багатих кремнієм (Ti_5Si_4 або $TiSi_2$). Ці багаті кремнієм зразки продемонстрували чудову стійкість до окислення на повітрі через утворення суцільної та захисної окалини SiO_2 .

Хоча і є деякі розбіжності, у більшості досліджень повідомляється про зовсім іншу поведінку стійкості до окислення на повітрі в порівнянні з чистим киснем або $Ar-21\% O_2$. Наприклад, у роботі [83] показано, що Ti_5Si_3 має повільну кінетику параболічного окислення в чистому кисні при 1000 °С, тоді як «зривне окислення» спостерігається після 12 годин перебування на повітрі. Цей так званий «азотний ефект» добре відомий, але механізм, що лежить в його основі, досі залишається невідомим.

1.6 Особливості структури ядро-оболонка металокерамічних порошків

Частинки зі структурою ядро-оболонка привабливі як армувальні елементи завдяки істотній різниці між властивостями ядра та оболонки, які можуть надавати композитній структурі різних функціональних властивостей [84]. Коли частинка вводиться в матрицю, оболонка на поверхні частинки може поліпшити фізичну та/або хімічну сумісність наповнювача з матрицею. Композити з наповнювачами, що мають структуру ядро-оболонка, можуть бути розроблені для різних цілей. Ця структура має перспективи використання як складові металоматричних композитів (ММК). Традиційними армувальними елементами в ММК є однофазні керамічні або інтерметалічні частинки [85]. Досягнення як високої міцності, так і високої пластичності є постійною проблемою під час розроблення таких композитів. Останнім часом у розробленні ММК намітилася тенденція до формування армувальних елементів зі структурою "ядро-оболонка". У такій структурі ядро й

оболонка являють собою різні фази (матеріали) з чіткою межею розділу між ними. Частинки ядра-оболонки можуть бути сформовані *ex situ* і потім введені в матрицю. Об'єднання частинок ядро-оболонка дає змогу формувати матеріали зі структурою, в якій шари оболонки утворюють своєрідну сітку [86], [87]. Однак у більшості досліджень структура ядро-оболонка є результатом часткової хімічної реакції частинок з матрицею *in situ*. Коли частинки, здатні реагувати з металом матриці, відносно великі, структура ядро-оболонка формується до того, як впроваджена частинка повністю перетвориться.

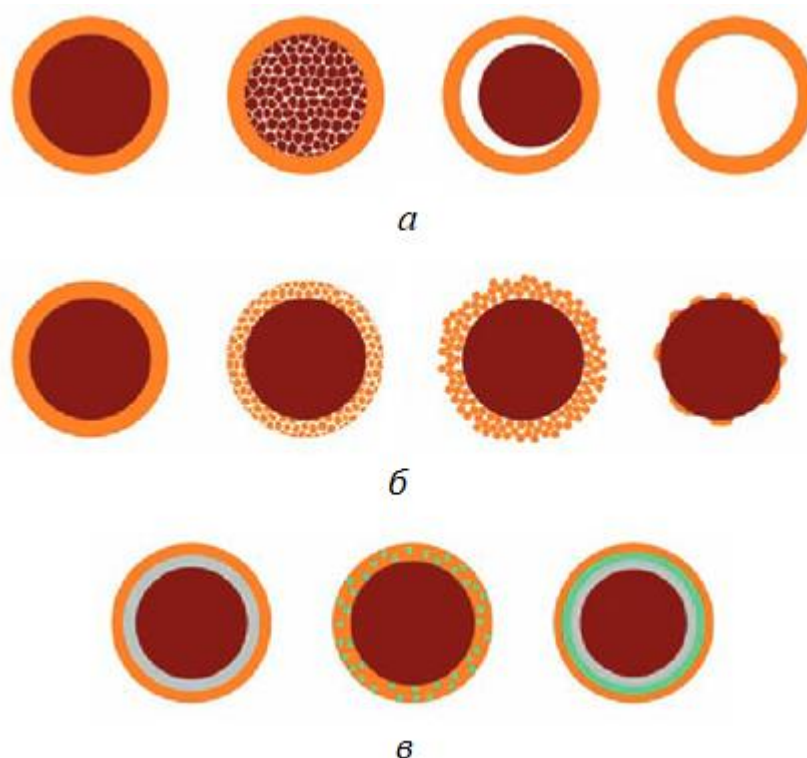
Фази ядра та оболонки можуть бути керамікою, металом або полімером. У більшості випадків ядро є твердою фазою, а оболонка – м'якою. Частинки ядро/оболонка можуть бути корисними як для функціональних, так і для конструкційних матеріалів [88].

1.6.1 Типи структури ядро-оболонка

Частинки ядра/оболонки зазвичай мають сферичну форму, але існує безліч інших можливих типів наноструктур ядра/оболонки, що базуються на різних формах ядра. Як видно на рисунку 1.10, можна виділити різні сферичні наноструктури ядро-оболонка.

Так, частинки ядра/оболонки можуть мати щільне, пористе або ексцентричне ядро, і в разі повного видалення матеріалу ядра зі структури або прожарюванням, або розчиненням у відповідному розчиннику можуть утворюватися порожнисті структури (рис. 1.10 *a*).

Аналогічно, існують різні типи оболонок: безперервні та щільні оболонки, безперервні та пористі/частинкові оболонки або переривчасті/частинкові оболонки (рис. 1.10 *б*). Крім того, було отримано складніші структури: частинки з ядром/двошаровою оболонкою, ядром/композитною оболонкою або ядром/багатшаровою оболонкою (рис. 1.10 *в*) [89].



a – з різним типом ядра; *б* – різним типом оболонок; *в* – складної структури
Рисунок 1.10 – Схематичне зображення частинок типу "ядро-оболонка" [89]

1.6.2 Синтез структур ядро-оболонка

Для синтезу частинок ядро/оболонка з контрольованим складом, типом, морфологією, товщиною оболонки, розміром ядра і розподілом за розмірами було розроблено безліч методів синтезу. Одними з найпоширеніших є газофазні процеси та рідкофазні методи.

Газофазні процеси

Синтез наноструктур ядро/оболонка в газофазних процесах здебільшого базується на реакції/розкладенні текучих газів або летких прекурсорів, проте були розроблені й деякі інші методи, такі як поверхневе окислення і полум'яний синтез. У всіх цих методах використовували базові знання в галузі газової динаміки та газової кінетики для отримання частинок ядро/оболонки з контрольованим складом і морфологією, гарною адгезією оболонки, повним покриттям поверхні ядра і бажаною товщиною оболонки.

1. Окислення поверхні. Наноструктури ядро/оболонка можуть бути просто синтезовані шляхом поверхневого окислення частинок ядра (рис. 1.11). Так, якщо наночастинки кремнію (або неоксидів, таких як SiC, Si₃N₄ тощо) піддати впливу кисню, то за певних умов екзотермічна поверхнева реакція призведе до утворення тонкої оболонки SiO₂, товщина якої залежить від обраних умов обробки (розміру частинок кремнію, температури, парціального тиску кисню, часу реакції тощо) [89].

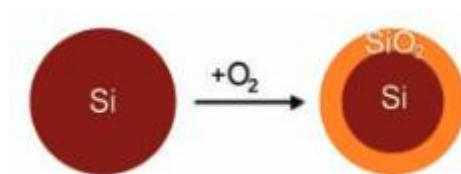


Рисунок 1.11 – Схематична ілюстрація поверхневого окиснення наночастинки кремнію [89]

2. Полум'яний синтез. Наноструктури ядро/оболонка також можуть бути отримані в полум'яному реакторі низького тиску. Метод заснований на додаванні прекурсорів/Ar у попередньо змішане полум'я H₂/O₂/Ar за низького тиску і подальшому формуванні відповідних оксидних наночастинок ядра/оболонки [90]. Для успішного отримання частинок ядро/оболонка найбільш важливим є правильний вибір прекурсорів, причому коефіцієнт швидкості реакції прекурсора оболонки має бути більшим порівняно з прекурсором ядра. Для прикладу, частинки γ -Fe₂O₃ діаметром кілька нанометрів, що мають тонку оболонку SiO₂, були синтезовані з металоорганічних прекурсорів - пентакарбонілу заліза (Fe(CO)₅) і тетраметилсилану (Si(CH₃)₄). На одному кінці реакційної камери низького тиску розташовувався рухомий в осьовому напрямку охолоджуваний пальник зі спеченої бронзової пластини. Суміш прекурсорів/Ar вводилася в пальник і розкладалася в полум'ї H₂/O₂/Ar. У реакційній зоні за тиску ~ 40 мбар прекурсори реагували з киснем і утворювалися наночастинки γ -Fe₂O₃/SiO₂. Отримані частинки ядро/оболонки можуть бути виділені з газового потоку різними методами, такими як термофорез, фільтрація, молекулярно-пучкове зондування тощо.

3. Синтез, заснований на реакції/розкладанні поточних газів. Різні типи частинок ядра/оболонки були отримані шляхом реакції/розкладання текучих газів або летких металоорганічних прекурсорів у реакторі, що складається з двох реакційних зон або двох послідовних реакторів.

Наприклад, у [91] виготовили частинки TiO_2 -ядро/ SiO_2 -оболонка через газову фазу в трубчастому проточному реакторі з гарячими стінками. Частинки діоксиду титану були отримані в першій частині реактора в результаті парофазної реакції TiCl_4 і кисню. Газоподібний реактив SiCl_4 вводили в реактор у точці після області, в якій формувалися частинки TiO_2 . Там пара SiCl_4 реагувала з киснем у присутності згаданих частинок з утворенням кремнеземної оболонки.

4. Піроліз розпиленням. Процес аналогічний вищеописаному, проте замість текучих газів використовуються текучі аерозолі (суміш дуже дрібних крапель прекурсора з газом-носієм). Синтез частинок ядро/оболонка методом розпилювального піролізу базується на випаровуванні розчинника з крапель, утворенні частинок шляхом реакції або осадження та їхньому наступному покритті, зазвичай у реакторі, що складається з двох реакційних зон або двох послідовних реакторів.

Наприклад, автори роботи [92] використовували двостадійний метод спреї-піролізу для отримання структур TiO_2 -ядро/ BaCO_3 -оболонка. На першому етапі водний розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$, що містив частинки TiO_2 , диспергувався на дрібні краплі та шляхом розпилювального сушіння (з використанням аргону як інертного газу) перетворювався на структуру TiO_2 -ядро/ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -оболонка. На другому етапі шар $\text{Ba}(\text{OH})_2$ було карбонізовано до BaCO_3 в результаті реакції з потоком $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Рідкофазні методи

Загалом їх можна розділити на чотири основні групи [89]:

- хімічне осадження на ядро-частинки;
- хімічне осадження на функціоналізоване ядро;
- збирання попередньо сформованих наночастинок за рахунок електростатичних взаємодій;

– збирання попередньо сформованих наночастинок на функціоналізовані ядра-частинки.

1. Хімічне осадження на частинках-ядрах. Метод хімічного осадження є привабливим способом прямого формування аморфного або кристалічного шару на частинках-ядрах із відповідної солі. У цьому разі поверхня ядра-частинки використовується для гетерогенного зародження фази твердої оболонки (рис. 1.12). Як і у випадку газофазного синтезу, від умов процесу залежить, чи прекурсор реагуватиме й утворюватиме частки в оточуючій рідкій фазі шляхом гомогенної нуклеації, які потім притягують до ядра.



Рисунок 1.12 – Схематичне зображення формування оболонки методом хімічного осадження [89]

2. Хімічне осадження на функціоналізовані частинки-ядра. Пряме хімічне осадження гомогенної оболонки зазвичай дуже складне або навіть неможливе з різних причин, таких як гідрофобна природа поверхні ядра, недостатній поверхневий заряд ядра-частинки, несумісність поверхневих груп ядра з прекурсором оболонки, що приєднується, тощо. Тому для вирощування однорідних оболонок ядро-частинки зазвичай функціоналізують відповідним агентом.

3. Збирання попередньо сформованих частинок за рахунок електростатичних взаємодій. Структури ядро/оболонка можуть бути отримані шляхом збирання раніше сформованих наночастинок на протилежно зарядженій поверхні ядра-частинки. Зазвичай процес здійснюється шляхом гомогенного зародження наночастинок з рідкої фази, в якій однорідно дисперговані частинки ядра. Процес

складання дуже чутливий до рН, оскільки рН має бути відрегульований на таке значення, за якого, наприклад, негативно заряджені частинки ядра притягують позитивно заряджені наночастинки оболонки (або навпаки). Крім того, однорідна структура ядро/оболонка може бути отримана тільки в тому випадку, якщо запобігти процесу осадження.

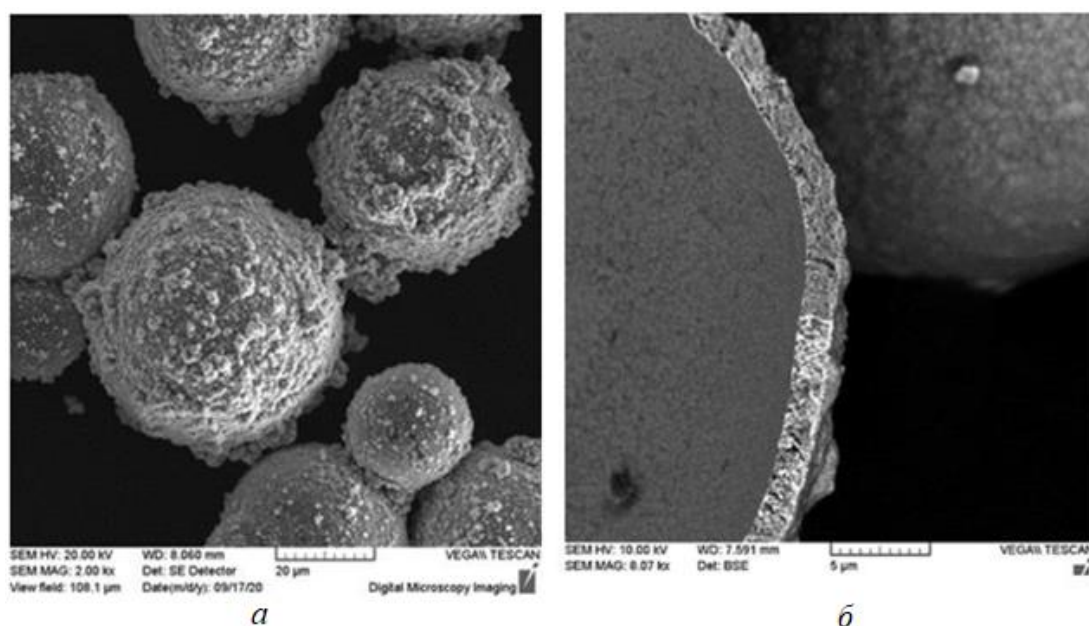
4. Збирання попередньо сформованих наночастинок на функціоналізовані частинки ядра. Пряме збирання наночастинок на поверхні ядра часто неможливе з цілої низки причин, включно з різною природою часток ядра й оболонки, сильною схильністю наночастинок до відриву від поверхні ядра, недостатнім поверхневим зарядом наночастинок ядра та/або оболонки, несумісністю поверхневих груп ядра з поверхнею наночастинок, що прикріплюються тощо. Проблема може бути вирішена за допомогою функціоналізації ядра-частинки. Можна виокремити два різні підходи, які описано в цьому розділі: і) збірка за рахунок електростатичної взаємодії та ii) збірка за рахунок хімічної координації.

Крім вищезазначених, існують методи отримання готових металоматричних композитів із вмістом у своїй структурі частинок "ядро-оболонка" у якості армування. У таких випадках формування частинок типу "ядро-оболонка" *in situ* реалізується низкою методів, включно з твердофазним спіканням порошкових сумішей під тиском, твердофазним спіканням під тиском з подальшою обробкою гарячою деформацією (можливе поєднання з попереднім нагрівом або постдеформаційним відпалом), твердофазна реакція між металевими стрижнями та навколишньою матрицею, тиксоформування, обробка тертям з подальшим відпалом, модифікація вже наявного каркаса з подальшою інфільтрацією, реакція між твердими частками з металевим розплавом та синтез у металевому розплаві із доданих реактивів [87].

Однак для більш ефективного використання можливостей цієї структури синтезують композиційні порошки «ядро-оболонка», оскільки це дозволяє краще контролювати розмір і структуру частинок, а також однорідність їх розподілу під час створення ММК. Окрім того, такі частинки можна застосовувати не тільки у якості армуючих в матриці, а створювати металоматричні композити

безпосередньо з них, де оболонка унаслідок термічної обробки стане матрицею, а ядро – зміцнювальною фазою.

Наприклад, найбільш затребуваними матеріалами для отримання багатофункціональних покриттів є порошкові матеріали на основі оксидів металів. Однак покриття, отримані з оксидних порошків, характеризуються підвищеною крихкістю порівняно з металопорошковими сумішами. Тому дослідники йдуть шляхом плакування порошкових матеріалів з метою поліпшення експлуатаційних властивостей покриттів із металооксидної кераміки [93]. Плакування – це нанесення шару покриття на поверхню твердих частинок за допомогою хімічних і фізичних процесів [94]. Найефективнішим і найпоширенішим методом нанесення тонкого захисного шару на частинки порошку є рідкофазне наплавлення. Воно має такі переваги, як широкий спектр матеріалів, що напилюються, і типів основ, відсутність механічного впливу на основу, можливість механізації технологічного процесу і висока продуктивність. У статті [95] представлено результати досліджень отримання порошкових матеріалів на основі оксиду алюмінію (корунду), хімічно плакованих тугоплавким металевим компонентом (нікелем).



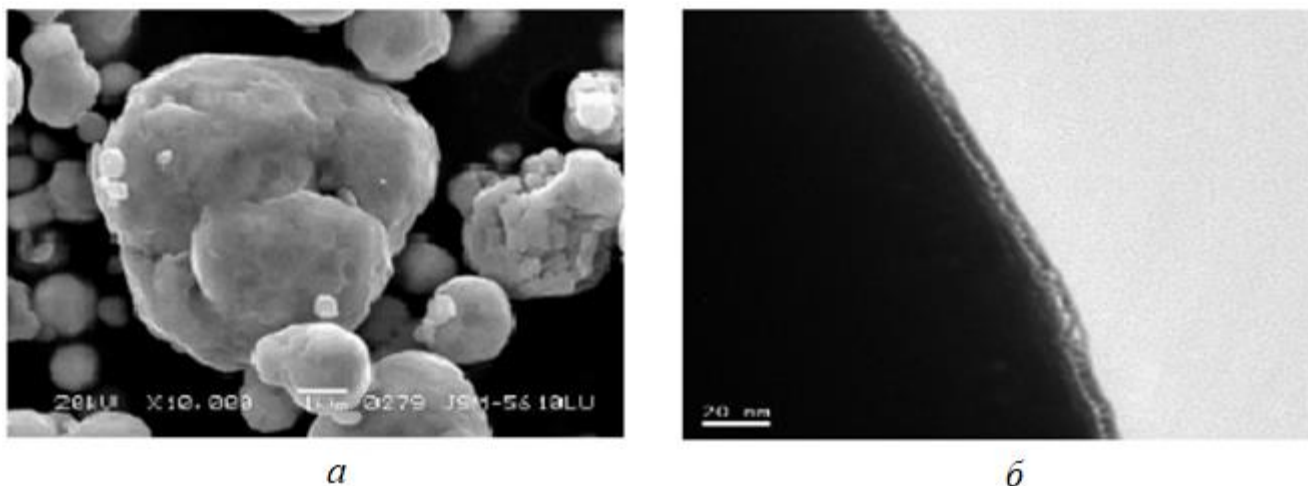
a – поверхня покриття; *б* – мікроструктура покриття

Рисунок 1.13 – Структура покриттів оксиду алюмінію з мікросфер, плакованих 30 % Ni [95]

Дослідження проводилися на порошковому матеріалі оксиду алюмінію (Al_2O_3) зі сферичною морфологією частинок і вмістом плакувального металу (Ni) 30 %. Порошковий матеріал на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3) призначений для плазмового напилення зносостійкого покриття. Більшість мікросфер повністю покрилися однорідним за товщиною шаром (рис. 1.13) 3-5 мкм [95].

У роботі [96] частинки TiB_2/Ni кераміки/металевого ядра/оболонки були виготовлені методом гібридизації. Гібридизація - це метод отримання композитних частинок за допомогою процесу механічного удару, що включає сухе змішування і сухе ударне змішування [97]. Цим методом було проведено безліч досліджень, результати яких показали можливість створення композитів у вигляді частинок або плівок з однорідною мікроструктурою та відмінними властивостями. Також у статті частинки ядра/оболонки були спечені при високій температурі і властивості спечених зразків порівнювали з властивостями змішаних порошків. Як сполучний матеріал для ядра й оболонки був досліджений перехідний шар з поліетиленового воску. Співвідношення TiB_2 і Ni було вибрано як 36:8 за вагою. Частинки TiB_2/Ni ядро/оболонка були приготовлені на повітрі при швидкості обертання 12000 об/хв протягом 10 хв. Перехідний шар являє собою сферичний поліетиленовий віск $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ з температурою розм'якшення 385 К.

Під дією високошвидкісного механічного впливу і повітряного потоку, що забезпечується гібридизацією, дрібні порошки Ni деформуються, утворюючи тонку плівку Ni на частинці TiB_2 . Морфологія поверхні частинок TiB_2/Ni ядра/оболонки, приготованих методом гібридизації, показана на рисунку 1.14 а. Частинки мають майже сферичну форму, а їхня поверхня гладенька і частинки TiB_2 вкриті шаром Ni товщиною 4 нм. На рисунку 1.14 б показано ТЕМ структури фаз ядро/оболонка.

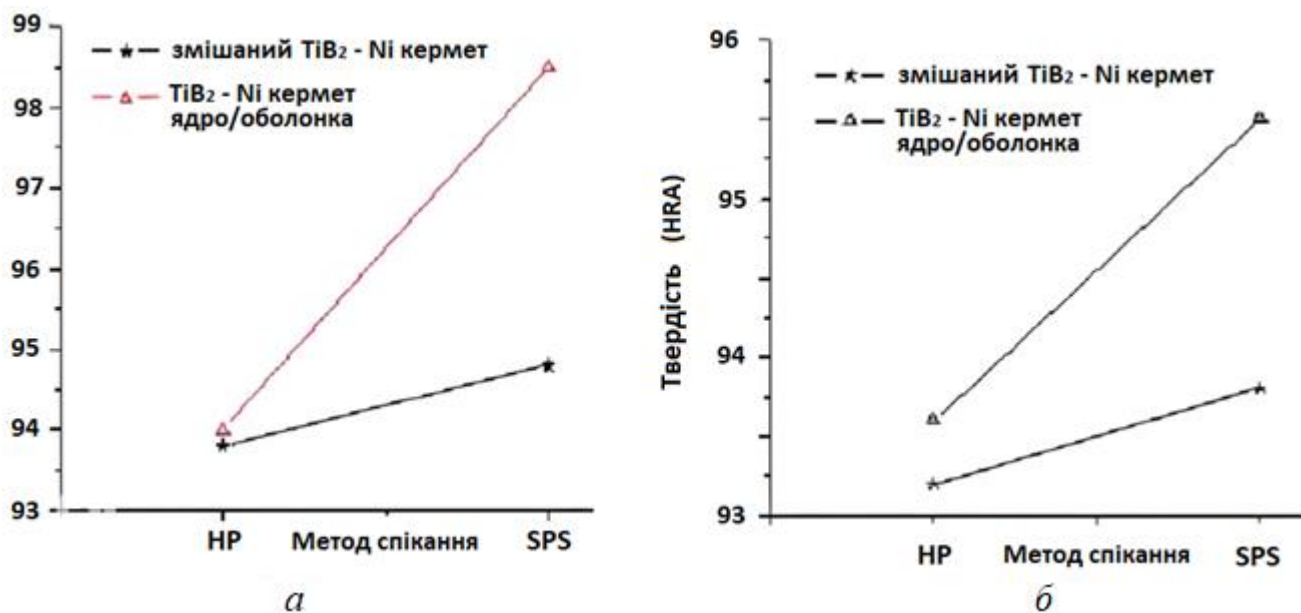


a – SEM частинок; *б* – ТЕМ структури ядро/оболонка

Рисунок 1.14 – Структура частинок $\text{TiB}_2\text{-Ni}$, отриманих гібридизацією [96]

Для порівняння властивостей частинок ядра/оболонки і просто змішаних частинок, частинки ядра/оболонки TiB_2/Ni спікалися при 1323 К протягом 1 години, а змішані частинки спікалися при 1373 К протягом 1 години методом гарячого пресування (НР). Також частинки ядра/оболонки TiB_2/Ni спікалися при 1273 К протягом 10 хвилин, а змішані частинки спікалися при 1323 К протягом 10 хвилин методом іскрового плазмового спікання (SPS). Швидкості нагріву при НР і SPS становили 20 К/хв і 100 К/хв, відповідно. Температура спікання частинок ядро/оболонка завжди була на 50 К нижчою, ніж температура спікання змішаних частинок як у НР, так і в SPS. На рисунку 1.15 *a* і 1.15 *б* відповідно показано відносну густину і твердість спечених тіл зі змішаних частинок і частинок ядро-оболонка [96].

Відносна щільність і твердість керметів із частинок ядро-оболонка вищі, ніж зі змішаних частинок. Крім того, міцність на згин кермета з частинок ядро/оболонки становить 780 МПа, тоді як міцність кермета зі змішаних частинок становить 725 МПа, незважаючи на те, що температура спікання частинок ядро/оболонки на 50 К нижча. Виходячи з цього можна припустити, що частинки ядро/оболонка мають кращу спікливість, ніж змішані частинки.



а – відносна щільність; *б* – твердість

Рисунок 1.15 – Властивості TiB₂/Ni керметів після спікання методами HP і SPS [96]

1.7 Висновки та постановка задач досліджень

Проведено аналіз літературних даних стосовно властивостей та застосування металоматричних композитів, зокрема на основі молібдену. Встановлено, що матеріали на основі молібдену мають чудовий потенціал для високотемпературних застосувань завдяки високій міцності та температурі плавлення молібдену, але його стійкість до окислення вкрай низька, а також існує проблема його холодноламкості. Тому для вирішення зазначених недоліків застосовують введення додаткових фаз. Серед них перспективним для дослідження є додавання керамічних частинок.

Також проаналізовано літературні дані щодо механічних властивостей і методів отримання порошку Ti₅Si₃, який є привабливий для використання у вищезазначених цілях завдяки високій температурі плавлення, здатності зберігати міцність за високих температур і низькій щільності.

Крім того, виявлено, що для економічно-ефективного створення металоматричних композитів з рівномірним розподілом зміцнюючої фази в матриці і її хорошим зчепленням з поверхнею розділу використовують методи *in situ*, серед

яких є перспективним синтез порошків структури «ядро-оболонка», оскільки при їх спіканні можна забезпечувати ліпший розподіл частинок і краще контролювати розмір, склад та структуру композитів.

Метою роботи є встановлення закономірностей in-situ формування структури «ядро-оболонка» композиційного порошку $\text{Mo-Ti}_5\text{Si}_3$ та наступне його ущільнення методом іскроплазмового спікання для отримання консолідованих виробів з них.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- обрати вихідні матеріали із врахуванням необхідних співвідношень;
- встановити вплив технологічних параметрів процесу in-situ синтезу композиційного порошку $\text{Mo-Ti}_5\text{Si}_3$ зі структурою "ядро-оболонка";
- дослідити структуру, хімічний та фазовий склад синтезованих порошків та встановити закономірності формування структури «ядро-оболонка», де «ядро» – кераміка Ti_5Si_3 , а «оболонка» – молібден.
- встановити вплив властивостей вихідних порошків на їх ущільнення методом іскроплазмового спікання;
- дослідити закономірності формування структури, хімічного та фазового складу щільних металоматричних композитів;
- дослідити вплив структури щільних металоматричних композитів на їх механічні властивості.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Дослідження фазового складу

Фазовим аналізом називається встановлення наявності фаз в зразку, що досліджується, їх ідентифікація (якісний аналіз) та визначення відносного складу фаз (кількісний аналіз).

Кожна кристалічна речовина характеризується атомним складом, кристалічною решіткою і розташуванням атомів в елементарній комірці і тому дає специфічну рентгенівську дифракційну картину. Таким чином, одержувана в експерименті рентгенівська дифракційна картина багатофазного полікристалічного зразка є сума дифрактограм (рентгенограм) всіх фаз, що знаходяться в зразку.

Як правило, для складних речовин фазовий склад відрізняється від їхнього хімічного складу. Наприклад, якщо ми маємо окислену мідь, то хімічний склад зразка визначатиметься відсотковим вмістом міді та кисню. Фазовий же склад буде оцінюватися масовим або молярним вмістом чистої міді та її можливих оксидів CuO і Cu_2O .

Під час якісного фазового аналізу необхідно встановити, які фази присутні в зразку, а під час кількісного - знайти їхній відсотковий вміст.

Рентгенівський метод фазового аналізу заснований на тому, що для рентгенівських променів кристалічна решітка є дифракційною. Умовою дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці є умова Вульфа-Брегга (рис. 2.1):

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

де d – відстань між сусідніми кристалографічними площинами, з атомами яких взаємодіють рентгенівські промені;

θ – кут, під яким спостерігається дифракція;

n – порядок дифракційного максимуму (порядок "відбиття");

λ – довжина хвилі монохроматичних рентгенівських променів, що падають на кристал.

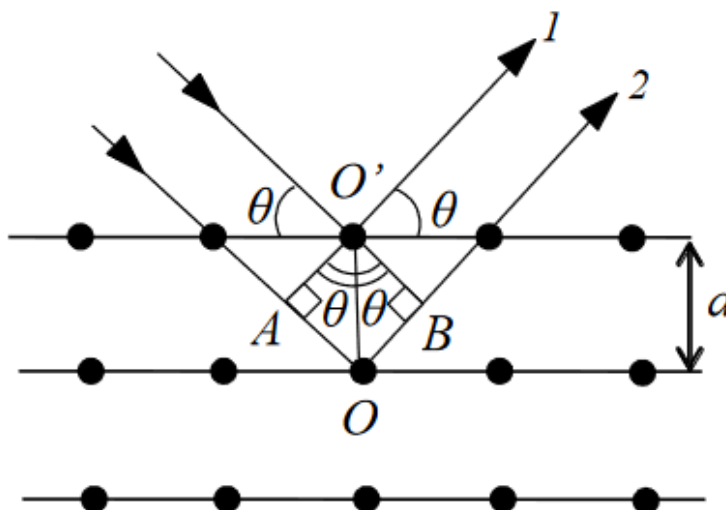


Рисунок 2.1 – Ілюстрація закону Вульфа-Брегга (відбиття рентгенівських променів в кристалі за Бреггом) [98]

У дифрактометрії полікристалів використовується плоский зразок. Зазвичай це порошок, тим чи іншим способом нанесений на плоску поверхню, або таблетка, спресована з порошку, або зріз масивного полікристала.

Якщо як об'єкт використовувати порошок або дрібнокристалічний матеріал з по-різному орієнтованими кристалами, то під час взаємодії з ним монохроматичних рентгенівських променів завжди знайдеться для кожного сорту площин певне число кристалів, які потрапили в положення, що "відбиває". У цьому разі під кутом θ спостерігатиметься дифракційний максимум для цього сорту площин. Кутове положення максимуму визначатиметься значенням d , а останнє – геометрією кристалічної решітки [98].

Якісний фазовий аналіз заснований на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну решітку, а значить, характеризується і певним набором d_{hkl} . Тому для з'ясування, яка фаза присутня в зразку, немає необхідності у визначенні її кристалічної структури, а досить, розрахувавши дифрактограму або рентгенограму, зняту за методом порошку, порівняти отриманий ряд d_{hkl} з табличними значеннями. Збіг експериментальних і табличних значень і відносної інтенсивності ліній дозволяє однозначно ідентифікувати присутню в зразку фазу.

Порівняння з табличними даними починають з найбільш інтенсивних ліній. Якщо 3-4 найбільш інтенсивні лінії передбачуваної фази відсутні, то отримані значення d_{hkl} , слід порівнювати з табличними для іншої фази. Збіг в межах похибки дослідних і табличних даних d_{hkl} , наприклад, за базами даних ICDD (International Centre of Diffraction Data) та порошкових (PDF2, PDF4), картотекою ASTM (Американське товариство випробувань матеріалів) дозволяє однозначно визначити фазовий склад речовини.

Визначення кількості однієї або ряду фаз в багатофазних композиціях, заснований на тому, що інтенсивність ліній даної фази пропорційна об'ємній частці (кількості) даної фази в суміші. Аналіз заснований на кількісному порівнянні інтенсивності ліній різних фаз один з одним або з інтенсивністю лінії еталона, знятого в тих же умовах. Тому для кількісного фазового аналізу використовують в основному дифрактометри.

Для кількісного визначення фаз застосовуються: метод внутрішнього стандарту або метод підмішування; метод незалежного еталона або зовнішнього еталона; метод RIR (Reference Intensity Ratio).

У будь-якому з методів відбувається порівняння інтенсивності (I) так званих "аналітичних ліній" кожної фази. Аналітична лінія - це зазвичай лінія найбільшої інтенсивності, вільна від накладення інших ліній аналізованої фази або ліній інших фаз багатофазного зразка. Очевидно, що для виділення аналітичних ліній необхідно знати якісний фазовий склад або попередньо провести якісний фазовий аналіз.

2.2 Методика дослідження структури методами електронної мікроскопії

Поняття "структура" кристалічних тіл охоплює такі деталі будови: електронну будову атомів і характер їхньої взаємодії в кристалі; просторове положення, розмір і форму кристалітів; протяжність і характер меж зерен; частинок; наявність і щільність дефектів кристалічної будови (вакансій, дислокацій тощо); наявність дефектів структури у вигляді пор, раковин, тріщин, хімічної неоднорідності; прояв текстурованості тощо.

2.2.1 Растрова електронна мікроскопія

Під час взаємодії електронного зонда зі зразком, крім розсіяного випромінювання, що пройшло і використовується в просвічувальній електронній мікроскопії, формуються й інші види випромінювання (рис. 2.2), найбільш інформативними з яких є:

- вторинні електрони генеруються тонкими приповерхневими шарами (порядку кількох нанометрів); вони дуже чутливі до стану поверхні, цей вид випромінювання несе інформацію про рельєф поверхні;

- відбиті електрони – електрони, відбиті від зразка пружним розсіюванням (глибина генерації приблизно кількох мікрометрів). Інтенсивність сигналу безпосередньо пов'язана із середнім атомним номером досліджуваної області зразка, тому, крім інформації про морфологію поверхні, цей вид випромінювання містить інформацію і про склад;

- характеристичне рентгеновське випромінювання – випромінювання, генероване у випадках, коли електронний промінь "вибиває" електрони з внутрішніх оболонок атомів зразка, примушуючи електрони переходити з вищого енергетичного рівня на нижній із випромінюванням кванта рентгеновського випромінювання. Аналіз спектра дає змогу визначати елементний склад мікрооб'єктів зразка.

Кожен із цих видів випромінювання може реєструватися спеціальним детектором і використовуватися для отримання інформації про структурний стан певного шару поверхні матеріалу.

Формування контрасту в РЕМ визначається різницею детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка, чим вона більша, тим вищий контраст зображення.

