

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет «Запорізька політехніка»

Інженерно-фізичний факультет

(повне найменування факультету)

Кафедра «Фізичне матеріалознавство»

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістра

(ступінь вищої освіти)

на тему Вплив нанодобавок ітрію на енергетику меж зерен

Виконав(ла): студент(ка) курсу, групи ІФ-612м

Спеціальності 132 «Матеріалознавство»

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Прикладне матеріалознавство

СТЕЖКІН Євгеній Сергійович

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник ОЛЬЩАНЕЦЬКИЙ Вадим Юхимович

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент ПАРХОМЕНКО Андрій Валентинович

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет Інженерно-фізичний
Кафедра Фізичне матеріалознавство
Ступінь вищої освіти магістр
Спеціальність 132 «Матеріалознавство»
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) Прикладне матеріалознавство
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри «Фізичне матеріалознавство»

Вадим ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ

«_____» _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

СТЕЖКІН Євгеній Сергійович

(ПРИЗВИЩЕ, ІМ'Я, ПО БАТЬКОВІ)

1. Тема проєкту (роботи) Вплив нанодобавок ітрію на енергетику меж зерен
керівник проєкту (роботи) д.т.н., проф. ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ Вадим Юхимович,

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «_____» _____ 20__ року №_____

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) значення властивостей чистого нікелю та ітрію, та їх внутрішня будова.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Літературний огляд;
2. Матеріали та методики досліджень;
3. Експериментальний розділ;
4. Охорона праці;

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів) До методики визначення відносної зерномежової енергії, Зміна періоду кристалічної ґратки нікелю при мікролегуванні РЗМ (сплави 0-4). Дифузія церію по межах зерен карбонільного нікелю при 850°C за 32 години ($\times 300$), Зміна відносної енергії меж зерен при мікролегуванні його РЗМ (сплави 0-4), Концентраційні криві відносної зерномежової енергії карбонільного нікелю, що мікролегований РЗМ, Мікроструктура чистого і мікролегованого нікелю після відпалення при 1000°C ($\times 150$), Залежність результуючої сили міграції меж зерен нікелю (схема) від концентрації РЗМ, Мікроструктури чистого та мікролегованого нікелю, Залежність питомої поверхні меж зерен чистого та мікролегованого нікелю від часу відпалу при 600°C, Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРІЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-3	ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ В.Ю., д.т.н., професор		
4	НЕСТЕРОВ О.В., к.т.н., доцент		
н/к			

7. Дата видачі завдання «_____» _____ 20__ року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Ознайомлення із темою дипломного проєкту. Вивчення відповідної літератури	06.10.2023	
2	Розробка вступу та розділу «Літературний огляд»	13.10.2023	
3	Розробка розділу «Матеріали та методики досліджень»	20.10.2023	
4	Розробка розділу «Експериментальний розділ»	27.10.2023	
5	Розробка розділу «Охорона праці»	23.11.2023	
6	Написання висновків та переліку посилань	20.12.2023	

Студент(ка)

(підпис)

Євгеній СТЕЖКІН
(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи) _____

Вадим ОЛЬШАНЕЦЬКИЙ

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 89 с., 2 табл., 27 рис., 11 дод., 54 джерел.

МЕЖІ ЗЕРЕН; МАЛОКУТОВА ГРАНИЦЯ; БАГАТОКУТОВА ГРАНИЦЯ; НІКЕЛЕВІ СПЛАВИ; МОРФОЛОГІЯ ЧАСТИНОК; ЖАРОМІЦНІСТЬ; МІКРОЛЕГУВАННЯ

Об'єкт розробки – примежові виділення вторинних фаз.

Мета роботи – визначення впливу форми примежових виділень вторинних фаз на відносну міжфазну енергію.

Результати роботи – В ході виконання дипломної роботи було досліджено межі зерен як один із дефектів кристалічної будови. Визначено, що аналіз статистичних наборів характеристик дає прямий, а отже, дуже цінний метод визначення середнього значення відносної вільної енергії (відносного натягу) міжфазної межі. Також, було досліджено аналітичні методики оцінки відносної міжфазної енергії для моделей примежових виділень надлишкової фази із прямими та зігнутими межами поділу. Вивчено устрій та принцип роботи мікроскопів МИМ-8 та растрового електронного мікроскопу.

Було визначено аномальну характеристику впливу лантановидів на зерномежову енергію і рушійну силу міграції меж в нікелі та залізі підвищеної чистоти, а також вплив ітрію та лантановидів на відносну зерномежову енергію.

ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	7
1 Огляд літературних джерел.....	8
1.1 Ітрій, його властивості та вплив легування на властивості сталей та сплавів.....	8
1.2 Співвідношення між геометричною формою примежових частинок надлишкової фази та розміром відносної міжфазної енергії	14
2 Матеріали та методика дослідження.....	25
2.1 Схема та устрій МИМ-8.....	26
2.2 Схема та устрій растрового електронного мікроскопа.....	28
3 Результати дослідження та їх аналіз.....	31
3.1 Аномальна характеристика впливу лантановидів на зерномежову енергію і рушійну силу міграції меж в нікелі та залізі підвищеної чистоти.....	31
3.2. Вплив мікродобавок Y на відносну зерномежову енергію (ВЗЕ)	47
4 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.....	59
4.1 Аналіз потенційних небезпек.....	59
4.2 Заходи забезпечення безпеки.....	60
4.3 Заходи з виробничої санітарії.....	64
4.4 Заходи з пожежної безпеки.....	65
4.5 Заходи безпеки в умовах НС.....	66
Висновки.....	72
Перелік джерел посилань.....	73
Додаток А	79

ВСТУП

У сучасному світі матеріалознавства, важливою галуззю є дослідження мікроструктурних характеристик та їх вплив на властивості металевих матеріалів. Зокрема, керамічні нанодобавки, такі як ітрії, привертають увагу завдяки їх здатності покращувати енергетику меж зерен у металевих сплавах. Ця дипломна робота сконцентрована на вивченні впливу нанодобавок ітрію на межі зерен, що є ключовими для розуміння процесів, які відбуваються на атомному рівні, та їх впливу на макроскопічні властивості матеріалу.

Основна мета роботи полягає у визначенні змін енергетичного стану меж зерен під дією нанодобавок ітрію та аналізу наслідків цих змін для механічних властивостей матеріалу. Дослідження охоплює теоретичний огляд літератури, експериментальні методики вивчення мікроструктури та механічних характеристик, а також комплексний аналіз отриманих даних.

Розглядаються різні аспекти взаємодії ітрію з кристалічною ґраткою, включаючи сегрегацію наночастинок на межах зерен, їх вплив на дифузійні процеси та зміцнення матеріалу. Особливу увагу приділено ролі ітрію у зниженні енергії меж зерен, що може призводити до підвищення термічної стабільності та опору руйнуванню.

Експериментальна частина присвячена синтезу зразків з різними концентраціями ітрію, їх термічній обробці та мікроструктурному аналізу за допомогою сучасних методів, як-от растрова електронна мікроскопія та рентгенівська дифрактометрія. Результати доповнюються механічними випробуваннями, що дозволяють визначити зміни в границях міцності та текучості.

Очікується, що ця робота внесе значний вклад у розвиток фундаментального розуміння взаємозв'язків між нанодобавками та мікроструктурою матеріалів, а також у практичне застосування таких матеріалів у промисловості, зокрема висвітливши потенціал застосування ітрію для підвищення ефективності виробничих матеріалів.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Ітрій, його властивості та вплив мікролегуювання на властивості сталей та сплавів

Ітрій розташований в III групі періодичної системи Менделєєва, він відноситься до підгрупи скандію і має порядковий номер 39. Ітрій - це сріблястий, м'який метал з модулем зсуву 26 ГПа і модулем Юнга 64 ГПа, що втричі нижчі, ніж у заліза. Ітрій є парамагнетиком. Температура відпалу для зняття наклепу складає 870...980 °С [1]. Термодинамічна активність ітрію дуже велика. Його стандартний електрохімічний потенціал дорівнює – 2,37 В. Стаціонарний електрохімічний потенціал сильно зсунутий до менш від'ємних значень. Так в 0,01м NaCl (рН=7) він дорівнює 1,29 В; 18 % HF складає відповідно 0,3 В. Такий зсув потенціалу в позитивну сторону від його стандартного значення характеризує сильну схильність ітрію до пасивації з утворенням стійкої плівки Y_2O_3 . Оксид ітрію Y_2O_3 стабільний, практично не леткий та не зазнає фазових перетворень до 1800 °С. Густина 4,87 г/см³, $t_{пл}=2417^{\circ}C$, $t_{кип} = 4297^{\circ}C$ [2].

Ітрій має дві аллотропні модифікації: α -Y, у якому атоми утворюють гексагональну щільнопаковану ґратку з параметрами $a=0,36451$ нм і $c=0,57305$ нм, і β -Y, атоми якого утворюють об'ємноцентровану ґратку з періодом 0,4111 нм. Перехід у β -фазу відбувається при температурі 1760 К.

Твердість металевго ітрію залежить від поєднання ряду факторів: методу отримання, вмісту домішок, термічної обробки, деформації, величини і орієнтації зерна. Група вчених опублікувала результати вимірювання твердості металевго ітрію, залежно від способу його отримання. Згідно з дослідженням [3], твердість металевго ітрію, отриманого шляхом відновлення фтористого ітрію кальцієм у танталових тиглях, варіюється від 83 до 118 кг/мм². Щодо зразків металевго ітрію, виготовлених методом відновлення хлориду ітрію

літієм з наступною переплавною у дуговій печі, їх твердість становить від 38 до 66 кг/мм².

При легуванні ітрію титаном, ванадієм, хромом і кремнієм, спостерігається помітне підвищення границі текучості і міцності. Міцність ітрію залежить від кількох факторів, зокрема методу виплавки, кількості включень та термічної обробки. Ітрій за міцністю найближче до чистого титану, але його міцність значно знижується з підвищенням температури при одночасному зростанні пластичності.

Ітрій є цікавим для застосування в атомній техніці через малу поперечну поглинальну здатність нейтронів, стійкість до високих температур і відносну доступність. Висока стійкість гідриду ітрію при високих температурах робить його цікавим для використання як високотемпературного сповільнювача в атомних реакторах. Оксид ітрію є важливим матеріалом в електроніці.

Обробка різанням і деформованість ітрію також залежать від його чистоти. Ітрій легко обробляється різанням, що включає обточування, фрезерування, свердління, розточування і шліфування. Він також піддається куванню як в холодному, так і в гарячому стані. Проте для гарячого кування потрібно враховувати, що ітрій починає інтенсивно окислюватися при температурах вище 800 °С, тому ковку необхідно проводити в нейтральній атмосфері або закривати злитки в фольгу з нержавіючої сталі. Для запобігання прилипання фольги до злитків, їх слід покривати оксидом алюмінію. Чистий за домішками ітрій піддається куванню при кімнатній температурі. Недостатньо чистий ітрій можна прокатувати в холодному стані не більше 10–15 % за один прохід. Ітрій, що містить менше 0,05 % кисню, можна вальцювати в холодному стані на 60–90 % без помітного розтріскування. Гаряча прокатка, як і гаряче кування, легко проводиться при 800–850 °С.

Ітрій легко з'єднується дуговим зварюванням за допомогою неплавкого вольфрамового електрода в атмосфері інертного газу. При зварюванні спрямованого металу зазвичай не відбувається розтріскування. Застосування присадочного матеріалу (наприклад, хрому для покращення дифузії) покращує результати зварювання ітрію з іншими металами [3].

Використання рідкоземельних металів та ітрію при виготовленні сталі ґрунтується на їх розкиснювальній, десульфуризуючій та дегазаційній здатності, що відображає їх високу термодинамічну активність. Ітрій та інші рідкоземельні метали майже не розчиняються (до 0,2–0,40%) у сплавах на основі заліза, проте ця невелика розчинність значно впливає на ряд властивостей сплавів системи Fe–Cr, особливо на оброблюваність, подрібнення зерна, стійкість при підвищених температурах, протидіючи рекристалізації та окисленню.

Вплив ітрію та інших рідкоземельних металів на властивості сталі марки X15H25M3B3TЮ, а також на властивості чистих заліза, нікелю та кобальту, був об'єктом дослідження у роботах [4, 5]. Виявлено, що ітрій та лантан, а також мішметал, не змінюючи міцності, істотно покращують пластичність та ударну в'язкість сталі X15H25M3B3TЮ, з ітрієм та лантаном дія є ефективнішою, ніж у випадку мішметалу.

Ітрій та інші рідкоземельні метали, які містяться у межах 0,05–0,3%, очищують залізо, нікель та кобальт від шкідливих неметалевих включень, зменшують розмір зерна, поліпшують механічні та в окремих випадках електричні та магнітні властивості, що робить їх корисними для підвищення якості сплавів.

Вплив малих добавок ітрію на жаростійкість заліза та сталі X5, X13 та X25 був досліджений у роботі [6]. Виявлено, що ітрій по-різному впливає на жаростійкість заліза та сталі X5, X13 і X25, що пов'язано з різним складом утворюваних окисних плівок. Збільшення швидкості окислення при додаванні ітрію до заліза та сталі X5 викликане зростанням кількості вакансій і, відповідно, збільшенням швидкості дифузії при заміні деяких іонів в ґратці FeO тривалентними іонами. Підвищена жаростійкість сталей X13 та X25, легованих ітрієм, пов'язана з утворенням складного оксиду хрому та ітрію типу шпінелі.

Детально досліджено вплив ітрію на окислення залізохромистих сплавів вченими у роботі [7]. Корозійностійка сталь, яка містить 25% Cr, стійка проти окислення лише до 1093 °C. Додавання 1% металевого ітрію у такий сплав при відповідних умовах плавлення забезпечує стійкість проти окислення при 1370 °C. Зразок сплаву з 70% Fe і 30% Cr, плавлений у дуговій печі, при

тривалому нагріванні покривався товстим шаром окалини. Натомість у зразку, у який додано ітрій, окислення обмежилось утворенням тонкої окисної плівки.

Раніше за стійкістю проти окислення та ковкістю переважав алюмінієвий сплав з 25% Fe і 5% Cr, проте цей сплав при нагріванні набував крупнозернисту структуру, його зварні з'єднання ставали крихкими, і він погано оброблявся. Додавання 1% Y забезпечує аналогічну стійкість проти корозії, що й 5% Al, проте його вплив відрізняється тим, що ітрій зберігає дрібнозернисту структуру сплаву. Компанія General Electric виробила кілька тон такого сплаву шляхом плавлення у вакуумі. Процес плавлення був строго контрольований для запобігання втрат ітрію, а також для зниження вмісту кисню і вуглецю. Злитки могли мати будь-яку форму: листи, прутки, дрід або труби. Ці сплави демонстрували стабільну роботу при невеликих навантаженнях і високих температурах, що зробило їх придатними для використання у багатьох галузях [7].

Також було розроблено високожаростійкий сплав, який відзначається ще більшою стійкістю до окислення. Склад цього сплаву: 25% хрому, 1% ітрію, 3% алюмінію та решта – залізо. При високій температурі на цьому сплаві утворюється емалеподібне окисне покриття, яке здатне витримувати температуру до 1420 °C. Схожа стійкість досягається також при додаванні 1% торію до сплаву заліза з 30% хрому та 1% ітрію, але якість окисної плівки у цього сплаву гірша.

Ітрій і рідкоземельні метали (РЗМ) мають невисоку розчинність у сплавах, що базуються на залізі. Проте, навіть невеликі додатки РЗМ і ітрію відчутно впливають на певні характеристики сплавів залізо-хрому. Є дані про вплив ітрію на оброблюваність та міцність двох хромонікелевих сталей. Вони мали такий склад [8]:

1) 55 % Fe, 22 % Ni, 17 % Cr, 2,5 % Mo, 1,0 % Nb, 0,03 % C, 0,5 % Mn, 0,5 % Si, і 0 – 1,5 % Y;

2) 36 % Fe, 37 % Ni, 18 % Cr, 0,5 % Mo, 1,5 % Nb, 1,0 % Al, 0,05 % C, 0,5 % Mn, 0,5 % Si та 0 – 2 % Y.

У першому випадку сталь добре кувалась на повітрі при 1035 °С, прокатувалась при 1010 °С до товщини 1,5 мм та потім проводилося прокатка у холодному стані до товщини 0,4 мм. У другому випадку додавання ітрію помітно не змінило міцність при температурах від кімнатної до 1010°С, але пластичність сплаву зросла зі збільшенням вмісту ітрію. Найбільша пластичність виявилася при додаванні 1,5% ітрію.

Отже, базуючись на фізико-хімічних характеристиках ітрію, таких як висока температура плавлення, густина і температура кипіння, а також на даних з літератури про його використання в металургії сталі, можна припустити, що використання ітрію під час плавлення сталей різних марок може бути досить ефективним. Важливою перевагою ітрію є те, що його температура плавлення майже збігається з температурою плавлення сталі, що сприяє його доброму змішуванню з металом і мінімізує виділення шкідливих газів під час процесу. Оскільки модифікація структури сталі шляхом введення суми оксидів рідкоземельних металів показала позитивні результати, можна припустити, що використання оксиду ітрію для аналогічних цілей також буде ефективним. Зазвичай ітрії порівнюють з іншими рідкоземельними металами, такими як церій, лантан, празеодим і т. д. За таблицею Д. І. Менделєєва скандій, ітрії та всі інші рідкоземельні метали знаходяться в одній підгрупі, мають однакову валентність, станом на третій рівень, подібні кристалічні структури та ряд інших спільних характеристик.

Робота [9] відзначає значимість використання рідкоземельних металів (РЗМ) у жаростійких сплавах. Зазначено, що РЗМ виступають як рафінувальні добавки, що нейтралізують негативний вплив домішок кисню та сірки за утворенням з ними тугоплавких хімічних сполук. Крім того, вони активно взаємодіють на поверхнях поділу фаз, сприяючи структурній стабільності та запобігаючи утворенню шкідливих структурних складових. Введення РЗМ дозволяє підвищити довговічність при температурах 1000...1100 °С – в 1,5...2 рази, а для сплавів на основі інтерметалідів - в 2...3 рази. та жаростійкість сплавів при високих температурах, а також покращує їх структуру.

Дослідження [10] підкреслює, що імплантація сплавів іонами ітрію сприяє підвищенню жаростійкості та стійкості до високих температур у сплавах. Це зумовлено утворенням дрібнодисперсних фаз з ітербієм та ітрієм у покритті, що сприяє розвитку дислокаційної структури.

Введення лантану в сплави типу ВКНА-1В та ВКНА-25 [11] сприяє формуванню модифікованої структури та збільшує їхню довговічність при високих температурах. Проте, за дослідженням [12], деякі фази, які утворюються внаслідок введення лантану, можуть викликати мікротріщини та погіршувати міцність сплаву.

В контексті впливу ітрію на властивості нікелевих сплавів, виявлено, що введення його може підвищити термічну стабільність сплавів та запобігти утворенню шкідливих оксидів, збільшуючи корозійну стійкість. При дослідженні впливу ітрію на властивості сплавів, особливо на прикладі сплаву ЖС6К, виявлено, що додавання у склад сплаву ітрію у діапазоні від 0,01% до 0,05% сприяє підвищенню його термічної стабільності. Це призводить до уповільнення процесу коагуляції основної зміцнювальної γ' -фази та утворення подвійного карбіду M_6C , який має несприятливу морфологію. Крім того, додавання ітрію пригнічує утворення оксиду NiO , який не має захисних властивостей, і сприяє формуванню на поверхні сплаву захисних оксидів $Ni(Cr, Al, Y)_2O_4$ та $(Cr, Y)_2O_3$.

Дослідження [13] також вказує на позитивний вплив легування ітрієм та лантаном на жаростійкість сплаву ЖС47, демонструючи поліпшення його властивостей у порівнянні з нелегованим сплавом (рис.1.1).

Jednakož, в роботі [14], відзначив, що ефективність легування ітрієм залежить від вмісту хрому у сплаві, де низький вміст хрому (менше 13%) може негативно впливати на жаростійкість нікелевих сплавів. Хром підвищує опір сульфідній корозії сплавів $Ni-Co-Cr-Al-Y$ з невисоким вмістом алюмінію та рівномірно розподіляється в γ -твердому розчині. В сплавах з високим вмістом алюмінію підвищення вмісту хрому не призводить до зростання опору корозії.

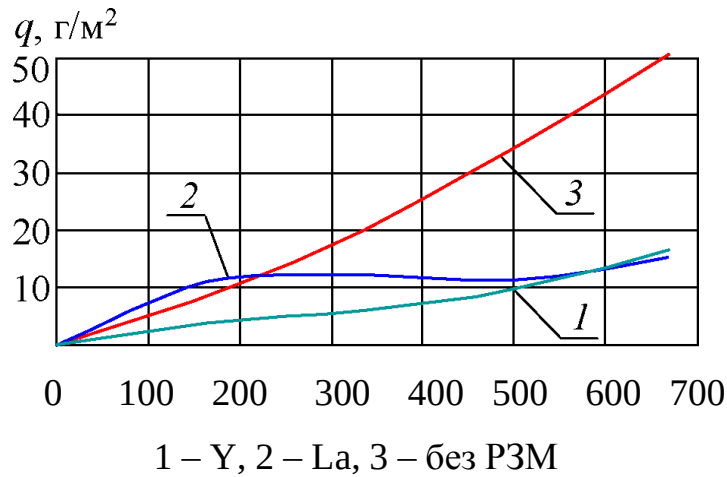


Рисунок 1.1 – Кінетика окислення сплаву при температурі 1100 °С з додаванням РЗМ та без нього

1.2 Співвідношення між геометричною формою примезових частинок надлишкової фази та розміром відносної міжфазної енергії

Сміт [15] вперше виявив чіткий функціональний зв'язок між формою примезових частинок, які розташовані в подвійних і потрійних стиках зерен основної фази, та зерномежевою і міжфазною енергіями (натягами) меж поділу. Ця зв'язок полягає в тому, що конкретна форма певного типу частинок (рис. 1.2) визначається величиною двогранного кута в стику двох суміжних зерен матриці виділенням примезової фази, що характеризується криволінійними (у перерізі) межами, згідно з виразом:

$$\frac{\gamma^{ij}}{\gamma^{ii}} = \frac{1}{2 \cos \frac{\theta}{2}}, \quad (1.1)$$

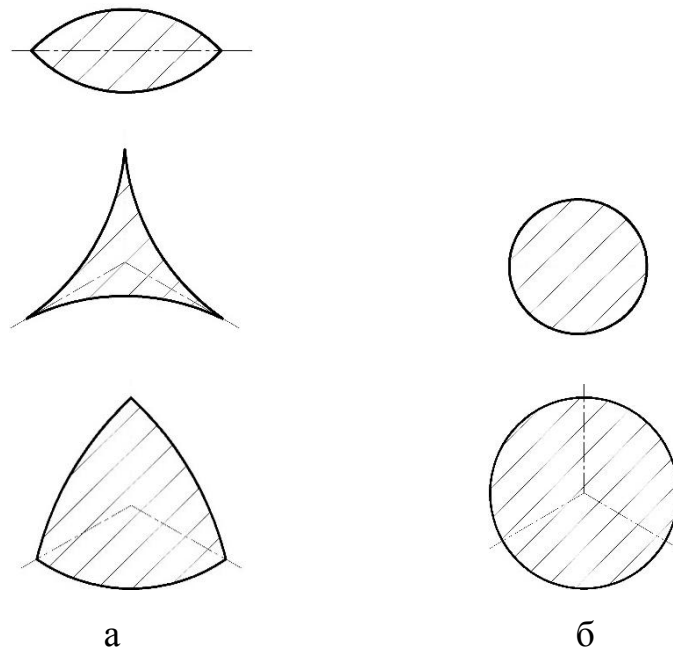
де $\gamma^{ij}(\bar{\gamma}^{ij})$ – міжфазна енергія (натяг) на межі матриця-виділення;

$\gamma^{ii}(\bar{\gamma}^{ii})$ – міжзеренна енергія або натяг на межі поділу матриця-матриця;

θ – рівноважний двогранний кут.