Одними з найпоширеніших досліджень в РЕМ пов'язані з використанням вторинних і відбитих електронів.

Вторинні електрони (ВЕ) – електрони досліджуваного матеріалу, які отримали від електронів пучка (первинні) енергію достатню для подолання потенційного бар'єру і здатні покинути його. Основна частина ВЕ виходить із

глибини до 10 нм, тобто область генерації сигналу мінімальна, а просторова роздільна здатність максимальна.

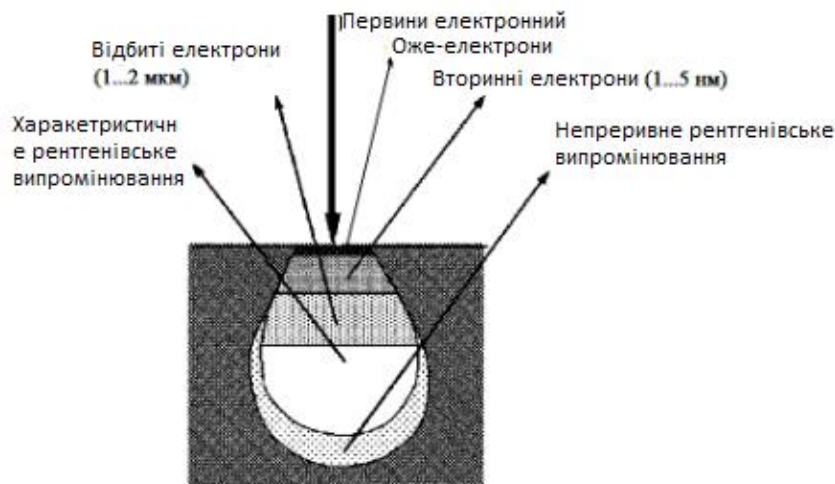


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення області генерації випромінювання в твердому тілі

Секторальний детектор вторинних електронів. Зображення, отримані в режимі реєстрації вторинних електронів (ВЕ) детектором Еверхарта-Торлі, найбільше схожі із зображеннями, одержуваними в оптичній мікроскопії за умови бічного освітлення зразка. Це явище має назву світлооптичної аналогії в електронній мікроскопії і значно спрощує інтерпретацію отриманих зображень. Сигнал ВЕ чутливий до морфології поверхні досліджуваного об'єкта, а також до тонких моноатомних покриттів, зокрема й забруднень, здатних значно змінити роботу виходу для електронів порівняно з матеріалом підкладки.

Внутрішньолінзовий детектор вторинних електронів. Головною особливістю, як випливає з назви, є його розташування. Це дає змогу збирати більшу частину сигналу ВЕ, що, своєю чергою, значно збільшує чутливість. Вимоги до зразків при цьому помітно підвищуються, крім того, тут уже не можна ігнорувати вуглецеві забруднення, які виникають у результаті сканування електронним пучком, що призводить до значного зменшення максимального часу експозиції.

Детектування відбитих/зворотнорозсіяних електронів (ЗРЕ). Сигнал ЗРЕ виходить з більшої глибини, ніж ВЕ, до декількох мкм. Інтенсивність сигналу залежить від порядкового номера елемента досліджуваного матеріалу, що призводить, як результат, до матеріального контрасту поверхні.

Окрім суцільних тіл на РЕМ успішно вивчають порошки, в яких важливо оцінити морфологію частинок, їхню дисперсію та інші параметри, що вимагають отримання об'ємної інформації.

2.3 Спікання із застосуванням зовнішніх полів

Зовнішні поля поділяються на електромагнітні (ЕМ) поля, що змінюються в часі, і прямі електричні поля. ЕМ-поля поділяються на дві підкатегорії: лазерні та мікрохвильові. У даний час методи консолідації за допомогою електричного поля охоплюють від звичайного резистивного гарячого пресування до високоенергетичної високошвидкісної обробки [99], динамічного магнітного ущільнення (DMC) [100], ущільнення електричним розрядом (EDC) [101] і методів спікання, активованих полем (FAST). За винятком DMC і EDC, ці методи використовують проходження електричного струму для забезпечення резистивного нагрівання порошків за рахунок ефекту Джоуля.

В EDC і FAST активація частинок порошку досягається застосуванням електричних розрядів. Основна відмінність між EDC і FAST полягає в кількості розрядів: тільки один розряд в першому випадку і кілька розрядів в другому. Електричний розряд сам по собі не ущільнює порошки, тому для збільшення кінцевої щільності потрібна додаткова енергія. Ця додаткова енергія може бути механічною, як прикладений тиск, і тепловою, що досягається генерацією вищої температури, ніж та, що створюється електричним розрядом.

2.3.1 Іскроплазмове спікання

Іскроплазмове спікання (ІПС) також відоме під назвою "технологія спікання в електричному полі" (FAST).

Цей спосіб набув своєї популярності завдяки тому, що він дозволяє за декілька хвилин спікати матеріали до густини, близької до теоретичної (більше 99 %). Метод полягає у наступному:

- порошок поміщають в графітову прес-форму і піддають односторонньому стиску 150-200 МПа;
- не знімаючи навантаження, через прес-форму пропускається великий постійний струм (більше порядку одиниць-десятків кА), який викликає швидке і рівномірне нагрівання зразка.

Швидкість нагріву може складати 600-1000 °С/хв, а витримка від декількох хвилин. Це дозволяє зберігати розмір зерен у субмікронному діапазоні.

Однак іскрове плазмове спікання визначається складними швидкоплинними взаємозалежними електричними і тепловими процесами. У зв'язку з цим підбір режимів спікання на практиці здійснюється емпіричним шляхом [102].

Переваги методу:

- рівномірний розподіл температури при спіканні;
- висока щільність виробу;
- мала тривалість технічних процесів;
- мінімальний вплив на мікроструктуру;
- нанопорошки спікаються без істотного зростання зерна.

Недоліками є дороговизна, пов'язана з обмеженою продуктивністю та використанням витратних графітових форм, труднощі спікання великогабаритних і складних за формою виробів, а також можливе забруднення зразка вуглецем з прес-форми. Але останню проблему можливо вирішити за допомогою відпалу на повітрі при температурах, менших за температур початку активного росту зерен.

2.4 Визначення твердості

Твердість матеріалу - характеристика матеріалу, що відображає його міцність і пластичність. Твердість характеризує міру опору пластичній деформації [103].

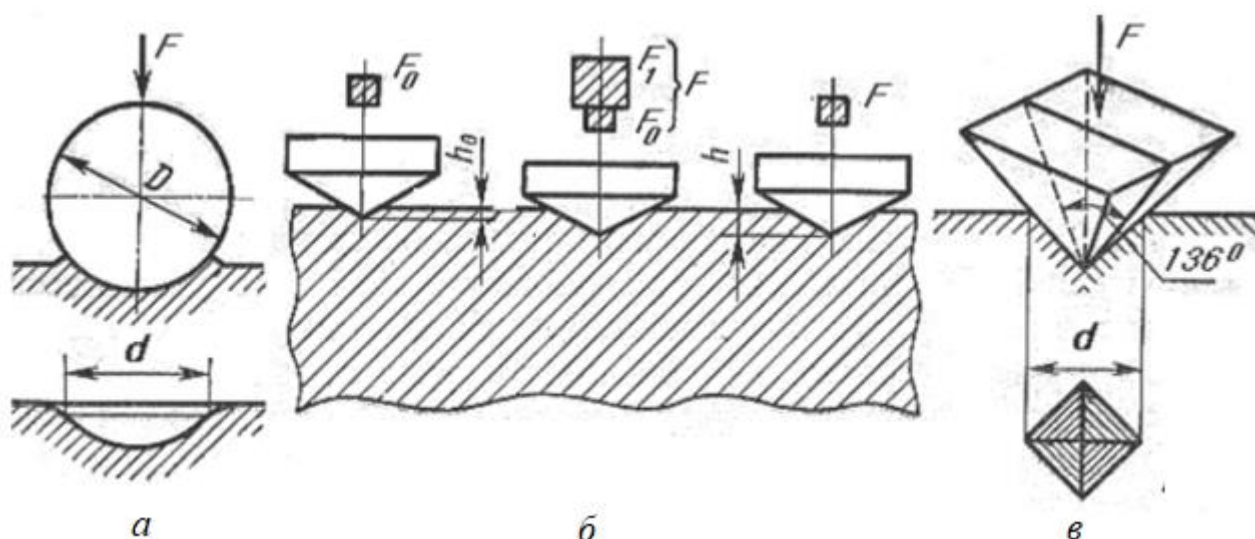
Найзручнішими з практичної точки зору виявилися способи Брінелля, Роквелла, Віккерса, це способи вдавлювання (методи індентування).

Індентування залишається найпростішим, найшвидшим, найчутливішим та найуніверсальнішим методом дослідження механічних властивостей різноманітних матеріалів, покриттів, тонких плівок тощо, який не потребує виготовлення спеціальних зразків та еталонів.

У переважній більшості випадків його можна вважати неруйнівним методом випробування або контролю, що допускає подальшу експлуатацію контрольованого матеріалу або виробу. У найпростіших випадках за результатами впровадження жорсткого індентора визначають твердість матеріалу H .

У результаті вдавнення досить великим навантаженням поверхневі шари матеріалу, що знаходяться під наконечником і поблизу нього, пластично деформуються. Після зняття навантаження залишається відбиток. Особливість деформації, що відбувається при цьому, полягає в тому, що вона протікає тільки в невеликому обсязі, оточеному недеформованим матеріалом. У таких умовах випробування, близьких до всебічного нерівномірного стиснення, виникають головним чином дотичні напруги, а частка напружень, що розтягують, є незначною порівняно з тими, які отримують під час інших видів механічних випробувань (на розтягнення, вигин, крутіння, стиснення). Під час вимірювання твердості вдавлюванням пластичної деформації зазнають не тільки пластичні сплави, а й метали, які під час звичайних механічних випробувань (на розтягнення, вигин, крутіння, стиснення) руйнуються крихко, майже без макроскопічної помітної пластичної деформації. Таким чином, при впровадженні індентора поблизу області контакту створюється складний напружений стан, близький до всебічного стиснення, а деформація, що поширюється вглиб матеріалу, має як пружну (оборотну), так і пластичну (необоротну) складову.

Як зазначалося вище, статичним методом вимірювання твердості називається такий, за якого індентор повільно і безперервно вдавлюється у випробовуваний матеріал із певним зусиллям. До статичних методів відносять такі найвідоміші способи вимірювання твердості: вимірювання твердості за Брінеллем, Роквеллом і Віккерсом (рис. 2.3) [104].



a – за Брінеллем; *b* – за Роквеллом; *c* – за Віккерсом

Рисунок 2.3 – Схема вимірювань твердості [104]

Твердість за Віккерсом, порівняно з наведеними використовує невеликі навантаження, що дає змогу точніше вимірювати твердість у матеріалах із високою твердістю; підходить для широкого діапазону матеріалів, включно з металами, керамікою і пластмасами; створює маленькі сліди, що корисно для тонких і малорозмірних зразків і забезпечує вищу точність вимірювань порівняно з деякими іншими методами твердості. При стандартному методі вимірювання твердості за Віккерсом у поверхню зразка вдавлюють алмазну чотиригранну піраміду з кутом при вершині 136° . Відбиток виходить у вигляді квадрата (рис. 2.3 *c*). Діагональ відбитка вимірюють після зняття навантаження. Алмазний конус застосовується для випробування твердих матеріалів, а сталева кулька для м'якших матеріалів.

Число твердості обчислюють за формулою:

$$HV = H = \frac{P}{F} = \frac{kP}{d^2} = \frac{1,854P}{d_v^2},$$

де P – навантаження на індентор, кгс;

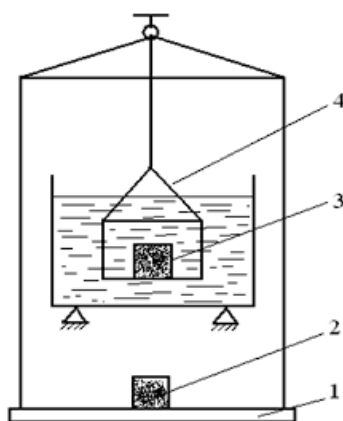
F – площа поверхні відбитка;

d_v – діагональ і діаметр відбитка, мкм;

k – коефіцієнт, що залежить від форми індентора і для піраміди Віккерса дорівнює 1,854.

2.5 Визначення густини методом гідростатичного зваження

В основі методу лежить закон Архімеда: спочатку визначається маса зразка на повітрі, після чого – в рідині відомої густини (частіше всього дистильована вода). При першому зважуванні визначається маса тіла, а по різниці результатів обох зважувань – його об'єм. Щільність виробу дорівнюватиме частці від ділення маси на об'єм. Схема методу наведена на рисунку 2.4.



1 – чашка терезів; 2 – зразок, що зважується на повітрі; 3 – зразок, що зважується в рідині; 4 – кошик

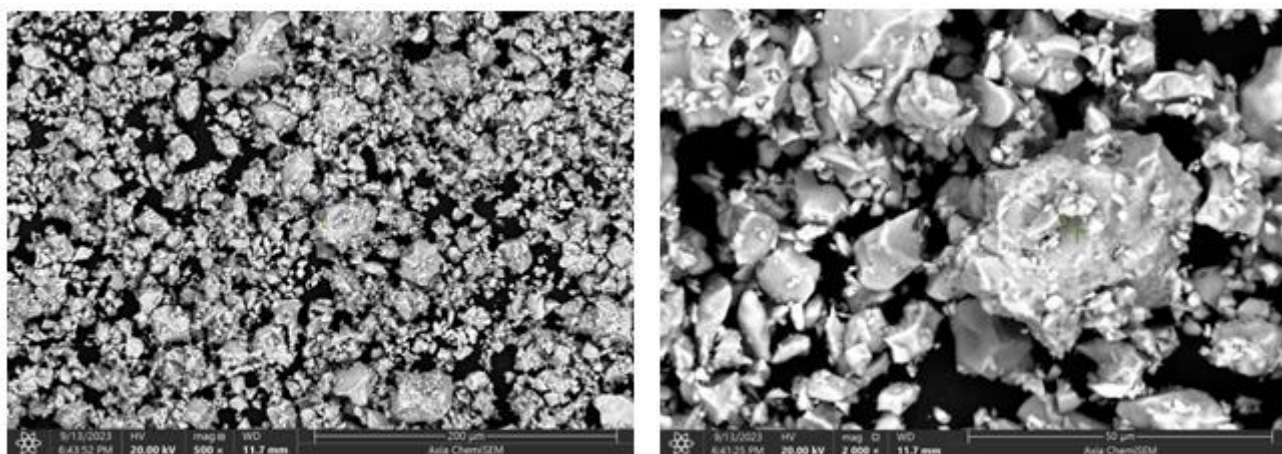
Рисунок 2.4 – Схема устаткування для гідростатичного зважування

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У якості джерела Мо застосовувався парамолібдат амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фірми Thermo Fisher Scientific Inc. чистоти 81-83 %, який змішувався з Ti_5Si_3 чистоти 99,5 % виробника Xi'an function material group Co.,Ltd з подальшим його розкладанням до оксидів молібдену і наступним відновленням до чистого Мо. Відновниками оксиду молібдену були гліцерин чистоти 99,8 % (як джерело вуглецю) та водень.

Кількість вихідних речовин розраховувалася відповідно до утворення 40 об. % Мо.

У якості «ядра» композиційного порошку Ti_5Si_3 -Мо був взятий порошок Ti_5Si_3 неправильної форми частинок (рис. 3.1).



a

б

a – збільшення x 500; *б* – збільшення x 2000

Рисунок 3.1 – Мікроструктура вихідного порошку Ti_5Si_3

Дослідження мікроструктури зразків здійснювалося на скануючому електронному мікроскопі Axia ChemiSEM HiVac з використанням енергодисперсійного спектрометр-аналізатора хімічного складу (EDS) з функцією ChemiSEM. У свою чергу рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснений зі швидкістю

зйомки 1 градус на хвилину в інтервалі кутів 2θ 20-90° на рентгенівському Rigaku Ultima IV.

З метою консолідації композиційних порошків, синтезованих методами відновлення у водні (далі позначено як “H₂”) і гліцерином в атмосфері аргону (далі позначено як “Ar”) було виконано їх ПС в атмосфері аргону при одновісному тиску 50 МПа, який прикладався до початку нагріву. Порошки засипалися в графітову прес-форму діаметром 20 мм. Швидкість нагріву становила 100 °C/хв до температури 1500 °C, ізотермічна витримка 10 хв. Охолодження виконували зі швидкістю 50 °C/хв. При цьому тиск знижували до 5 МПа після температури 900 °C. Для порівняння було підготовлено суміш порошків 40 об. % Мо і 60 об. % Ti₅Si₃ (далі позначено як “міх”), яку ущільнювали при аналогічних умовах ПС. На рисунку 3.2 показана мікроструктура порошку молібдену, який використовувався для приготування суміші.

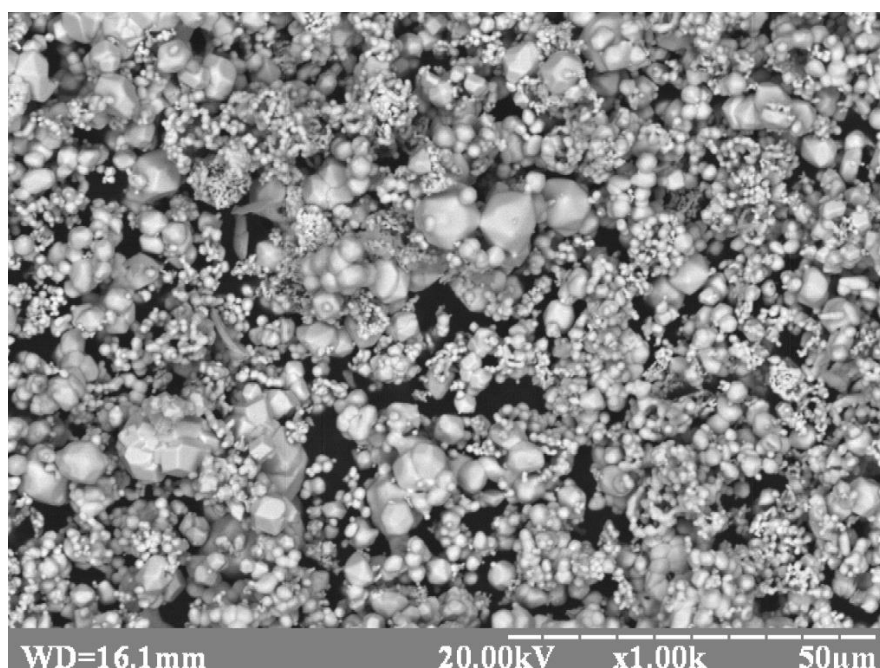


Рисунок 3.2 – Мікроструктура порошку молібдену для в порівняльній суміші

Порошки спікали на установці ПС КСЕ Н-НР D 25-SD. Під час процесу контролювалася температура за допомогою пірометра, а також фіксували переміщення пуансона. Твердість консолідованих зразків виміряно методом

Віккерса на універсальному твердомірі LHBRV 187.5DX при кімнатній температурі із навантаженням 20 кг.

3.1 Синтез відновленням гліцерином

Отримання порошків молібдену методом вуглецевого відновлення має багато переваг, таких як низька вартість, безпека та відсутність газоподібної проміжної фази Мо-О-Н [105]. Традиційне вуглецеве відновлення оксиду молібдену зазвичай здійснюється шляхом змішування оксиду молібдену та відновника перед відновленням. У нашому випадку проведено змішування $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ і порошком Ti_5Si_3 , з подальшим нагріванням на магнітній мішалці до температури 150-180 °С до повного розчинення $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потім проводиться нагрів до температури 220-240 °С. Під час цього процесу парамолібдат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розкладеться до MoO_3 . Гель з включеннями Ti_5Si_3 витримується при цій температурі до його затвердіння в склоподібну масу. Далі утворену склоподібну масу охолоджують до кімнатної температури, подрібнюють в ступці і завантажують у трубчасту піч, яку вакуумують, заповнюють інертним газом і нагрівають до температури 1100 °С з витримкою за цієї температури протягом 2 години (рис. 3.3).

У методі відновлення гліцерином температура обрана на основі досліджень, зокрема [106], [107] в яких зазначається, що за температур реакції 1000 і 1050 °С продукти відновлення являють собою Mo_2C . При підвищенні температури до 1100 °С продуктом відновлення є елементарний Мо. З фазової діаграми бінарних систем MoO_3 і С (рис. 3.4), наведеної в довіднику [106], видно, що температура і вміст вуглецю є важливими факторами, що впливають на склад продуктів вуглецевого відновлення оксиду молібдену. Молібден може бути отриманий тільки за температури відновлення вище 1050 °С, що узгоджується з експериментальними результатами згаданих досліджень.

Окрім того, у [107] показано, що у експериментах у аргоні з вищими температурами, зокрема 1250 °С також спостерігаються явні дифракційні піки Mo_2C .

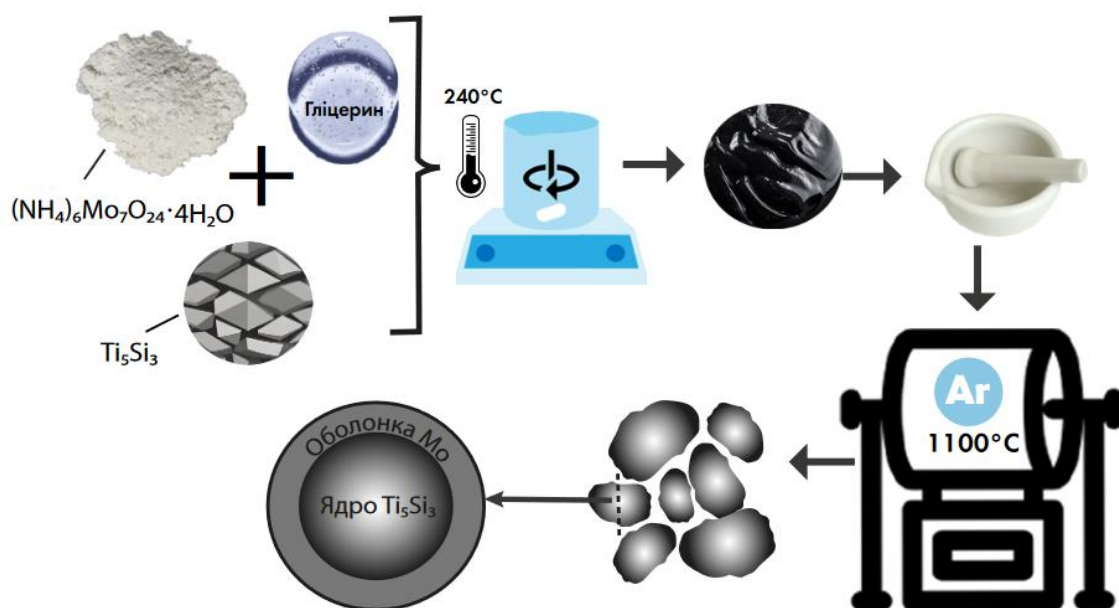


Рисунок 3.3 – Схема синтезу композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo із застосуванням відновлення оксиду молібдену гліцерином

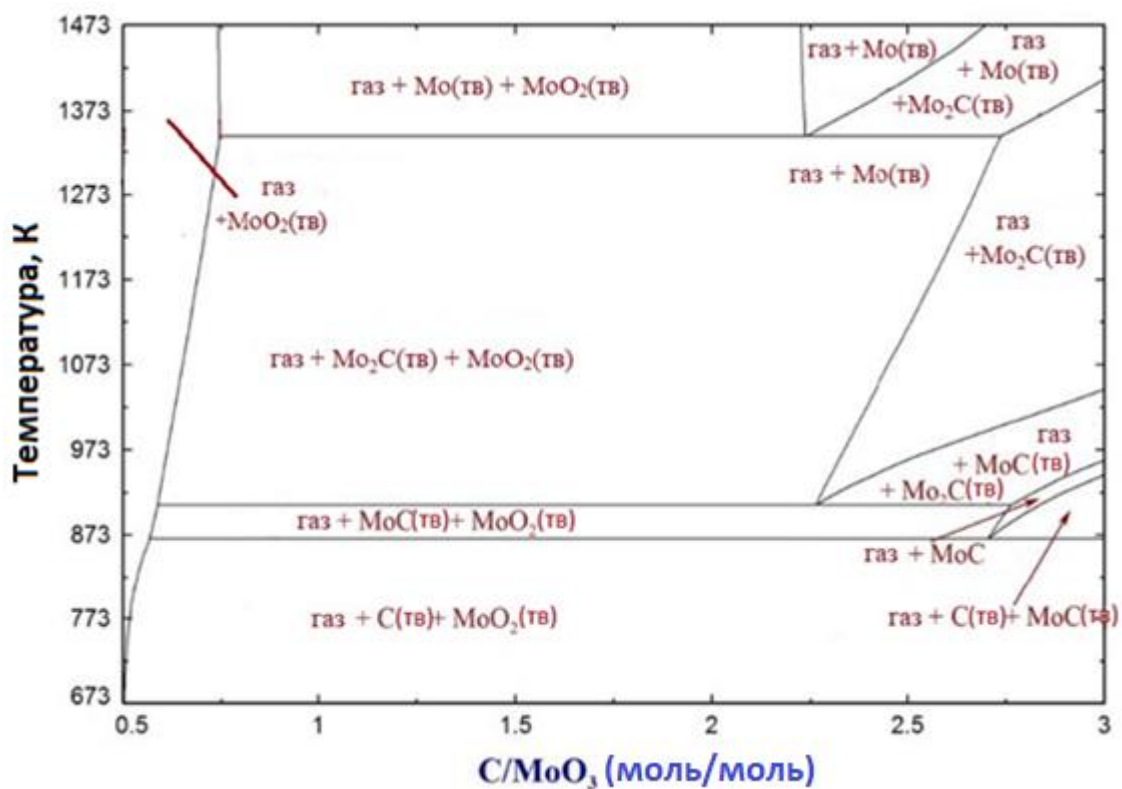
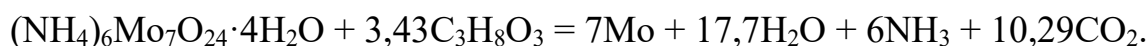
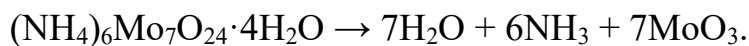


Рисунок 3.4 – Фазова діаграма стану системи MoO_3 -C (при 1 атм) [106]

Розрахунок кількості вихідних матеріалів розраховувалися виходячи з наближеної загальної реакції:



А розклад парамолібдату амонію має вигляд (перший етап):

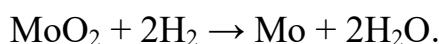
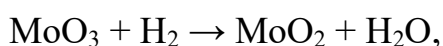


3.2 Синтез відновленням у водні

В основі процесу отримання молібдену відновленням його амонійної солі воднем лежить така брутто-реакція:



Існує дві реакції водневого відновлення MoO_3 [108]. Перша реакція належить до процесу відновлення $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$. Ця реакція протікає в інтервалі температур 450-650 °С. Нижче 450 °С процес відновлення протікає дуже повільно з утворенням проміжних оксидів Mo_4O_{11} між MoO_3 і MoO_2 . Друга реакція, що протікає в інтервалі температур 650-800 °С, відноситься до процесу відновлення $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$. Тобто відновлення воднем оксиду молібдену протікає у дві різні стадії [108]:



Окрім того, дослідження [109] показує, що ступінь (повнота проходження) відновлення залежить від швидкості нагріву і становить 100 % починаючи з 800 °С при 10 °С/хв.

Тому схема синтезу передбачала, що після змішування порошків $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і Ti_5Si_3 для досягнення повного проходження всіх етапів відновлення, синтез проводився у 2 етапи: перший при температурі 550 °С і витримкою 30 хв далі (без охолодження) нагріваємо до температури 1000 °С і витримуємо 1 годину (рис. 3.5). Процес відбувався у високочистому водні.

Було проведено кілька дослідів з метою знаходження оптимальних параметрів схем отримання та їх вдосконалення за необхідності.

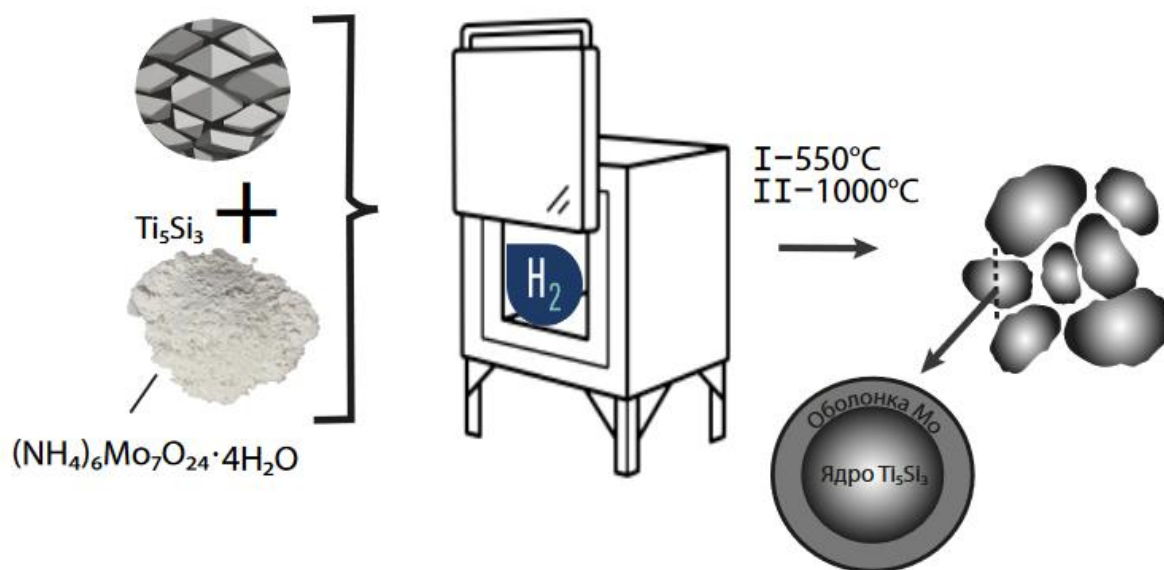


Рисунок 3.5 – Схема синтезу композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo із застосуванням відновлення оксиду молібдену у водні

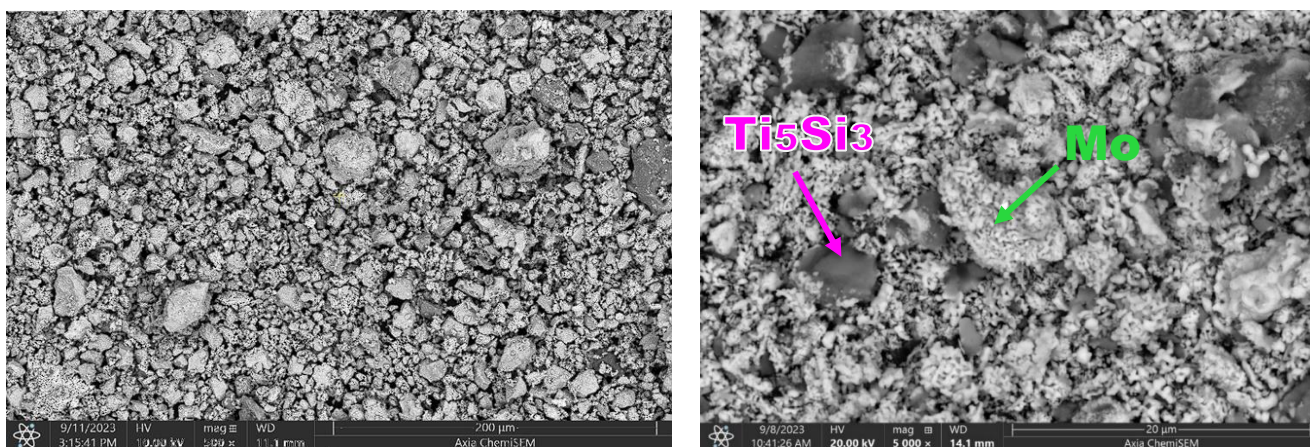
У таблиці 3.1 підсумовано основні параметри процесів синтезу та представлено маркування зразків, які будуть далі використовуватися.

Таблиця 3.1 – Склад вихідних сумішей для синтезу композитного порошку Ti_5Si_3 -Mo

Маркування синтезованого зразка	Склад вихідної суміші, г				Час витримки, год
	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (парамолібдат амонію)	Ti_5Si_3	$C_3H_8O_3$ (гліцерин)	Вода дист.	
Відновлення гліцерином					
G11	14,77	5,01	3,74	---	2
G12	11,64	4,01	2,99	2,13	2
G13	11,58	4	3,83 (+30 %)	3,04	2
G14	11,64	4,01	2,99	2,13	3
Відновлення у водні					
H1	14,5	5	---	---	1
H2	23,1	8,1	---	100	1

3.3 Закономірності формування структури, хімічного та фазового складу композиційного порошку Mo-Ti₅Si₃ зі структурою ядро-оболонка

У досліді з відновлення гліцерином G11 нагрів при 150-180 °С відбувався 7 хв з постійним перемішуванням, після чого суміш загустіла до стану неможливості перемішування. Далі відбувався нагрів при 220-240 °С протягом 40 хв до повного затвердіння. Затверділу склоподібну суміш подрібнили в ступці та просіяли через сито 0,315 для отримання однорідного вихідного порошку. Синтез відбувався протягом 2 год при температурі 1100 °С, зі швидкістю нагріву і охолодження 5,5 і 5,7 °С/хв відповідно. Після чого знову подрібнювався в ступці для однорідності. На рисунку 3.6 *а* показано загальний вигляд частинок отриманого порошку, які як і вихідний порошок ядра має неправильну форму, а на рисунку 3.5 *б* видно, що не всі частинки Ti₅Si₃ повністю покритися Mo.



а

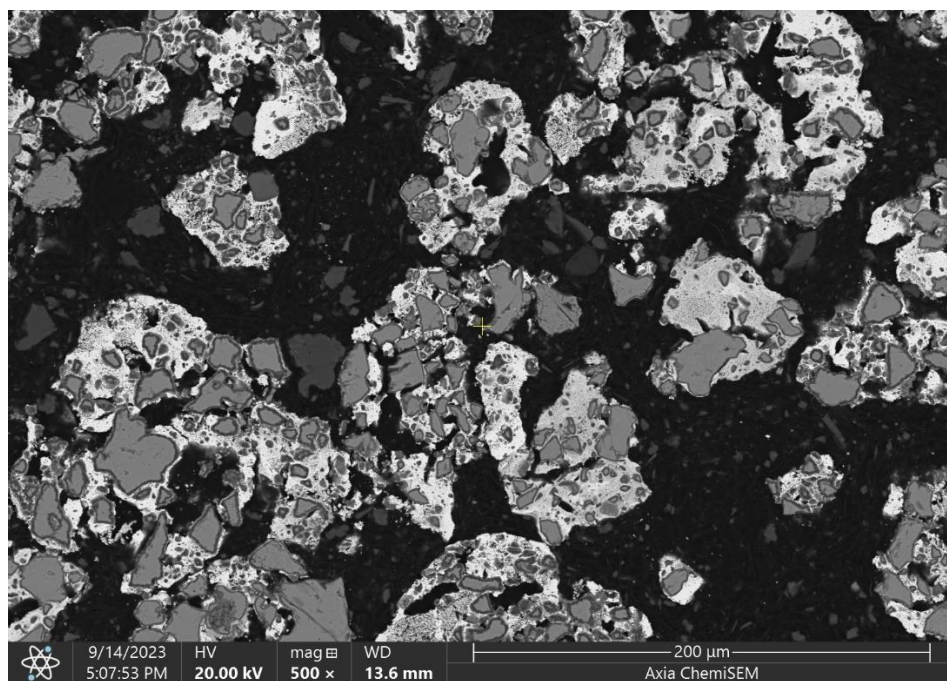
б

а – збільшення x 500; *б* – збільшення x 5000

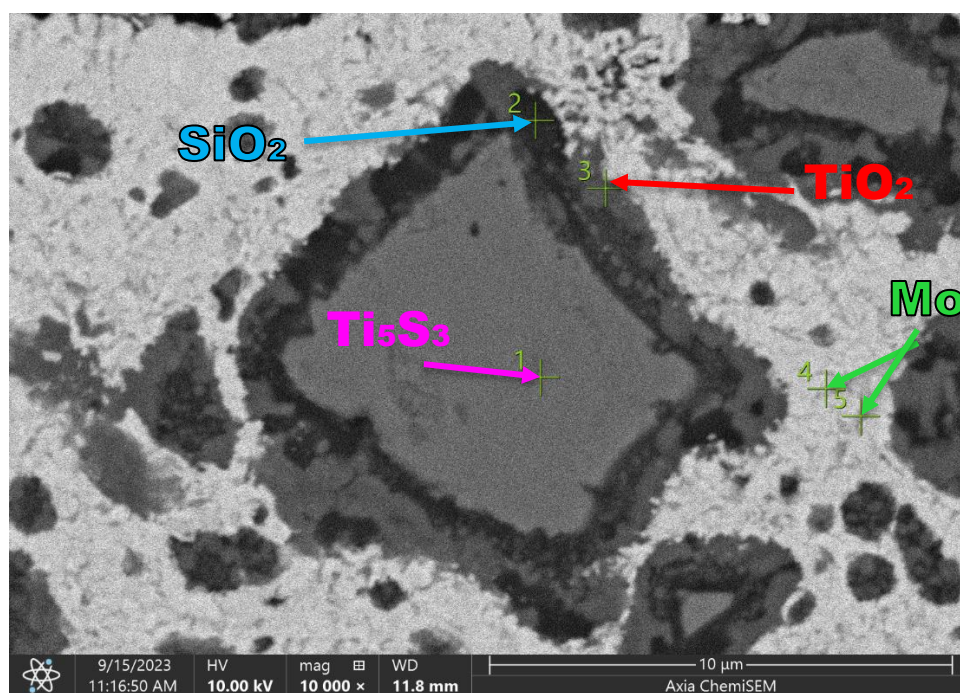
Рисунок 3.6 – СЕМ синтезованого порошку G11

На знімку шліфа G11 спостерігається наявність як мінімум 4-х фаз (рис. 3.7) і відповідно до локального хімічного аналізу навколо частинок Ti₅Si₃ утворився подвійний оксидний шар з оксидів кремнію та титану (ймовірно SiO₂ та TiO₂). При цьому аналіз мікроструктури свідчить про формування структури «ядро-оболонка»

на основі великих частинок Ti_5Si_3 , однак дрібніші через їх активність повністю перейшли в оксиди і представляють собою дрібні вclusions в молибденовій матриці.



a



б

a – збільшення x 500; *б* – збільшення x 10000

Рисунок 3.7 – SEM шліфу порошку, отриманого в досліді G1

У таблиці 3.2 наведено локальний хімічний склад у точках, позначених на рисунку 3.7.

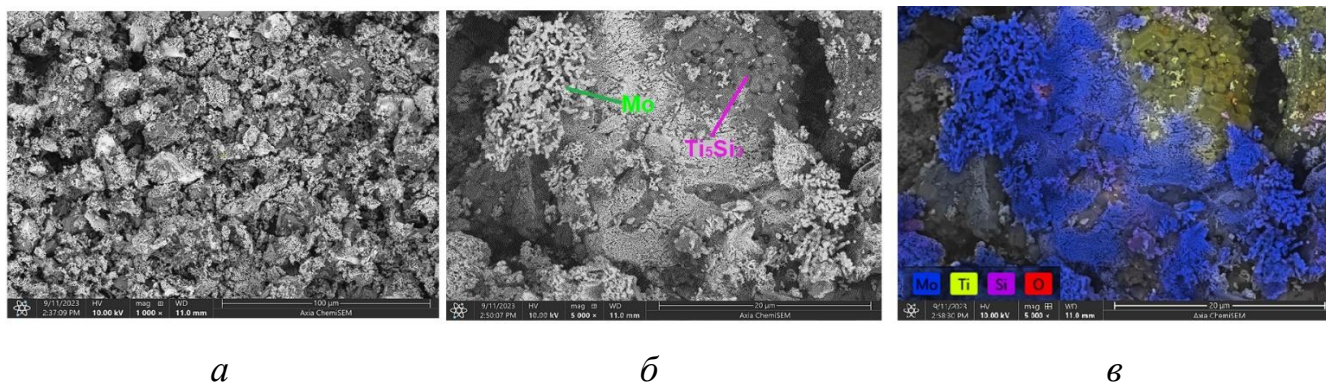
Таблиця 3.2 – Локальний хімічний склад фаз зразка G11

Елемент	Вміст, ат. %				
	т.1	т.2	т.3	т.4	т.5
O	0	69,7	67,3	12,7	42,1
Si	41,1	26,5	2	0,9	0,8
Ti	58,9	2,5	24,6	0,7	0,5
Mo	0	1,3	6,1	85,7	56,6

Розрахувавши співвідношення можна зробити припущення про наявність фаз, позначених на рисунку 3.7, але при цьому світла фаза відповідає молибдену (Mo) з присутністю його оксиду.

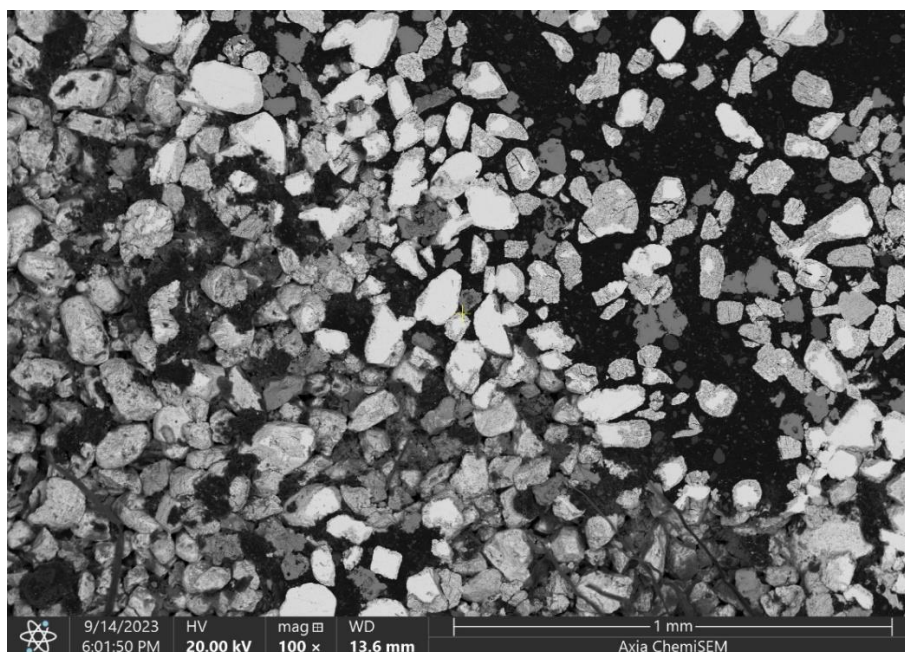
Разом з цим було проведено дослід Н1 з отримання композитного порошку Ti_5Si_3 -Mo з використанням методу відновлення воднем відповідно до схеми, зображеної на рисунку 3.4. Вихідні речовини для синтезу були взяті у тих самих пропорціях, що і для методу відновлення гліцерином (14,5 г парамолібдату амонію на 5 г силіциду титану Ti_5Si_3).

На рисунку 3.8 показано морфологію отриманого порошку.

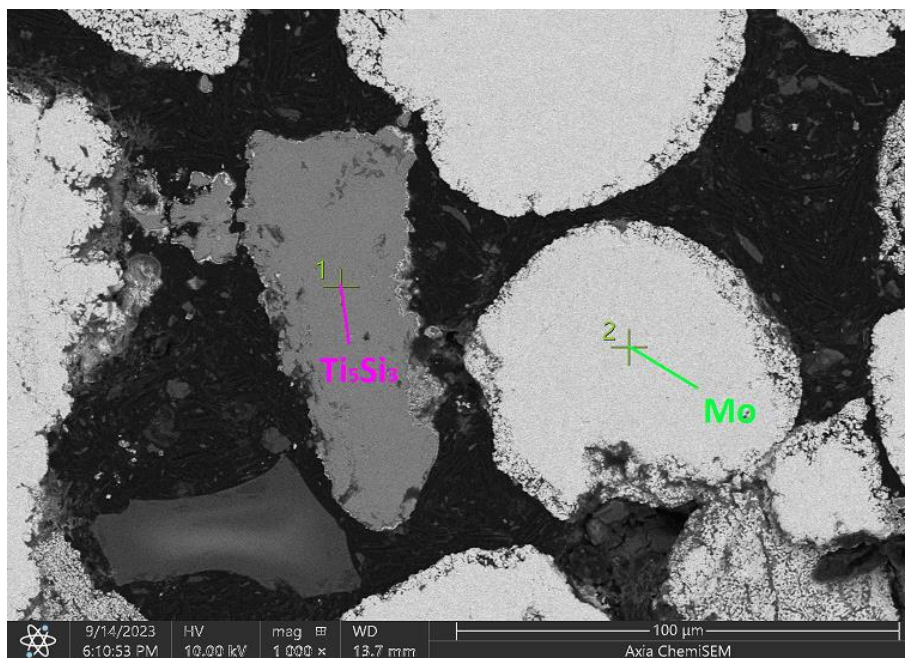


a – збільшення $\times 1000$; *б* – збільшення $\times 5000$; *в* – картування хімічних елементів
Рисунок 3.8 – Результати SEM порошку Н1, отриманого відновленням у водні

Знімок шліфа (рис. 3.9), а також аналіз локального хімічного складу (табл. 3.3) демонструє, що відновлений Мо не покрив частинки Ti_5Si_3 , а утворилася структура з окремих частинок Мо і Ti_5Si_3 .



a



б

a – збільшення x 100; *б* – збільшення x 1000

Рисунок 3.9 – SEM мікроструктури порошку Н1 отриманого методом відновленням у водні

Таблиця 3.3 – Локальний хімічний склад зразка Н1

Елемент	Вміст, ат. %	
	т.1	т.2
O	0	9,3
Si	38,2	0,7
Ti	61,8	2,8
Mo	0,1	89,6

Виходячи з результату дослідів G11 і Н1 тільки метод відновлення гліцерином виявився наближеним до бажаного результату, тому пріоритет досліджень було зроблено на нього.

Так, з метою кращого покриття частинок Ti_5Si_3 молібденом (Mo), а також для спроби запобігання утворенню оксидів на керамічних частинках було виконано такі дії:

- виключення дуже дрібної фракції з вихідного порошку Ti_5Si_3 , оскільки ультрадисперсні частинки більш активні і тому швидше взаємодіють з киснем;
- синтез при надлишковому тиску аргону;
- в суміш для відновлення додали дистильовану воду для покращення однорідності перемішування вихідних компонентів.

У досліді G12 до вихідної суміші тих самих пропорцій, що й в G11 додано 2,13 г дистильованої води. Для повноти та надійності перемішування проведено в 2 етапи: 25 хв при 50-60 °С і 20 хв при 150-180 °С після чого суміш стала надто в'язкою для подальшого змішування. Через додавання дистильованої води процес затвердіння при 220-240 °С тривав 2 год. Після розмелу і просіювання, синтез композитного порошку проводився аналогічно до G11.

На рисунку 3.10 показано морфологію отриманого порошку та мапу розподілу хімічних елементів, з яких видно, що отриманий порошок, як і G11 також має неправильну геометричну форму, але краще покритий шаром молібдену, оскільки відсутні оголені частинки Ti_5Si_3 .

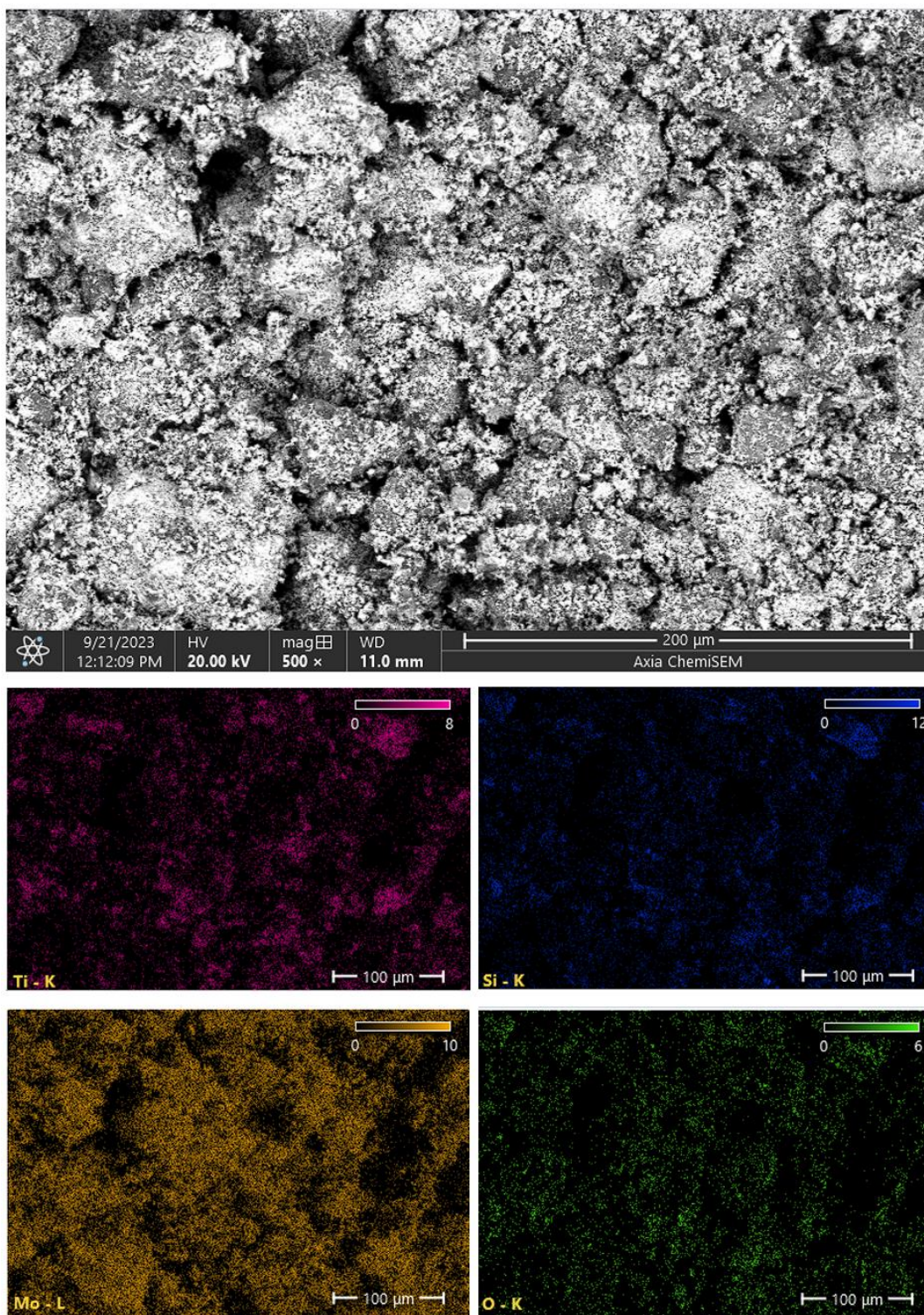


Рисунок 3.10 – SEM синтезованого порошку G12 та мапи розподілу хімічних елементів

Як показано на мікроструктурі шліфа (рис. 3.11), була отримана структура, подібна до G11, однак візуально встановлюються лише 3 фази. Слід зазначити, що оксидний шар між частинками Ti_5Si_3 і молібденовою оболонкою є тоншим і

одноріднішим, порівняно з дослідом G11. При цьому мапа розподілу хімічних елементів (рис. 3.12) і локальний хімічний аналіз по точкам (табл. 3.4) свідчить, що оксидний прошарок також є складу $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Виходячи з цього, можна припустити про наявність 4-х фаз: Ti_5Si_3 , TiO_2 , SiO_2 і Mo .

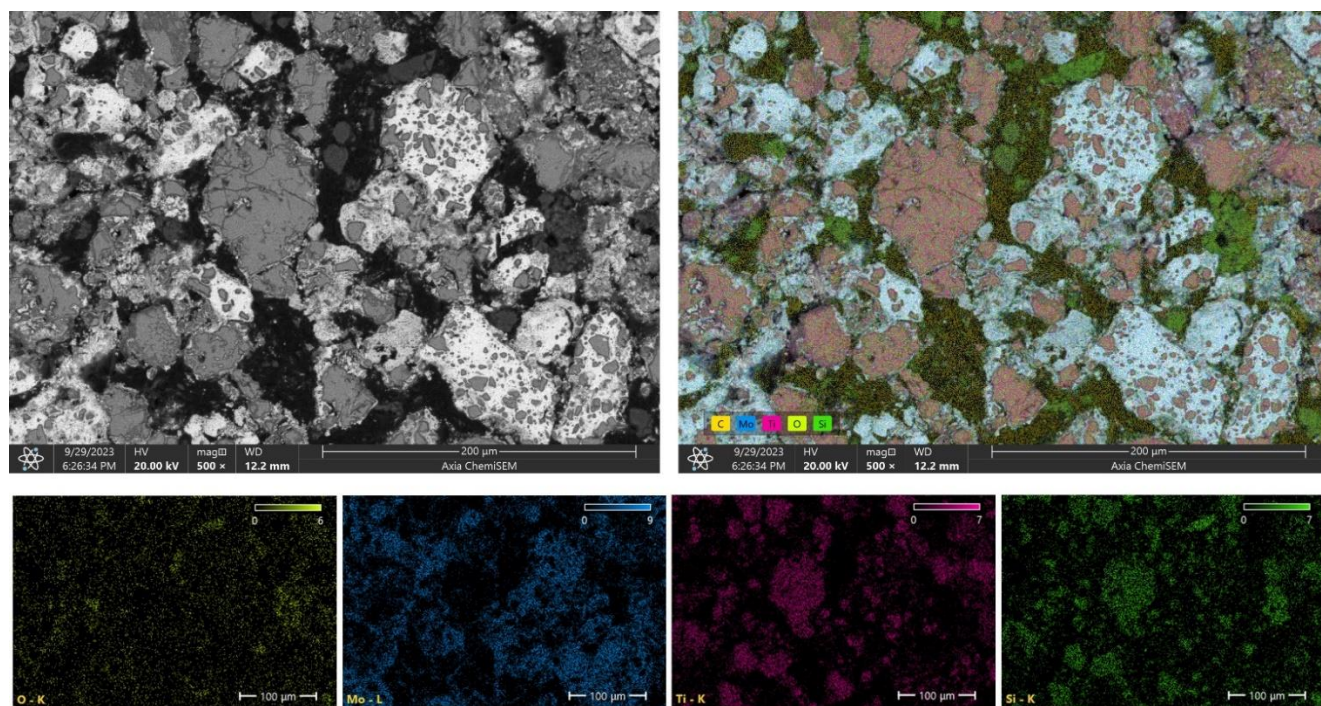


Рисунок 3.11 – СЕМ шліфу синтезованого порошку G12 (збільшення x 500) та мапа розподілу хімічних елементів

Таблиця 3.4 – Локальний хімічний склад зразка G12

Елемент	Вміст, ат. %		
	т.1	т.2	т.3
O	60,9	26,6	0,0
Si	13,2	1,0	36,9
Ti	23,2	1,5	61,9
Mo	2,7	70,9	1,2

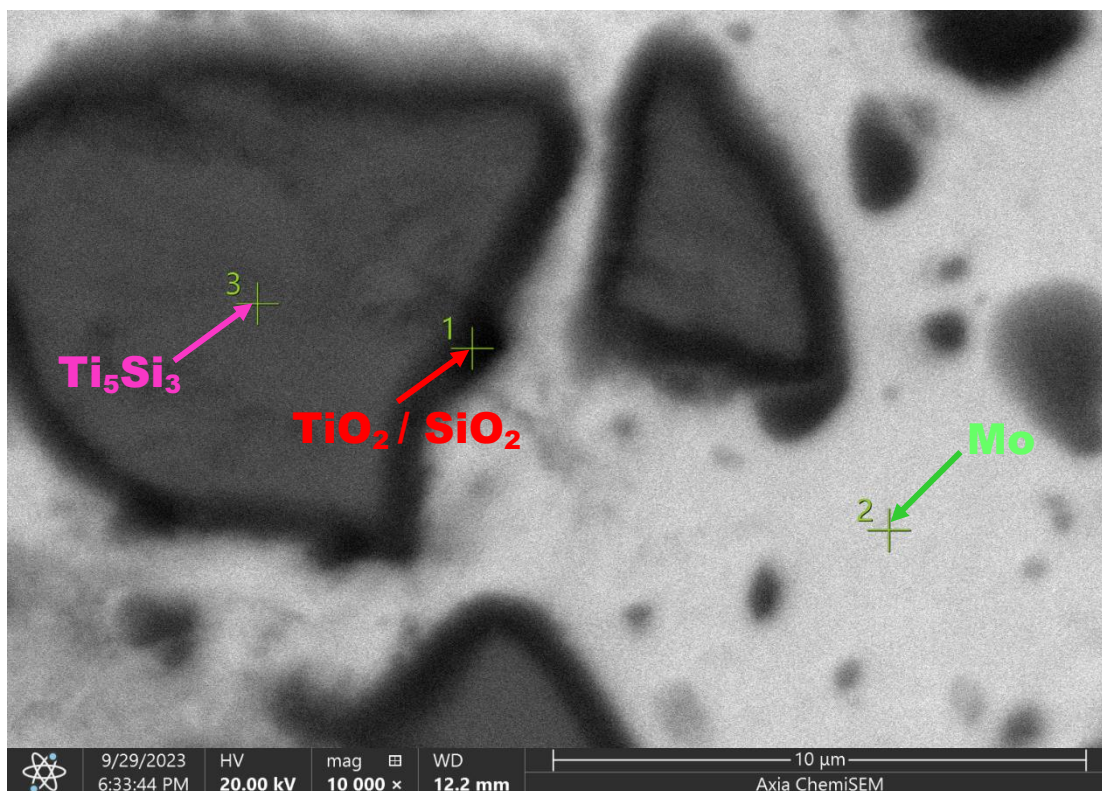
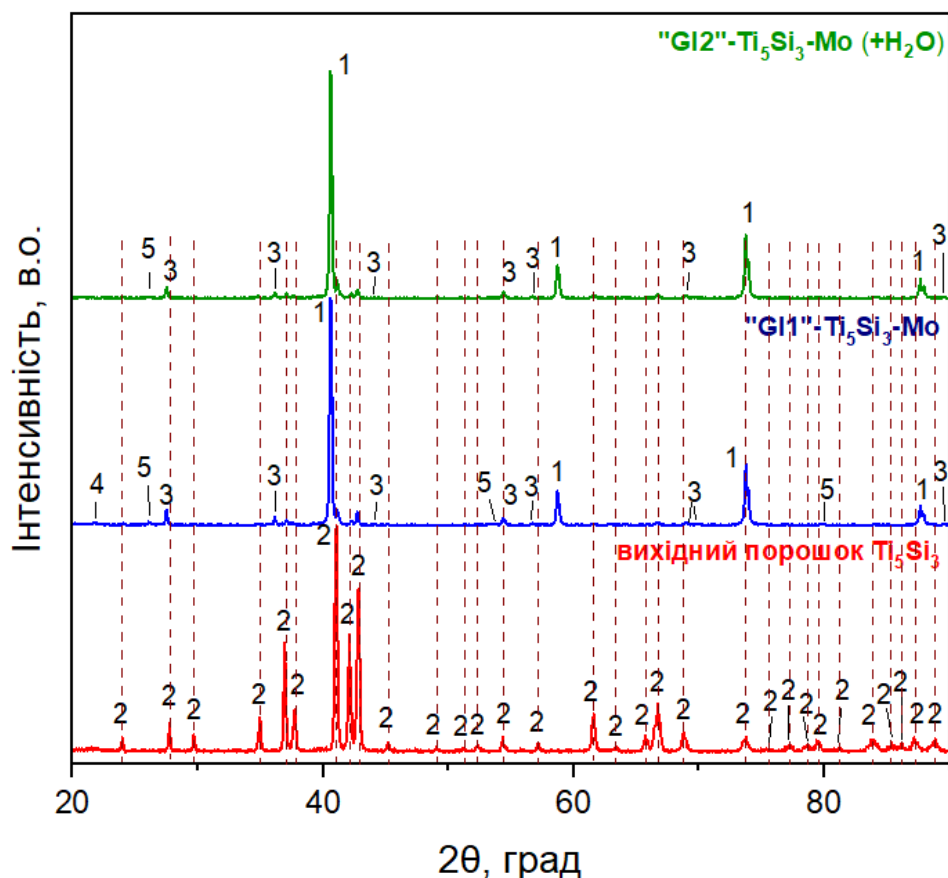


Рисунок 3.12 – СЕМ шліфу порошку отриманого в досліді G12 (збільшення x 1000) та точки для визначення локального хімічного складу

Рентгенофазовий аналіз (рис. 3.13) свідчить, що у зразку G11 присутня фаза MoO_2 , а SiO_2 відповідає лише один пік, на основі чого не можна бути впевненим у присутності даної фази і що може бути пов'язано з її аморфним станом в одержаному порошку. Водночас у зразку G12 лише один пік відповідає MoO_2 , тому її складно ідентифікувати.

При цьому дослідження [110] підтверджує можливість утворення подвійної оксидної плівки (TiO_2 і SiO_2) на поверхні Ti_5Si_3 при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$, що наближено до температури проведення даного досліді ($1100\text{ }^\circ\text{C}$).

На рентгенограмі найбільшу інтенсивність мають піки молибдену, що пов'язано з його природою (особливостями кристалічної ґратки) і роллю в якості матриці. У свою чергу інші фази мають меншу інтенсивність через їх знаходження за шаром Mo, який мають пройти рентгенівські промені, що додатково ускладнює якісну ідентифікацію фаз.



1 – Mo; 2 – Ti_5Si_3 ; 3 – TiO_2 ; 4 – SiO_2 ; 5 – MoO_2

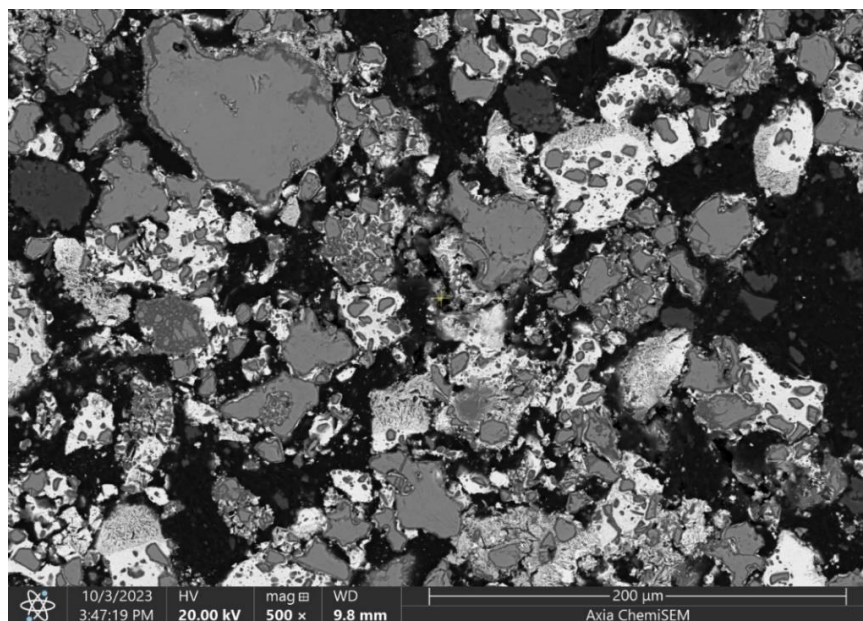
Рисунок 3.13 – Результати рентгенофазового аналізу синтезованих порошків G11, G12 методом відновлення гліцерином у порівнянні з вихідним порошком Ti_5Si_3

Також для зразка G12 відсутні піки фази SiO_2 , що може свідчити про її відсутність або аморфний стан.

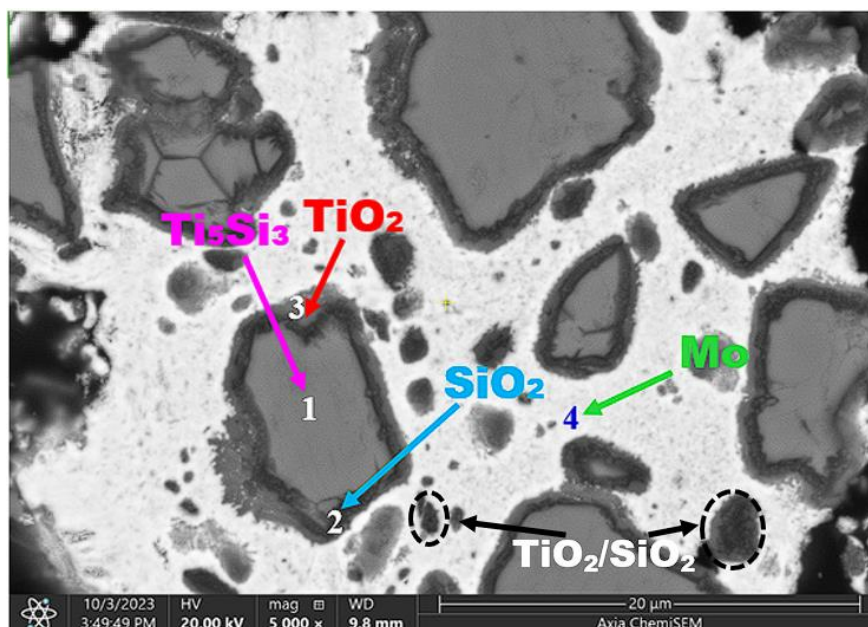
Після цього проведено спробу повніше відновити можливий MoO_2 та покращити однорідність композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo (G13). Для цього збільшено кількість доданого гліцерину на 30 %. Дослід проведено в умовах, аналогічно G12, однак витримка при 220-240 °C збільшилася до 150 хв, а вихідна суміш перед відновленням протиралася в сито 80 мкм з метою покращення газопроникності.

Аналіз шліфа синтезованого порошку G13 (рис. 3.14) знову показує подвійний оксид навколо частинок Ti_5Si_3 .