$\gamma^{ij}/\gamma^{ii} = \gamma_{\text{вмф}}$ уявляє безрозмірну енергетичну характеристику (відносну міжфазну вільну енергію). Енергією порівняння в цьому випадку є вільна зерномежова енергія.

Аналіз статистичних наборів таких характеристик є прямим і, отже, дуже цінним методом для визначення середнього значення відносної вільної енергії (відносного натягу) міжфазної межі. Під час цього процесу рівноважний двогранний кут вимірюється або в одному зі стиків зерна виділення, що лежить на ділянці межі матриця-матриця, або в одному з симетричних стиків виділеного з матриці зерна, що розташованого в потрібному граничному вузлі (точці сходження трьох меж матриці).



- а – реальний випадок: рівноважний двогранний кут менший за 180° ;
 б – умовна ситуація при рівноважному куті, що максимально наближений до 180°

Рисунок 1.2 – Форма перерізів частинок примежових виділень із криволінійними міжфазними межами

Методика і результати такого визначення відносної міжфазної енергії описані в роботі [16]. У цій же роботі, а також в роботах [17-20], приведені конкретні дані про вплив легувальних і мікролегувальних елементів на зміну характеру обговорюваного енергетичного параметра для меж поділу цементит-ферит, цементит-аустеніт, ферит-аустеніт і, нарешті, карбід-нікельхромовий твердий розчин.

Вплив елементів на відносну міжфазну енергію і, відповідно, на морфологічний вигляд примежових виділень можна оцінити за їх пороговими значеннями. Наприклад, якщо значення відносної міжфазної енергії $\gamma_{\text{вмф}} \leq 1/2$, то кут контакту $\theta = 0^\circ$, і примежові виділення формують безперервну (монолітну) сітку, що оточує зерна основної фази. У випадку, коли $1/2 < \gamma_{\text{вмф}} \leq 1/\sqrt{3}$, то значення кута контакту знаходиться в межах від 0° до 60° , що вказує на ізольовані виділення з гострими краями (у перерізі). При значеннях $1/\sqrt{3} < \gamma_{\text{вмф}} \leq 1/\sqrt{2}$, кути контакту відповідають умові $60^\circ < \theta \leq 90^\circ$, і виділення набувають компактної форми, близької до сфероїдальної. Нарешті, коли $1/2 < \gamma_{\text{вмф}} \leq 1$, кути контакту знаходяться у межах $90^\circ < \theta \leq 120^\circ$. У цьому випадку, який майже винятково характерний для виділень у потрійних стиках зерен матричної фази, ми спостерігаємо сфероїдальні частинки надлишкової фази. Ймовірно, нерівність $\gamma_{\text{вмф}} > 1$ не відображає реальну картину, оскільки вона виходить за рамки модельних концепцій, де атоми на межі поділу матриці-фази виділення краще адаптуються, ніж на міжзеренній межі. Міжзеренна енергія (γ^{ij}) завжди повинна бути більшою, ніж енергія міжфазної межі (γ^{ij}) для одного і того ж виду матричної фази.

У згаданих дослідженнях [16, 17, 21] використовувалися порогові значення, що вказані вище, для встановлення груп елементів, які сприяють створенню або посиленню термодинамічного стимулу до диференціації та подальшої сфероїдизації виділень сіткового типу, або навпаки, до стабілізації початкової сітки аж до "розтікання" по граничній поверхні компактних виділень надлишкової фази через їхнє походження.

Співвідношення (1.1) можна легко отримати з механічного принципу віртуальних переміщень [22] і є абсолютно точним для однофазних або гетерофазних структур, якщо лише межі поділу характеризуються простою геометрією. Наприклад, відрізки між стиками зерен мають у перерізі мінімальну протяжність, тобто є прямими лініями. Твердження Сміта щодо застосовності виразу (1.1) до стиків зерен з криволінійними межами потребує доказу, оскільки не випливає напряду з зазначеного принципу і тому потребує обґрунтування. Тому важливо з'ясувати, наскільки взагалі правильною є оцінка середньої величини відносної міжфазної енергії за формулою (1.1), особливо з урахуванням специфіки геометрії меж включень. У випадку вказаного аналітичного методу важливо також перевірити коректність підходу до проведення такої оцінки, особливо з урахуванням заздалегідь відомого середнього значення величини рівноважного двогранного кута (θ).

Нижче буде показано повне обґрунтування такого поставлення питання під час переходу від стандартних прямолінійних моделей, а також моделей лінзоподібного типу (на міжзеренних межах) або променево-компактного типу (у потрійних стиках матричних меж) до більш складних геометричних конфігурацій меж у стиках зерна виділення з двома або трьома зернами матричної фази.

Для обґрунтування правомірності тих чи інших аналітичних оцінок відносної міжфазної енергії ми використовуватимемо чисто енергетичний підхід [23]. Спочатку ми продемонструємо відповідність співвідношення (1.1) для надлишкових частинок, які оконтурені круговими дугами у перерізі (типова ситуація для рідких включень іншої фази). Розглянута ситуація є менш очевидною з точки зору постановки питання, оскільки ми розглядаємо встановлення середніх значень $\gamma_{\text{вмф}}$ для ізольованих частинок твердої надлишкової фази, розподілених по межах зерен матриці при стійкій термодинамічній рівновазі в цій гетерогенній системі.

Нехай на ділянці межі матриця-матриця розташовується лінзоподібне зерно фази виділення (найпростіша структурна ситуація). Очевидно, що таке зерно складається з двох дотичних по площині межі сферичних сегментів. Ми

проводимо подвійний переріз зерна площинами, які перпендикулярні до площини межі та розташовані одна від одної на надзвичайно малій відстані Δx . Тоді тонкий вирізаний шар зерна виділення матиме форму, зображену на рис. 1.3.

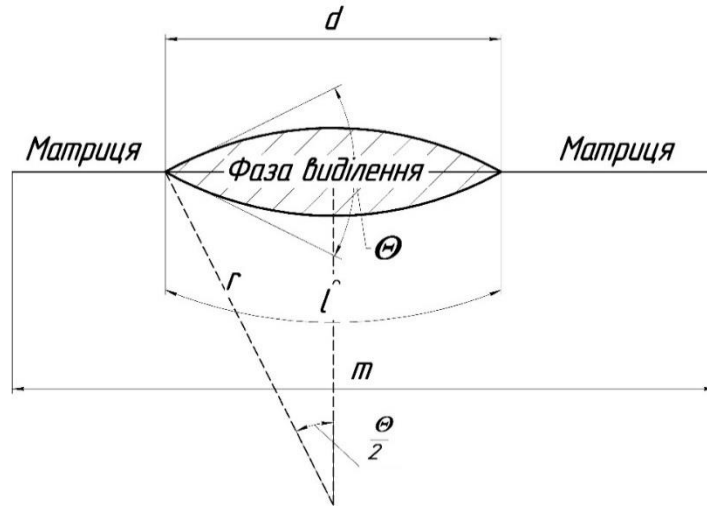


Рисунок 1.3 – Нормальний переріз рівновісного лінзовидного зерна виділення

Об'єм цього шару $\Delta V_{\text{л}} = S_{\text{л}} \cdot \Delta x$, де $S_{\text{л}}$ – площа перетину лінзовидного виділення. Максимальну хорду перерізу «лінзи» $d(\theta)$ (1.2) виразимо через двогранний кут θ і радіус кривини $r(\theta)$.

$$d(\theta) = 2r(\theta) \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.2)$$

Площа перерізу має вигляд

$$S_{\text{л}} = r^2(\theta)(\theta - \sin\theta). \quad (1.3)$$

На підставі (2) і (3) отримано

$$d(\theta) = 2 \sqrt{\frac{S_{\text{л}}}{\theta - \sin \theta}} \cdot \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.4)$$

Для напівпериметра перерізу «лінзи» тепер легко отримати такий вираз:

$$\ell(\theta) = \theta \cdot r(\theta) = \theta \sqrt{\frac{S_{\text{л}}}{\theta - \sin\theta}}. \quad (1.5)$$

Припустимо, що встановлення рівноважної форми примежового виділення надлишкової фази відбувається шляхом його стягнення вздовж контуру межі матриці (при цьому двогранний кут збільшується). У реальних умовах часто спостерігається саме така ситуація, оскільки початковою нерівноважною формою виділень є лінійні примежові прошарки у вигляді сітки.

Розглянемо кожне виділення окремо як самостійну підсистему, термодинамічний стан якої відображає і загальний стан всієї системи. При цьому слід пам'ятати, що під час процесу стягнення виділення відкривається ділянка межі матричної фази, вільну енергію якої потрібно враховувати при оцінці загальної термодинамічної ситуації.

Таким чином, сумарна поверхнева енергія для стягнутого тонкого шару лінзовидного виділення і вільної ділянки межі матриці, яка утворилася при цьому, може бути виражена як функція двогранного кута θ :

$$Y(\theta) = \{[m - d(\theta)]\gamma^{ii} + 2\ell(\theta)\gamma^{ij}\}\Delta x, \quad (1.6)$$

де m – початкова протяжність перерізу лінзовидного виділення уздовж лінії межі матриці;

γ^{ii} і γ^{ij} – як і раніше питомі поверхневі енергії меж матриця-матриця і матриця-фаза виділення.

Простий аналіз свідчить, що функція $Y(\theta)$ має свій максимум. Мінімізація цієї функції фактично відображає досягнення умови метастабільної механічної рівноваги в термодинамічній системі з внутрішніми межами поділу, тобто умови рівноваги, коли $dV_{\text{л}} = 0$. Подальше вирівнювання парціальних хімічних потенціалів компонентів в матриці і фазі виділення сприяє встановленню

хімічної, а разом з нею і повної рівноваги в системі. Це веде до часткового розчинення виділення в матриці без порушення його геометричної форми. Проте, нічого не зміниться, якщо формально прийняти, що хімічна рівновага вже встановлена. Отже, після мінімізації функції $Y(\theta)$, за підстановки виразів (1.4) і (1.5) в (1.6), отримуємо рівність 1.7 для випадку рівноваги.

$$\frac{dY(\theta)}{d\theta} = 0 = \frac{2\gamma^{ij}\left(\theta - \sin\theta - \theta\sin^2\frac{\theta}{2}\right) + \gamma^{ij}\left[2\sin^2\frac{\theta}{2} - \cos\frac{\theta}{2}(\theta - \sin\theta)\right]}{2\sqrt{(\theta - \sin\theta)^3}} =$$

$$\frac{\left(\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} - \sin\frac{\theta}{2}\right)\left(\gamma^{ij} - 2\gamma^{ij}\cos\frac{\theta}{2}\right)}{\sqrt{(\theta - \sin\theta)^3}}. \quad (1.7)$$

При цьому будемо вважати, що $S_n = \text{const}$ і $\Delta x = \text{const}$.

З (1.7) після скорочення, угруповання членів і нескладних перетворень остаточно маємо (в тому числі і для $\theta = 0^\circ$) (1.7a).

$$\frac{\gamma^{ij}}{\gamma^{ii}} = \gamma_{\text{вмф}} = \frac{1}{2\cos\frac{\theta}{2}}. \quad (1.7a)$$

Зауважимо, що при значенні $\theta = 0^\circ$ з форми виразу (1.7) випливає, що $\gamma^{ii} - 2\gamma^{ij} = 0$, але решта членів цього виразу перетворюються на нуль. Щоб

розкрити цю невизначеність $\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} - \sin\frac{\theta}{2}}{\sqrt{(\theta - \sin\theta)^3}}$, застосуємо правило Лопітала.

Після диференціювання чисельника і знаменника отримаємо вираз, відмінний від відношення нулів. Таким чином, навіть при $\theta = 0^\circ$ має виконуватися тотожність $\gamma^{ii} \equiv 2\gamma^{ij}$, інакше буде порушено умову (1.7).

Отже, якщо контур перерізу виділення, розташований на межі двох зерен, складається з кругових дуг і має мінімальну довжину при фіксованій площі перерізу виділення під час його стягнення, то вираз для відносної вільної енергії

формально аналогічний до співвідношення (1.1), отриманого методом віртуальних переміщень.