А результати локального аналізу локального хімічного складу (рис. 3.14 б і табл. 3.5) і РФА (рис. 3.15) свідчать про відсутність різниці фазового складу між зразками з додатковим вмістом (+ 30 %) гліцерину ($C_3H_8O_3$) і за попередньо розрахованими співвідношеннями.



a



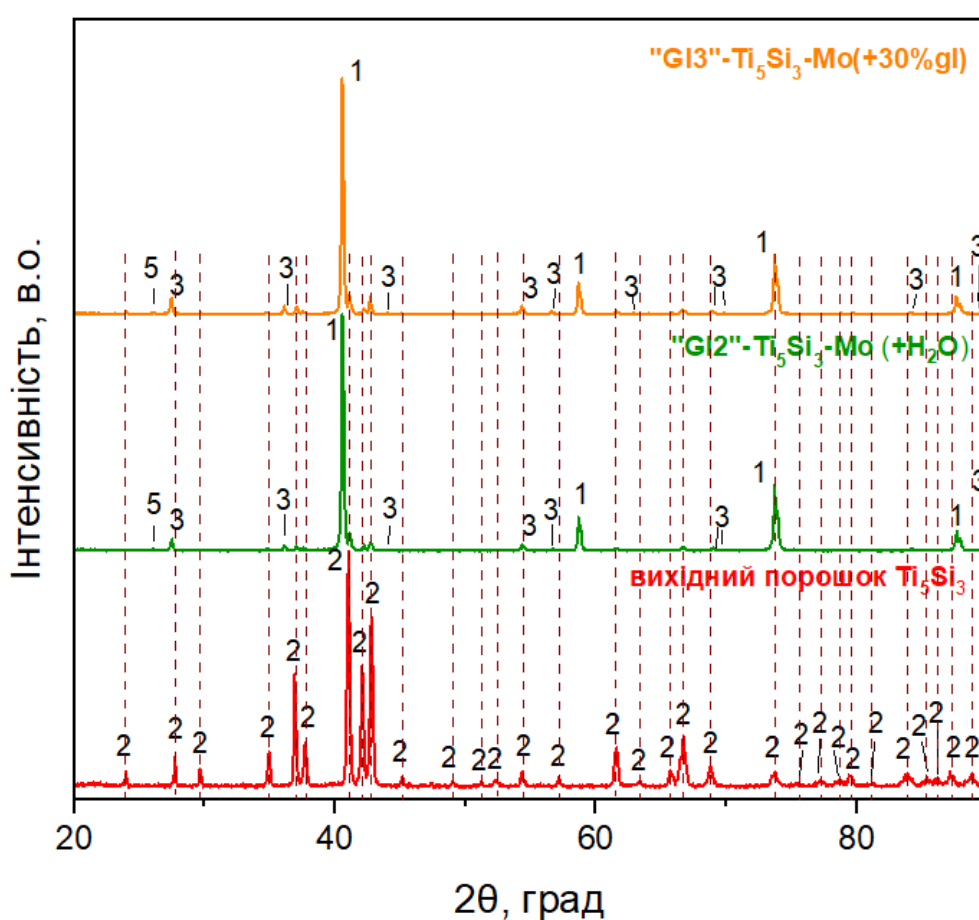
б

a – збільшення x 500; *б* – збільшення x 10 000

Рисунок 3.14, аркуш 2 – СЕМ мікроструктури порошку G13 (з додатковим гліцерином)

Таблиця 3.5 – Локальний хімічний склад зразка G13

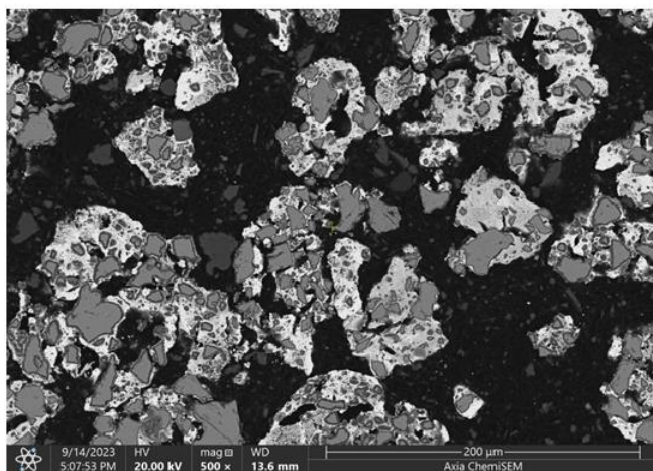
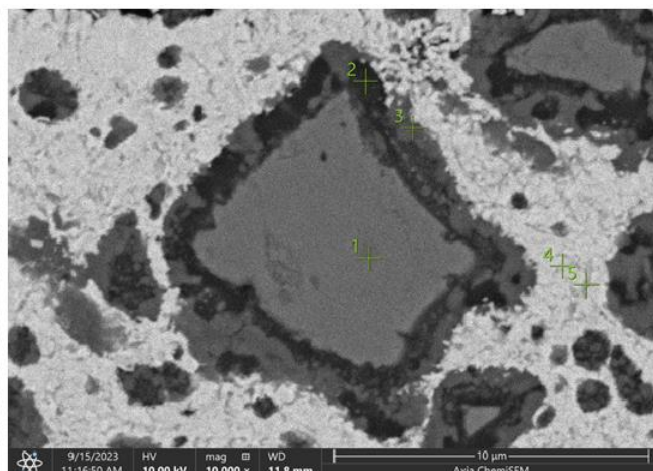
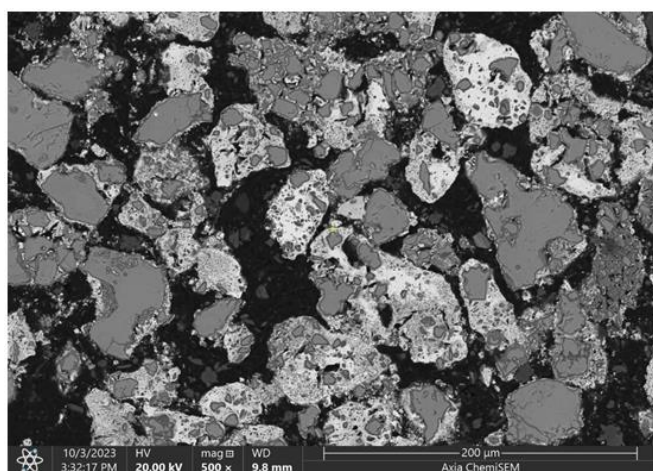
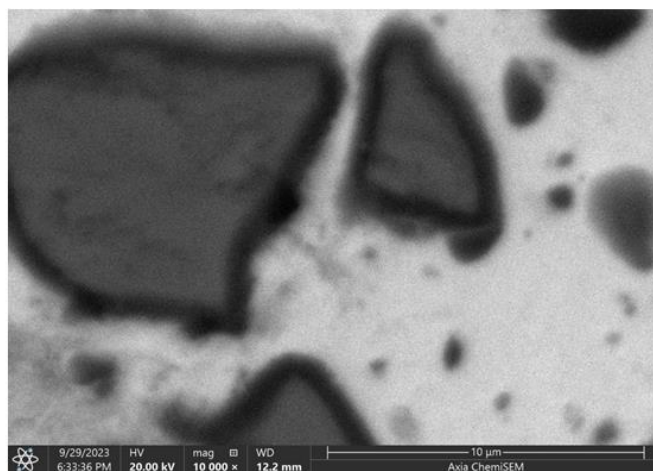
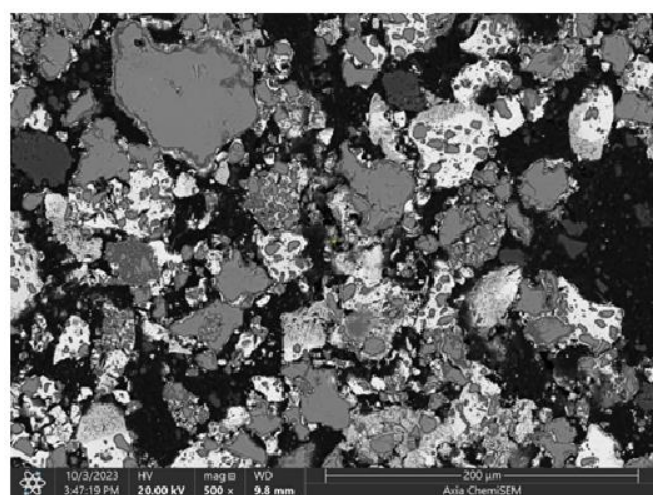
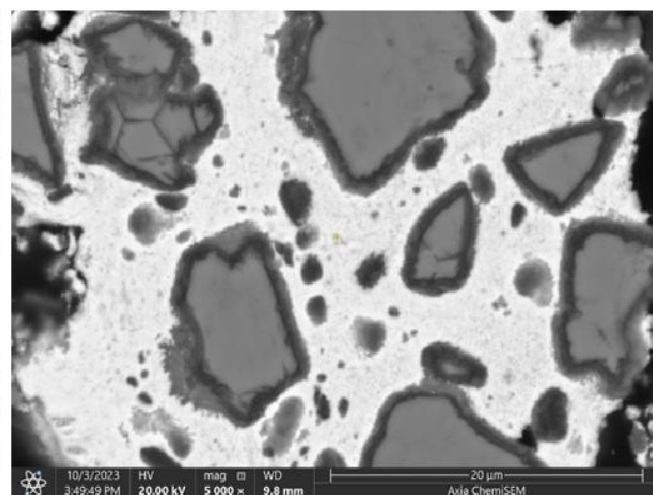
Елемент	Вміст, ат. %			
	т.1	т.2	т.3	т.4
O	0	66,4	60,5	25,2
Si	36,8	11,1	6,9	0,7
Ti	63,1	14,0	25,4	1,1
Mo	0,1	8,5	7,2	72,9



1 – Mo; 2 – Ti₅Si₃; 3 – TiO₂; 4 – SiO₂; 5 – MoO₂

Рисунок 3.15 – Результати рентгенофазового аналізу синтезованих порошків G12, G13 (+30% гліцерину) у порівнянні з вихідним порошком Ti₅Si₃

Загалом, використовуючи наведений метод відновленням гліцерином вдається отримати порошок Ti₅Si₃-Mo структури «ядро-оболонка», але у всіх дослідах (рис. 3.16) має місце подвійний TiO₂-SiO₂ оксидний шар навколо Ti₅Si₃.

*a**б**в**г**д**е*

a, б – G11; в, г – G12; д, е – G13

Рисунок 3.16 – Порівняння мікроструктур синтезованих порошків методом відновлення гліцирином у дослідах

Для запобігання утворення або зменшення його товщини можна спробувати проводити синтез за нижчих температур, але, відповідно до діаграми стану, це може спричинити появу у складі карбїду або оксиду молібдену. При цьому серед проведених дослідів найкращий результат досягнутий у G12 (з додаванням дистильованої води при перемішуванні), тому фактична оптимальна схема синтезу матиме вигляд, показаний на рисунку 3.17.

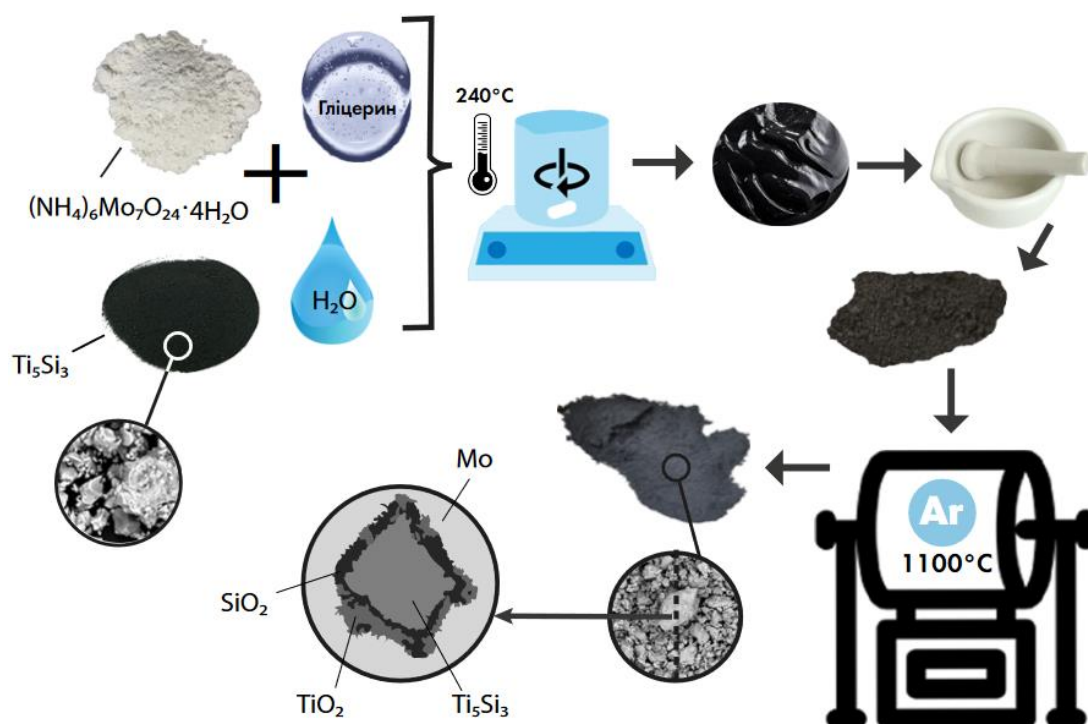
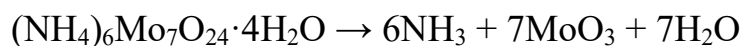


Рисунок 3.17 – Схематичне зображення синтезу композиційного порошку Ti_5Si_3 -
Mo структури «ядро-оболонка»

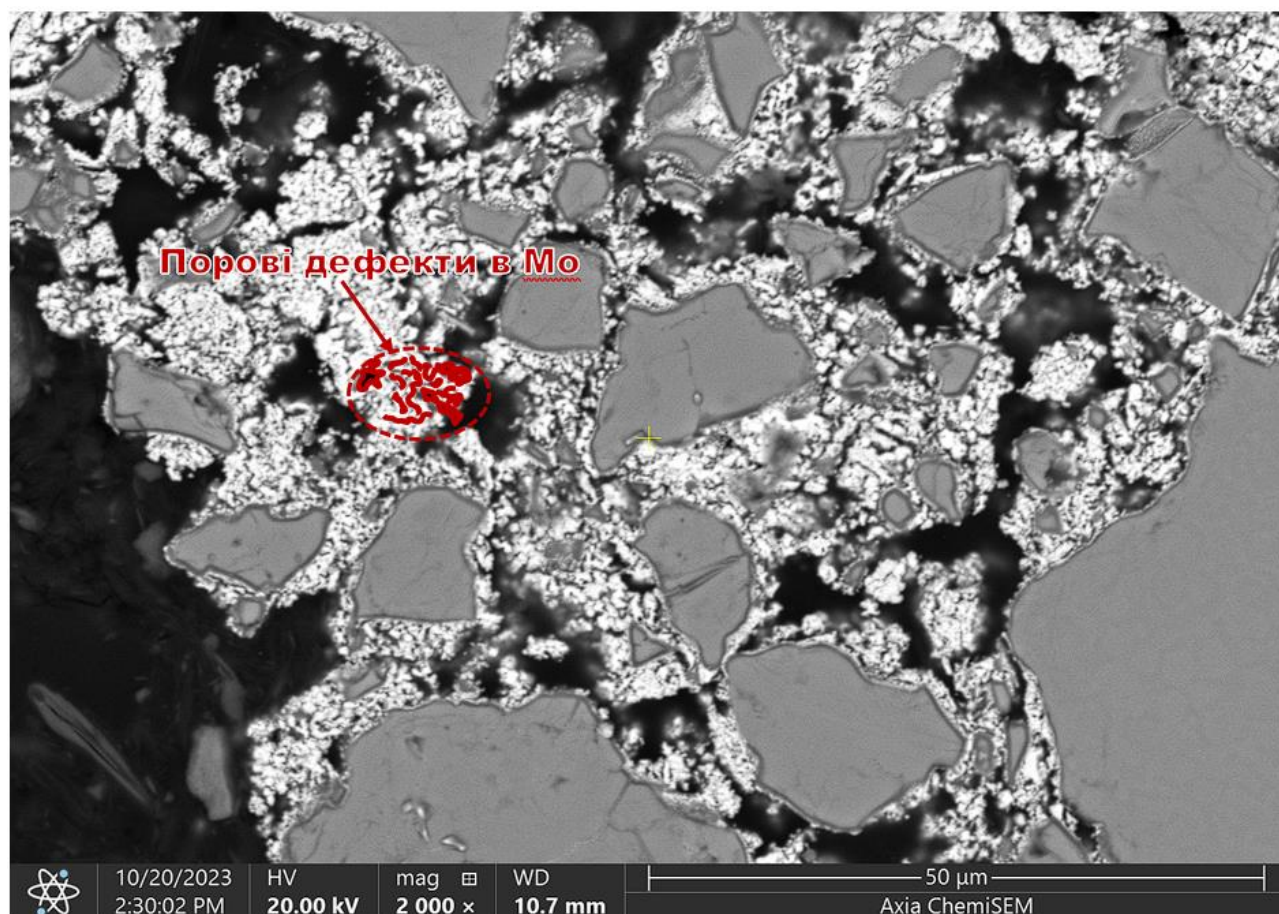
Оскільки вдосконалення процесу змішування шляхом додавання дистильованої води (дослід G12 порівняно з G11) мав позитивний вплив на ступінь однорідності композиційного порошку у методі відновлення гліцерином, було вирішено застосувати цей крок й у методі відновлення у водні. До 23,1 г парамолібдату амонію $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ додано 100 г дистильованої води з подальшим перемішуванням протягом 20 хв при 50-60 °C для повного розчинення. В розчин додано 8,1 г силїциду титану Ti_5Si_3 після чого випаровувалася вода

протягом 4 год при температурі 80-100 °С, не доводячи до кипіння, і з якої виділялася сіль молібдену, рівномірно покриваючи частинки Ti_5Si_3 . При цьому спостерігався характерний запах аміаку, тому, скоріш за все, частково мала місце реакція:



Синтез проводився у 2 етапи: перший при температурі 550 °С і витримкою 30 хв, другий – при температурі 1000 °С і витримкою 1 годину.

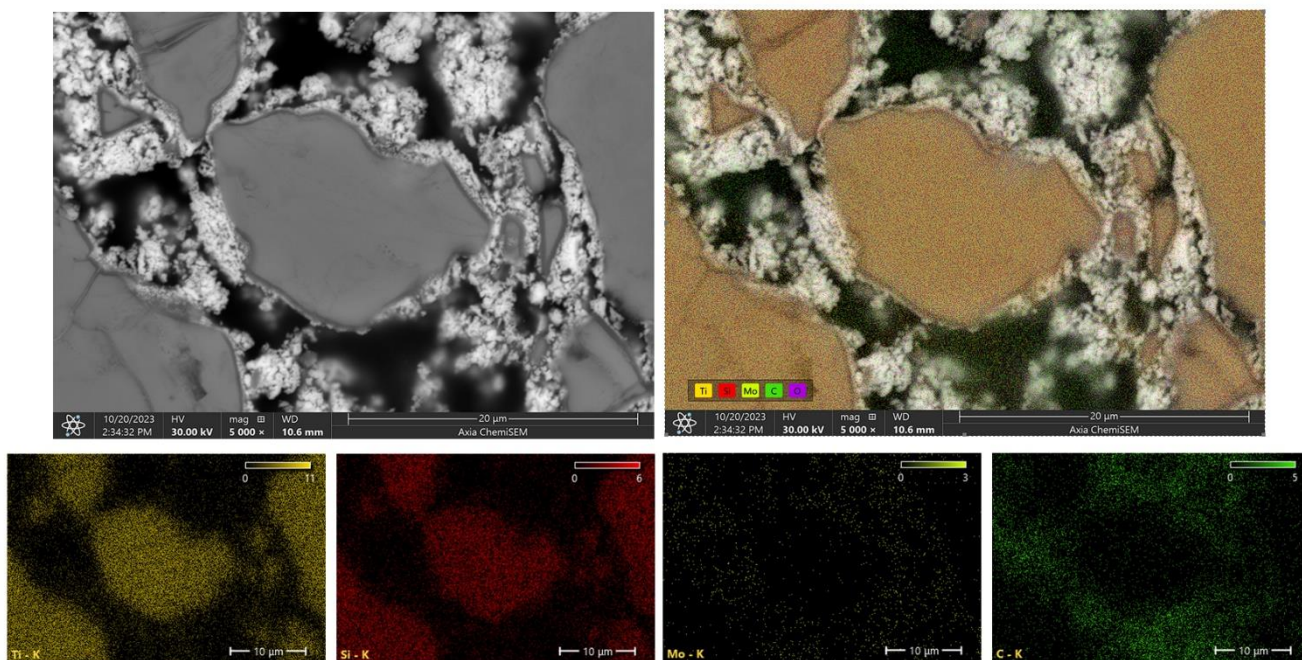
Знімок шліфа і мапа розподілу хімічних елементів (рис. 3.18) демонструє, що була отримана структура «ядро-оболонка», подібна до дослідів з відновлення гліцерином і візуально встановлюються лише 3 фази.



a

a – збільшення x 2000

Рисунок 3.18, аркуш 1 – СЕМ шліфа порошку отриманого в досліді Н2 (відновлення у водні)



б

б – мапа розподілу хімічних елементів (збільшення x 5000)

Рисунок 3.18, аркуш 2 – СЕМ шліфа порошку отриманого в досліді Н2
(відновлення у водні)

При цьому локальний хімічний аналіз по точкам (рис. 3.19 і табл. 3.6) свідчить, що оксидний прошарок є складу TiO_2-SiO_2 , і тому можна припустити, що синтезований порошок містить: Ti_5Si_3 , TiO_2 , SiO_2 і Mo .

Таблиця 3.6 – Локальний хімічний склад зразка Н2

Елемент	Вміст, ат.%		
	т.1	т.2	т.3
O	0.0	38.9	34
Si	37.5	19.7	3.6
Ti	62.4	36.9	5.3
Mo	0.3	4.4	57.1

Окрім того на мікроструктурі (рис. 3.18 а) показано, що на поверхні зерен Mo є безліч порових каналів, тріщин і кратерів, які виникають унаслідок

напруження під час розтягування через зменшення об'єму в процесі видалення кисню [110]. Причиною цього можуть бути особливості перенесення і відновлення газоподібної фази Mo-O-H [107]. Також слід зазначити, що оксидний шар між частинками Ti_5Si_3 і молібденовою оболонкою є значно тоншим, порівняно з дослідом з гліцерином.

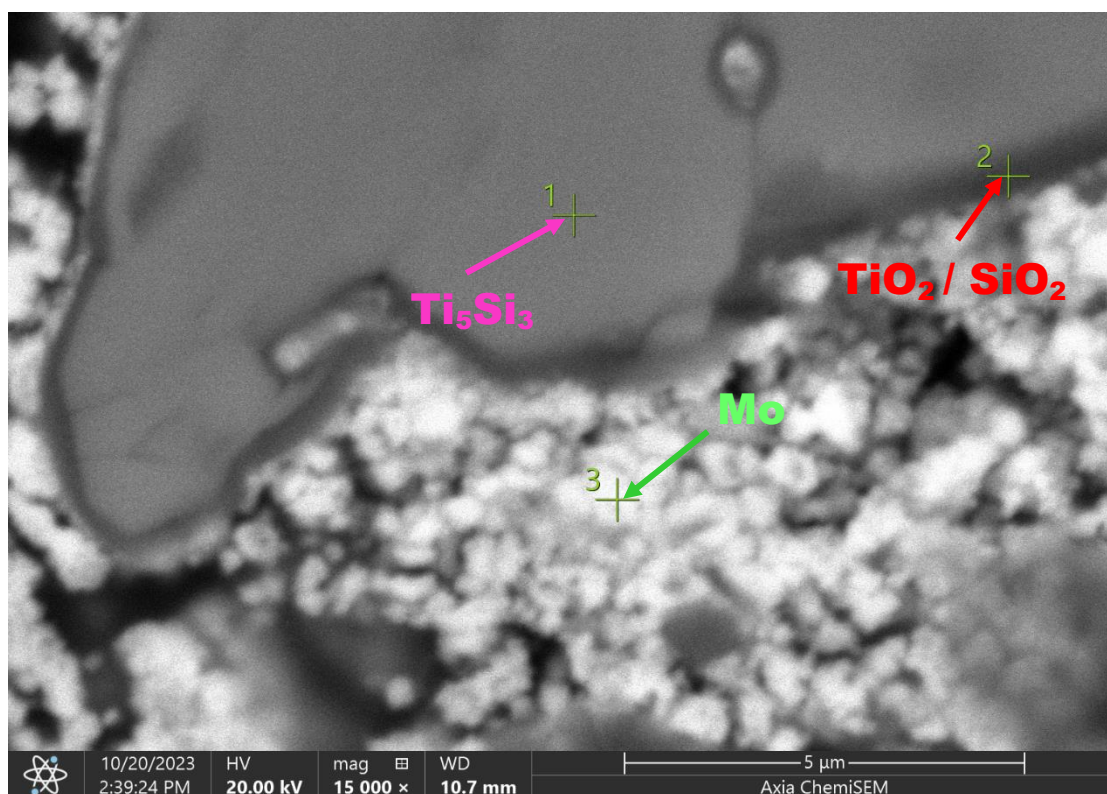


Рисунок 3.19 – СЕМ шліфа порошку отриманого в досліді Н2 (збільшення x 15000)

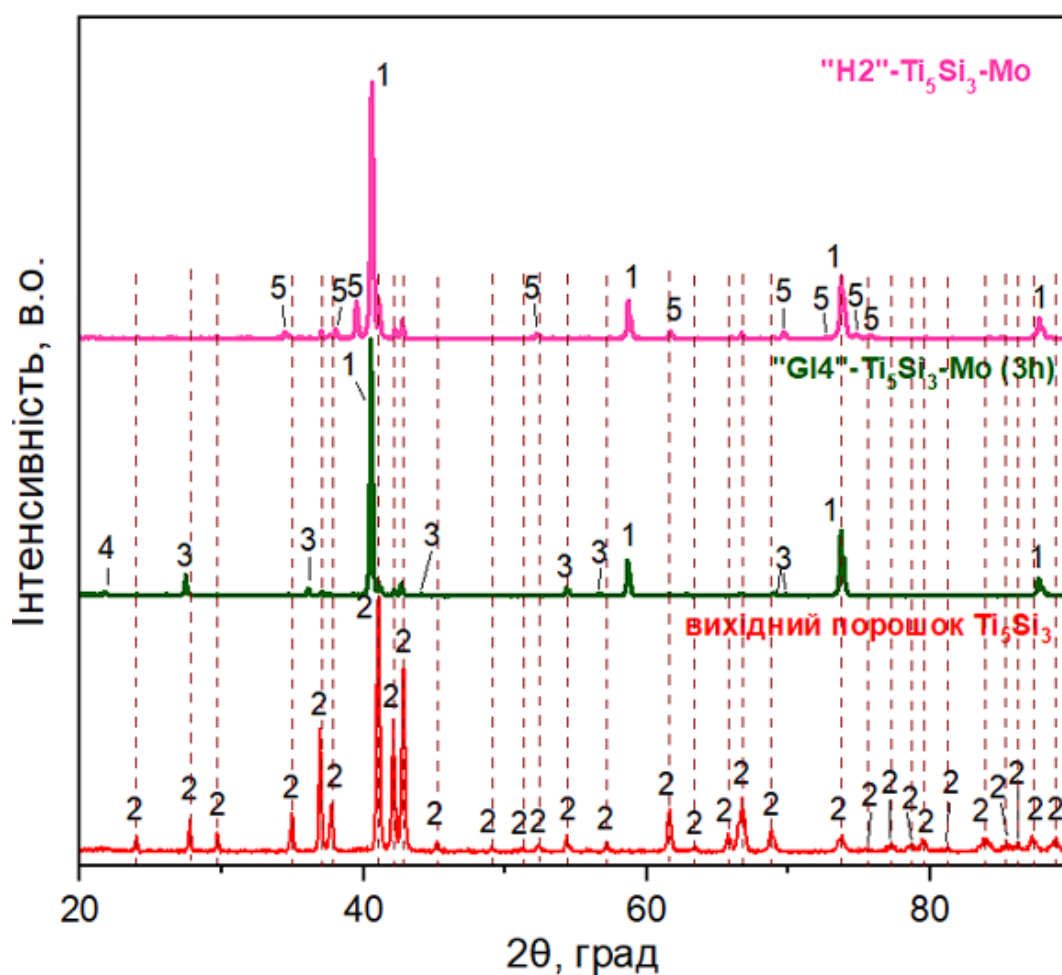
Рентгенограма отриманого композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo методом відновлення MoO_3 у водні (рис. 3.20) підтверджує наявність Ti_5Si_3 і молібдену, але відсутні піки оксидних фаз, що може свідчити про їх малий вміст, «перекривання» піками молібдену через його природні особливості та необхідністю проходу рентгеновського променя крізь молібденову оболонку частинок.

Але окрім зазначених фаз, присутні піки карбиду молібдену MoC , який, зіставивши з даними розподілу хімічних елементів (рис.3.18) знаходиться у складі

молібденової матриці композитного порошку. Причини його появи потребують додаткових досліджень.

Окрім того, додатково проведено дослід G14 з впливу часу відновлення гліцерином на фазовий склад синтезованого порошку. Так, була взята вихідна суміш і умови синтезу для G12 (рис. 3.17), однак витримка відбувалася 3 год за температури 1100 °С.

Рентгенограма отриманого порошку демонструє, що, порівняно з G12 наявний один пік фази SiO_2 , всі інші – співпадають і мають таку саму інтенсивність, тому збільшення часу синтезу на 1 год не має вагомого впливу на процес.



1 – Mo; 2 – Ti_5Si_3 ; 3 – TiO_2 ; 4 – SiO_2 ; 5 – MoC

Рисунок 3.20 – Рентгенограма синтезованих порошків у досліді G14 (відновлення гліцерином протягом 3 год) і H2 (відновлення у водні) у порівнянні з вихідним порошком Ti_5Si_3

Використовуючи зміни у методі відновлення у водні вдалося одержати композитний порошок Ti_5Si_3 -Mo структури «ядро-оболонка» і в ньому також виявлено подвійний TiO_2 - SiO_2 оксидний шар навколо Ti_5Si_3 . Хоча, серед переваг, порівняно з методом відновлення гліцерином і можна зазначити меншу товщину оксидного шару, але це нівелює висока вартість і вибухонебезпечність водню (тому потребує додаткового обладнання). А фактична схема синтезу зображена на рисунку 3.21.

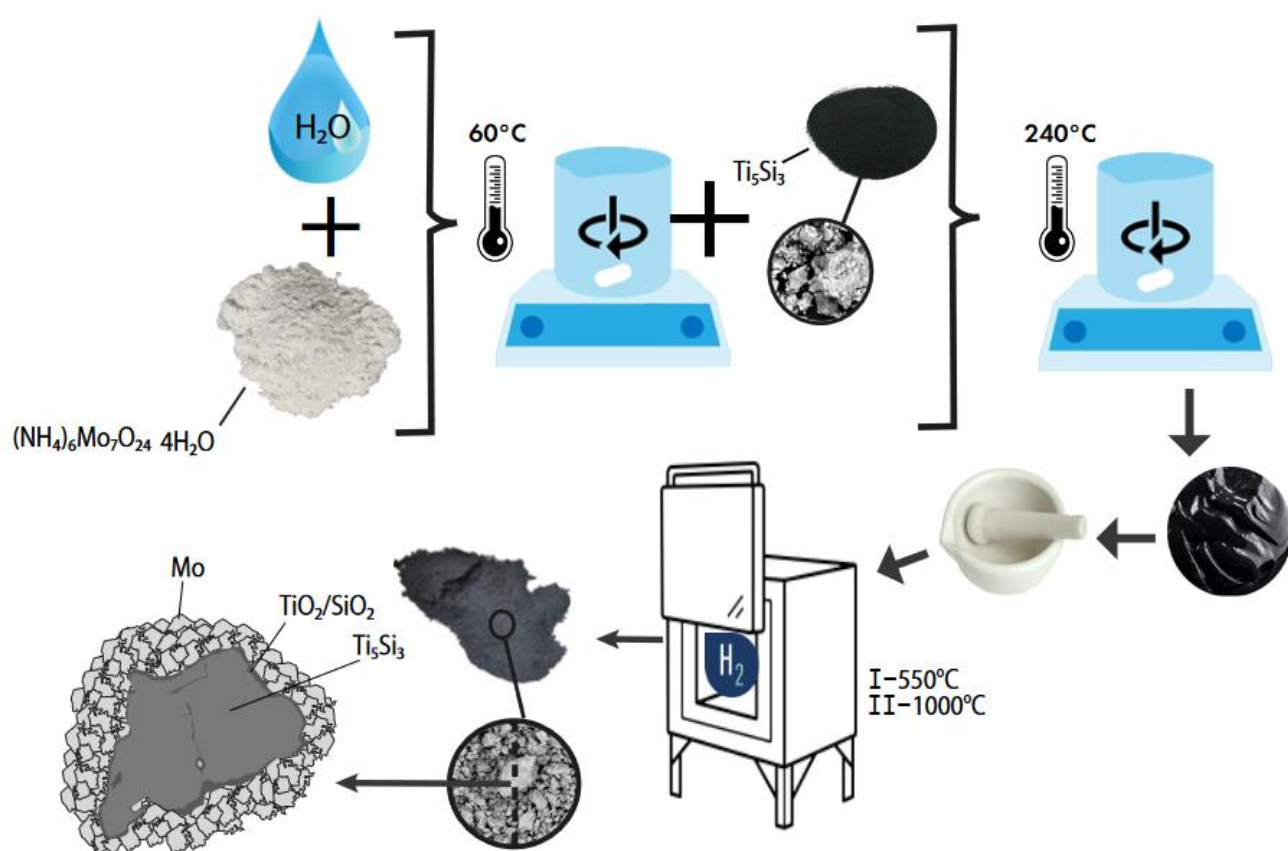
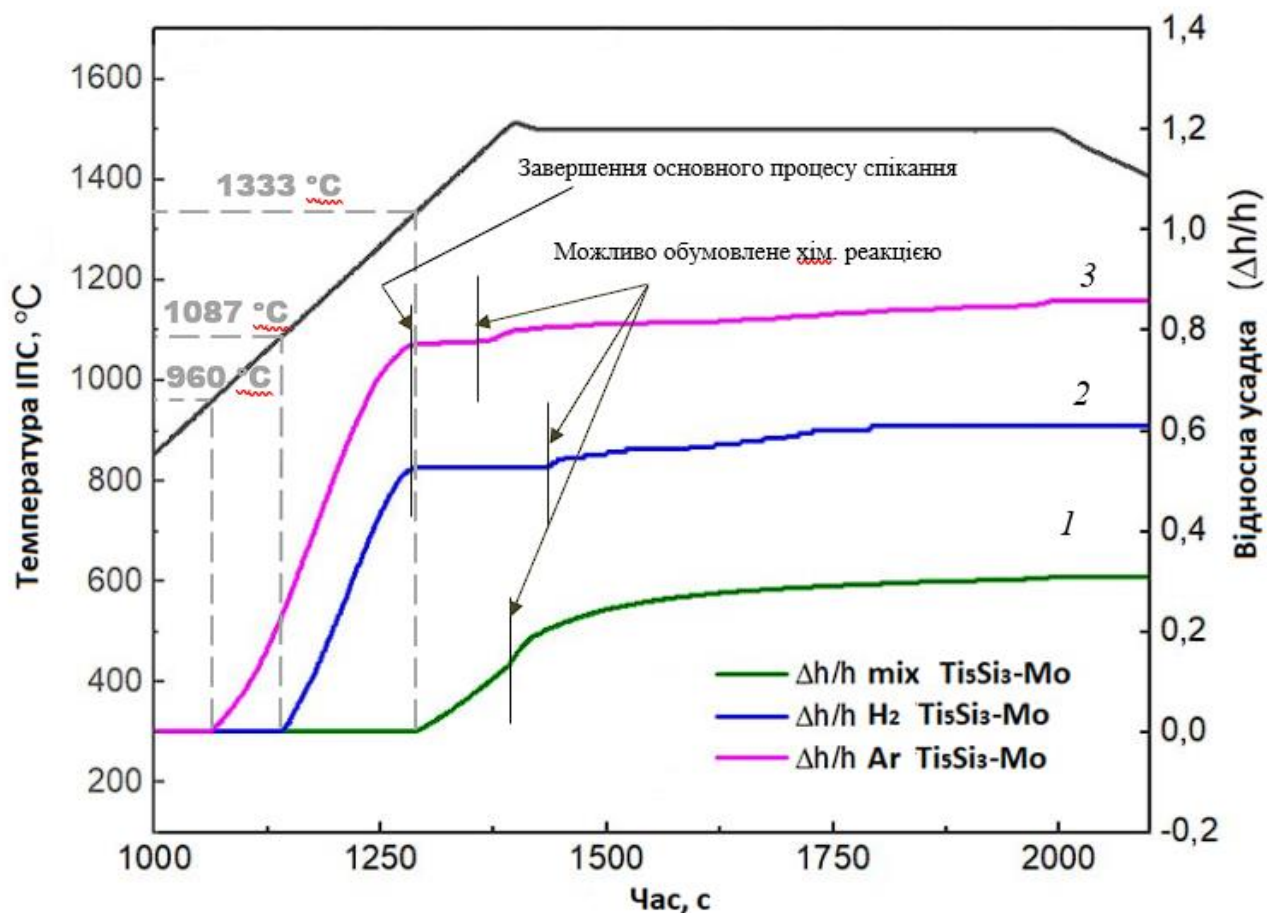


Рисунок 3.21 – Схематичне зображення синтезу композиційного порошку Ti_5Si_3 -Mo структури «ядро-оболонка» відновленням у водні

3.4 Іскроплазмове спікання композиту Mo- Ti_5Si_3

Дослідження процесу спікання синтезованих композиційних порошків проводили шляхом аналізу зміни висоти зразків в процесі ІПС. На рисунку 3.22 представлено кінетичні залежності відносної усадки від температури.



- 1 – “mix” (суміш Ti_5Si_3 і Mo); 2 – “H₂” (синтезованого у водні);
3 – “Ar” (синтезованого відновленням гліцерином в аргоні)

Рисунок 3.22 – Кінетична залежність відносної усадки від температури спікання порошків

Умови процесу обрані виходячи з того, що контакт порошків Mo з графітовою матрицею і вуглецевою фольгою призводить до дифузії вуглецю всередину зразків з утворенням шару карбїду молибдену, при цьому карбїд молибдену утворюється під час спікання при високій температурі (> 1500 °C) і окрім зазначеного, використаних температури, тиску та часу повинно бути достатньо, щоб отримати зразки із щільністю вище 95 % [111].

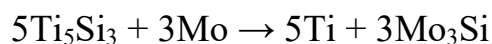
З рисунку 3.22 видно, що отримані криві мають S-подібний характер, однак ущільнення починається тільки при досягненні певної температури (для кожного зразка різна і зазначена на рисунку 3.22) і вказує на те, що процес ІПС є здебільшого термічно активованим [112].