Тепер розглянемо складніший випадок, коли контур виділення, що складається з кругових дуг, розташований у симетричному стику трьох меж матриці (кожні дві межі формують 120° двогранний кут). Відповідне зображення можливих перерізів таких виділень показано на рисунку 1.4, а на рисунку 1.5 представлена третина перерізу одного з варіантів виділення надлишкової фази.

Позначимо через S_b площу третини перерізу симетричного виділення, розташованого у потрійному граничному вузлі. Відразу видно, що

$$S_b = S_{\Delta ABC} \pm S_{\cap AI(I')C}$$

де S_{Δ} і $S_{\cap}$ – площі трикутника і кругового сегмента відповідно.

$$\text{Далі, } S_{\Delta ABC} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 = \frac{\sqrt{3}}{3} r^2 \sin^2 d \quad (\text{оскільки } \frac{d}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a = r \sin \alpha), \quad \text{а}$$

$S_{\cap} = \frac{1}{2} r^2 (2\alpha - \sin 2\alpha)$ (при $\alpha > 0$ або $\alpha < 0$ і $r > 0$ або $r < 0$). Таким чином, маємо

$$r(\alpha) = \sqrt{\frac{S_b}{\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2 \alpha + \frac{1}{2} (2\alpha - \sin 2\alpha)}}. \quad (1.8)$$

При $\alpha = 0$ маємо $r = \infty$, і криволінійний трикутник перерізу виділення перетвориться у правильний трикутник із прямолінійними сторонами. Слід також зазначити, що для різних (хоча однакових за модулем) кутів α значення r будуть різними (навіть при однаковій величині площі S_b). При цьому $\alpha = \frac{\theta}{2} - 30^\circ$.

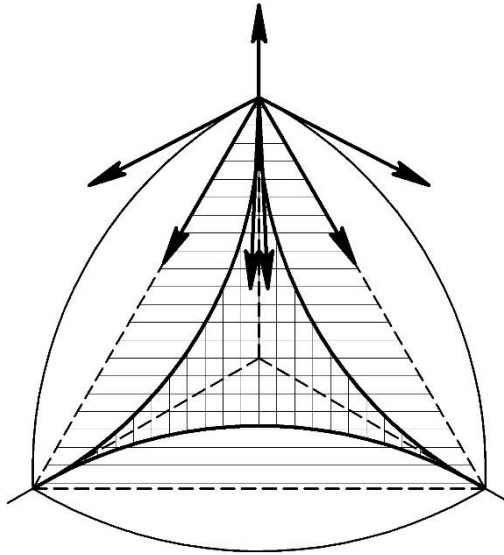


Рисунок 1.4 – Різноманітні варіанти нормальних перерізів частинок виділень можуть мати криволінійні або прямолінійні міжфазні межі в рівноважному стику трьох зерен матриці

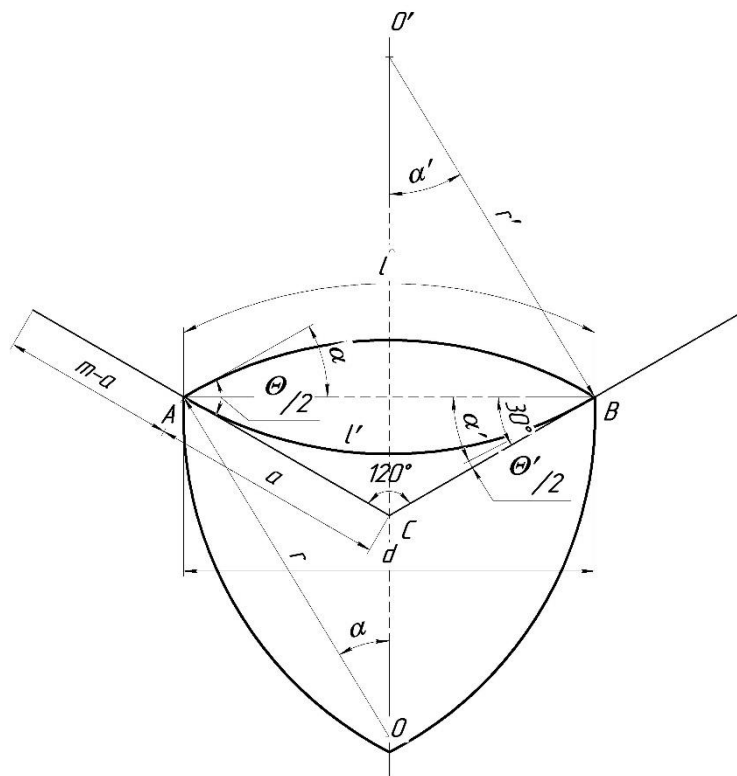


Рисунок 1.5 – Третина перерізу одного з варіантів симетричного виділення надлишкової фази

У нашому випадку, загальна поверхнева енергія для тонкого шару стягнутого виділення (товщиною Δx) та трьох вільних ділянок межі матриці (із загальною довжиною $3m$) буде

$$Y(\alpha) = 3\left\{[m - \alpha(\alpha)]\gamma^{ii} + \ell(\alpha)\gamma^{ij}\right\}\Delta x = 3\left\{\left[m - \frac{2}{\sqrt{3}}r(\alpha)\sin\alpha\right]\gamma^{ii} + 2\alpha r(\alpha)\gamma^{ij}\right\}\Delta x. \quad (1.9)$$

Після мінімізації цього виразу і перетворень в чисельнику матимемо

$$\begin{aligned} \frac{dY(\alpha)}{d\alpha} = 0 &= \frac{(\alpha \cos\alpha - \sin\alpha) \left[2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\alpha - \frac{1}{2} \sin\alpha \right) \gamma^{ij} - \gamma^{ii} \right]}{\sqrt{\left[\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2\alpha + \frac{1}{2} (2\alpha - \sin 2\alpha) \right]^3}} = \\ &= \frac{\alpha \cos\alpha - \sin\alpha}{\sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2\alpha + \alpha - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \right)^3}} \cdot \left(2\gamma^{ij} \cos\frac{\theta}{2} - \gamma^{ii} \right), \end{aligned} \quad (1.10)$$

оскільки $\frac{\sqrt{3}}{2} \cos\alpha - \frac{1}{2} \sin\alpha = \cos(\alpha + 30^\circ) = \cos\frac{\theta}{2}$.

Так як $\alpha \cos\alpha - \sin\alpha \neq 0$, якщо $\alpha \neq 0$ ($\theta \neq 60^\circ$), то $\gamma^{ii} = 2\gamma^{ij} \cos\frac{\theta}{2}$, що знов-таки співпадає з (1). У випадку $\alpha = 0$ ($\theta = 60^\circ$) співвідношення (1.1) збереже свою силу, якщо величина дробу у виразі (1.10) відрізнятиметься від нуля (при $\alpha \rightarrow 0$).

Покажемо, що це дійсно має місце

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\alpha \cos \alpha - \sin \alpha}{\sqrt{\left[\frac{1}{2\sqrt{3}}(1 - \cos 2\alpha) + \alpha - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \right]^3}} =$$

$$= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\alpha - \frac{\alpha^3}{2} + \frac{\alpha^5}{24} - \dots - \alpha + \frac{\alpha^3}{6} - \frac{\alpha^5}{120} + \dots}{\sqrt{\left[\frac{1}{2\sqrt{3}} \left(2\alpha^2 - \frac{2}{3}\alpha^4 + \dots \right) + \alpha - \frac{1}{2} \left(2\alpha - \frac{4}{3}\alpha^3 + \dots \right) \right]^3}} = -\frac{1}{\sqrt[4]{3}}.$$

Тут ми використовували розкладання тригонометричних функцій дробового виразу в ряди виду $\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots$ і $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots$

Отже, співвідношення (1.1) підтверджується навіть у випадку, коли $\alpha = 0$. Це не може бути інакше, оскільки при такому граничному переході будь-яка кругова дуга (навіть з додатним або від'ємним радіусом кривизни) перетворюється на пряму лінію в перерізі виділення надлишкової фази, утворюючи правильний трикутник (з кутом $\theta = 60^\circ$). Цей тип перерізу виділення може бути розглянутий і за допомогою механічного принципу віртуальних переміщень, що дозволяє отримати ту ж формулу (1.1).

Слід відзначити, що існування криволінійного граничного фронту виділення зі сталою міжфазною енергією γ^{ij} , як у стані рівноваги, так і під час його еволюційних змін (зміни кривини) під час стягнення або "розтікання" фази виділення уздовж лінії (або ліній) межі суміжних матричних зерен, було забезпечене. Ця обставина пояснюється специфікою атомної структури деяких міжфазних меж матриця-виділення (наприклад, у системі Cu-Pb [15]), де відповідна вільна гранична енергія або відсутня або має слабку орієнтаційну залежність. Це свідчить про низький рівень впорядкування в будові кожної такої межі, що зближує її з межею поділу типу "тверда-рідка" фаза.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нікель є основною складовою найбільш розповсюджених на сучасному етапі жароміцних сплавів для деталей ГТУ. Основними перевагами для широкого застосування цих сплавів є висока температура плавлення та щільна пакування гратки нікелю. У гратці з ГЦК дифузійна рухливість атомів менша порівняно з ОЦК.

Нікель є перехідним металом і входить до VIIIA підгрупи періодичної системи елементів. Діаметр атома нікелю становить 0,249 нм, а густина - 8,907 г/см³. При високих температурах в нікелі можуть розчинятися Cr, V, Mo, Ta, W до 35 – 40%; Al, Ti, Nb - від 2,5 до 20%. Зі зниженням температури розчинність легувальних елементів зменшується, що дає можливість посилення сплавів внаслідок дисперсійного зміцнення.

Легувальні елементи нікелю розділяють на такі групи залежно від характеру взаємодії з нікелем:

- елементи, які переважно присутні у g-твердому розчині (хром, молібден, вольфрам, залізо, кобальт);
- елементи, які формують γ' -фазу з нікелем (алюміній, титан, ніобій, тантал);
- елементи, що утворюють сегрегації на межах зерен (магній, бор, вуглець, цирконій).

Дослідження нікелю проводять за допомогою металографічного мікроскопу та растрового електронного мікроскопу.

Нікель є основою найбільш поширених на сучасному етапі жароміцних сплавів для деталей ГТУ. Передумовами широкого використання цих сплавів є висока температура плавлення та щільне пакування гратки нікелю. В ГЦК гратці дифузійна рухомість атомів менша ніж в ОЦК.

Нікель – перехідний метал, належить VIIIA підгрупі періодичної системи елементів. Атомний діаметр нікелю 0,249 нм, густина – 8,907 г/см³. При високих температурах в нікелі розчиняються Cr, V, Mo, Ta, W до 35–40 %; Al, Ti, Nb – від

2,5 до 20 %. Зі зниженням температури розчинність легувальних елементів зменшується, що дозволяє зміцнювати сплави за рахунок дисперсійного твердіння. За характером взаємодії з нікелем легувальні елементи поділяють на такі групи:

- елементи, що переважно знаходяться в γ -твердому розчині (хром, молібден, вольфрам, залізо, кобальт);
- елементи, що утворюють з нікелем γ' -фазу (алюміній, титан, ніобій, тантал);
- елементи, що утворюють сегрегації на межах зерен (магній, бор, вуглець, цирконій).

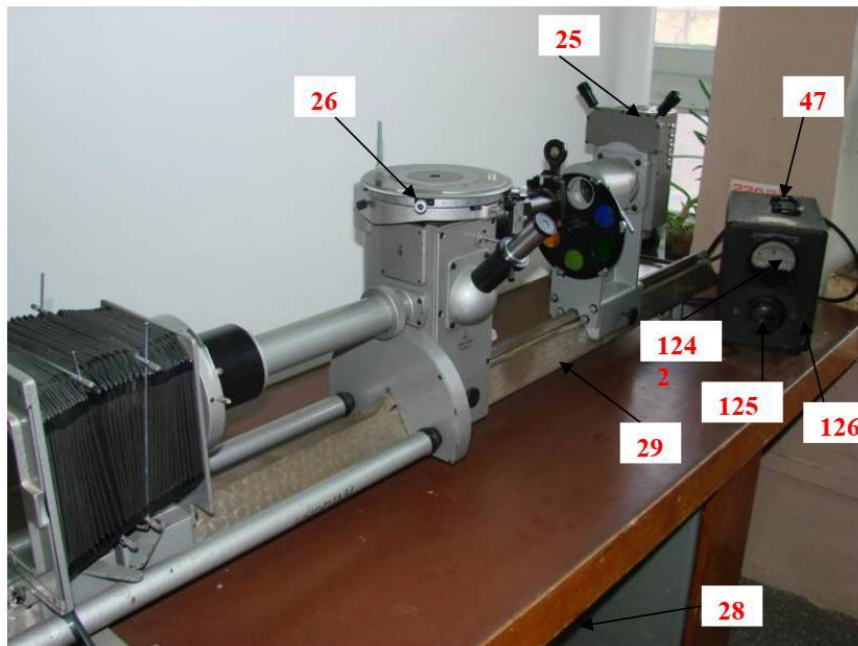
Дослідження нікелю проводять за допомогою металографічного мікроскопу та растрового електронного мікроскопу.