Для суміші порошків Ti_5Si_3 і Mo («*mix*») процес усадки відбувається менш активно і закінчується при температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$, Тобто на $195\text{ }^\circ\text{C}$ пізніше порівняно з композитними порошками які мають структуру ядро-оболонка. Це пов'язано з високою активністю синтезованого молібдену на поверхні керамічних частинок за врахунок його дисперсності та активній поверхні. Слід зазначити, що в процесі спікання можливим є утворення фаз силіцидів молібдену в результаті хімічної взаємодії компонентів. Про це свідчить зміна кута нахилу кривої відносної усадки для суміші вихідних порошків, оскільки, зазвичай, хімічна взаємодія веде до інтенсифікації процесу ущільнення [113]. Для порошків зі структурою ядро-оболонка, особливо синтезованого відновленням гліцерином, реакційна взаємодія починається до температури витримки, тоді як для відновленого у водні та суміші вже під час витримки.

Щільність усіх консолюдованих зразків було виміряно, використовуючи метод Архімеда і становить $6,414\text{ г/см}^3$ для зразка «*mix*», $6,37\text{ г/см}^3$ для спеченого « H_2 » і $5,835\text{ г/см}^3$ для « Ar ». Однак розрахунок відносної щільності буде некоректним, оскільки неможливо точно розрахувати теоретичні густини композитів через невизначену кількість оксидної фази в структурі вихідних порошків "ядро-оболонка", а також через можливість появи нових фаз під час процесу спікання.

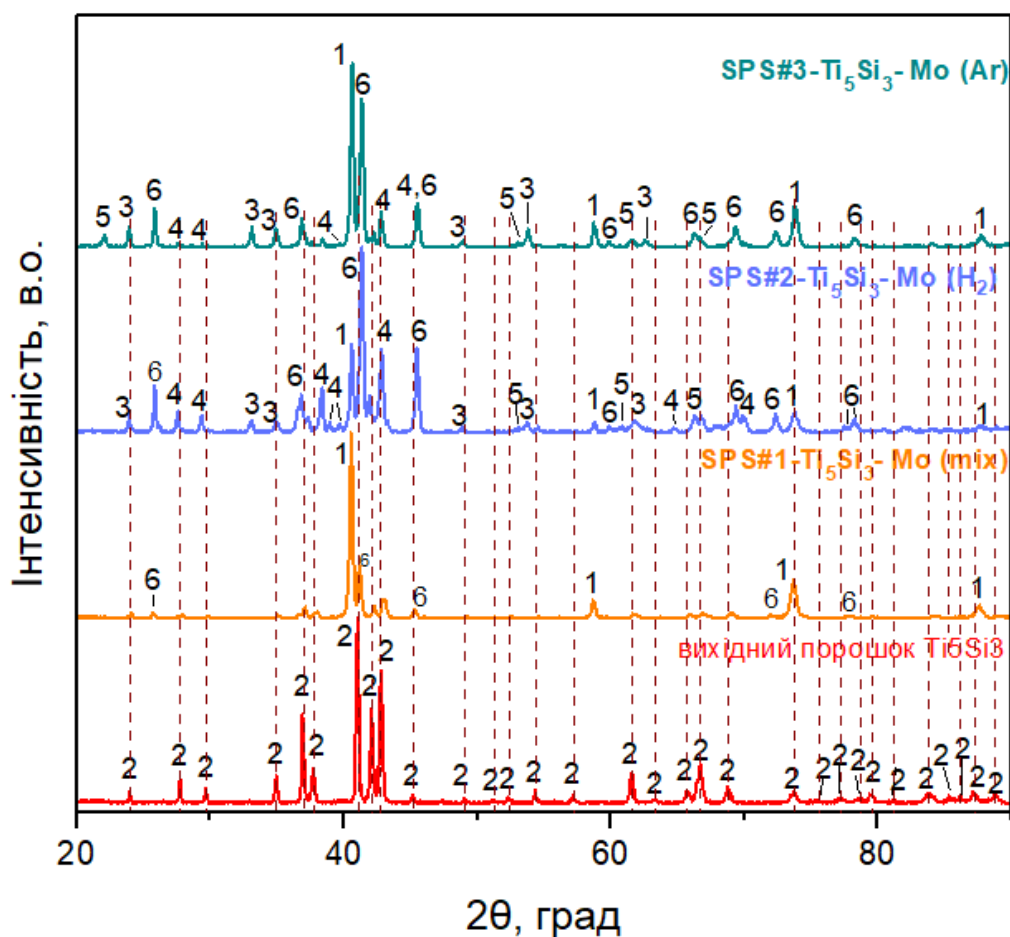
У свою чергу на рентгенограмі (рис. 3.23) для зразка «*mix*» виявлено піки 3-х фаз: Ti_5Si_3 , Mo і Mo_3Si . А фазовий склад зразків, консолюдованих з синтезованих відновленням у водні і гліцерином в аргоні порошків структури «ядро-оболонка», є досить схожим між собою і складається з 6 фаз: Ti_5Si_3 , Mo , Mo_3Si , Mo_5Si_3 , Ti_2O_3 і SiO_2 . Поява вищезгаданих фаз зумовлена вихідним складом порошків і присутністю реакційної взаємодії в системі. Так, наприклад, у спеченому зразку «*mix*» відсутні фази Ti_2O_3 і SiO_2 на відміну від « Ar » і « H_2 », оскільки ті перед спіканням вже містили SiO_2 і інший оксид титану – TiO_2 . Серед факторів, які слід врахувати, є те, що у зразку « H_2 » зникла карбідна фаза MoC , яка була в порошок до спікання (рис. 3.20), також замість оксиду титану TiO_2 наявний Ti_2O_3 , і утворилися силіциди молібдену Mo_3Si і Mo_5Si_3 .

Наприклад, поява силіциду Mo_3Si пояснюється протіканням хімічної реакції:



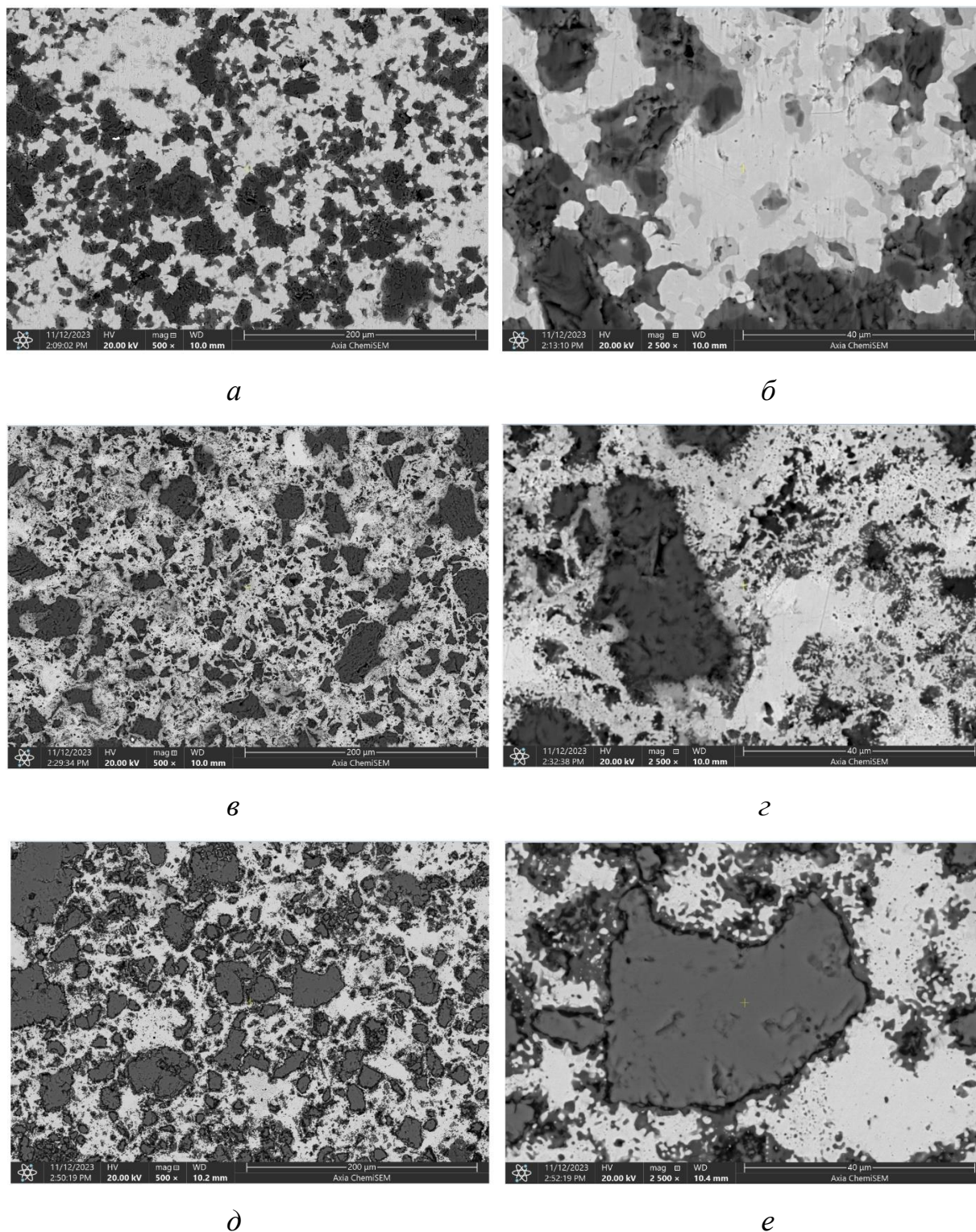
Оскільки в системі з'являється більше Ti , то система Ti-O зміщується в бік його більшого вмісту і відповідно до подвійної фазової діаграми, враховуючи температуру спікання ($1500\text{ }^\circ\text{C}$), TiO_2 переходить в Ti_2O_3 , який є рівноважним за даних умов [114].

Також ймовірно часткове протікання $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}(\text{г})$, внаслідок чого молибден може прореагувати з Si з утворенням виявлених силіцидів залежно від кількості компонентів. Відповідно до [115] фази Mo_3Si і Mo_5Si_3 утворюються в інтервалі $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$.



1 – Mo ; 2 – Ti_5Si_3 ; 3 – Ti_2O_3 ; 4 – Mo_5Si_3 ; 5 – SiO_2 ; 6 – Mo_3Si

Рисунок 3.23 – Результати рентгенофазового аналізу зразків після ІПС



a, б – «тіх»; *в, г* – «Н₂»; *д, е* – «Ar» зі збільшенням $\times 500$ і $\times 2500$ відповідно
 Рисунок 3.24 – SEM-зображення мікроструктури спечених композитних Ti_5Si_3 -Mo зразків

На рисунках 3.24 показано мікроструктури консолідованих зразків, з яких видно, що після спікання суміші порошків Mo і Ti_5Si_3 (рис. 3.24 *a, б*)

спостерігаються зони молібдену без зміцнюючої фази, утворення яких пов'язано з наявністю крупної фракції у вихідному порошку і її спіканням з дрібнішою.

У той час для консолідованих зразків, виготовлених із синтезованих порошоків Ti_5Si_3 -Mo спостерігається більш рівномірний в молібденовій матриці розподіл зміцнюючої фази.

Дослідження мікроструктури та хімічний аналіз розподілу елементів (мапінг) в спеченому зразку «тіх» показано на рисунках 3.25 (світла фаза – Mo-матриця).

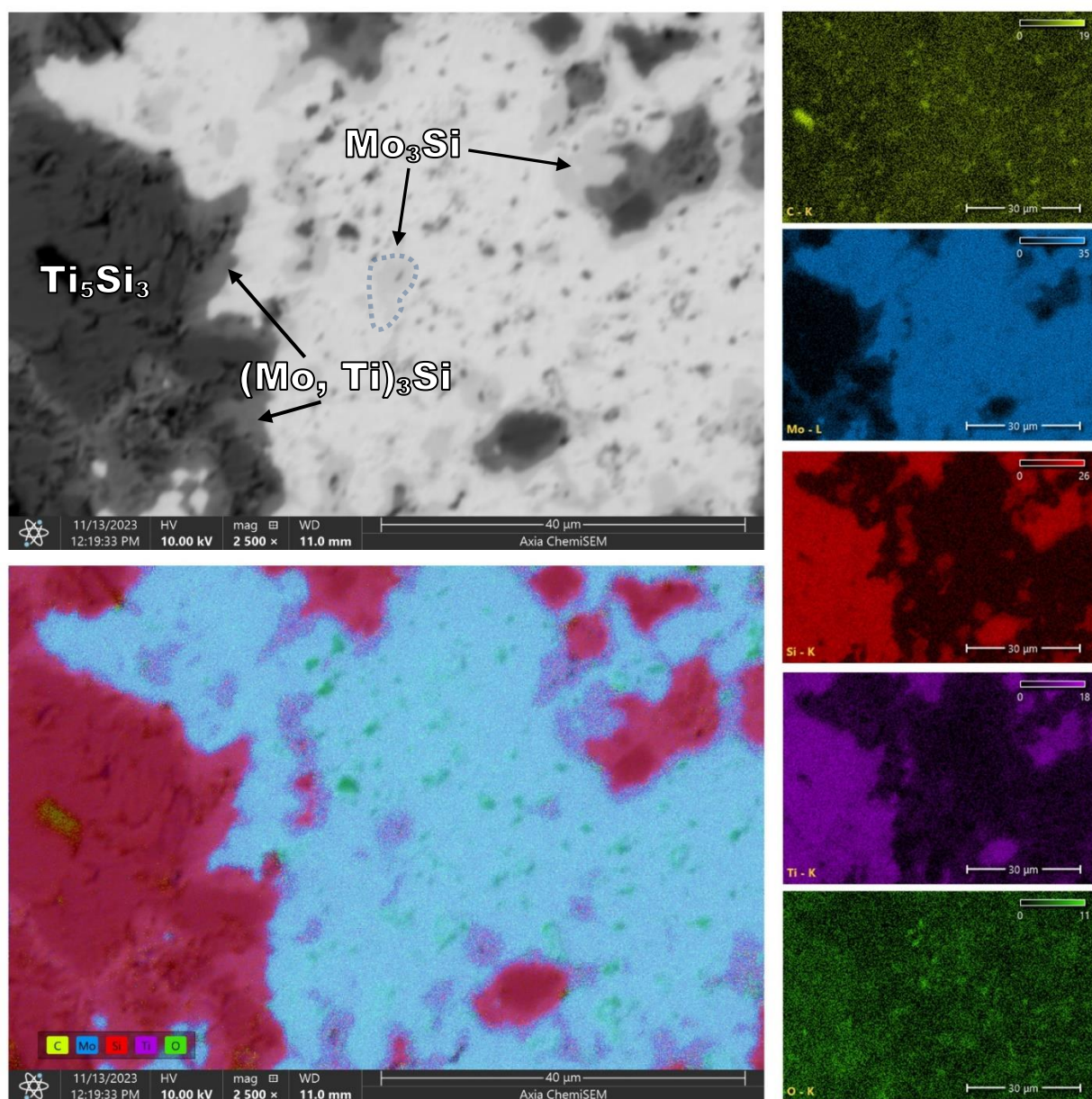


Рисунок 3.25 – Розподіл хімічних елементів консолідованого композиту із суміші двох порошоків Ti_5Si_3 і Mo «тіх» (збільшення $\times 2500$)

У зразку «тіх» на відміну від РФА, візуально спостерігається 4 фази (рис. 3.25). За результатами хімічного аналізу видно, що силіцидна фаза Mo_3Si присутня в матриці молібдену внаслідок хімічної реакції Ti_5Si_3 і Mo , а основні місця її концентрації – навколо Ti_5Si_3 . При цьому між молібденом і силіцидом титану наявна ще одна фаза, яка складається з Mo , Ti і Si – ймовірно – $(\text{Mo}, \text{Ti})_3\text{Si}$.

Фазова діаграма Mo-Ti-Si не є ретельно вивченою, однак її моделювання в роботі [116] демонструє стабільне існування $(\text{Mo}, \text{Ti})_3\text{Si}$ за умов, зазначених на рисунку 3.26.

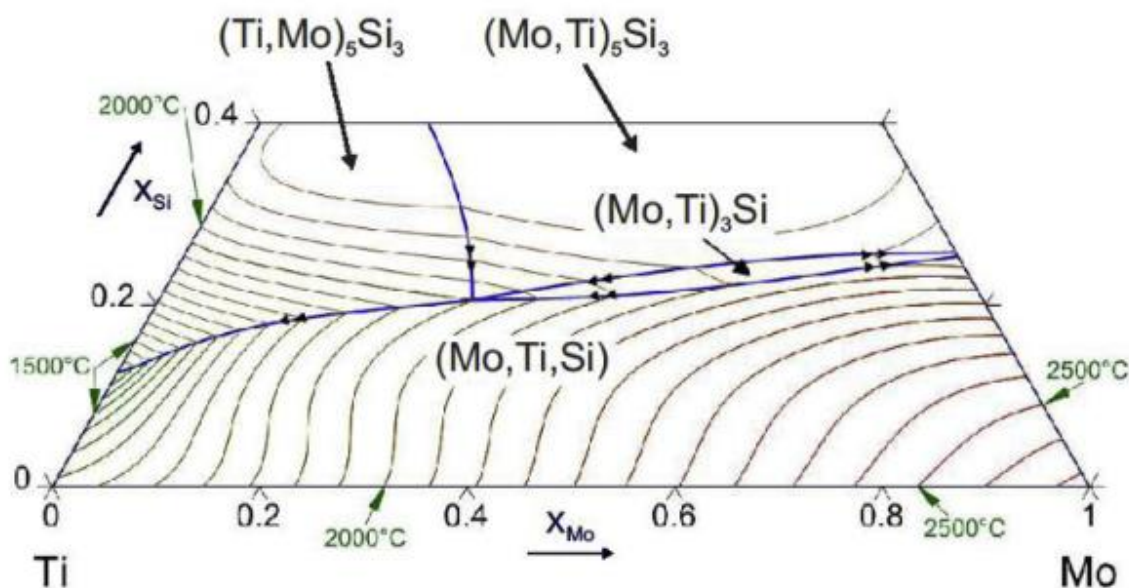


Рисунок 3.26 – Прогноз ліквідусу, отриманий за допомогою симуляції ПЗ Calphad [116]

Як зазначалося з результатів рентгенофазового аналізу, у зразків, консолідованих з синтезованих відновленням у водні і гліцерині в аргоні порошоків, фазовий склад містить 6 фаз: Ti_5Si_3 , Mo , Mo_3Si , Mo_5Si_3 , Ti_2O_3 і SiO_2 . Однак, аналізуючи мікроструктуру, серед відмінностей можна відмітити більший вміст силіцидних фаз Mo_3Si і Mo_5Si_3 у структурі спеченого зразка «Н₂», які оточують частинки Ti_5Si_3 . При цьому візуально фаза Mo_5Si_3 не спостерігається у зразку «Ar», і можна припустити про її існування у якості складової суміші $\text{Mo}_3\text{Si}/\text{Mo}_5\text{Si}_3$. Окрім зазначеного, є відмінності по відношенню до фази SiO_2 . Так у

зразку «Н₂» SiO₂ представлена в якості вкраплень в малі частинки Ti₅Si₃, а у «Ar» – в якості суцільного оксидного шару цих самих частинок, що свідчить про його більший початковий вміст у вихідний порошок, а також і у спеченому матеріалі, що підтверджується більшою кількістю та інтенсивністю піків SiO₂ на рентгенограмі (рис. 3.23). А Ti₂O₃ є зовнішнім суцільним оксидним шаром частинок в обох випадках.

На рисунках 3.27 – 3.28 відмічені виявлені фази, а світлою фазою є молібденова матриця.

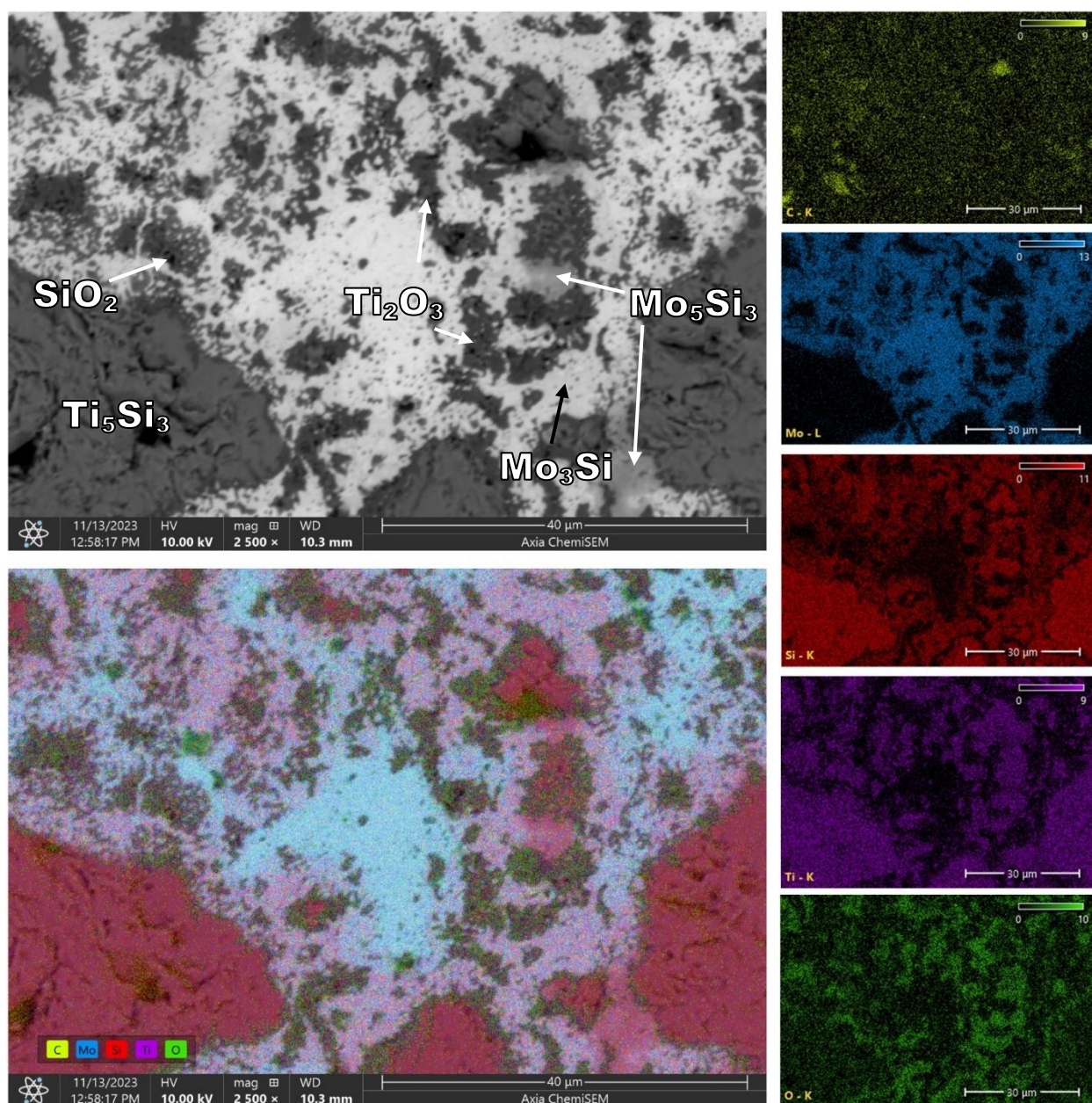


Рисунок 3.27 – Розподіл хімічних елементів консолідованого композиту «Н₂»
(збільшення x 2500)

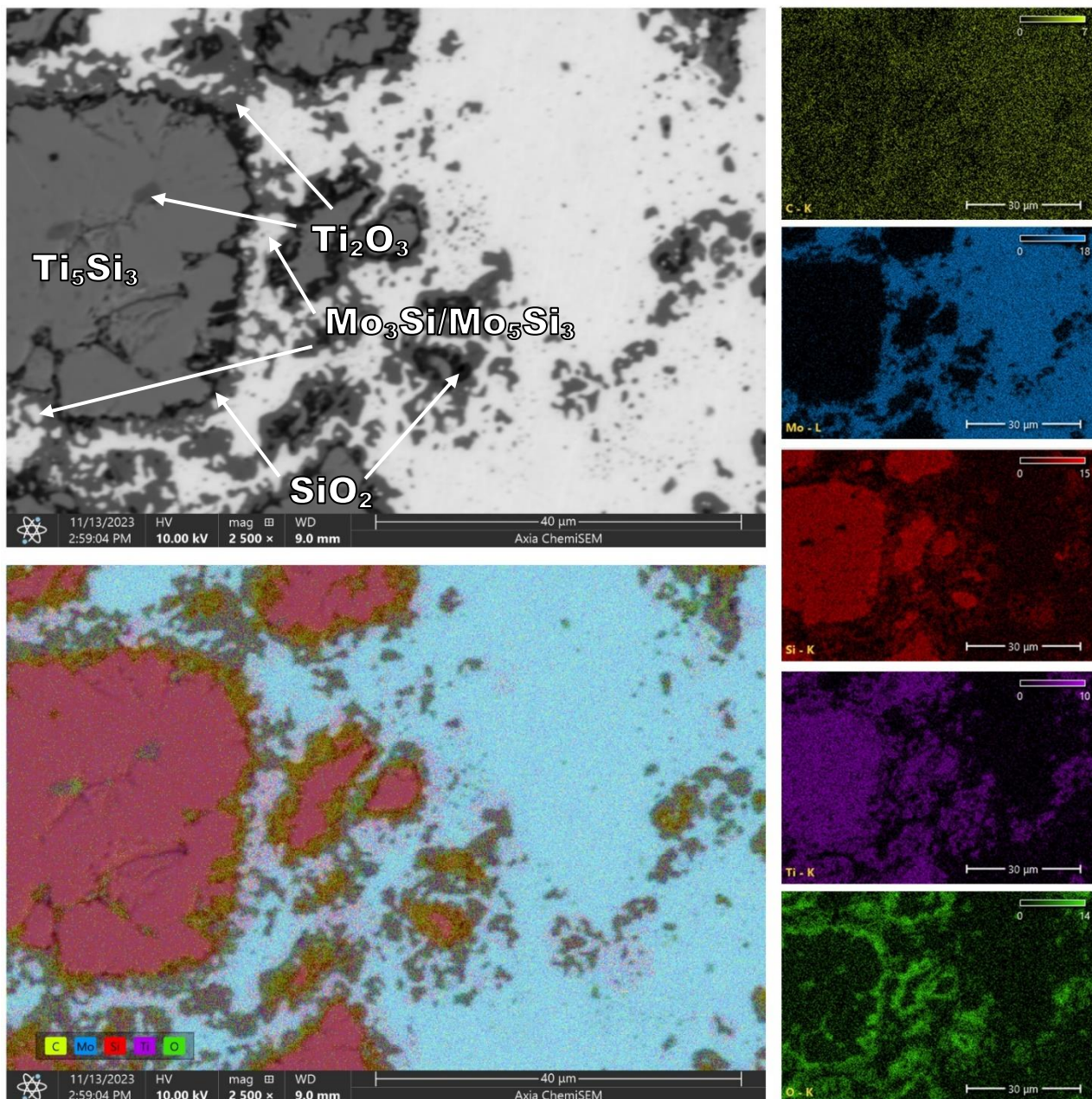
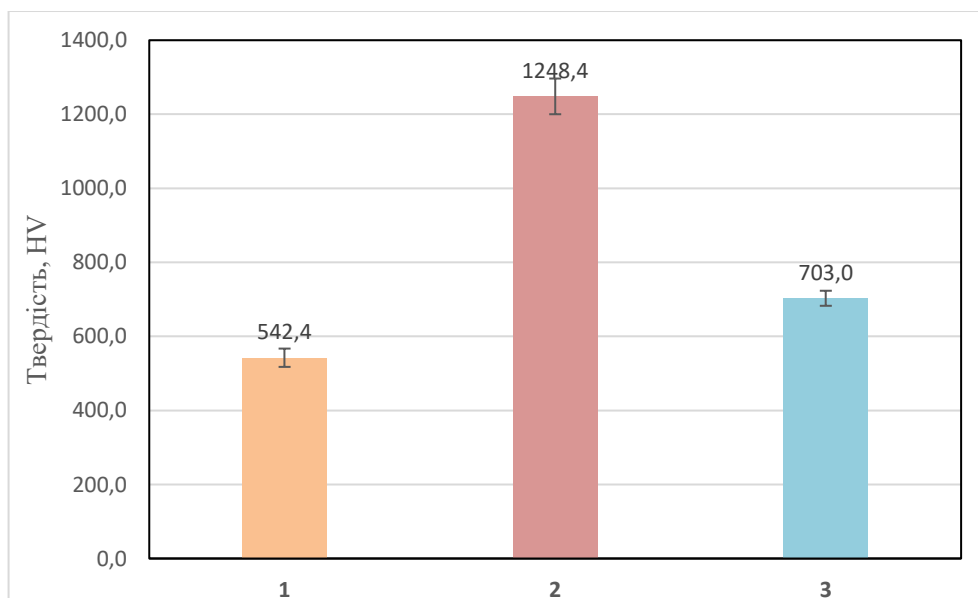


Рисунок 3.28 – Розподіл хімічних елементів консолідованого композиту «Ar»
(збільшення x 2500)

3.4.1 Фізико-механічні властивості. Твердість, тріщиностійкість

Рисунок 3.29 показує твердість спечених зразків. Відповідно до отриманих результатів, твердість композиту «H2» є найвищою серед досліджених і становить 1248 HV₂₀ (~ 12,2 ГПа), найменша відповідає спеченій суміші порошоків Mo і Ti₅Si₃ – 542 HV (~ 5,3 ГПа), а для зразка «Ar» становить 703 HV (~ 6,9 ГПа). Для

кожного зразка було проведено кілька вимірювань, і була встановлена повторюваність вимірних значень твердості. Для порівняння твердість чистого молібдену, отриманого методом порошкової металургії, перебуває в діапазоні 160-180 HV [117], а твердість за Віккерсом для Ti_5Si_3 знаходяться в межах 9,5-12,7 ГПа (до 1296 HV) [118]. Виходячи з того, що метою дослідів було отримати композиту з вмістом 40 % Mo і 60 % Ti_5Si_3 , то за правилом сумішей і не враховуючи додаткові фази теоретична твердість знаходиться в діапазоні 630-830 HV. Зразок «міх» не відповідає зазначеному діапазону, причиною чого може бути наявність дефектів, зокрема пор, а також частковим об'єднанням частинок силіциду титану, через що виник нерівномірний розподіл зміцнюючої фази. В двох інших зразках розподіл зміцнювальних елементів рівномірніший, а також присутні у досить великій кількості інші фази, які мають набагато більшу за молібден твердість, зокрема значення для Mo_3Si і Mo_5Si_3 знаходяться в інтервалі 12,1-12,9 ГПа [119], [120]. Також високу твердість мають оксиди кремнію і титану. Високе значення твердості для спеченого зразка «H₂» пов'язане з дрібнішими армувальними частинками по всьому об'єму молібденової матриці, а також високою концентрацією фаз Mo_3Si і Mo_5Si_3 .

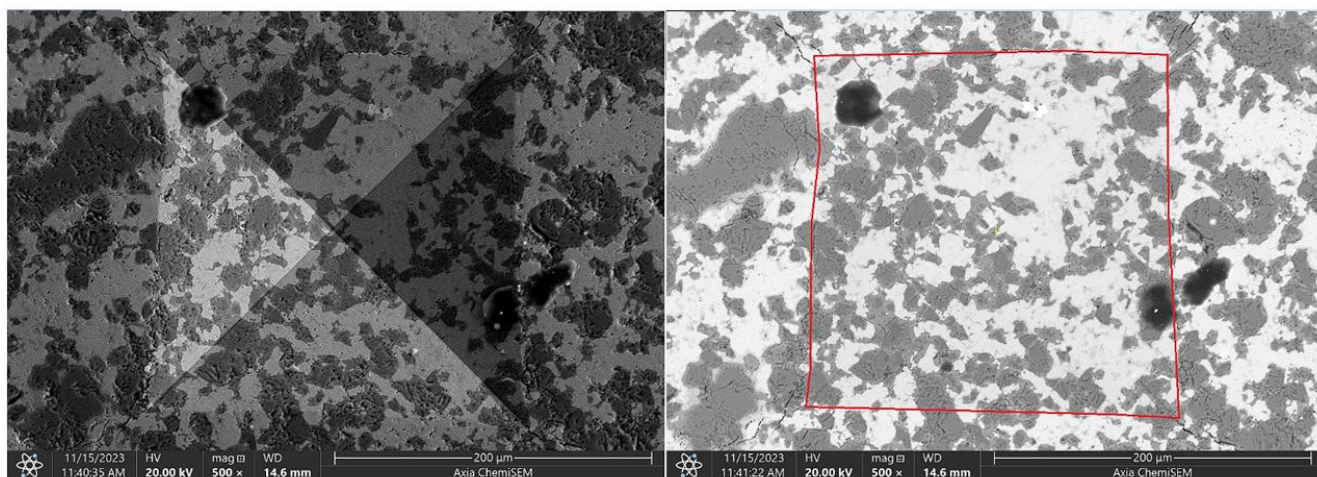


1 – зразок “міх”; 2 – зразок “H₂”; 3 – зразок “Ar”

Рисунок 3.29 – Твердість спечених зразків

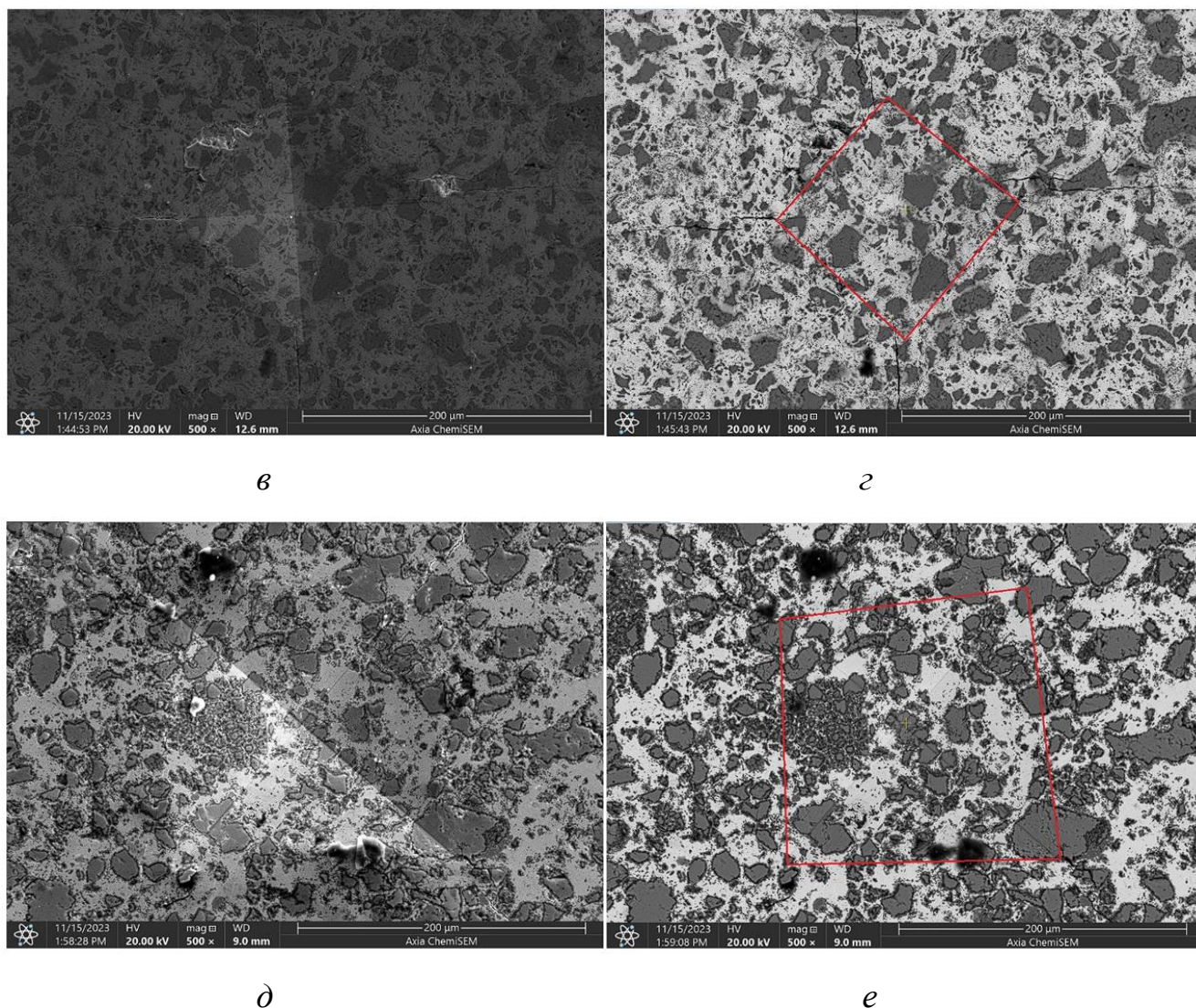
На рисунках 3.30 і 3.31 показано вигляд відбитків, отриманих індентором Віккерса, знятих у режимі візуалізації зворотно розсіяних електронів і вторинних електронів. В усіх трьох випадках наявні тріщини, які йдуть від кутів відбитку індентора. Хоча у зразку, спеченого з композитного порошку, відновленого у водні «Н2» спостерігаються найдовші тріщини (рис. 3.30 *г*), що є наслідком його крихкості через високу твердість, слід зазначити, що у зразку «міх» присутні тріщини по периметру відбитка (рис. 3.30 *а*) і є показником поганої тріщиностійкості. Також необхідно відмітити, що в обох згаданих зразках поширення тріщини відбувається за транскристалітним механізмом як крізь матрицю Мо так і крізь зміцнюючі частинки Ti_5Si_3 .

У свою чергу, зразок «Аг» хоч і має схожу мікроструктуру на «Н2», але тріщини мають меншу довжину і поширюються здебільшого вздовж границь частинок силіциду титану, тобто по границі розділу фаз (рис. 3.30 *г* і 3.31 *в*), на що, ймовірно, впливає наявність кристобалітної фази SiO_2 по периметру частинок Ti_5Si_3 .

*а**б*

а, б – зразок «міх»;

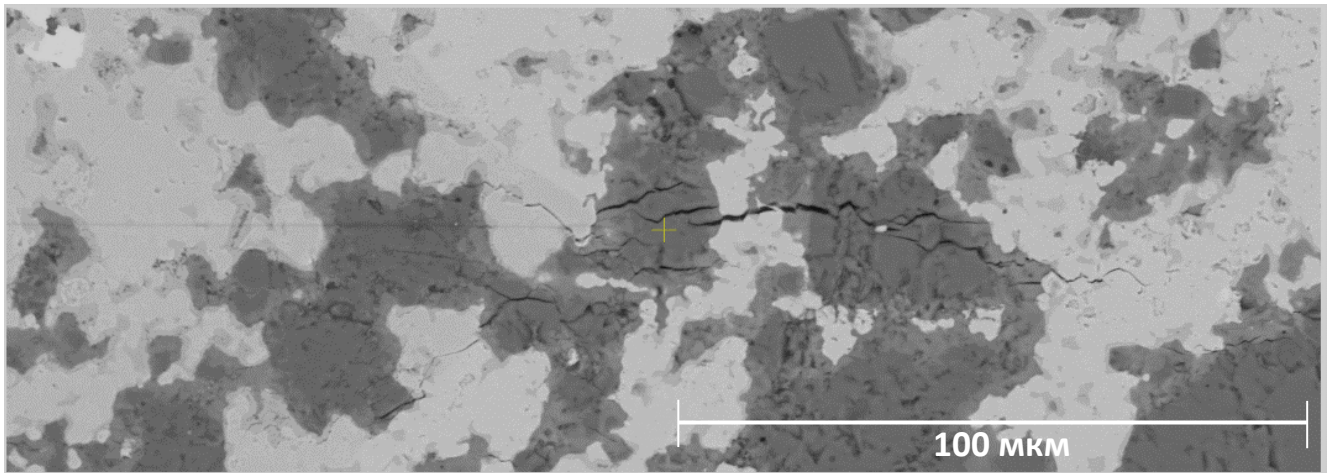
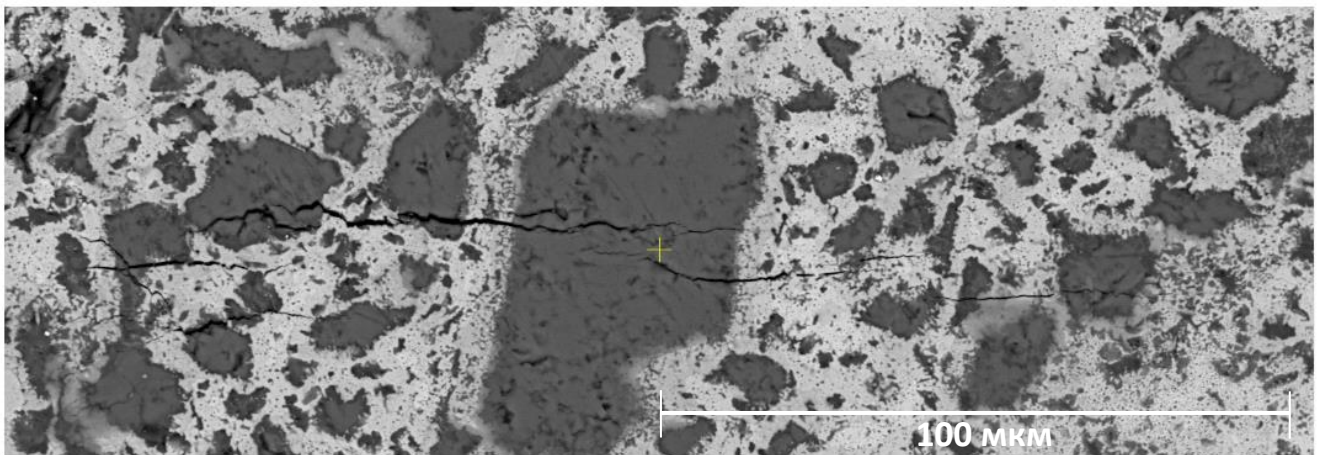
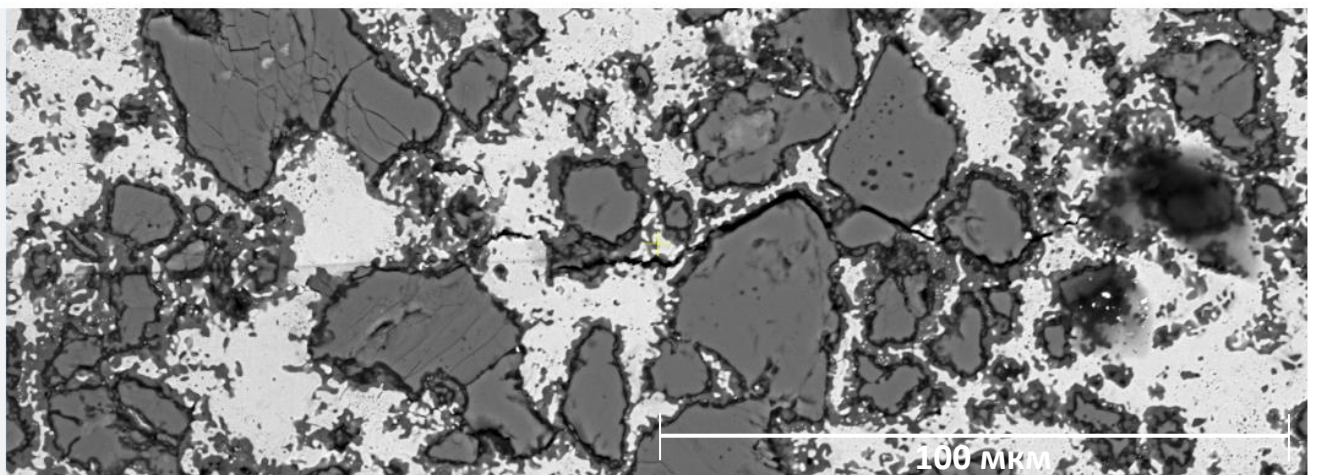
Рисунок 3.30, аркуш 1 – BSE та SE-зображення, що показують сліди, залишені індентором Віккерса та поширення тріщин



б, з – зразок «Н₂»; *д, е* – зразок «Аг»

Рисунок 3.30, аркуш 2 – BSE та SE-зображення, що показують сліди, залишені індентором Віккерса та поширення тріщин

Крім того, на рисунку 3.31 спостерігається повна руйнація частинок Ti_5Si_3 для зразків «міх» та «Аг», що пов'язано з наявністю в них пластичної молібденової матриці, яка за рахунок більшого КТР викликає стискаючі напруження відносно частинок Ti_5Si_3 , який внаслідок індентування руйнується. Це можливо через складну природу КТР силіциду титану, зокрема через анізотропію теплових властивостей за рахунок особливостей кристалічної ґратки.

*a**б**в*

а – «mix»; б – «H₂»; в – «Ar»

Рисунок 3.31 – Поширення тріщин у зразках

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У даному розділі розглядаються питання охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях, проводиться аналіз можливих шкідливих і небезпечних чинників та умов праці під час досліджень зі синтезування композитних порошків Ti_5Si_3-Mo структури «ядро-оболонка» та їх подальшої консолідації, а також заходи забезпечення безпеки та охорони праці під час роботи на обладнанні, оскільки технологічні процеси, зокрема змішування, термічний нагрів для синтезу та безпосередньо спікання є потенційно небезпечними.

Під час виконання досліджень необхідно дотримуватися заходів, вимог і правил безпеки тому, що на кожному етапі досліджень можуть бути фактори ризику, зокрема можливість отримати опіки, ураження струмом, фізичні травмування, подразнення слизистих оболонок тощо.

У даний час відповідно до Закону України «Про охорону праці» [121] діє наказ «Про затвердження Вимог безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками» [122].

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

При виконанні науково-дослідної роботи основними процесами, які представляють собою потенційно небезпечні є:

- дозування та змішування вихідних порошків;
- термічна обробка сумішей з метою синтезу структури «ядро-оболонка»;
- ручне подрібнення синтезованих сумішей;
- спікання зразків;
- механічна обробка.

Оскільки проведення досліджень пов'язане з використанням порошкових матеріалів, одним з шкідливих факторів саме й є порошок. Дозування та змішування порошків парамолібдату амонію і силіциду титану являє собою джерело запиленості і які легко осідають на будь-яких поверхнях. Даний процес

може супроводжуватись осіданням порошків на дихальних шляхах, шкірі, слизових оболонках людини. Потрапляючи в організм через органи дихання, пил може викликати тяжкі захворювання такі як пиловий бронхіт, бронхіальну астму, пневмонію тощо. Впливаючи на слизову оболонку очей, носа, пил викликає їх запалення, а у разі потрапляння на шкіру, пил може призвести до закупорки потових залоз, екземи та інших захворювань. Також слід зазначити, що дрібнодисперсні порошки можуть бути дуже токсичними для організму.

Відповідно до [123] як для парамолібдату амонію так і для силіциду титану у вигляді пилу гранично допустима концентрація складає 4 мг/м^3 . Хоча операція змішування і вважається однією з найбезпечнішою операцій, оскільки присутня герметизація ємності, в якій відбувається процес, але під час дозування, засипання, та виймання присутній безпосередній контакт з речовинами та пилом, який утворився. Тому для захисту працівників від небажаного потрапляння порошку та пилу в робочій зоні, використовується місцева вентиляція, яка повинна забезпечувати вилучення забрудненого повітря із зон, в основному, зосередженого виділення шкідливих речовин, а також засоби індивідуального захисту, зокрема захисні костюми, протипилові респіратори та захисні окуляри [124]. А у разі дотримання максимально допустимих концентрацій в робочій зоні, робота, тривалість якої не перевищує час робочої зміни, не призводить до погіршення здоров'я працівників [125], [126].

Також до факторів, що можуть нанести шкоди відносять вібрацію та шум. Їх основними джерелами у лабораторії є обладнання для змішування та установка для іскроплазмовго спікання.

Виробнича вібрація може бути зумовлена недостатньою віброізоляцією та амортизацією обладнання і здатна завдавати серйозної шкоди людському здоров'ю, зокрема спричинити збої у роботі серця, розлади нервової системи, струс мозку тощо. Довготривала та систематична дія вібрації на працівника під час виробництва може призвести у людини до виникнення вібраційної хвороби, що супроводжується стомлюваністю, слабкістю, порушеннями сну та іншими негативними психоемоційними проявами.

Відповідно до ДСН 3.3.6.037-99 [127] для роботи, що вимагає зосередження уваги до процесів спостереження, рівень шуму не повинен перевищувати 75 дБА.

Окрім того, операції нагріву сумішей в печі, а також їх спікання супроводжується тепловим та інфрачервоним випромінюванням. Інтенсивність теплового випромінювання та температура поверхонь устаткування є одними з нормованих параметрів мікроклімату виробничих приміщень і визначається ДСН 3.3.6.042-99 [128]. Згідно з санітарними нормами, температура зовнішніх поверхонь печей не має перевищувати 45 °С, а для іншого обладнання з робочою температурою менше 100 °С температура поверхні повинна складати не більше 35 °С. Перевищення цих значень призводить до погіршення умов праці і шкідливого впливу на організм людини, який може бути непередбачуваним, зокрема наслідком цього є підвищення стомлюваності та зниження продуктивності робітників.

У свою чергу механічна обробка зразків представляє собою їх шліфування та полірування під час яких можливе їх часткове руйнування та відскоки дрібних уламків та частинок, які можуть нанести пошкодження робітнику. Окрім того, джерелом механічних небезпек можуть бути рухомі елементи установки іскроплазмового спікання. Порушення вимог безпеки або вихід елементів з ладу може призвести до отримання робітниками механічних травм під час експлуатації обладнання. З метою запобігання травмувань і покращення умов праці під час роботи на зазначеному обладнанні, необхідно встановити захисні огорожі, періодично перевіряти технічний стан апаратури і строго дотримуватись правил та вимог безпечного користування.

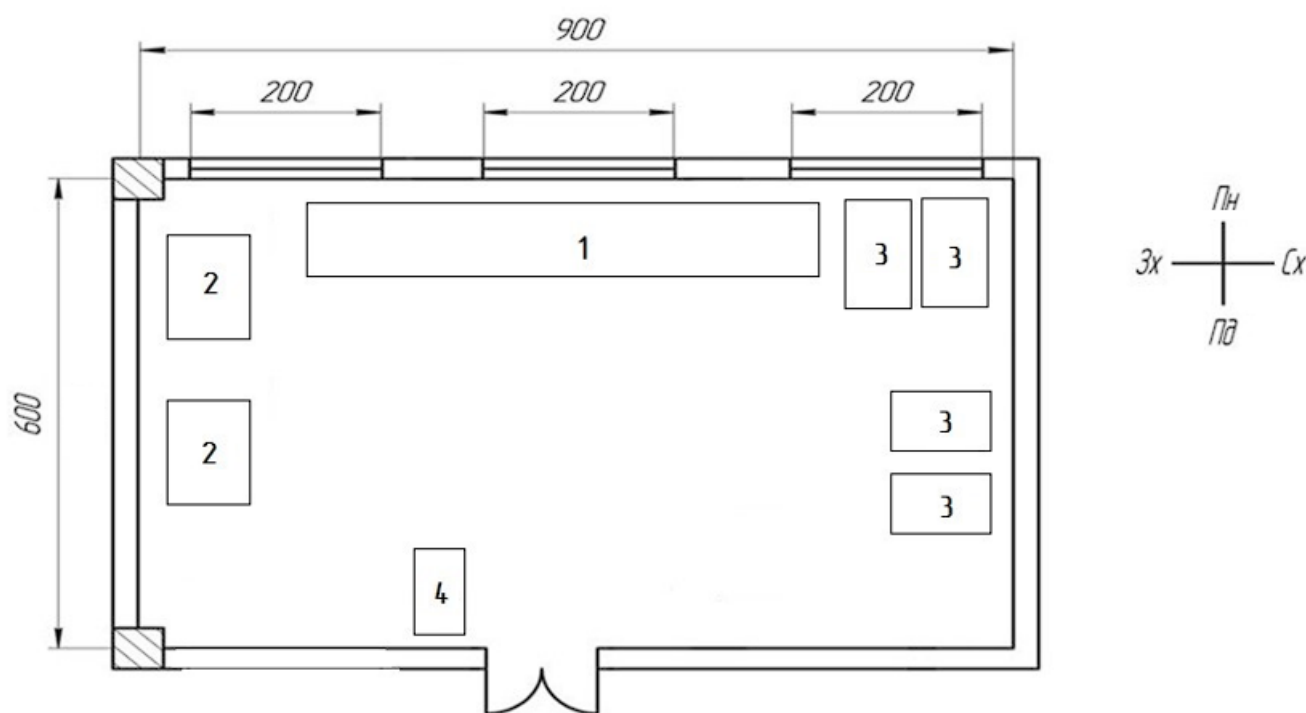
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

4.2.1 Аналіз параметрів приміщення

Виконання науково-дослідної роботи відбувалося в приміщенні лабораторії № 022 навчального корпусу № 9. Схема лабораторії та її параметри вказані на рисунку 4.1 і таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Параметри науково-дослідної лабораторії

Довжина, м	9
Ширина, м	6
Висота, м	4,5
Площа, м. кв.	54
Об'єм, м. куб.	243



1 – робочий стіл із шліфувальним верстатом; 2 – гідравлічний прес; 3 – пічки спікання; 4 – сушильна шафа

Рисунок 4.1 – План науково-дослідницької лабораторії 022

План робочого приміщення повинен відповідати ДБН В.2.2-28:2010 [129].

Оскільки на момент виконання дослідної роботи в лабораторії знаходилося до 3-х осіб, то на основі значень площі і кількості робітників в лабораторії розраховується площа на одну людину:

$$S = \frac{54}{3} = 18 \text{ м}^2.$$

Реальне значення об'єму на одного робітника складає:

$$V = \frac{243}{3} = 81 \text{ м}^3.$$

Розраховані реальні значення та нормативні вимоги до встановлення обладнання за площею і об'ємом приміщення на одного робітника наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Реальні та нормативні характеристики приміщення [130]

№	Параметр приміщення	Реальне значення	Нормативні значення
1	Площа на 1 працюючого	13,8 м ²	4,5 м ²
2	Об'єм на одного працюючого	82,6 м ³	15 м ³

Отже, приміщення лабораторії відповідає нормам.

4.2.2 Аналіз мікроклімату приміщення

Одним з факторів умов праці є повітря робочих приміщень від якого залежить самопочуття та працездатність людини. Стан повітря робочої зони визначається вмістом в ньому шкідливих речовин, а також мікрокліматичними умовами. Наприклад, негативні зміни в організмі людини при підвищенні температури впливають на її працездатність, зокрема збільшення температури повітря виробничого середовища з 20 °С до 35 °С призводить до зниження працездатності людини на 50-60 %.

Згідно з санітарними нормами мікроклімату виробничих приміщень ДСН 3.3.6.042-99, в лабораторії виконуються фізичні роботи середньої важкості, тобто категорія *IIa* [131].

Робота, яка виконується у лабораторії, відноситься до категорії середньої важкості *IIa*, оскільки робота пов'язана з ходінням, переміщенням дрібних (до 1 кг) виробів або предметів у положенні сидячи або стоячи і які потребують незначного

фізичного напруження. Енерговитрати організму становлять 151-200 ккал/год. Значення показників температури, відносної вологості та швидкості руху повітря для категорії робіт середньої важкості Па у лабораторії 022 відповідають допустимим вимогам встановлених для постійного робочого місця в холодний та теплий період року.

Дані умови мікроклімату виконуються завдяки встановленому водяному опаленню у холодний період року, а також штучній припливно-витяжній вентиляції у теплий період року. Під час роботи обладнання може відбуватися певне відхилення параметрів мікроклімату від оптимальних, однак вони знаходяться у допустимих межах, встановлених ДСН 3.3.6.042-99. У таблиці 4.3 наведено нормовані значення мікроклімату в приміщенні відповідно до [131].

Таблиця 4.3 – Параметри мікроклімату відповідно до ДСН 3.3.6.042-99 [131]

Категорія робіт	Параметр мікроклімату	Період року	Нормовані значення мікроклімату ДСН 3.3.6.042-99		Дані вимірювань	Висновки
			Оптимальне	Допустиме		
Сер. важкості Па	Температура, °С	Хол.	19 - 21	17 - 23	17	допустимі
		Тепл.	21 - 23	18 - 27	22	оптимальні
	Відносна вологість повітря, %	Хол.	40 - 60	75	73	допустимі
		Тепл.	40 - 60	65	53	оптимальні
	Швидкість руху повітря, м/с	Хол.	0,2	Не більше ніж 0,3	0,2	оптимальні
		Тепл.	0,3	0,2 – 0,4	0,3	допустимі

Дані вимірювань параметрів мікроклімату свідчать про те, що показники не виходять за межі допустимих значень для холодного періоду року, і є оптимальними для теплого періоду.

4.2.3 Аналіз освітленості приміщення

Освітлення буває трьох видів: суміщене, штучне і природне. Недостатня або надмірна освітленість, нерівномірність світла в полі зору людини втомлює очі, призводить до втомлюваності, зниження продуктивності праці і тому зростає потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків. У свою чергу надмірна яскравість джерел світла може спричинити головний біль, різь в очах, розлад гостроти зору, світлові відблиски – тимчасове засліплення.

Відповідно до ДБН В.2.5.28-2006 [132] в зазначеній лабораторії немає потреби у спеціальному освітлювальному обладнанні. Для комфортної роботи в цьому приміщенні є достатнім і використовується система сумісного освітлення – природне та штучне. Штучне освітлення забезпечено за рахунок застосування газорозрядних ламп і ламп розжарювання.

4.2.4 Аналіз рівня шуму та вібрації

Робота обладнання зазвичай супроводжується певним рівнем механічних коливань та шумом. Рівень шуму для приміщень лабораторій для виконання експериментальних робіт допускається 75 дБА і під час виконання науково-дослідної роботи показник не перевищував зазначені границі.

Основним джерелом шумів і вібрацій в даному випадку є обладнання для змішування, вентиляція та установка іскроплазмого спікання.

Існують лікувально-профілактичні та організаційно-технічні заходи щодо захисту робітників від надмірного впливу вібрації. Зокрема проводяться модернізація наявного обладнання конструктивними та технологічними методами, а також застосовують вібропоглиначі засоби, зокрема віброізолюючі опори, такі як пружини або інші амортизуючі підкладки.

Лікувально-профілактичні заходи включають професійні огляди, організацію відпочинку, оптимізацію режиму праці, а також використання засобів

індивідуального захисту: рукавиці та спеціальне взуття з віброгасними вкладками для захисту від високочастотної місцевої вібрації [133].

У свою чергу на більшості виробництв та деяких лабораторіях наявний суттєвий несприятливий чинник як шум. Він негативно впливає на стан здоров'я робітників та продуктивність праці внаслідок зниження працездатності робітників.

Виробничий шум великої інтенсивності може стати причиною послаблення слуху або глухоти. Також послаблюється увага, уповільнюється реакція, може спостерігатися запаморочення, знижується гострота зору і підвищується дратівливість, зростає кров'яний тиск, може змінюватися ритм дихання, що призводить до значного зниження продуктивності робітника і погіршує самопочуття.

Для запобігання негативного впливу та зменшення рівня шуму проводяться різноманітні технічні та організаційні заходи. Зокрема, звукоізоляція приміщень і робочих місць з високим рівнем шуму за допомогою екранів та перегородок, створення шумозахисних зон, раціональне розміщення обладнання та робочих місць тощо. Також використовуються засоби індивідуального захисту у разі роботи в зоні сприйняття шуму, до яких належать протишумові навушники, втулки, шоломи костюми тощо.

Окрім того, згідно вимог ДСН 3.3.6.037-99 [134], необхідно проводити контроль рівня шуму на робочих місцях не рідше одного разу на рік.

4.2.5 Аналіз теплового та інфрачервоного випромінювання

У лабораторії можливий вплив теплового випромінювання, головними джерелами тепловиділень у даному випадку є муфельні та трубчасті печі, а також установка іскроплазмового спікання, які нагріваються до температур 1100 і 1500 °С, відповідно. Крім того, вищезазначене обладнання є джерелами інфрачервоного випромінювання. Інтенсивність теплового випромінювання та температура поверхонь устаткування є одними з нормованих параметрів мікроклімату виробничих приміщень і визначається ДСН 3.3.6.042-99 [131].

Необхідно проводити заходи з нормалізації умов праці: використання теплоізоляції та екранування поверхонь джерел випромінювання теплоти, а також використання індивідуальних засобів захисту [135]. Для захисту очей і поверхні тіла від впливу інфрачервоного випромінювання використовуються окуляри зі світлофільтрами і спецодяг для захисту від підвищених температур. У якості засобів індивідуального захисту можуть використовуватись спеціальні костюми зі стійкого до теплового випромінювання матеріалу, рукавиці, черевики, захисні окуляри зі світлофільтрами, каски тощо [136], [137].

4.2.6 Електробезпека

У лабораторії використовується струм напругою 220 В для живлення сушильної шафи і шліфувального верстату та струм напругою 380 В для живлення інших установок. При роботі з обладнанням, яке підключене до електромережі, зокрема змішувач та печі, існує потенційна загроза ураження електричним струмом. Джерелами можливого ураження є нагрівачі та корпуси обладнання. З метою унеможливлення отримання розряду струму виконується заземлення цих елементів. Також передбачені інші заходи електробезпеки: конструктивні та експлуатаційні і виконується згідно вимог ПУЕ [138]. А опір ізоляції силових та освітлювальних електропроводів повинен бути не менше 0,5 МОм.

Під час використання апаратури необхідно дотримуватися послідовності виконання операції, правил безпеки експлуатації обладнання, не торкатися дротів при наявності напруги в мережі, також заборонено проводити ремонт обладнання самотужки без застосування засобів захисту і відповідного допуску до зазначеної роботи. Окрім того для запобігання ураження електричним струмом робітників прямим дотиком повинні бути передбачені захисні огорожі і бар'єри струмопровідних частин установок. Також для електробезпеки в лабораторії струмопровідні кабелі ізолювані та захищені від механічних ушкоджень по всій довжині. При цьому захист розрахований на можливі підвищені температури і кожні пів року проводиться перевірка проводки.

4.3 Розрахунок вентиляції

Конструкція місцевих відсмоктувачів вибирається в залежності від виду технологічного процесу, обладнання та оснащення. Вона повинна забезпечувати необхідну чистоту повітря на робочому місці при мінімальних витратах повітря, яке видаляється, запобігати розповсюдженню шкідливих речовин по об'єму приміщення, не заважати виконанню технологічних операцій. Прив'язка відсмоктувачів до обладнання повинна здійснюватись з урахуванням максимально можливого приближення його до джерела шкідливих виділень.

Розрахунок об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією L_m , визначають, виходячи з заданої швидкості всмоктування біля джерела виділення шкідливих речовин, характеристики спектру швидкостей всмоктування для певної конструкції всмоктувального отвору та наявності поверхонь, що огорожують зону всмоктування. У цьому випадку:

$$L_m = 3600 \cdot F_0 \cdot V_0, \quad (4.1)$$

де F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, m^2 ;

V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі, m/s .

Площу F_0 визначають конструктивними особливостями технологічного обладнання та вибраного витяжного пристрою .

Значення V_0 розраховується на підставі забезпечення заданої швидкості повітря V_x (не менше 0,5 m/s) у зоні обробки на відстані x від центра всмоктуючого отвору:

$$V_0 = 16 \cdot V_x \cdot (x/d)^2 \quad (4.2)$$

де d – діаметр вентиляційного отвору, m (який умовно може дорівнювати квадрату швидкості, m).

На рисунку 4.2 наведено схему місцевої вентиляції необхідної для термічної обробки сумішей порошків для синтезу композитів.



Рисунок 4.2 – Схема місцевої вентиляції

У результаті розрахунків за формулами 4.1 і 4.2 встановлено, що швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі V_0 має становити 25,92 м/с, а об'єм повітря, що повинно бути видалене місцевою вентиляцією L_m – 5832 м³.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

4.4.1 Пожежна безпека

Метою пожежної безпеки є запобігання пожежі на визначеному чинними нормативами рівні, а в разі виникнення пожежі – обмеження її розповсюдження, своєчасне виявлення вогню, його гасіння, а також захист людей і матеріальних цінностей.

Для гарантування пожежної безпеки і розробки комплексу технічних і організаційних заходів, що направлені на забезпечення її необхідного, визначається рівень пожежної та вибухопожежної небезпеки об'єкту. Визначення категорій приміщень виробничого призначення за вибухопожежною та пожежною небезпекою залежно від кількості й пожежовибухонебезпечних властивостей речовин та матеріалів, відбувається відповідно до ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [139].

Згідно з вищезгаданим стандартом лабораторія відноситься до категорії Г – помірно пожежонебезпечна, оскільки спікання відбувається при високих температурах, і графітові форми при випадковому контакті з відкритим повітрям можуть почати горіти.

Причинами виникнення пожежі можуть бути:

- несправність електропроводки або електрообладнання;
- недотримання працівниками норм пожежної безпеки;
- порушення правил експлуатації електроустаткування (перевантаження електромереж тощо);
- застосування відкритого вогню (куріння, спалювання відходів тощо);
- надмірна запиленість робочих місць;
- відсутність протипожежного обладнання (пожежних шаф та вогнегасників тощо);
- відсутність засобів автоматичного пожежогасіння.

Протипожежні заходи включають в себе встановлення системи автоматичного виявлення пожежі та сповіщення, встановлення заземлення обладнання, автоматизація і контроль процесів, що пов'язані з можливим виникненням горіння, дотримання температури робочого середовища відповідно до норм максимально допустимих значень.

Окрім того, кожна операція на виробництві повинна бути забезпечена пожежним інвентарем, який включає в себе вогнегасники, сокири, ящики з піском, негорючі полотна, лопати, пожежні відра тощо.

Також важливою складовою протипожежного режиму на будь-якому об'єкті є розробка і впровадження порядку дій при виникненні пожежі. Має бути план евакуації, інструкція, як повинні правильно відключатися електроустановки, що і в якій послідовності необхідно робити робітникам. Розробляються і впроваджуються правила роботи з відкритим вогнем та горючими матеріалами, створюються графіки проходження інструктажів з пожежної безпеки працівників, а також порядок і терміни перевірок знань пожежно-технічного мінімуму.

Розробляючи план евакуації, відповідно до норм ДБН В.1.1-7:2016 [140], необхідно враховувати, що мінімальна ширина проходів та дверей повинна бути не менша за 0,8 м. випадку допускається один евакуаційний вихід.

План евакуації з лабораторії № 022 наведено на рисунку 4.3.

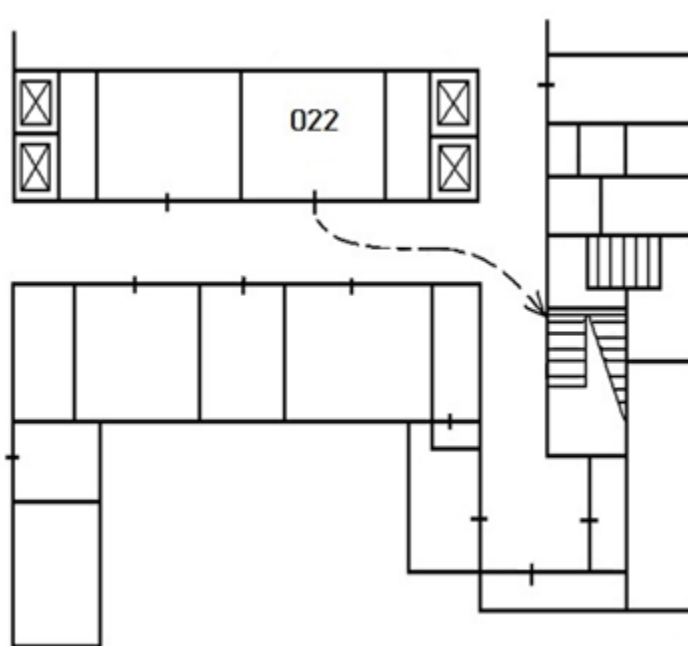


Рисунок 4.3 – План евакуації з лабораторії 022

У приміщенні лабораторії встановлено пожежні сигналізатори, сигнал з яких надходить на основну панель пожежної сигналізації і спрацьовують на підвищення температури до 72 °С. У коридорі знаходиться пожежний кран із приєднаним пожежним рукавом.

4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Відповідно до ДНАОП 0.00-1.07-94 [141] з метою запобігання накопичення вибухової концентрації водню, який використовується під час синтезу порошку у виробничих приміщеннях балони з ним зберігаються надійно закріпленими у вертикальному положенні на одноповерховому складі. При цьому балони, що

під'єднанні до печей, знаходяться на відкритому повітрі і повинні бути захищені від атмосферних опадів та прямих сонячних променів.

У випадку пробією електричної напруги на корпус печі або установки іскроплазмового спікання необхідно відключити рубильник і довести до відома відповідальну особу в лабораторії.

У разі потрапляння людини під напругу, необхідно відключити обладнання від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову м'який предмет, викликати медичну службу за телефоном 103 і, якщо є необхідність, надати постраждалому домедичну допомогу – зробити штучне дихання.

У випадку загорання апаратури необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник, що виявив пожежу зобов'язаний:

- негайно сповістити про це пожежну службу за телефоном 101;
- викликати до місця пожежі відповідальну особу.

У разі одержання травми необхідно довести до відома про це майстра або начальника ділянки та звернутися в медпункт.

5 ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗДІЛ

Метою розділу є визначення обсягу витрат електроенергії на підставі вибору і розрахунку кількості технологічного обладнання, використання його встановленої потужності при запланованому режимі роботи:

$$\mathcal{E} = M\Phi_0\eta_{зв}K_1K_2, \quad (5.1)$$

де M – встановлена потужність обладнання, кВт;

Φ_0 – річний фонд часу роботи обладнання, год.;

$\eta_{зв}$ – коефіцієнт завантаження обладнання;

K_1 – коефіцієнт одночасності роботи (приймається рівним: для електричних печей – 0,6; для електродвигунів – 0,3; для генераторів високочастотного нагріву – 0,8);

K_2 – коефіцієнт використання потужності (приймається рівним 0,7).