2.1 Схема та устрій МИМ-8

Металографічний мікроскоп МИМ-8 розроблено для аналізу мікроструктури металів та інших непрозорих об'єктів в різних режимах освітлення: прямому і косому світлі, темному полі і поляризованому світлі. Він обладнаний як монокулярними, так і бінокулярними насадками для візуального спостереження об'єктів. Збільшення для бінокулярної насадки становить 2,5 рази.

Мікроскоп комплектується набором ахроматичних та апохроматичних об'єктивів і окулярів, що дозволяє отримати збільшення від 100х до 1350х під час візуального дослідження. Предметний столик обладнаний механізмами для координатного переміщення об'єкта. Освітлення забезпечується електролампами розжарювання потужністю 170Вт, 17В, які живляться від мережі 220В через понижуючий трансформатор. Освітлення регулюється секційним перемикачем для контролю яскравості лампи.

Мікроскоп і всі його компоненти розташовані на станині, що представляє собою оптичну лаву довжиною 1,8 м. Станина оснащена чотирма демпферами для поглинання вібрації. Демпфери вбудовані у стіл, який має дві тумби з висувними ящиками для зручного зберігання речей. Вигляд мікроскопа зображений на рисунку 2.1.



25 - освітлювальний пристрій; 26 - центральна частина мікроскопа; 28 - стіл; 29 - оптична лав; 47 - трансформатор; 124 - вольтметр; 125 - передня кришка трансформатора; 126 - секційний перемикач напруги

Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд мікроскопа МИМ-8

Прилад складається з трьох основних компонентів: освітлювального пристрою (25), центральної частини мікроскопа (26) і столу (28). Перші дві частини розміщені на масивній оптичній лаві (29).

Правильне використання мікроскопа залежить від раціонального поєднання об'єтивів і окулярів. Під час використання їх слід пам'ятати, що збільшення повинно залишатися в межах від 500 до 1000 апертур. Об'єктиви апохромати в поєднанні з компенсаційними окулярами для візуального спостереження надають збільшення. Крім правильного поєднання об'єтивів і

окулярів, важливе значення має також правильне застосування світлофільтрів. Зазвичай, при роботі з об'єктивами 18 ахроматами рекомендується використовувати світлофільтри, а з апохроматами можна працювати і без них. Об'єктиви-ахромати мають корекцію лише для середніх кольорів видимої частини спектру; через це при білому світлі вони надають зображення з розмитими контурами, особливо на краю поля зору. Щоб позбутися всіх кольорів, щодо яких об'єкт не має корекції, використовують жовто-зелені світлофільтри. Оскільки об'єктиви-апохромати мають корекцію майже для всіх кольорів видимої частини спектру, жовто-зелені світлофільтри для них зазвичай не потрібні [24].

2.2 Схема та устрій растрового електронного мікроскопа

Растрова електронна мікроскопія використовується для вивчення об'єкта за допомогою тонкого сфокусованого електронного пучка, який рухається по поверхні зразка в растрі. Під час взаємодії електронного пучка з поверхнею зразка виникають вторинні електрони, відбиті електрони, рентгенівське випромінювання, оже-електрони і фотони різних енергій, які виникають у визначених областях внутрішнього генерації зразка. Ці дані можуть бути використані для вимірювання різних характеристик зразка, таких як його топографія поверхні, хімічний склад, електрофізичні властивості та інші.

Однією з основних переваг растрових електронних мікроскопів є їх висока роздільна здатність при дослідженні масивних об'єктів, яка може досягати 1,0 нм (10 А). Ще однією важливою характеристикою зображень, отриманих в растровому електронному мікроскопі, є їх об'ємність, яка визначається великою глибиною різкості пристрою.

Зручність використання растрового електронного мікроскопа в мікро- та нанотехнологіях пояснюється його відносною простотою підготовки зразка і оперативністю дослідження. Це дозволяє використовувати його для

міжопераційного контролю технологічних параметрів без значних втрат часу. Зображення в растровому мікроскопі формується у вигляді телевізійного сигналу, що спрощує його інтеграцію з комп'ютером та подальшу обробку результатів досліджень.

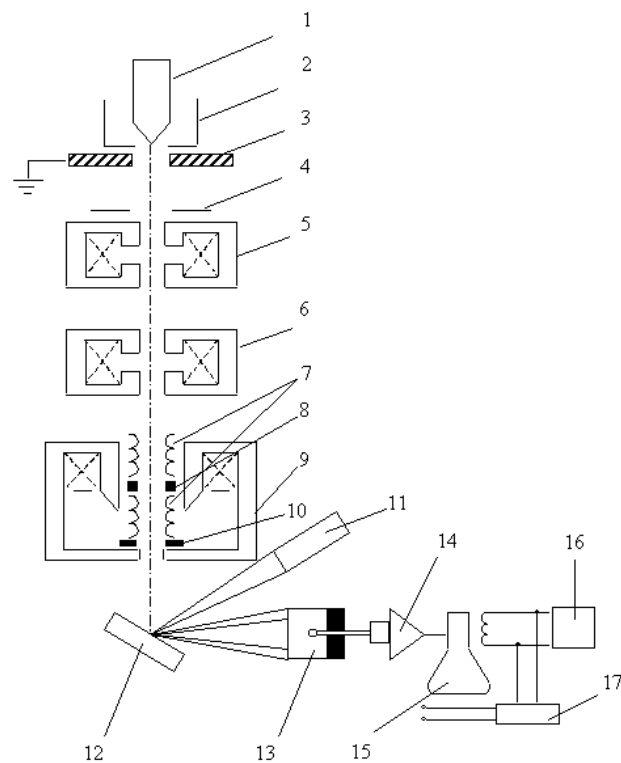


Рисунок 2.2 – Растровий електронний мікроскоп

Розвиток мікротехнологій та настання ери нанотехнологій, де розміри елементів значно менше довжини хвилі видимого світла, призводить до того, що растрова електронна мікроскопія стає практично єдиною неруйнуючою методикою візуального контролю при виробництві продукції в сферах твердотільної електроніки та мікромеханіки.

У складі растрового електронного мікроскопа визначаються наступні компоненти:

- джерело електронів (електронна гармата),
- оптична система, що забезпечує фокусування променя та його розгортку в растр,
- стіл для об'єктів, що дозволяє позиціонувати зразок в трьох площинах,
- набір детекторів, які реєструють випромінювання, індуковане електронним променем.



1-3 електронна гармата, емітує електрони; 4-10 електроннооптична система, яка формує електронний зонд і забезпечує його сканування на поверхні зразка 12; 11-17 система, яка формує зображення

Рисунок 2.3 – Схема растрового електронного мікроскопа

Також в системі входить обладнання для обробки відеосигналу та його відображення на екрані електронно-променевої труби (ЕПТ). Крім того, до складу будь-якого електронного мікроскопа входить вакуумна система, що підтримує робочий вакуум на рівні приблизно $10^{-5} - 10^{-8}$ мм ртутного стовпа. Схема мікроскопа подана на рисунку 2.3 [25].

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

3.1 Аномальна характеристика впливу лантаноїдів на зерномежову енергію і рушійну силу міграції меж в нікелі та залізі підвищеної чистоти

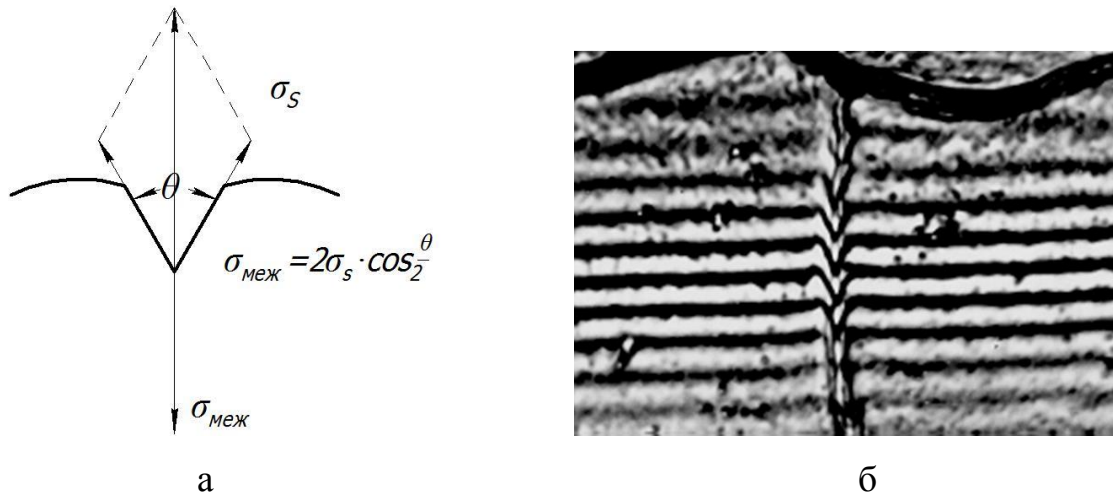
У цьому розділі основна увага приділена аналізу впливу лантанідів (неодиму, празеодиму, церію та лантану) на енергію міжзеренних границь та міграцію цих границь у виливках нікелю високої та особливо високої чистоти (сплави 0-4 і 5-13). Окрім того, досліджено ефект церію на зростання зерен у синтетичному ніхромі (сплави 00, 03) [26, 27].

З метою визначення відносної енергії меж зерен у металевих системах з мікродобавками (порівняно з чистою системою), застосовували метод теплового травлення зразків в умовах вакууму протягом трьох годин при температурі 1000°C і резидуальному тиску $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Використовуючи інтерференційний мікроскоп Лінника (МІІІ-4), вимірювали глибину та ширину травильної канавки на границі зерен і, на основі цих вимірів, обчислювали значення двогранного кута канавки травлення для чистої та мікролегованої металевої системи (θ^D). Розрахунок відносної енергії меж зерен проводили відповідно до вказаної формули [13, 14].

$$\gamma_{\text{відн}} = \frac{\gamma^D}{\gamma} = \frac{\cos \theta^D / 2}{\cos \theta / 2} \quad (3.1)$$

Виходячи з того, що невеликі домішки легувальних елементів не суттєво змінюють вільну енергію поверхні розділу метал-вакуум (де індекс «Д» вказує на мікролеговану систему), аналіз обмежувався лише канавками травлення з симетричним інтерференційним профілем (рис. 3.1), тобто тими, що орієнтовані майже перпендикулярно до шліфованої площини. Для визначення відносних показників у кожній серії експериментів брали середнє з 12-15 вимірів параметрів таких канавок. Автори досліджень [28, 29] зазначають, що виміряні значення двограних кутів зазвичай виходять завищеними через конвергенцію

світлових пучків в інтерференційних мікроскопах, тому до виміряних кутів застосовували 10-відсоткову корекцію. З урахуванням усіх цих факторів методика забезпечила відносно низьку похибку, яка не перевищувала 75%.



а – схема дії сил поверхневих натягів в стику двох суміжних зерен при утворенні канавки травлення; б – характер зламу інтерференційних ліній при перерізі їх міжзеренною межею, яка перпендикулярна поверхні шліфа (випадок канавки симетричного профілю)

Рисунок 3.1 – До методики визначення відносної зерномежової енергії

Також було здійснено оцінювальний аналіз вільної енергії на міжзеренних границях, базуючись на величинах специфічної поверхні поділу зерен після завершення процесу збирального відпалу у зразках, підданих 50%-вому стисненню для усунення кристалографічної текстури.