Витрати енергії на піднімально-транспортного обладнання визначають виходячи з його потужності. В умовах малотоннажних виробництв транспортувальне обладнання вибирають разом з основним, а його характеристики вносять у відомість основного обладнання. Витрати енергії на піднімально-транспортного обладнання при виконанні науково-дослідної роботи відсутні.

Витрати енергії для санітарно-технічних пристроїв (вентиляції, опалення) визначають у відповідності з вимогами по охороні праці та техніки безпеки.

Витрати енергії на компресійні і вакуумні установки розраховують на основі потужності встановлених у цеху пристроїв та режимах їхньої роботи.

Розрахунок витрат енергії на освітлення для кожного приміщення виконують на основі загального плану цеху. Вихідні данні для розрахунку: площа приміщення, необхідна освітлюваність і режим роботи освітлювальних пристроїв.

Витрати енергії на освітлення розраховують за формулою:

$$Q = \frac{Sq\tau f}{1000}, \quad (5.2)$$

де S – освітлювальна площа, м²;

q – поверхнева густина теплового потоку, Вт/м²;

τ – число годин горіння на рік;

f – коефіцієнт одночасного горіння.

Величину q зазвичай приймають: для виробничих приміщень – 11...15 Вт/м², для побутових і службових приміщень – 10 Вт/м².

Залежно від тривалості освітлювального періоду значення τ приймають рівним: для двозмінної роботи – 2500 год, для тризмінної роботи – 4700 год.

Коефіцієнт, який враховує одночасність горіння ламп, приймають: для виробничих прогонів – 0,8; для побутових та службових приміщень – 0,7; для підвалів – 0,9.

Результати розрахунків витрат електроенергії зводять в таблиці 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1 – Витрати електроенергії на роботу технологічного обладнання

Найменування споживача струму	Потужність, кВт	Фонд робочого часу на рік, год	Коефіцієнт завантаженості	Коефіцієнт одночасності	Коефіцієнт використання потужності	Річні витрати електроенергії, кВт·год
Магнітна мішалка	0,18	156	0,3	0,3	0,7	1,77
Муфельна піч	2,8	832	0,6	0,6	0,7	587,06
Трубчаста піч	2	624	0,4	0,6	0,7	209,66
Установка ІПС	60	312	0,8	0,8	0,7	8386,56
Усього витрат, кВт·год						9185,05

Таблиця 5.2 – Витрати електроенергії на освітлення

Найменування споживача	Освітлювальна площа, м ²	Поверхнева щільність теплового потоку, Вт/м ²	Кількість годин горіння на рік, год	Коефіцієнт одночасності горіння	Річні витрати електроенергії, кВт·год
Виробнича лабораторія	54	13	2500	0,8	1404
Усього витрат, кВт·год					1404

6 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

6.1 Техніко-економічне обґрунтування роботи

6.1.1 Актуальність теми дослідження

Сучасні технологічні пристрої та машини повинні бути легшими, енергоефективнішими, довговічнішими, економічнішими тощо, тому людство шукає найкращі матеріали. Пошук матеріалу, що відповідає всім необхідним критеріям властивостей, є складним завданням у техніці. Здебільшого в техніці використовують сплави і композити, одержувані шляхом злиття двох або більше матеріалів.

Молібден являє собою один з металів, які широко використовуються у високотемпературних і агресивних навколишніх середовищах. Молібден (Mo) та його композити широко застосовуються в аерокосмічній, ядерній та військовій галузях. Однак, незважаючи на його міцність і стійкість до високих температур, молібден має деякі недоліки щодо його механічних властивостей і здатності чинити опір руйнуванню при високих температур, а також страждає від крихкості при кімнатній температурі. Ці обмеження можливо подолати вдосконаленням молібденових матеріалів шляхом впровадження в них вторинних фаз, зокрема керамічних.

Незважаючи на те, що метало-керамічні композити мають чудові механічні властивості, їх отримання пов'язане зі складним обладнанням, непростим процесом і введенням домішок. На сьогодні не існує простої та ефективної технології для виготовлення композитів на основі Mo, армованих частинками оксидів або карбідів, тому продовжуються дослідження з використання різних методик виробництва й додавання інших керамічних фаз, з яких перспективними є силіциди, зокрема титану.

Отже, розробка композитів на основі молібдену та ефективних методів їх отримання є важливою складовою багатьох галузей, зокрема авіабудування, оскільки зменшення крихкості при низьких температурах, а також підвищення його термічної стабільності надасть можливість розширити можливості його

високотемпературного застосування, наприклад, у якості компонентів турбін, двигунів, покриття корпусів ракет тощо.

6.1.2 Мета і завдання

Метою дослідної роботи є дослідження методів синтезу, структури та фазового складу порошків Ti_5Si_3 -Mo структури «ядро-оболонка», а також аналіз консолідованих матеріалів, виготовлених з цих порошків.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

- провести аналіз публікацій з теми і обґрунтувати напрями досліджень;
- розробити методику проведення дослідження;
- приготувати суміші порошків для термічних операцій;
- провести синтез композитних порошків;
- дослідити мікроструктуру отриманих зразків;
- дослідити закономірності формування структури під час спікання;
- дослідити мікротвердість та тріщиностійкість;
- провести рентгеноструктурний аналіз і дослідити фазовий склад;
- обробити отримані дані та узагальнити результати.

6.2 Розрахунок витрат на проведення НДР

Розрахунок усіх витрат на дослідницьку роботу дає можливість встановити планову кошторисну вартість даної теми. Планування забезпечує зниження трудових і матеріальних витрат з метою отримання найкращих результатів за найменших витрат.

Планова собівартість визначається за наступними статтями витрат:

- заробітна плата науково-дослідницького персоналу;
- єдиний соціальний внесок;
- вартість спеціального обладнання для виконання НДР;
- вартість матеріалів, необхідних для проведення НДР;

- витрати на відрядження;
- інші прямі невраховані витрати по темі;
- накладні витрати.

6.2.1 Розрахунок витрат на оплату праці

Витрати за цією статтею включають заробітну плату безпосередніх виконавців теми.

Заробітна плата розраховується на основі даних про трудомісткість окремих робіт і посадових окладів виконавців. Розрахунок ведеться в людино-днях. Перелік трудомісткості робіт та оплата праці зведений в таблицю 6.1.

Для виконання дослідної роботи задіяно: провідний науковий співробітник, який приймає участь в усіх етапах дослідження та здійснює безпосередній контроль; інженер-дослідник, відповідальний за проведення дослідів, обробку та аналіз результатів, а також лаборант, який приймає участь в дослідженні, забезпечує технічну базу дослідження, налаштування та допомогу в експлуатації обладнання, попередній аналіз результатів.

Таблиця 6.1 – Трудомісткість робіт по темі

Найменування робіт	Трудомісткість, людино-днів		
	Провідний науковий співробітник	Інженер-дослідник	Лаборант
Уточнення завдань по темі	1	1	---
Аналіз науково-технічних публікацій	8	12	---
Підготовчий етап досліджень	1	3	3
Проведення експерименту	15	34	26

Продовження таблиці 6.1

Аналіз результатів	8	10	---
Написання записки	4	5	---
Оформлення, перевірка та захист	5	5	---
Разом	42	70	29

Середньоденна заробітна плата за категоріями виконавців розраховується шляхом ділення їх посадового місячного окладу на 21,2 (де 21,2 – усереднене число робочих днів за місяць). Результати розрахунку фонду заробітної плати з теми зведено у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Фонд заробітної плати

Посада виконавців	Трудомісткість, людино-днів	Заробітна плата, грн.		
		Місячний оклад	Середньоденна заробітна плата	Усього за виконавцями
Провідний науковий співробітник	42	19788	933,4	39202,8
Інженер-дослідник	70	8910	420,28	29419,6
Лаборант	29	6766	319,15	9255,35
Разом оплата праці				77877,75

6.2.2 Визначення єдиного соціального внеску

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов'язкове відрахування на загальнодержавне соціальне страхування. Норматив відрахувань необхідно брати в розмірі 22 % заробітної плати. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі.

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} \cdot 0,22 = 77877,75 \cdot 0,22 = 17133,11 \text{ грн.}$$

6.2.3 Витрати на матеріали, необхідні для проведення досліджень

Витрати на усі матеріали, які необхідні для проведення даної роботи розраховуються з ціни одиниці продукції і загальної кількості використаного матеріалу. Результати розрахунків зведені в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Вартість матеріалів, необхідних для виконання НДР

Найменування матеріалу	Стандарт, технічні умови	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
Порошок Ti_5Si_3	99,5 % чистоти	кг	0,05	6675	333,75
Порошок $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	ГОСТ 3765-78	кг	0,15	27600	4140
Гліцерин	ГОСТ 6824-96	кг	0,03	160	4,8
Загальні витрати на матеріали					4478,55

Транспортно-підготовчі витрати приймаємо на рівні 10% від планової вартості використаних матеріалів, тоді загальні витрати становлять:

$$V_m = 4478,55 \cdot 1,1 = 4926,41 \text{ грн.}$$

6.2.4 Витрати на спеціальне обладнання

У роботі використовуються вже існуюче обладнання: магнітна мішалка для виготовлення сумішей порошків, трубчаста та муфельна піч для синтезу композитних порошків, установка іскрового плазмового спікання КСЕ Н-НР D 25-SD, скануючий електронний мікроскоп Axia ChemiSEM HiVac, універсальний твердомір LHBRV 187.5DX і рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV для дослідження фазового складу.

Все обладнання належить і знаходиться в лабораторіях кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії і центру колективного користування науковим обладнанням «Матеріалознавство тугоплавких сполук та композитів». Тому витрати на обладнання не передбачені. Дана робота не потребувала оренди дослідницьких установок і послуг інших організацій, адже все обладнання було в наявності.

6.2.5 Витрати на службові відрядження

Всі роботи проводились безпосередньо в лабораторіях Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», тому витрати на виробничо-наукові відрядження не передбачені.

6.2.6 Інші прямі невраховані витрати

Ця стаття поєднує в собі всі витрати на проведення НДР, що не увійшли до попередніх статей (оплата спеціалістів з інших організацій, оплата консультацій, використання обладнання інших організацій та інше). При проведенні роботи інші прямі витрати приймаємо 10 % від суми врахованих витрат на виконання дослідної роботи.

$$I_B = (77877,75 + 17133,11 + 4926,41) \cdot 0,1 = 9993,73 \text{ грн.}$$

6.2.7 Накладні витрати

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

Прийmemo накладні витрати пропорційними сумі прямих витрат на рівні 20 %.

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

Наразі H_B буде становити:

$$H_B = (77877,75 + 17133,11 + 4926,41 + 9993,73) \cdot 0,2 = 21986,2 \text{ грн.}$$

6.2.8 Розроблення планової калькуляції кошторисної вартості теми

Зроблені розрахунки за всіма статтями витрат дозволяють визначити загальну планову кошторисну вартість. Плановий кошторис витрат по темі досліджень зведено в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Найменування статей витрат	Сума, грн	Обґрунтування
1.Витрати на оплату праці	77877,75	Відповідно до розрахунків
2.Єдиний соціальний внесок	17133,11	22,0 % від загальних витрат на оплату праці
3.Матеріали для проведення досліджень	4926,41	Відповідно до розрахунків
4.Енергоносії для проведення досліджень	–	Відповідно до розрахунків (у нашому випадку включаються у статтю накладні витрати)
5.Спецобладнання для наукових цілей	–	Не передбачено
6.Вартість послуг сторонніх організацій	–	Не передбачено
7.Витрати на службові відрядження	–	Не передбачено
8.Інші невраховані прямі витрати по темі	9993,73	10 % від суми прямих розрахованих витрат по темі

Продовження таблиці 6.4

9.Накладні витрати	21986,2	Відповідно до нормативів організації-виконавця теми – 20 % від суми прямих витрат
10.Усього витрат по темі	131 916,95	Сума попередніх статей

6.2.9 Науково-технічна ефективність

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

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

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

Шкала для оцінки важливості розробки K_1 :

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

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

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

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

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

Коефіцієнт K_2 може приймати такі значення:

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

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

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

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

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

Коефіцієнт K_3 може приймати такі значення:

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

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

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

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

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

Коефіцієнт K_4 може приймати такі значення:

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

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

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

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

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

Загальна бальна оцінка (Б) вираховується перемноженням коефіцієнтів.

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

В нашому випадку бальна оцінка ефективності згідно таблиці 6.5 і становить:

$$B = 1 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 7 = 420$$

Таблиця 6.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показник оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристики даної роботи	Кількість балів
1.Важливість розробки	К ₁	Ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів	1
2. Можливість використання результатів розробки	К ₂	Результатами розробки можуть користуватися у різних галузях	10
3.Теоретична значимість та рівень новизни розробки	К ₃	Внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо	6
4.Складність дослідження	К ₄	Робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень	7

Умовний ефект НДР розраховується за формулою:

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

де 500 – умовна вартість одного балу;

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

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

У нашому випадку умовний ефект виконання НДР становить:

$$E_{\text{НДР}}^y = 500 \cdot 420 - 0,2 \cdot 131\,916,95 = 183\,616,61 \text{ грн.}$$

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

$$E_e = \frac{E_{\text{НДР}}}{B_{\text{НДР}}}$$

У нашому прикладі E_e буде становити:

$$E_e = \frac{183616,61}{131916,95} = 1,39$$

Розрахований показник умовної ефективності даної дослідної роботи дорівнює 1,39 (перевищує одиницю), що свідчить про доцільність її виконання.

7 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЄКТУ

7.1 Мета та завдання розробки стартап-проєкту

Метою даного розділу є освоєння інформації та надбання навичок по втіленню ідеї чи проєкту в життя в умовах нинішньої ринкової економіки та конкуренції, відносно до виконаної роботи, яка представлена в попередніх пунктах.

Завдання розробки стартап-проєкту полягає в маркетинговому аналізі перспектив реалізації створення компанії, розробляє та постачає передові композитні матеріали Ti_5Si_3-Mo для аерокосмічної галузі, зосереджуючись на підвищенні міцності та довговічності аерокосмічних компонентів.

7.2 Опис продукту

У нашій майбутній компанії з виробництва аерокосмічних матеріалів ми будемо спеціалізуватися на розробці та постачанні передових композитних матеріалів Ti_5Si_3-Mo , пристосованих до жорстких вимог аерокосмічної галузі. Наш новаторський композитний порошок, з якого виготовлятимуться вироби і що характеризується структурою "ядро-оболонка", покращить механічні властивості, такі як твердість та стійкість до холодноламкості і сповільнить окиснення за високих температур. Ця інновація особливо важлива для таких компонентів, як лопатки турбін та деталі двигунів, де високе співвідношення міцності до ваги та термічна стабільність мають першочергове значення. Наш виробничий процес, що включає ретельний контроль структури під час синтезу та іскро-плазмове спікання, забезпечує найвищу якість та стабільність, що позиціонує наш матеріал як матеріал, що змінює правила гри в аерокосмічній галузі.

Центральним елементом нашої місії буде прихильність до кастомізації та сталого розвитку. Ми плануємо тісно співпрацювати з аерокосмічними інженерами, щоб адаптувати наші композити Ti_5Si_3-Mo до конкретних потреб застосування, оптимізуючи такі фактори, як вага, термостійкість та механічна міцність. Забезпечення якості буде наріжним каменем нашої діяльності,

дотримуючись суворих галузевих стандартів. Крім того, наш підхід включатиме екологічно чисті практики, мінімізуючи вплив на навколишнє середовище в процесі виробництва. Завдяки цим інноваційним та стійким рішенням наша компанія прагне революціонізувати застосування матеріалів в аерокосмічному секторі, встановлюючи нові стандарти продуктивності та екологічної відповідальності.

Опишемо спочатку ідею про створення такого стартапу (табл.7.1, табл.7.2).

Таблиця 7.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди користувача
Розробка та постачання передових композитних матеріалів Ti_5Si_3-Mo з підвищеними механічними властивостями та термічною стабільністю.	Аерокосмічна промисловість, особливо для високопродуктивних компонентів, таких як лопатки турбін і деталі двигунів.	Підвищення довговічності та надійності аерокосмічних компонентів, що призводить до підвищення безпеки та зменшення витрат на технічне обслуговування.

Таблиця 7.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Характеристика ідеї	Мій проєкт	Продукти/концепції конкурентів	W	N	S
1	Інновації в технології матеріалів	Удосконалений композит Ti_5Si_3-Mo з унікальними властивостями	Існуючі аерокосмічні матеріали, зокрема звичайний молібден			✓
2	Можливості кастомізації	Індивідуальні властивості із можливістю задовільнити специфічні аерокосмічні потреби	Обмежена кастомізація в продуктах конкурентів		✓	

Продовження таблиці 7.2

3	Якість структури	Суворий контроль якості та стабільне виробництво	Відрізняється у різних конкурентів		✓	
4	Екологічна стійкість	Екологічно чисті виробничі процеси	Конкуренти можуть не приділяти значної уваги питанням сталого розвитку		✓	
5	Готовність до ринку	Нова технологія, яка ще не до кінця адаптована	Конкуренти вже давно присутні на ринку	✓		
6	Економічна ефективність	Потенційно вищі витрати завдяки передовим процесам і технологіям	Конкуренти можуть пропонувати дешевші матеріали	✓		
7	Співпраця з аерокосмічною галуззю	Тісна співпраця для оптимізації рішень	Конкуренти можуть мати налагоджені галузеві зв'язки		✓	

W - слабка сторона

N - нейтральна сторонка

S - сильна сторона

Відповідні сильні сторони нашого проекту мають стати підґрунтям для формування конкурентоспроможності та економічної моделі майбутнього бізнесу.

7.3 Технологічний аудит ідеї проекту

В межах даного підрозділу необхідно провести аудит технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту (технології створення товару). Аудит охоплює оцінку поточних технологій, можливих поліпшень і ухвалення рішень щодо ефективності та досяжності цілей проекту. Його результат занесено до таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Ринкова готовність
Синтез та іскро-плазмові спікання композиційного порошку Ti_5Si_3-Mo зі структурою ядро-оболонка з метою створення деталей для авіапромисловості	Термічний синтез порошку в печі, іскроплазмові спікання	Технологія доступна	Вивчення ринкового попиту; потенціал для розвитку та застосування

7.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Необхідно провести первинний аналіз ринкових можливостей, які можна використати під час ринкового впровадження в роботу, та ринкових загроз, які можуть перешкодити реалізації проекту (табл. 7.4, 7.5).

Сегмент споживачів: аерокосмічна промисловість по всьому світу.

Канали збуту: використовуються прямі канали збуту – безпосередній контакт з потенційними покупцями через візити на підприємства та презентації технології. Контакт через тематичні та галузеві виставки та конференції, друки в наукових виданнях.

Таблиця 7.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	11
2	Загальний обсяг продаж за 2021 рік	40 млрд. грн.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростаючий
4	Наявність обмежень для входу	Вузька направленість
5	Специфічні вимоги для стандартизації та сертифікації	Відсутні
6	Середня норма рентабельності в галузі, %	16%

Таблиця 7.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проєкту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Використання легких і міцних матеріалів в аерокосмічній галузі	Виробники літаків, космічних апаратів; оборонні підприємства	Відмінності у вимогах до матеріалів для цивільних і військових застосувань; специфікації для різних типів транспорту	Висока міцність, низька вага, сумісність із технологіями виробництва в галузі
2	Розробка нових технологічних рішень у галузі аерокосмічних матеріалів	Дослідницькі та наукові організації; інноваційні центри	Потреби в лабораторних дослідженнях, тестуванні та розробленні нових технологій; різні фокуси досліджень	Просунуті технології, можливість тестування та доопрацювання матеріалів
3	Зниження екологічного впливу у виробництві	Компанії, що прагнуть сталого розвитку	Задоволення вимог щодо екології та стійкості; підвищений інтерес до зниження вуглецевого сліду	Екологічно чисті, стійкі матеріали; процеси виробництва з мінімальним впливом на навколишнє середовище

Перелік ринкових загроз та ринкових можливостей складається на основі аналізу факторів загроз та факторів можливостей маркетингового середовища. Ринкові загрози та ринкові можливості є наслідками (прогнозованими результатами) впливу факторів, і, на відміну від них, ще не є реалізованими на ринку та мають певну ймовірність здійснення. Наприклад: зниження доходів потенційних споживачів – фактор загрози, на основі якого можна зробити прогноз щодо посилення значущості цінового фактору при виборі товару та відповідно, – цінової конкуренції (а це вже – ринкова загроза).

Фактори загроз та можливі реакції компанії стартап-проєкту наведено в таблиці 7.6

Таблиця 7.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Технологічна конкуренція	Поява нових технологій, що перевершують ваш продукт	Інвестиції в дослідження і розробки для збереження конкурентоспроможності; укладення партнерств з інноваційними компаніями.
2	Поява інтенсивної конкуренції	Існуючі компанії можуть досягти сильної присутності, що ускладнює завоювання частки ринку для стартапу	Зосередитися на диференціації продукту, наприклад, виділивши унікальні особливості або покращивши продуктивність, а також впровадити ефективні маркетингові стратегії та стратегії продажів, щоб позиціонувати себе в конкурентній боротьбі.
3	Порушення прав інтелектуальної власності	Існуючі компанії-конкуренти можуть спробувати повторити технологію	Пріоритетно захищати свою інтелектуальну власність за допомогою патентів, торгових марок або авторських прав.
4	Масштабування виробництва	Недостатні виробничі потужності або нездатність задовольнити зростаючий попит можуть завадити стартапу скористатися ринковими можливостями.	Оцінити свої виробничі потреби та спланувати масштабування на ранніх стадіях

Продовження таблиці 7.6

4	Масштабування виробництва	Недостатні виробничі потужності або нездатність задовольнити зростаючий попит можуть завадити стартапу скористатися ринковими можливостями.	Оцінити свої виробничі потреби та спланувати масштабування на ранніх стадіях
5	Умовно висока вартість	Можливість відмовитися від покупки системи дискретної керамічної броні через високу ціну	Презентація переваг системи перед клієнтами
6	Зміни в споживчому попиті	Зміна переваг і вимог клієнтів	Дослідження ринку, оновлення продуктової лінійки, маркетингові кампанії для привернення уваги та задоволення нових потреб.

У свою чергу, фактори можливостей зазначені в таблиці 7.7.

Таблиця 7.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Нові технології і продукти	Впровадження інноваційних технологій у продукцію, можливість створення інноваційних продуктів	Інвестиції в дослідження і розроблення; встановлення партнерств із лідерами у сфері технологій; навчання персоналу нових компетенцій
2	Оптимізація виробничих процесів	Можливість підвищення ефективності та зниження витрат	Впровадження нових технологій і методів виробництва; навчання персоналу; поліпшення логістики

Продовження таблиці 7.7

3	Урядові контракти	Урядова підтримка проектів	Активне просування урядових контрактів або субсидій, доступних для оборонних технологій, використання підтримки для прискореного зростання та закріплення сильної позиції у авіапромисловості
4	Високий рівень технічної оснащеності	Можливість залучення висококваліфікованих фахівців. Доступ до нового, більш прибуткового ринку	Збільшення якості та кількості продукції

SWOT-аналіз (аналіз сильних і слабких сторін, можливостей і загроз) – це метод стратегічного планування, який дає змогу компанії оцінити свої внутрішні та зовнішні характеристики. Цей аналіз забезпечує комплексне розуміння поточного становища компанії та формулювання стратегічних рішень на основі цього розуміння. Перелік сильних та слабких сторін проекту представлені в таблицях 7.8 та 7.9.

Таблиця 7.8 – SWOT-аналіз стартап-проекту (Слабкі та сильні сторони)

Сильні сторони (S):	Слабкі сторони (W):
<ul style="list-style-type: none"> – Розробка унікального композитного матеріалу, Ti_5Si_3-Mo, обіцяє високі механічні властивості та поліпшені характеристики, що може надати конкурентну перевагу на ринку. – Виділена цільова аудиторія в аерокосмічній галузі створює можливість для фокусування маркетингових зусиль і розвитку довгострокових партнерських відносин. – Висока актуальність галузі 	<ul style="list-style-type: none"> – Як стартап, у вас може бути обмежене визнання бренду, що ускладнює залучення клієнтів. додаткові транспортні витрати; – Обмежені ресурси можуть вплинути на масштабування виробництва та інтенсивність маркетингових кампаній. – Якщо технологія не виявиться такою ефективною, як очікується, це може вплинути на конкурентоспроможність продукції.

Таблиця 7.9 – SWOT-аналіз стартап-проекту (Можливості та загрози)

Можливості (О):	Загрози (Т):
<ul style="list-style-type: none"> – Зростаючий ринок аерокосмічних технологій створює можливість для впровадження нових матеріалів і технологій. вихід на нові сегменти ринку; – Можливість встановлення партнерств з ключовими гравцями в галузі для спільного розроблення та використання матеріалу в інноваційних проектах. – Партнерство з державними організаціями 	<ul style="list-style-type: none"> – Цінова конкуренція – Поява інтенсивної конкуренції – Створення інших технологій із забезпеченням аналогічних властивостей

Також порівняємо товари конкурентів з товарами, які будуть вироблятися в рамках проекту (табл. 7.10).

Таблиця 7.10 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Інноваційні матеріали та технологія	16				+			
2	Опції індивідуалізації	10						+	
3	Дослідно-розробницькі можливості	18						+	
4	Ефективність виробництва	12							+
5	Контроль якості	15						+	
6	Конкурентоспроможні ціни	12					+		
7	Підтримка клієнтів	16				+			
8	Сертифікація відповідно до вимог галузі	19					+		

На основі SWOT-аналізу розробляються альтернативи ринкової поведінки (перелік заходів) для виведення стартап-проекту на ринок та орієнтований оптимальний час їх ринкової реалізації з огляду на потенційні проекти конкурентів, що можуть бути виведені на ринок.

Визначені альтернативи аналізуються з точки зору строків та ймовірності отримання ресурсів (табл. 7.11).

Таблиця 7.11 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту:

№ п/п	Альтернатива (орієнтований комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Період реалізації
1	Укладення стратегічних партнерств із провідними компаніями в аерокосмічній галузі для спільного розроблення та впровадження продукції	70%	6-8 міс.
2	Диверсифікація в промисловий сектор та надання матеріалів для інших галузей, де потрібні матеріали для високотемпературного застосування	85%	5-6 міс.
3	Співпраця з науково-дослідними установами та університетами для вивчення нових застосувань і матеріалів для авіації і інших високотемпературних застосувань	60%	2-3 місяці

7.5 Розроблення ринкової стратегії проекту

Структура ринкової стратегії, тобто рішень, що визначають взаємовідносини підприємства з ринком ресурсів, багато в чому аналогічна структурі товарно-ринкової стратегії підприємства. Так само як і у випадку товарно-ринкової стратегії, мова йде про дві сфери стратегічних рішень: по-перше, рішень, які визначають поведінку підприємства на ринках матеріальних факторів виробництва (засобів і предметів праці); і по-друге, рішень про номенклатуру, обсяги та якість придбаних і використовуваних ресурсів усередині підприємства.

Ринкова стратегія підприємства розробляється на основі досліджень і прогнозування кон'юнктури товарного ринку, вивчення покупців, вивчення товарів, конкурентів та інших елементів ринкового господарства. Найбільш поширеними стратегіями маркетингу є:

- проникнення на ринок;
- розвиток ринку;
- розробка товару;
- диверсифікація.

У таблиці 7.12 занесено результат аналізу вибору цільової групи споживачів.

Таблиця 7.12 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтований попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу в сегмент
1	Виробники аерокосмічних двигунів і компонентів	Висока, виробники завжди шукають нові матеріали, особливо для підвищення характеристик двигунів	90% - високий	Інтенсивна конкуренція від існуючих виробників	Середньо Потрібне високотехнологічне виробництво і сертифікація.
2	Металургійні підприємства	Середня, залежить від потреби в передових матеріалах і технологіях	60% - середній	Висока конкуренція від існуючих виробників	Не важкий
3	Оборонні та військові підрядники	Високий попит на високотехнологічні матеріали у військовій промисловості.	80% - високий	Висока конкуренція від існуючих виробників	Важкий, потрібна відповідність суворим стандартам і сертифікація.
4	Енергетичний сектор для високотемпературних застосувань	Середня, залежить від потреби в матеріалах для високотемпературних умов.	50% - середній	Висока конкуренція від існуючих виробників	Середньо

Продовження таблиці 7.12

5	Дослідницькі установи та університети	Середня, оскільки вони зацікавлені у нових технологіях	20% - низький	Висока конкуренція, велика кількість виробників композитів вцілому	Середня, потрібна тісна співпраця з дослідницькими групами та відповідність академічним стандартам.
Як цільові групи обрано: виробники аерокосмічних двигунів і компонентів					

Відповідно до обраної групи споживачів – аерокосмічні підприємства – можемо стверджувати, що компанія буде розвиватися в рамках стратегії концентрованого маркетингу. Далі необхідно визначити базову стратегію розвитку компанії (табл. 7.13).

Таблиця 7.13 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1	Розробка та постачання композитних матеріалів Ti_5Si_3-Mo для аерокосмічних застосувань	Концентрований маркетинг	Покращені характеристики молибдену: підвищена твердість, зменшення холодноламкості. Поєднання властивостей різних матеріалів	Стратегія лідерства за витратами
2	Співпраця з науково-дослідними інститутами для спільних проєктів	Диференційований маркетинг	Доступ до передових технологій.	Стратегія інноваційного лідерства

Наступним кроком є вибір стратегії конкурентної поведінки (табл. 7.14).

Таблиця 7.14 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурентів, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1	Ні, на ринку вже існують продукти з аналогічними властивостями у малій кількості	Компанія буде зосереджуватись як на привертанні нових клієнтів, так і на забиранні клієнтів у конкурентів	Компанія проаналізує основні характеристики продуктів конкурентів, визначить їх переваги та недоліки і прагне виділитись, поліпшивши саме ці аспекти	Стратегія спеціалізації шляхом інновацій в продукті та надання вищого рівня характеристик

Відповідно, в рамках розробки ринкової стратегії проекту сформульовано основні вимоги до ринкової стратегії проекту, а також асоціативно сформульовано ключові позиції проекту та передумови його конкурентоспроможності на ринку.

Стратегія позиціонування (табл. 7.15) визначає те, як компанія намагається посісти у своєму сегменті ринку унікальне та визнане місце, що відрізняється від конкурентів. Це стратегічне рішення, яке визначає, як компанія хоче бути сприйнята своїми клієнтами та іншими учасниками ринку.

Таблиця 7.15 – Визначення стратегії позиціонування:

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможності позиції власного стартап проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту
1	Високі технічні характеристики, поліпшена твердість і стійкість до високих температур.	Стратегія інноваційного лідерства	Покращені характеристики молибденових матеріалів: вища твердість, зносостійкість при високих температурах, зменшення холодноламкості	1. Продукт високотехнологічний та інноваційний. 2. Надійність і довговічність в умовах високих температур. 3. Ексклюзивні технології, що забезпечують унікальні характеристики.

7.6 Розробка маркетингової стратегії стартап-проекту

Першим кроком є формування маркетингової концепції товару, який отримає споживач. Для цього у таблиці 7.16 потрібно підсумувати результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару. Методика, яку планується використовувати, є унікальною. Тому задля забезпечення її від копіювання конкурентами, слід запатентувати методику.

Таблиця 7.16 - Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Зміцнені матеріали для аерокосмічної галузі	Підвищена твердість	Покращені механічні характеристики, підвищена твердість порівняно з іншими молібденовими матеріалами
2	Попит на легкі матеріали в аерокосмічній галузі.	Підвищене співвідношення міцності та ваги	Композиційна структура, що забезпечує чудові характеристики співвідношення міцності та ваги.
3	Високотемпературні вимоги	Покращена термостійкість, збільшений термін служби.	Новий композит, що підвищує довговічність за підвищених температур.

Наступним кроком у визначення цінових меж, яким необхідно керуватися при встановленні ціни на потенційний товар (остаточне визначення ціни відбудеться під час фінансово-економічного аналізу проекту), яке передбачає аналіз ціни на товари-аналоги, а також аналіз рівня доходу цільової групи споживачів (табл. 7.17).

Таблиця 7.17 – Визначення меж встановлення ціни (за 1 кг)

№ п/п	Рівень ціни на товари замітники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межа встановлення ціни на товар
1	2.5-5 тис. грн.	5-20 тис. грн.	220 млн. грн. на рік	12-20 тис. грн.

7.7 Формування системи збуту

Аналіз системи збуту передбачає визначення ефективності кожного елемента цієї системи, оцінювання діяльності апарату працівників збуту. Аналіз витрат обігу передбачає зіставлення фактичних збутових витрат за кожним каналом збуту і видом витрат із запланованими показниками для того, щоб виявити необґрунтовані витрати, ліквідувати затрати, що виникають у процесі руху товарів і підвищити рентабельність наявної системи збуту. Організація збуту в процесі аналізу відіграє дуже важливу роль, оскільки забезпечує зворотний зв'язок виробництва з ринком, є джерелом інформації про попит та потреби споживачів. Ось чому розробку збутової політики кладуть в основу програми аналізу як щодо кожного продукту, так і по виробничому відділенню загалом. Якщо на основі розрахунків з'ясовують, що витрати на реалізацію нового товару дуже високі й не дають змоги забезпечити необхідний рівень рентабельності, то керівництво виробничого відділення може прийняти ухвалу про недоцільність подальшої розробки та впровадження у виробництво певного товару. Фахівці-аналітики можуть не лише визначити майбутню прибутковість виробу, а й внести свої пропозиції щодо його вдосконалення і нових можливостей використання відповідних виробів у інших сферах.

При виборі програми збуту варто звернути увагу на те, що цільова аудиторія включає переважно осіб із середнім рівнем доходів. Таким чином, реклама та збут можуть збільшити витрати, які прямо чи опосередковано впливають на вартість послуги, не більше, ніж на 10 %. Зважаючи на вищевказане, каналами збуту можуть бути реклама в Інтернеті (соціальні мережі, дошки безкоштовних оголошень тощо), рекламні листівки, банери та інші види реклами.

До завдань реклами відноситься, в першу чергу, інформування про відкриття підприємства, що запровадило унікальну послугу виробництва матеріалів для зміцнення корпусів літальних апаратів та інших високотемпературних застосувань.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз літературних даних щодо методів отримання, формування структури та властивостей в метало-матричних композитах (ММК). Розглянуто методи отримання композитів *in situ*, що дозволяють забезпечувати міцний зв'язок між зміцнюючим компонентом та матрицею, а також рівномірний розподіл зміцнюючої фази. Встановлено, що серед перспективних методів створення ММК є використання порошків структури «ядро-оболонка», які дозволяють краще контролювати структуру при спіканні.

2. Проаналізовано властивості та застосування матеріалів на основі молібдену. Виявлено, що основні недоліки – це холодноламкість через низьку температуру в'язко-крихкого переходу молібдену, а також досить низька стійкість до окиснення за високих температур, що певним чином обмежує його використання у різних галузях, зокрема аерокосмічної. Ефективним рішенням зазначених проблем є додавання керамічної фази до складу матеріалу. Показано, що одним з перспективних керамічних матеріалів для поліпшення властивостей молібдену є Ti_5Si_3 через його високу температуру плавлення, високі механічні характеристики та низьку питому вагу.