Визначення специфічної поверхні міжзеренних границь S_v здійснювали відповідно до методики лінійного перетину [30], використовуючи відповідну формулу.

$$S_v = \frac{S}{V} = \frac{2N}{L} \quad , \quad (3.2)$$

де N – кількість перетинів меж зерен довільними прямими із загальною довжиною L .

Методика лінійних перетинів виявилася надзвичайно ефективною для точного обчислення площі міжзеренних границь, що є предметом нашого інтересу. У цьому ряді досліджень, як і в усіх наступних, кількість довільних прямолінійних перетинів встановлювалася таким чином, щоб кількість точок, де ці лінії перетинали міжзеренні границі, становила приблизно 500...600, що забезпечувало низький рівень відносної помилки, не перевищуючи 2-4% [30]. Лінії наносили безпосередньо на матове скло мікроскопа під час мікроскопічного дослідження, змінюючи збільшення об'єктива та кількість полів зору в залежності від розміру зерен структури. Показником достатності кількості перетинів була монотонність залежності S_v від часу, що підтверджувало високу достовірність даних.

При визначенні відносної енергії міжзеренних границь спочатку [26, 27] використовували спеціально розроблене співвідношення.

$$\gamma_{\text{відн}} = \frac{\gamma^D}{\gamma} = \frac{(S_v)_{\Pi}}{(S_v^D)_{\Pi}}, \quad (3.3)$$

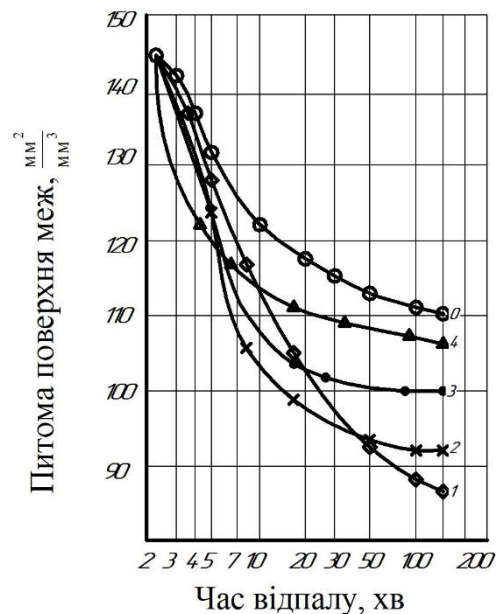
де γ^D – міжзеренна вільна енергія нікелю із мікродобавкою РЗМ;

γ – те ж без мікродобавки,

$(S_v^D)_{\Pi}$ і $(S_v)_{\Pi}$ – ординати паралельних ділянок відповідних кривих $S_v^{(D)}(\tau)$, що узяті в спільній точці часу.

Точність даного визначення є відносною, адже в процесі створення графіків тимчасових залежностей $S_v^{(D)}(\tau)$ відбулося їх навмисне вирівнювання за початковими точками (рис. 3.2). Такий підхід, що передбачав графічне вирівнювання, мав на меті уніфікацію усіх кривих за початковим часом рекристалізації та розміром зерен, як вказано у джерелах [26, 27]. Ця методика, хоч і може викликати деякі зауваження через відсутність строгості (докладніше це обговорено в розділі, присвяченому точнішим методам визначення $\square_{\text{відн}}$), не

суперечила спостережуваній мікроструктурі в пробах чистого та мікролегованого нікелю. Вважалося, що таке коригування виключає потенційний стимул до зростання зерен, що виникає через різницю в початкових площах їхніх поверхонь поділу, і не істотно змінює первинний стимул росту, що залежить лише від різниці у розмірі зерномежової енергії вивчених систем.



○ – Ni; ▲ – Ni+La; ● – Ni+Ce; × – Ni+Pr; ◇ – Ni+Nd

Рисунок 3.2 – Часові залежності питомої поверхні меж зерен чистого і мікролегованого нікелю, що приведені до однакових вихідних даних (збиральна рекристалізація при 600°C)

Як продемонстровано в дослідженнях [31, 32], малі легування рідкоземельними металами (РЗМ) в жароміцних сплавах на основі нікелю сприяють сфероїдизації примежових виділень іншої фази, що індиректно засвідчує позитивну адсорбційну активність цих елементів по відношенню до складної нікелевої матриці. Майже повна нерозчинність таких домішок у чистому нікелі дозволяє припустити їх горофільність також у цьому контексті.

Для перевірки зазначеної гіпотези було вивчено, як змінюється параметр кристалічної ґратки нікелю з чистотою 99,99% та нікелю ідентичної чистоти, але з додаванням РЗМ, в залежності від розміру зерна. Для визначення лінійних

параметрів використовували методику зворотної зйомки в мідному випромінюванні, віддзеркалення $(331)\alpha$ і $(420)\alpha$.

В дослідженні [33] представлено результати, які свідчать про те, що зі збільшенням розміру зерна до його максимуму та відповідним зменшенням обсягу міжкристалічної перехідної зони в металі, відбувається розчинення частини домішок, раніше адсорбованих на границях зерен, безпосередньо у об'ємах зерен. Такі процеси призводять до збільшення величини періоду кристалічної ґратки даного металу.

На рис. 3.3 представлено залежність зміни періоду ґратки нікелю від процесу легування рідкісноземельними металами (РЗМ). Спостереження за збільшенням періоду ґратки внаслідок зменшення загальної довжини границь зерен, а отже, і обсягу міжкристалічних перехідних зон, однозначно підкреслює горофільність Nd, Pr, Ce, і La до нікелю.

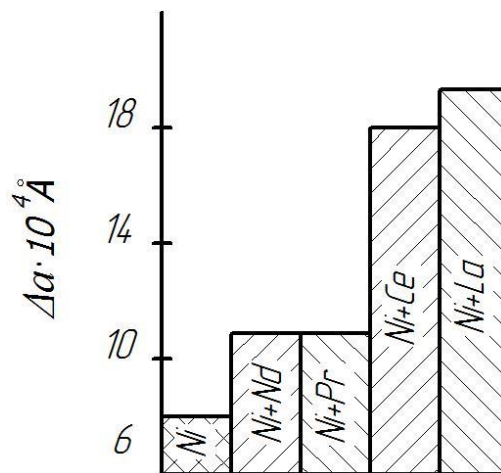


Рисунок 3.3 – Зміна періоду кристалічної ґратки нікелю при мікролегуванні РЗМ (сплави 0-4)

Подальше свідчення горофільності атомів рідкісноземельних металів (РЗМ) до нікелю надає їх виразна дифузія уздовж границь зерен. Це проявляється у специфічному розподілі фронту дифузії церію, який позначається утворенням увігнутих ділянок, зображених на мікрофотографії нікелю, що демонструється на рис. 3.4.

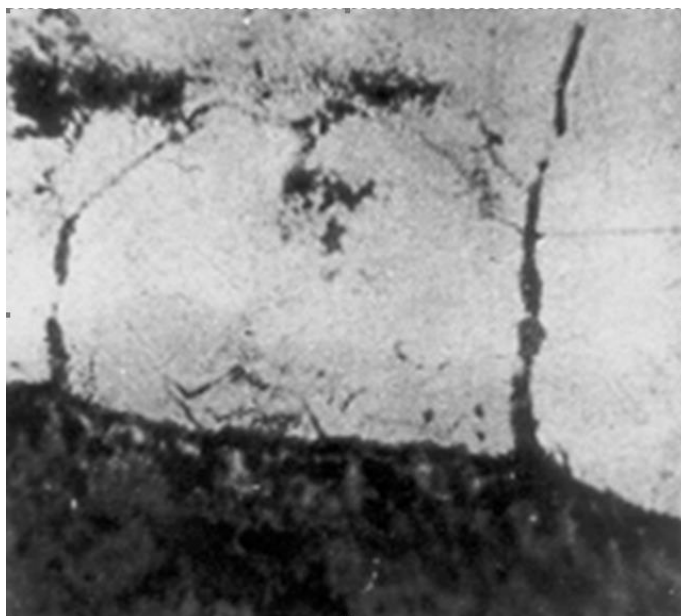


Рисунок 3.4 – Дифузія церію по межах зерен карбонільного нікелю при 850°C за 32 години ($\times 300$)

Сегрегація атомів, які проявляють горофільність до границь зерен, вважається чинником, що сприяє зменшенню термодинамічної мотивації до зростання зерен під час анізотропної рекристалізації. Це пов'язується із зниженням енергії міжкристалічних перехідних зон за рахунок накопичення домішок.

Розчинені атоми взаємодіють із границями зерен не лише через коттреллівські та електричні сили, але й їх міграція під час росту зерен стає заплутанішою, адже границя зерна повинна "перетягувати" за собою атмосферу домішок.

Тому очікувано, що введення мікродобавок РЗМ до нікелю повинна пригальмовувати міграцію границь зерен під час анізотропної рекристалізації в порівнянні з чистим нікелем. Втім, аналіз електролітичного нікелю та його сплавів із мікродобавками Nd, Pr, Ce і La в концентрації 0,21 ат. % показав, що ці мікродобавки однозначно зменшують площу границь зерен, пропорційно вказаній послідовності. Це спонукає до зростання розмірів зерен у сплавах Ni-РЗМ після процесу анізотропної рекристалізації.

Додавання РЗМ у зазначених пропорціях збільшує енергію меж зерен, і в деяких випадках це збільшення досягає 17%. Аналіз відносної енергії меж зерен,

здійснений за різними методами, підтвердив однаковий характер змін та гарне взаємне узгодження результатів, що представлено на рис. 3.5.

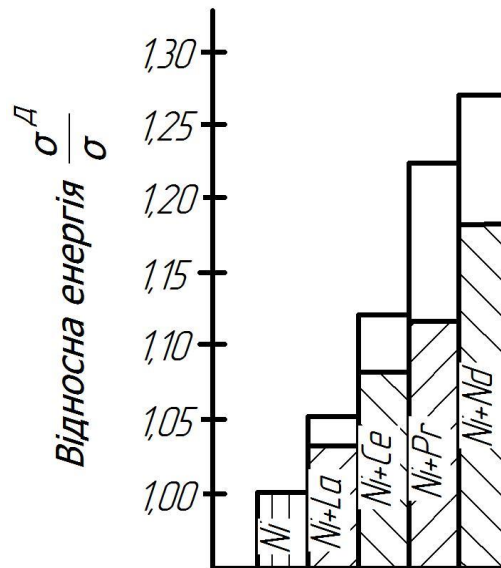


Рисунок 3.5 – Зміна відносної енергії меж зерен при мікролегуванні його РЗМ (сплави 0-4)

Аналіз залежності відносної вільної енергії від концентрації мікродобавок для карбонільного нікелю, який піддавався відпалу в атмосфері водню та повторному плавленню у вакуумі, виявляє, що максимальне значення зазначеної енергії досягається при додаванні 0,05 ат. % Се чи La, як зображено на графіку (рис. 3.6) [26, 27]. Зі збільшенням концентрації цих мікродобавок за цим піку, спостерігається зниження енергії, що вказує на її відносну енергію меж зерен у нікелю. Варто зазначити, що розмір зерен карбонільного нікелю, які утворилися внаслідок збиральної рекристалізації, корелює з величиною їх відносної енергії, що підтверджено на рис. 3.7.

Окрім того, подібні тенденції було виявлено у дослідженнях мікролегованого карбонільного заліза рідкісноземельними металами [34, 35]. Цікаво, що в іншій науковій роботі [23] автори також зауважують збільшення розмірів зерен армко-заліза після дифузійного насичення церієм, розглядаючи це як аномалію, адже інтуїтивно можна було припустити, що зерна зменшаться у розмірах у таких умовах.

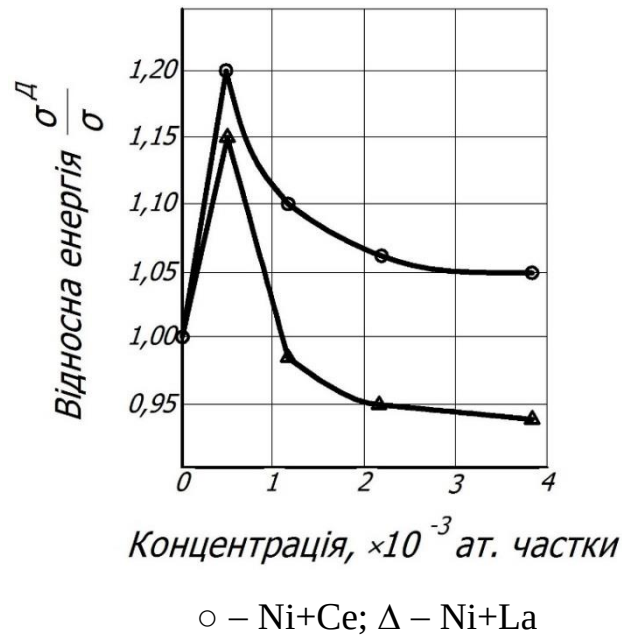


Рисунок 3.6 – Концентраційні криві відносної зерномежової енергії карбонільного нікелю, що мікролегований РЗМ

Отже, коли до нікелю чи заліза додають певну критичну кількість рідкісноземельних металів, спостерігається значне збільшення швидкості міграції меж зерен, як демонструється на рис. 3.8 і 3.9. Що більше, виникає підвищення зерномежової вільної енергії, що виходить за рамки традиційних розумінь, згідно з якими при горофільності РЗМ ця енергія повинна знижуватися, як припускалося раніше [32]. Цю незвичайну поведінку матеріалів можна намагатися проаналізувати і пояснити наступним чином.

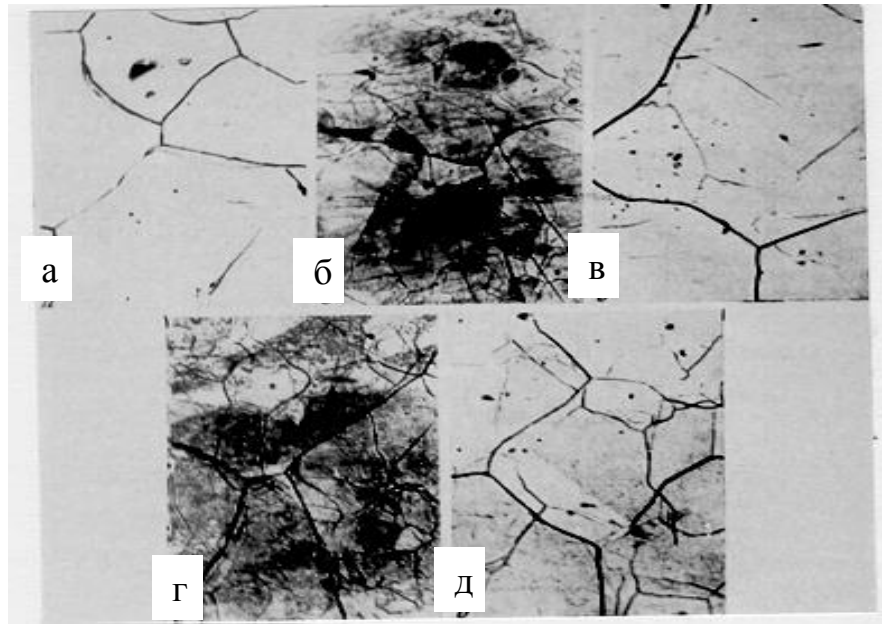
У загальному випадку швидкість мікроскопічної міграції меж визначається рівнянням [28]

$$V = m (P_{\gamma} - P_F) = m \Delta p, \quad (3.4)$$

де $P_{\gamma} = 2\gamma/R$ – рушійна сила міграції, яка обумовлена прагненням системи до мінімуму зерномежової енергії γ (R – радіус зерна) [29];

$P = 3/2\gamma N_0$ – сила, що перешкоджає міграції меж і є результатом їх взаємодії із частинками виділень надлишкової фази (вона оцінюється кількістю

частинок на одиницю довжини); при цьому $N_0 = 0$, якщо $c = 0$ (c – концентрація домішки); m – мікроскопічна рухомість меж [30].



а – чистий (99,99% нікель; б – $\text{Ni} + 4,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки Nd; в – $\text{Ni} + 4,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки Pr, г – $\text{Ni} + 4,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки Ce; д – $\text{Ni} + 4,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки La

Рисунок 3.7 – Мікроструктура чистого і мікролегованого нікелю після відпалення при 1000°C ($\times 150$)

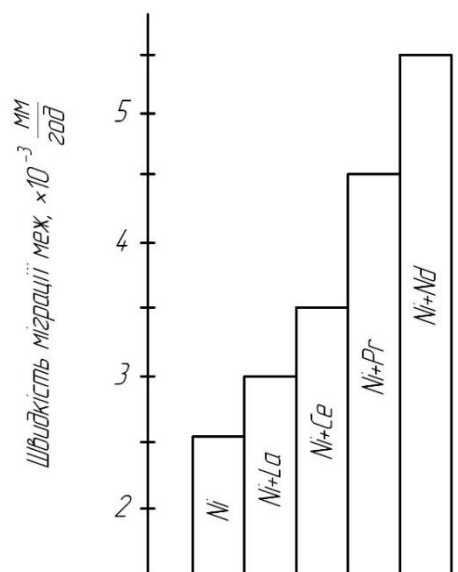
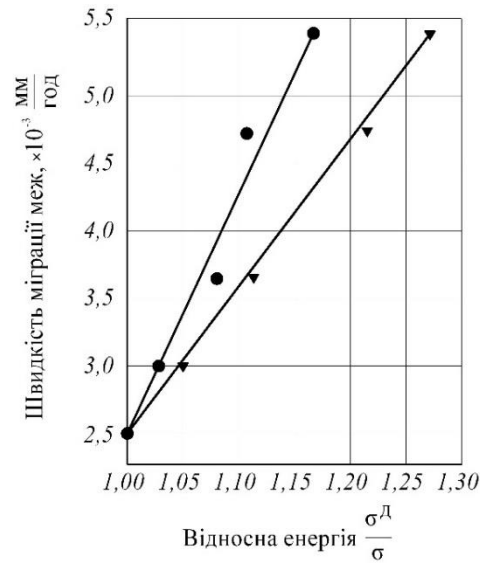


Рисунок 3.8 – Вплив мікродобавок РЗМ на швидкість міграції меж зерен нікелю (99,99% чистота)



● – метод канавок; ▼ – метод січних

Рисунок 3.9 – Залежність швидкості міграції меж мікролегованого електролітичного нікелю ($C_{рзм}=4,0 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) від відносної зерномежової енергії

Тоді залежність швидкості міграції від концентрації мікродобавки може бути записана таким чином:

$$V = m (P_\gamma - P_\gamma) = m \Delta p, \quad (3.5)$$

$$\text{де } P_F^*(c) = \left[1 - \frac{3R}{4} N_0(c) \right].$$

В аналізі рівняння (3.4) виявлено, що форма кривих $V(c)$ і $N_0(c)$ визначається через зміну функцій $\gamma(c)$ та $N_0(c)$, які також впливають на характер зміни множників $P_F^*(c)$ у формулі (3.5). Водночас, концентраційна залежність m не впливає на характеристику кривої $V(c)$.

Мікроскопічні домішки рідкісноземельних металів через низьку розчинність в нікелі, пов'язану із значною різницею в атомних діаметрах, згідно з джерелом [37], переважно локалізуються уздовж границь зерен, можливо, також і блоків, що істотно підвищує зерномежову енергію, за умови, що ширина границі зерна становить всього 3 атомні шари, як зазначено у [38] (рис.3.6). При

цьому, збільшення вільної енергії буде меншим, ніж у випадку, коли атоми РЗМ залишаються в твердому розчині, тобто розподіл цих атомів по межах зерен сприяє відносному мінімізуванню вільної енергії системи.

З іншого боку, подальше збільшення кількості РЗМ веде до нарощування їх концентрації на границях зерен, що, ймовірно, призводить до формування, починаючи з певного рівня вмісту, субмікронних виокремлень хімічного з'єднання типу MeNi_5 у примежовій зоні. Такі виокремлення поглинають РЗМ, які раніше були розміщені по границях зерен, що в результаті знижує зерномежову енергію γ та рушійну силу міграції P_γ .

Отже, залежність енергії границі зерен від концентрації ($\gamma(c)$) має вигляд кривої з максимумом, що у повній мірі корелює з даними, отриманими в ході експериментів, як підтверджується ілюстрацією на рис. 3.6. Коли концентрація рідкісноземельних металів зростає, але ще не призводить до утворення субмікророзділень, спостерігається зниження енергії границі зерен, що може бути зумовлено зміною в електронній структурі примежової області.

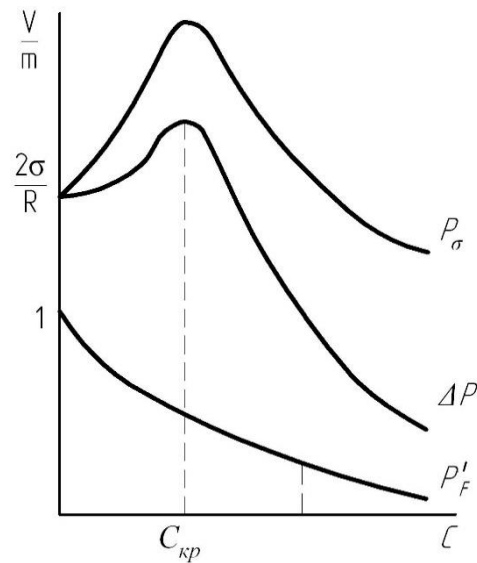
З підвищенням рівня рідкісноземельних металів, очікується зростання дисперсності включень $N_0(c)$, що, в свою чергу, посилює силу P_F , яка протидіє міграції, припускаючи, що зміни в $\gamma(c)$ є менш очевидними і тенденція до зменшення є сталою P_F^* .

Рушійна сила міграції границь зерен $\Delta p(c) = \frac{V(c)}{m}$, визначена співвідношенням між P_γ і P_F (або їх P_F^*), також представлена у вигляді кривої з максимумом при певній критичній концентрації, що відповідає зерновим розмірам нікелю чи заліза, як показано на рис. 3.7.

На рис. 3.10 схематично представлено, як змінюється рушійна сила міграції границь зерен залежно від концентрації рідкісноземельних металів.

Аналізуючи вищезгадане, можна зробити висновок, що невеликі домішки РЗМ в нікелі (залізі) підвищують термодинамічний стимул до зростання зерна. При досягненні певної концентрації домішки ($C_{кр}$), рушійна сила міграції може значно перевищити стримуючу силу завдяки взаємодії границь з

мікродомішками. У такому випадку швидкість зростання зерна в метал-РЗМ системі буде вищою, ніж у чистому металі.



P_σ – істинна рушійна сила міграції меж ($P_\sigma = \frac{2\sigma}{R}$); P'_F – множник, що враховує вплив домішкового фактору опору міграції меж (при $N_0(c) = 0$, $P'_F = 1$)

Рисунок 3.10 – Залежність результуючої сили міграції меж зерен нікелю (схема) від концентрації РЗМ (для випадку $\frac{2\sigma}{R} > 1$)

Коли концентрація рідкісноземельних металів перевищує критичний рівень, стримуюча сила P_F значно зростає, тоді як термодинамічний стимул до росту зерна знижується через падіння енергії на границях зерен. Цей процес призводить до помітного зниження швидкості міграції границь зерен. Варто відмітити, що швидкість міграції може звестися до нуля при концентрації домішок, яка призводить до дисперсності включень, визначеної як $N_0=4/3R$, як вказано у рівнянні 3.5.

Однак, існує альтернативний підхід до інтерпретації даних результатів. Найновіші дослідження все більше підтверджують, що навіть у високоочищених металах рідко можна зустріти чисті, тобто тонкі (завтовшки 3-5 атомних шарів) границі зерен. Це стосується і двох типів високочистого нікелю, які були використані у цьому дослідженні. Існує велика ймовірність, що ці зразки містять

невраховані домішки, які не ідентифікуються звичайним хімічним аналізом. Очевидно, що електролітичний нікель може містити більшу кількість таких неврахованих домішок.