3. Встановлено вплив методів *in-situ* синтезу на структуру, хімічний та фазовий склад композиційного порошку $Mo-Ti_5Si_3$. Серед двох розглянутих методів: відновлення гліцерином при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ і відновлення у водні при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в обох випадках вдалося отримати структуру «ядро-оболонка», але при цьому виявлено подвійний TiO_2-SiO_2 оксидний шар навколо Ti_5Si_3 в результаті їх взаємодії з продуктами реакції відновлення.

4. Показано вплив однорідності суміші вихідних компонентів на формування регулярної структури типу «ядро-оболонка» порошку $Mo-Ti_5Si_3$. Показано, що підвищення однорідності суміші шляхом її гомогенізації з додавання водного середовища дозволяє підвищити якість структури «ядро-оболонка» порошку $Mo-Ti_5Si_3$ як для методу відновлення гліцерином так і відновлення у водні.

5. Показано, що в результаті *in-situ* синтезу «оболонка» молібдену

формується із субмікронних частинок молібдену, які міцно з'єднані між собою в результаті часткового припікання.

6. Враховуючи простоту методу відновлення гліцерином, а також його безпечність та дешевизну у порівнянні з методом відновлення у водні він може бути рекомендований для синтезу як молібденового субмікронного порошку, так і для отримання порошку $\text{Mo-Ti}_5\text{Si}_3$ зі структурою «ядро-оболонка».

7. Найбільш привабливим методом отримання зазначеного порошку є застосування парамолібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який змішувався з Ti_5Si_3 з його розкладанням до MoO_3 і подальшим його відновленням гліцерином. Цей метод, на відміну від відновлення у водні, є менш затратним, безпечнішим і не потребує додаткового або складного обладнання.

8. В результаті досліджень процесів консолідації отриманих порошків в умовах ПС показано, що ущільнення порошків $\text{Mo-Ti}_5\text{Si}_3$ зі структурою «ядро-оболонка» починається за температур на 250-350 °С нижчих у порівнянні з механічною сумішшю, що обумовлене субмікронним розміром порошку молібдену та однорідними розподілом фазових складових перед спіканням, що реалізовано через структуру «ядро-оболонка».

9. Встановлено, що в процесі ПС ММК відбувається хімічна взаємодія фазових складових з утворенням фази Mo_3Si .

10. Показано, що твердість щільних композитів, отриманих з порошків зі структурою «ядро-оболонка» вища і становить близько 1250 HV і 700 HV, для відновлених у водні та гліцерині, відповідно, у порівнянні з 540 HV для спеченої механічної суміші. Це пов'язано з рівномірним розподілом частинок Ti_5Si_3 і наявністю в структурі зразків, отриманих спіканням порошків зі структурою «ядро-оболонка» оксидних фаз SiO_2 , Ti_2O_5 та Mo_5Si_3 у різній кількості.

11. Встановлено, що руйнування ММК, отриманого в результаті ПС механічної суміші вихідних порошків та композиційного порошку, синтезованого відновленням у водні, відбувається по транскристалітному механізму, а для ММК, отриманого в результаті ПС композиційного порошку, синтезованого відновленням у водні – по інтеркристалітному механізму, що пов'язано з наявністю

фази SiO_2 навколо зерен Ti_5Si_3 . При цьому в зразках, де використовували порошки зі структурою «ядро-оболонка» відбувається руйнування керамічних зерен Ti_5Si_3 , імовірно, через наявність стискаючих напружень в пластичній матриці Mo. Виходячи з цього, можна припустити, що дану особливість зміцнюючої фази Ti_5Si_3 можна використовувати в якості наповнення в бронезахисних матеріалах, в яких кінетична енергія вражаючого елемента розсіюється через механіку руйнування.

12. Розроблені засади з техніки безпеки та охорони навколишнього середовища, які забезпечують безпечні умови проведення дослідницьких робіт.

13. Здійснено розрахунки показників економічної ефективності проведення робіт відповідно до завдання, і які свідчать про економічну доцільність виконання робіт.

CONCLUSIONS

1. An analysis of literature data on methods for obtaining and forming the structure and properties of metal-matrix composites (MMC) is carried out. The methods of obtaining composites in situ, which allow for a strong bond between the reinforcing component and the matrix, as well as a uniform distribution of the reinforcing phase, are considered. It is established that among the promising methods of creating MMCs is the use of powders of the "core-shell" structure, which allow better control of the structure during sintering.

2. The properties and applications of molybdenum-based materials are analyzed. It was found that the main disadvantages are cold brittleness due to the low temperature of the viscous-brittle transition of molybdenum, as well as rather low resistance to oxidation at high temperatures, which to some extent limits its use in various industries, including aerospace. An effective solution to these problems is the addition of a ceramic phase to the material. It has been shown that one of the promising ceramic materials for improving the properties of molybdenum is Ti_5Si_3 due to its high melting point, high mechanical characteristics, and low specific gravity.

3. The influence of in-situ synthesis methods on the structure, chemical and phase composition of Mo- Ti_5Si_3 composite powder was determined. Among the two methods considered: reduction with glycerol at 1100 °C and reduction in hydrogen at 1000 °C, in both cases it was possible to obtain a core-shell structure, but a double TiO_2 - SiO_2 oxide layer around Ti_5Si_3 was found as a result of their interaction with the products of the reduction reaction.

4. The effect of the homogeneity of the mixture of the starting components on the formation of a regular core-shell structure of Mo- Ti_5Si_3 powder is shown. It is shown that increasing the homogeneity of the mixture by homogenizing it with the addition of an aqueous medium can improve the quality of the core-shell structure of Mo- Ti_5Si_3 powder for both the glycerol reduction method and the hydrogen reduction method.

5. It has been shown that as a result of in-situ synthesis, the molybdenum "shell" is formed from submicron molybdenum particles that are firmly interconnected as a result of partial baking.

6. Taking into account the simplicity of the glycerol reduction method, as well as its safety and cheapness compared to the hydrogen reduction method, it can be recommended for the synthesis of both molybdenum submicron powder and Mo-Ti₅Si₃ powder with a core-shell structure.

7. The most attractive method of obtaining this powder is the use of ammonium paramolybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, which was mixed with Ti₅Si₃ with its decomposition to MoO₃ and its subsequent reduction with glycerol. This method, unlike the reduction in hydrogen, is less expensive, safer, and does not require additional or complex equipment.

8. As a result of studies of the consolidation processes of the obtained powders under IPS conditions, it was shown that the compaction of Mo-Ti₅Si₃ powders with a core-shell structure begins at temperatures 250-350 °C lower than that of the mechanical mixture, which is due to the submicron size of molybdenum powder and the homogeneous distribution of phase components before sintering, which is realized through the core-shell structure.

9. It has been established that in the process of SPS of MMC there is a chemical interaction of phase components with the formation of the Mo₃Si phase.

10. It is shown that the hardness of dense composites obtained from powders with a core-shell structure is higher and is about 1250 HV and 700 HV for those reduced in hydrogen and glycerin, respectively, compared to 540 HV for the sintered mechanical mixture. This is due to the uniform distribution of Ti₅Si₃ particles and the presence of oxide phases SiO₂, Ti₂O₅, and Mo₅Si₃ in the structure of samples obtained by sintering powders with a core-shell structure in different amounts.

11. It has been established that the destruction of the MMC obtained as a result of the IPA of a mechanical mixture of the starting powders and the composite powder synthesized by reduction in hydrogen occurs by the transcrystalline mechanism, and for the MMC obtained as a result of the SPS of the composite powder synthesized by

reduction in hydrogen - by the intercrystalline mechanism, which is associated with the presence of the SiO_2 phase around the Ti_5Si_3 grains. At the same time, in the samples where powders with a core-shell structure were used, the destruction of Ti_5Si_3 ceramic grains occurred, presumably due to the presence of compressive stresses in the Mo plastic matrix. Based on this, it can be assumed that this feature of the Ti_5Si_3 strengthening phase can be used as a filler in armor materials in which the kinetic energy of the striking element is dissipated through the mechanics of fracture.

12. The principles of safety and environmental protection have been developed to ensure safe conditions for research.

13. Calculations of the indicators of economic efficiency of the work in accordance with the task, and which indicate the economic feasibility of the work.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Gambino J.P. Silicides and ohmic contact [Text] / J.P.Gambino, E.G.Colgan // Mater. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 52, № 2. – P. 99-146.
2. Ab initio study of the structural stability of TiSi₂ compounds [Text] / C. Colinet, W. Wolf [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, № 4.
3. Reactive diffusion in the system vanadium–silicon [Text] / C. Milanese, V. Buscaglia [et al.] // Acta Materialia – 2002. – Vol. 50, № 2. – P. 1393-1403.
4. Shear localization and chemical reaction in high-strain, high-strain-rate deformation of Ti–Si powder mixtures [Text] / H.C. Chen, J.C. LaSalvia [et al.] // Acta Materialia – 1998. – Vol. 46, № 9. – P. 3033-3046.
5. Structural and electrochemical characterization of Fe–Si/C composite anodes for Li-ion batteries synthesized by mechanical alloying [Text] / H. Dong, R.X. Feng [et al.] // Electrochem. Acta – 2004. – Vol. 49. – P. 5217-5222.
6. Effect of reinforcement particles on the mechanical and wear properties of aluminium alloy composites: review / S. Khelge, V. Kumar [et al.] // Mater Today Proc. – 2021. – Vol.52, № 1. – P. 1-6.
7. Effect of mixing method and particle size on hardness and compressive strength of aluminium based metal matrix composite prepared through powder metallurgy route / A.M. Sankhla, K.M. Patel [et al.] // J. Mater. Res. Technol. – 2022. – Vol. 18. – P.282-292.
8. Manipulating interface bonding and microstructure via tuning interfacial reaction for enhancing mechanical property of in-situ TiC/Al cermets / Y.F. Yan, S.Q. Kou [et al.] // J. Mater. Process. Technol. – 2023. – Vol. 317.
9. Microstructural, mechanical and corrosion behaviour of B₄C/BN-reinforced Al7075 matrix hybrid composites / N. Ramadoss, K. Pazhanivel [et al.] // Int. J. of Metalcasting. – 2022. – Vol. 17, № 1. – P. 499-514.
10. Ceramic particles reinforced copper matrix composites manufactured by advanced powder metallurgy: preparation, performance, and mechanisms / Y.F. Yan, S.Q. Kou [et al.] // Int. J. Extrem. Manuf. – 2023. – Vol. 5. – P. 1-35.

11. Synthesis and thermal conductivity improvement of W-Cu composites modified with WC interfacial layer / C. Zhang, G. Luo [et al.] // *Mater. Des.* – 2017. – Vol. 127. – P. 233-242.
12. Interface formation and bonding control in high-volume-fraction (TiC+TiB₂)/Al composites and their roles in enhancing properties / H.Y. Yang, Z. Wang [et al.] // *Composites Part B: Engineering.* – 2022. – Vol. 209. – P. 1-11.
13. Sap S. Investigation of microstructure and mechanical properties of Cu/Ti-B-SiCp hybrid composites / S. Sap, A. Turgut, M. Uzun // *Ceram. Int.* – 2021. – Vol. 47, № 21. – P. 29919-29929.
14. A random microstructure-based model to study the effect of the shape of reinforcement particles on the damage of elastoplastic particulate metal matrix composites / S.I. Gad, M.A. Attia [et al.] // *Ceram. Int.* – 2021. – Vol. 47, № 3. – P. 3444-3461.
15. Bansal S. A. *Metal Matrix Composites* / Suneev Anil Bansal, Virat Khanna, Pallav Gupta. – Boca Raton : CRC Press, 2022. – 288 p.
16. Influence of Silicon Carbide/Graphite addition on properties of AA6082 reinforced composites / Pardeep Sharma [et al.] // *Australian Journal of Mechanical Engineering.* – 2018. – Vol. 18, sup1. – P. S176–S184.
17. Chawla K. K. *Composite Materials* [Electronic resource] / Krishan K. Chawla. – Cham : Springer International Publishing, 2019. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6> (date of access: 03.11.2023). – Title from screen.
18. Microstructure and hardness response of novel 316L stainless steel composite with TiN addition fabricated by SLM / D. Tanprayoon, S. Srisawadi [et al.] // *Opt. Laser Technol.* – 2020. – Vol. 129. – P. 1-6.
19. Behera M.P. *Conventional and Additive Manufacturing with Metal Matrix Composites: A Perspective* / M.P. Behera, T. Dougherty, S. Singamneni // *Procedia Manuf.* – 2019. – Vol. 30. – P. 159–166.

20. Microstructural aspects of aluminium-silicon carbide particulate composites produced by a casting method / D. Lloyd, H. Lagace [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 1989. – Vol. 107. – P. 73–80.
21. Effect of TiC particles on the mechanical properties of aluminium alloy metal matrix composites (MMCs) / U. Pandey, R. Purohit [et al.] // Mater. Today Proc. – 2017. – Vol. 4. – P. 5452–5460.
22. Process parameters, development and applications of stir cast composite: A review / M. Maurya, S. Kumar [et al.] // Mater. Test. – 2020. – Vol. 62. – P. 196–208.
23. Lawley, A. Spray Forming of Metal Matrix Composites / A. Lawley, D. Apelian // Powder Met. – 1994. – Vol. 37. – P. 123–128.
24. Bains, P.S. Fabrication and Machining of Metal Matrix Composites: A Review / P.S. Bains, S. Sidhu, H.S. Payal // Mater. Manuf. Process. – 2015. – Vol. 31. – P. 553–573.
25. Rahimipour, M.R. Evaluation of Centrifugal Casting Process Parameters for In Situ Fabricated Functionally Gradient Fe-TiC Composite / M.R. Rahimipour, M. Sobhani // Met. Mater. Trans. Mater. Process. Sci. – 2013. – Vol. 44. – P. 1120–1123.
26. Preparation and mechanical properties of in-situ synthesized nano-MgAl₂O₄ particles and Mg_xAl_(1-x)B₂ whiskers co-reinforced Al matrix composites / F. Wang, J. Li [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2018. – Vol. 735. – P. 236–242.
27. Duygulu O. High-resolution transmission electron microscopy investigation of in situ TiC/Al composites / O. Duygulu // Met. Mater. – 2018. – Vol. 56. – P. 265–275.
28. In situ synthesis of a gamma-Al₂O₃ whisker reinforced aluminium matrix composite by cold pressing and sintering / X. Ou, F. Wang [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2018. – Vol. 709. – P. 223–231.
29. In situ (α -Al₂O₃ + ZrB₂)/Al composites with network distribution fabricated by reaction hot pressing / E.O. Mokhnache, G.-S. Wang [et al.] // Int. J. Miner. Met. Mater. – 2016. – Vol. 22. – P. 1092–1100.
30. Design of In Situ Metal Matrix Composites Produced by Powder Metallurgy—A Critical Review / I. Schramm Deschamps, D. dos Santos Avila [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12, № 12. – P. 2073.

31. Classification of laser beam induced surface engineering technologies and in situ synthesis of steel matrix surface nanocomposites / O. Verezub, Z. Kalazi [et al.] // Surf. Eng. – 2011. – Vol. 27. – P. 428–435.
32. In-situ synthesis of TiC/Fe alloy composites with high strength and hardness by reactive sintering / J. Lee, D. Lee [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 34. – P. 1397–1404.
33. Молибден [Електронний ресурс] // Вікіпедія: вільна енциклопедія [офіц. вебсайт]. – Електрон. дані. – [2023]. – Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B1%D0%B4%D0%B5%D0%BD>
34. Callister. Materials Science and Engineering: An Introduction / Callister. – [S. l.] : John Wiley & Sons Inc, 1998. – 964 p.
35. Study on the reduction of molybdenum dioxide by hydrogen / B.S. Kim, E. Kim [et al.] // Mater. Trans. – 2008. – Vol. 49. – P. 2147–2152.
36. Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction / K. Manukyan, D. Davtyan [et al.] // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 168. – P. 925-930.
37. Cockeram B. V. In-Situ Fracture Studies and Modeling of the Toughening Mechanism Present in Wrought Low-Carbon Arc-Cast Molybdenum, Titanium-Zirconium-Molybdenum, and Oxide-Dispersion-Strengthened Molybdenum Flat / B. V. Cockeram, K. S. Chan // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2008. – Vol. 39, № 9. – P. 2045–2067.
38. Cockeram B. V. Measuring the fracture toughness of molybdenum-0.5 pct titanium-0.1 pct zirconium and oxide dispersion-strengthened molybdenum alloys using standard and subsized bend specimens / B. V. Cockeram // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – Vol. 33, № 12. – P. 3685–3707.
39. Cockeram B. V. The mechanical properties and fracture mechanisms of wrought low carbon arc cast (LCAC), molybdenum–0.5pct titanium–0.1pct zirconium (TZM), and oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum flat products / B. V.

Cockeram // *Materials Science and Engineering: A.* – 2006. – Vol. 418, № 1-2. – P. 120-136.

40. Cockeram B. V. The role of stress state on the fracture toughness and toughening mechanisms of wrought molybdenum and molybdenum alloys / B. V. Cockeram // *Materials Science and Engineering: A.* – 2010. – Vol. 528, № 1. – P. 288-308.

41. Lunk H.-J. Discovery, properties and applications of molybdenum and its compounds / Hans-Joachim Lunk, Hans Hartl // *ChemTexts.* – 2017. – Vol. 3, № 3.

42. Molybdenum: Properties & uses | Plansee [Electronic resource] // Plansee | Refractory metals expert | High performance materials | Plansee. – Mode of access: <https://www.plansee.com/en/materials/molybdenum.html> (date of access: 03.01.2024). – Title from screen.

43. Doane D. V., Timmons G. A., Hallada C. J. Molybdenum and Molybdenum Alloys // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* – 2000.

44. Молибден / Под ред. А. К. Натансона. – М.: Иностр. лит., 1959. – 304 с.

45. Research on high-temperature properties of the molybdenum sheet doped with 1.0 wt%Al₂O₃ particles / Yucheng Zhou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2018. – Vol. 769. – P. 340–346.

46. Krishnamurthy N C. S. The Preparation of a Molybdenum Based High Temperature Refractory Alloy by Powder Processing Route / Chakraborty SP Krishnamurthy N // *Journal of Powder Metallurgy & Mining.* – 2013. – Vol. 2, № 3.

47. Welding of Mo-Based Alloy Using Electron Beam and Laser-GTAW Hybrid Welding Techniques / Anjan Chatterjee [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2015. – Vol. 47, № 3. – P. 1143–1152.

48. Study on reduction of MoO₂ by carbon diffusion to prepare molybdenum powder / Yuhui Chen [et al.] // *Materials Today Communications.* – 2023. – Vol. 35. – P. 105643.

49. Gunter I. M. Ductility and fracture toughness of molybdenum with MgAl₂O₄ additions / I. M. Gunter, J. H. Schneibel, J. J. Kruzic // *Materials Science and Engineering: A.* – 2007. – Vol. 458, № 1-2. – P. 275–280.

50. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility / G. Liu, G. Zhang [et al.] // *Nat. Mater.* – 2013. – Vol. 12. – P. 344-350.

51. Influences of annealing temperature on microstructure and mechanical properties of Mo–La₂O₃ / Lin Wang [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2011. – Vol. 29, № 4. – P. 522–527.

52. Preparation and characterization of Mo/ZrO₂–Y₂O₃ composites / Liying Yao [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2018. – Vol. 75. – P. 202–210.

53. Microstructure and high-temperature mechanical properties of second-phase enhanced Mo-La₂O₃-ZrC alloys post-treated by cross rolling / Jianning Gan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 796. – P. 167–175.

54. Characteristics of La₂O₃–Y₂O₃–Mo cermet cathode with RE₂O₃ nano particles / Jinshu Wang [et al.] // *Current Applied Physics.* – 2011. – Vol. 11, № 3. – P. 667–672.

55. Coupling effect of intergranular and intragranular particles on ductile fracture of Mo–La₂O₃ alloys / P. M. Cheng [et al.] // *Materials Science and Engineering: A.* – 2015. – Vol. 640. – P. 320–329.

56. Synthesis and characterization of nano TiC dispersed strengthening W alloys via freeze-drying / Weiqiang Hu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2020. – P. 157774.

57. Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy / Can Burak Danisman [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 685. – P. 860–868.

58. Evolution of strain-induced hafnium carbides in a molybdenum base Mo–Hf–C alloy studied by small-angle neutron scattering and complementary methods / D. Lang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 688. – P. 619–631.

59. Phase equilibria, microstructure, and high-temperature strength of TiC added Mo-Si-B alloys / S. Miyamoto, K. Yoshimi [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2014. – Vol. 45. – P. 1112-1123.

60. Improvement of particles distribution of in-situ 5 vol% TiB₂ particulates reinforced Al-4.5Cu alloy matrix composites with ultrasonic vibration treatment / Qi Gao [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 692. – P. 1–9.

61. Synthesis and properties of a Cu–Ti–TiB₂ composite hardened by multiple mechanisms / D. Božić [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528, № 28. – P. 8139–8144.

62. Preparation, microstructure and properties of molybdenum alloys reinforced by in-situ Al₂O₃ particles / Liujie Xu [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 30, № 1. – P. 208–212.

63. Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy / Can Burak Danisman [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 685. – P. 860–868.

64. Crack initiation mechanism in lanthanum-doped titanium-zirconium-molybdenum alloy during sintering and rolling / Ping Hu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 745. – P. 532–537.

65. High-strength molybdenum matrix composites with in-situ Mo₂C by graphene addition/ Xuan Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820. – P. 153401.

66. Jain P. Tensile creep of Mo–Si–B alloys / P. Jain, K. S. Kumar // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58, № 6. – P. 2124–2142.

67. High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents / Daniel Schliephake [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 45, № 3. – P. 1102–1111.

68. On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300 °C) temperatures / Joseph A. Lemberg [et al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 20, № 1. – P. 141–154.

69. Correlation between microstructure and properties of fine grained Mo–Mo₃Si–Mo₅SiB₂ alloys / M. Krüger [et al.] // Intermetallics. – 2014. – Vol. 48. – P. 10–18.

70. Mileiko S. T. Fracture-toughness/notch-sensitivity correlation for metal- and ceramic-based fibrous composites / S. T. Mileiko // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – Vol. 116. – P. 1–6.
71. Mileiko S. T. Yttrium-aluminium-perovskite-fibre/molybdenum-matrix composites: Strength, fracture toughness and oxidation resistance / S. T. Mileiko, A. A. Kolchin, V. M. Prokopenko // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – Vol. 182. – P. 107604.
72. Фазовая диаграмма системы Титан-Кремний / Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А. [и др.] // *Доклады АН СССР* – 1970. – Т.193, № 2. – С. 393-396.
73. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева – Москва: Машиностроение. – 1997. – Т.2. – 1024 с.
74. Mitra R. Elevated-Temperature Oxidation Behavior of Titanium Silicide and Titanium Silicide-Based Alloy and Composite / R. Mitra, V.V. Rama Rao // *Metallurgical and Materials Transaction A* – 1998. – Vol. 29, № 6. – P. 1665-1675.
75. Williams J.J. Thermal expansion of Ti_5Si_3 with Ge, B, C, N, or O additions / J. J. Williams, M. J. Kramer, M. Akinc // *Journal of Materials Research* – 2000. – Vol. 15. – P. 1780-1785.
76. Thermal expansion anisotropy of Ti_5Si_3 / A. J. Thom, M. Akinc [et al.] // *Journal of Materials Science Letters* – 1994. – Vol. 13. – P. 1657-1660.
77. Nakashima T. Anisotropy of electrical resistivity and thermal expansion of single-crystal Ti_5Si_3 / T. Nakashima, Y. Umakoshi // *Philosophical Magazine Letters* – 1992. – Vol. 66, № 6. – P. 317-321.
78. Rosenkranz R. Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ compounds / R. Rosenkranz, G. Frommeyer, W. Smarsly // *Materials Science and Engineering A* – 1992. – Vol. 152. – P. 288-294.
79. Frommeyer G. Microstructure and properties of the refractory intermetallic Ti_5Si_3 compound and the unidirectionally solidified eutectic Ti-Ti sub 5 Si sub 3 alloy / G. Frommeyer, R. Rosenkranz, C. Luedecke // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 1990. – Vol. 81, № 5. – P. 303-315.

80. A.J. Thom. Effect of Processing on Oxidation of Ti_5Si_3 / Y. Kim, A.J. Thom, M. Akinc // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2011. – Vol. 288. – P. 1037-1042.
81. Abba A. High-temperature oxidation of titanium silicide coatings on titanium / A. Abba, A. Galerie, M. Caillet // Oxidation of Metals. – 1982. – Vol. 17. – P. 43-54.
82. Taniguchi S. Oxidation behavior of Ti_5Si_3 at temperatures between 1400 and 1700 K / S. Taniguchi, T. Minamida, T. Shibata // Mater. Sci. Forum. – 1997. – Vol. 251-254. – P. 227-234.
83. Williams J.J. Oxidation Resistance of Ti_5Si_3 and $Ti_5Si_3Z_x$ at 1000°C ($Z = C, N, \text{ or } O$) / J.J. Williams, M. Akinc // Oxidation of Metals. – 2002. – Vol. 58. – P. 57-71.
84. Core-shell microparticles: Generation approaches and applications / Fariba Malekpour Galogahi [et al.] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2020. – Vol. 5, № 4. – P. 417–435.
85. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials / Dipen Kumar Rajak [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, № 6. – P. 6354–6374.
86. Haq M. A. et al. Thickness control of TiN network in CoCrFeNi matrix composite with tunable microstructure // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 543. – P. 148761
87. Dudina D. V. Core–Shell Particle Reinforcements—A New Trend in the Design and Development of Metal Matrix Composites / Dina V. Dudina, Konstantinos Georgarakis // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 7. – P. 2629.
88. Structures of Ceramics/Metal and Ceramics/Ceramics Core/Shell Particles by Hybridization / Zheng Yi Fu [et al.] // Key Engineering Materials. – 2007. – Vol. 351. – P. 109–113.
89. Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures / Vladimir Srdic [et al.] // Processing and Application of Ceramics. – 2013. – Vol. 7, № 2. – P. 45–62.

90. Formation of Silica-Embedded Iron-Oxide Nanoparticles in Low-Pressure Flames / Christian Janzen [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – Vol. 5, № 5–6. – P. 589–596.
91. Powell Q. H. Coating of TiO₂ particles by chemical vapor deposition of SiO₂ / Quint H. Powell, Toivo T. Kodas, Bruce M. Anderson // *Chemical Vapor Deposition*. – 1996. – Vol. 2, № 5. – P. 179–181.
92. A core-shell structured BaTiO₃ precursor preparation, characterization and potential / Michael Rössel [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 375, no. 2. – P. 310–314.
93. Kozyreva L. V., Kozyrev V. V., Krekova I. S. Environmentally safe technology for obtaining clad powder of technical ceramics // *Perspective Materials*. – 2020. – №. 6. – P. 64–72.
94. Thermal Spray High-Entropy Alloy Coatings: A Review / Ashok Meghwal [et al.] // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2020. – Vol. 29, no. 5. – P. 857–893.
95. Analysis of nickel-clad ceramic powder materials / Irina Tsareva [et al.] // *E3S Web of Conferences*. – 2023. – Vol. 402. – P. 11004.
96. Structures of Ceramics/Metal and Ceramics/Ceramics Core/Shell Particles by Hybridization / Zheng Yi Fu [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 351. – P. 109–113.
97. Fabrication and characteristics of Fe₃O₄-polymer composite particles by hybridization / X. G. Li [et al.] // *Powder Technology*. – 2003. – Vol. 133, № 1-3. – P. 156–163.
98. Stoltz, A.K. X-ray analysis of microstresses and the size of coherent scattering regions in polycrystalline materials: Methodical instructions for laboratory works / A.K. Stoltz, A.I. Medvedev, L.V. Kurbatov. – 2005. – 23 p.
99. High-Energy, High-Rate Materials Processing / H.L. Marcus, D.L. Bourell [et al.] // *JOM*. – 1987. – Vol. 39. – P. 6-10.
100. Chelluri B. Dynamic Magnetic Consolidation (DMC) / B. Chelluri // *Process for Powder Consolidation of Advanced Materials*[J]. *Materials and Manufacturing Processes*. – 1994. – Vol. 9, № 6. – P. 1127–1142.

101. Okazaki K. Electro-discharge consolidation of particulate materials / K. Okazaki // *Rev. Part. Mater.* – 1994. Vol. 2. – P. 215.
102. Thermal and electric fields during spark plasma sintering of thermoelectric materials L.P. Bulata, D.A. Pshenai-Severin, I.A. Nefedovaa [et al.] // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics* . – 2014. – Т. 5, №93. – P. 38–45.
103. Геллер Ю.А. *Материаловедение* / Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. – Москва: *Металлургия*, 1989. – 454 с.
104. *Materials science: Textbook for universities* / B.N. Arzamasov, [et al.] – 7th edition, stereotype. – 2005. – 648 p.
105. Study on reduction of MoO₂ by carbon diffusion to prepare molybdenum powder / Yuhui Chen, Ruihua Zhang [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol.35. – P. 1-8.
106. Wang D.H. Preparation of ultrafine Mo powders via carbothermic pre-reduction of molybdenum oxide and deep reduction by hydrogen / D.H. Wang, G.D. Sun, G.H. Zhang // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2018. – Vol. 75. – P. 70–77.
107. Research on Composition of the Reaction Products from Two-stage Carbon Reduction of MoO₃ / Y. Lin, T. Chen [et al.] // *Rare Met. Cem. Carbides*. – 2013. – Vol. 41, № 1. – P. 28–31.
108. Werner V.S. Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides / V.S. Werner, M.O. Hugo // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* – 2002. – Vol. 20, № 4. – P. 261-269.
109. Dang J. Study on kinetics of hydrogen reduction of MoO₂ / Jie Dang, Guo-Hua Zhang, Kuo-Chih Chou // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 41. – P. 356-362.
110. Williams J.J. Oxidation resistance of Ti₅Si₃ and Ti₍₅₎Si₍₃₎Z_(x) at 1000 degrees C (Z = C, N, or O) / J.J. Williams, Mufit Akinc // *Oxidation of Metals*. – 2002. – Vol. 58, № 1-2. – P. 57-71.
111. Full Densification of Molybdenum Powders Using Spark Plasma Sintering / B. Mouawad et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012. – Vol. 43. – no. 9. –

P. 3402–3409

112. German R. M. A-Z of powder metallurgy / Randall M. German. – Oxford : Elsevier, 2005. – 276 p.

113. Olevsky E. A. Introduction / Eugene A. Olevsky, Dina V. Dudina // Field-Assisted Sintering. – Cham, 2018. – P. 1–24.

114. Materials properties handbook: Titanium alloys / ed. by W. Gerhard, B. Rodney, C. E. W. – Materials Park, OH : ASM International, 1994. – 1176 p.

115. Spark plasma sintering synthesis of intermetallic T2 in the Mo–Si–B system [Electronic resource] / Laiqi Zhang [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2013. – Vol. 24, № 6. – P. 913–920.

116. Constitution, oxidation and creep of eutectic and eutectoid Mo-Si-Ti alloys / Daniel Schliephake [et al.] // Intermetallics. – 2019. – Vol. 104. – P. 133–142.

117. Fully dense and crack free molybdenum manufactured by Selective Laser Melting through alloying with carbon / L. Kaserer [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Vol. 84. – P. 105000.

118. Kasraee K. Microstructure and mechanical properties of Ti_5Si_3 fabricated by spark plasma sintering / Kian Kasraee, Mardali Yousefpour, Seyed Ali Tayebifard // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 779. – P. 942–949.

119. Rosales I. Stoichiometry and mechanical properties of Mo_3Si / I. Rosales, J. H. Schneibel // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8, № 8. – P. 885–889.

120. Pan Y. Structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo_5Si_3 from first-principles calculations / Yong Pan, Ping Wang, Chun-Mei Zhang // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, № 11. – P. 12357–12362.

121. Закон України "Про охорону праці", [Електронний ресурс] : від 21.11.2002, № 229-IV / Верховна Рада України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>

122. Наказ "Про затвердження Вимог безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками", [Електронний ресурс] : від 28.12.2017, № 2072 / Міністерство юстиції України . – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0097-18#Text>

123. Гігієнічні регламенти біологічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : Наказ МОЗ України від 14.07.2020 р. № 1596. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0742-20#Text>
124. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація [Текст] : (EN 133:2001, idt) : ДСТУ EN 133:2005. – [Чинний з 2006-01-07]. – Київ : ДСТУ, 2005.
125. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони [Електронний ресурс] : від 14.07.2020, № 1596 / Міністерство охорони здоров'я України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text>
126. Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин [Електронний ресурс] : наказ від 22.03.2012, № 627 / Міністерство надзвичайних ситуацій України. – Режим доступу : <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0521-12#Text>
127. Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст] : ДСН 3.3.6.037-99. – [Чинний з 1999-01-07]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.
128. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] : ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний з 1999-01-12]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 12 с.
129. Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення [Текст] : ДБН В.2.2-28:2010. – [Чинний з 2011-10-01]. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. – 52 с.
130. Розділ з охорони праці в дипломних роботах: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О.Г. Левченко, Г.В. Демчук. – Електронні текстові дані (1 файл: 90,9 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 16 с. – Режим доступу : <https://opcb.kpi.ua/wp-content/uploads/2015/05/02-Розділ-з-охорони-праці-бакалавр-ІФФ.pdf>

131. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст] : ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний з 1999-01-12]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 12 с.

132. Державні будівельні норми природного та штучного освітлення : ДБН В 2.5-28-2006. – [Чинний від 2006- 10-01]. – К. : Держстандарт України, 2008. – 79 с.

133. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації [Текст] : ДСН 3.3.6.039-99. – [Чинний з 1999-01-12]. – Київ : Головне санітарно-епідеміологічне управління МОЗ України.

134. Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст] : ДСН 3.3.6.037-99. – [Чинний з 1999-01-07]. – Київ : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.

135. Дементій Л. В. Безпека життєдіяльності й охорона праці: розрахунки: посібник / Л. В. Дементій, Г. Л. Юсіна, Г. О. Санталова. – Краматорськ : ДГМА, 2011. – 296 с.

136. Рукавички захисні. Загальні вимоги та методи випробування [Текст] : (EN 420:2003+A1:2009, idt) : ДСТУ EN 420:2017. – [Чинний з 2019-01-01]. – Київ : ДСТУ, 2017.

137. Каски захисні промислові [Текст] : (EN 397:2012 + A1:2012, idt) : ДСТУ EN 397:2017. – [Чинний з 2018-02-01]. – Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2017.

138. Правила улаштування електроустановок. ПУЕ-2017. – Київ : Держстандарт України, 2017. – 617 с.

139. Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою [Текст] : ДСТУ Б В.1.1-36:2016. – [Чинний з 2017-01-01]. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2016. – 61 с.

140. Пожежна безпека об'єктів будівництва [Текст] : ДБН В.1.1-7:2016. – [Чинний з 2017-01.06]. – Київ : Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2016. – 35 с.

141. Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском : НПАОП 0.00-1.81-18. – [Чинний від 2018-04-10]. – К. : Міністерство соціально політики України, 2018. – 4 с.