Темпи пересування границь зерен у середовищі з домішками підкоряються самому повільному із двох процесів, що змінюються зі зростанням температури: перенесенню атомів нікелю через границю зерна або мобільністю атомів домішок, які сегрегуються (при цьому домішки часто відіграють ключову роль у міграції, зокрема при їх певній концентрації зростає енергія активації цього процесу). Крім того, не враховані горофільні домішки, що локалізуються уздовж границь зерен, можуть формувати послідовності дрібних включень, які механічно уповільнюють просування границі.

Введення горофільних рідкоземельних металів (РЗМ), які володіють значною хімічною активністю, неодмінно приведе до створення часток хімічних сполук типу "домішка-РЗМ", які за розміром більші та менш щільно розміщені на границях зерен, ніж включення неврахованих домішок. Такі зміни зменшують перепону для границі зерна і збільшують термодинамічний стимул для зростання зерен через зростання зерномежової енергії, адже вуглець (карбонільний нікель) та невраховані горофільні домішки надійно зв'язуються у ізольовані хімічні сполуки типу "домішка-РЗМ". Результатом буде збільшення швидкості міграції границь зерен. Ясно, що максимальне зростання швидкості міграції буде відповідати концентрації РЗМ, достатній для повного зв'язування вуглецю та всіх неврахованих домішок ($C_{кр}$).

Якщо концентрація РЗМ перевищить $C_{кр}$, надлишкова частина цієї добавки, за рахунок позитивної адсорбційної активності, розташується на ділянках границь, вільних від хімічних сполук "домішка-РЗМ", що призведе до зниження зерномежової енергії (тобто термодинамічного стимулу росту зерен). Це, а також взаємодія надлишку мікродобавки з границею, зменшить швидкість її міграції.

Отже, з позиції, що була викладена вище, можна зробити висновок про ефект, який еквівалентний збільшенню енергії на межах зерен у процесі мікролегування за допомогою рідкоземельних металів. Втім, як буде

продемонстровано далі, інший підхід до тлумачення цього незвичайного явища, яке полягає в зростанні зерномежової енергії у присутності легувальних добавок рідкоземельних металів, не можна вважати переважним.

Значне збільшення зерномежової енергії, як припускається, не є характерним для сплавів на основі нікелю чи заліза (з великим відсотком другого основного компоненту), адже в таких випадках зерномежі будуть менш щільні в порівнянні з чистими металами. Додавання мікролегувальних елементів у бінарні або більш складні сплави призводить до їх сегрегації на границях зерен, що знижує їх пористість і, як наслідок, зменшує термодинамічний драйвер (поверхневу енергію) для міграції цих зерномеж [34, 39].

Наприклад, додавання 0,1% мас. церію в сплав Ni+11%Cr (рис. 3.11) викликало, за попередніми оцінками, збільшення площі поверхні меж зерен під час відновної рекристалізації, в той час як у електролітичному нікелі таке доповнення церію веде до протилежного ефекту – зниження площі (рис. 3.9).

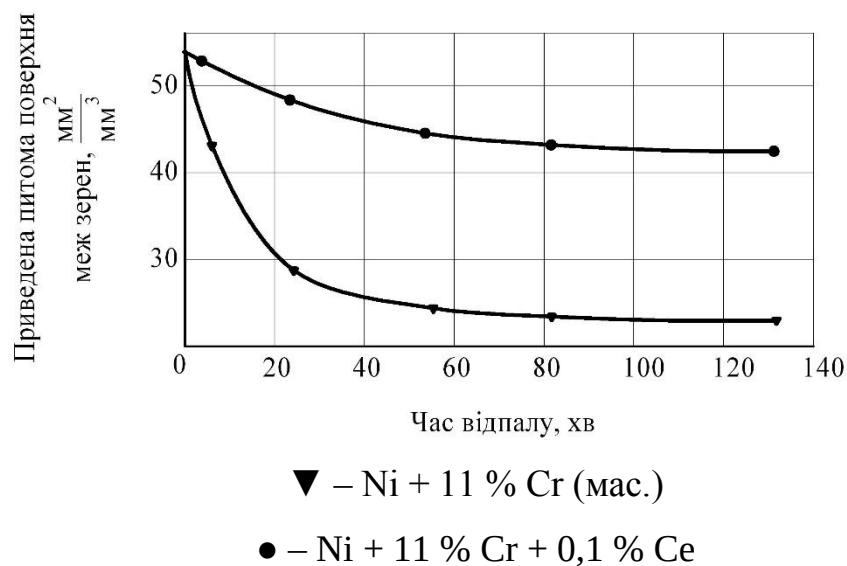
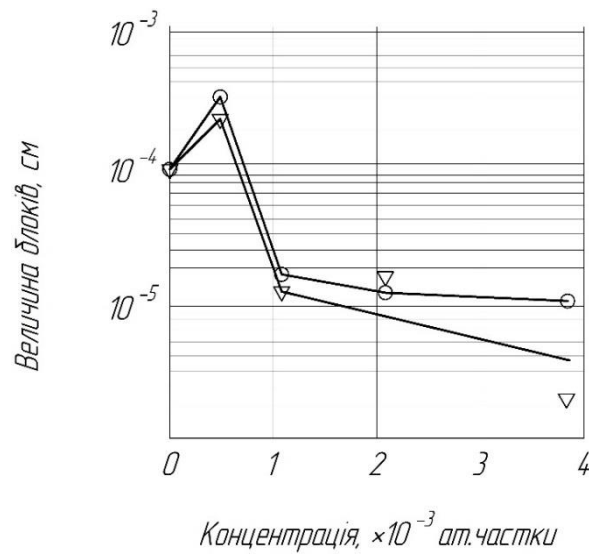


Рисунок 3.11 – Вплив тривалості відпалу при 850°C на питому поверхню меж зерен сплавів на основі електролітичного нікелю

Необхідно підкреслити, що локалізація мікролегувальних елементів рідкоземельних металів не обмежується виключно межами субзерен (блоків). Це підтверджується аналізом залежностей розмірів блоків від їх концентрації (рис.

3.12), де отримана крива має характеристики, що відповідають графіку зміни зерномежової енергії в залежності від концентрації (рис. 3.6).



церій (∇), лантан (O)

Рисунок 3.12 – Вплив мікродобавок церію і лантану на величину блоків карбонільного нікелю

У дослідницьких публікаціях [39, 40] представлені результати вивчення впливу неодиму, празеодиму, церію та лантану на структуру меж фаз і характеристики сплаву ЖС6К зі збільшеним (до 15%) вмістом хрому. Пряме визначення зерномежової енергії в цих умовах виявилось нездійсненним (за допомогою експериментальних методик) через складність структурного стану на межах зерен, а також їх обмежену рухливість. Тому аналіз впливу мікролегування різними лантанідами на вільну енергію меж матриці зі складним складом базується на аналізі опосередкованих ефектів: зміни морфології карбідних виділень біля меж зерен та характеристик високотемпературного сплаву (табл. 3.1).

Необхідно зауважити, що зростання вмісту хрому в сплаві ЖС6К викликало істотне зниження його жароміцних характеристик і ударної в'язкості, як це відображено в таблиці 3.1. Причиною цьому, імовірно, є формування на межах зерен численних карбідів, що створюють майже неперервну мережу. Введення невеликої кількості будь-якого з зазначених рідкоземельних металів

сприяло покращенню властивостей сплаву. Згідно з тією ж таблицею, оптимальною виявилася концентрація кожного з легуючих елементів на рівні 0,06% мас. При цій концентрації рідкоземельних металів спостерігалася повна сфероїдизація карбідних виділень, що розташовані на межах зерен.

Таблиця 3.1 – Вплив РЗМ на тривалу міцність та ударну в'язкість сплаву типу ЖС6К з підвищеним вмістом хрому

Властивості сплаву	Концентрація РЗМ, % (мас.)												
	Без домішк и	Nd			Pr			Ce			La		
		0,02	0,06	0,12	0,02	0,06	0,12	0,02	0,06	0,12	0,02	0,06	0,12
Час до руйнування, год (t=975 ⁰ С; σ=200 МПа)	19	23	42	36	19,5	39	37	30	44	25	28	40	30
Ударна в'язкість a_k , ×10 ² кДж/м ²	1	2	3,5	2,2	1,8	3,8	2	2,2	3,5	1,8	2,1	3	1,8

Мікролегування сплавів рідкісноземельними металами (РЗМ) із формуванням ланцюжків сфероїдизованих карбідів уздовж границь зерен, на відміну від утворення неперервної сітки, свідчить про позитивний вплив цих елементів на поверхневі властивості сплаву. Незважаючи на те, що зниження зерномежової енергії зазвичай сприяє сфероїдизації карбідних часток, а не їх збільшенню (що властиво для систем "нікель-РЗМ"), слід розглядати цей процес в контексті комплексного впливу легування.

Встановлено, що множинність факторів, таких як однорідне чи комплексне легування, можуть радикально змінювати атомну структуру і термодинамічні параметри примежових зон сплавів. Це, у свою чергу, впливає на тенденції в зміні зерномежової енергії при додаванні РЗМ. Значне перелегування сплавів

РЗМ (до 0,12% мас.) призводить до погіршення їхніх властивостей, що підтверджено даними в табл. 3.1. Це можна пояснити зміною властивостей атомної структури границь зерен, зокрема збільшенням їх "жорсткості" через надмірну присутність РЗМ атомів. Такі зміни у структурі сприяють зниженню пластичності околзернових областей і спрощують процес розвитку міжкристалічного розтріскування, навіть за умов збереження оптимальної форми карбідів.

3.2. Вплив мікродобавок Y на відносну зерномежову енергію (ВЗЕ)

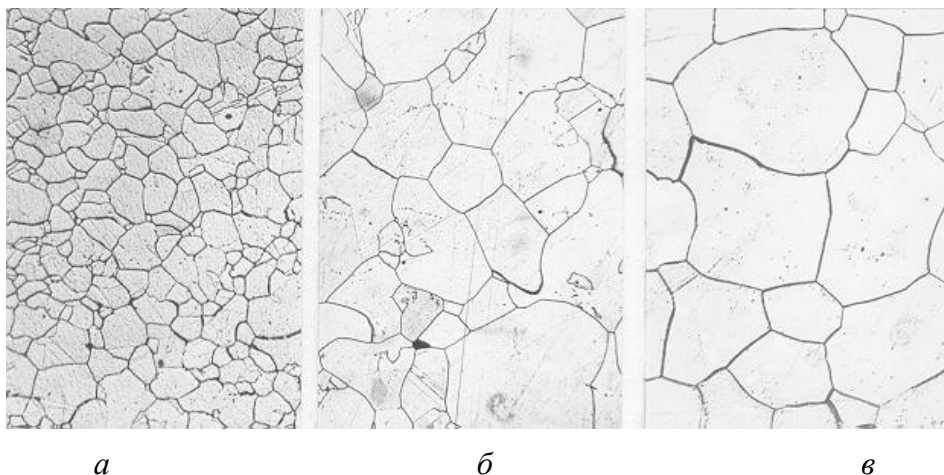
Як було зазначено раніше, інтеграція лантаноїдів в електролітичний нікель спричинила нестандартну модифікацію границі міцності/текучості, яка характеризується зростанням цього параметру. Розшифровка відокремлених впливів, що виникають внаслідок цього дивовижного та значущого ефекту мікролегування, можлива лише за умови використання надзвичайно чистих основних металів (таких як нікель та залізо) для формування різноманітних дослідницьких систем метал-мікродобавка.

Розглядаючи вищезгадані легувальні елементи, можна відмітити їх варіабельність за такими параметрами, як розчинність у основному металі (зокрема, лантаноїди та ітрій мають низьку або незначну розчинність у обох металах-основах), а також інші фізико-хімічні характеристики. Зокрема, відмінності в температурі плавлення, питомому об'ємі, атомній масі тощо, несуть в собі потенціал для модифікації енергетичних властивостей меж зерен, а також інших критичних параметрів, що асоціюються з внутрішніми межами розділу, з унікальними корективами для кожного з мікролегувальних компонентів.

Основним завданням проведеного дослідження було створення концентраційних профілів границі міцності/текучості, з планами вимірювання відносної енергії міжзеренних меж за допомогою спеціально розробленого

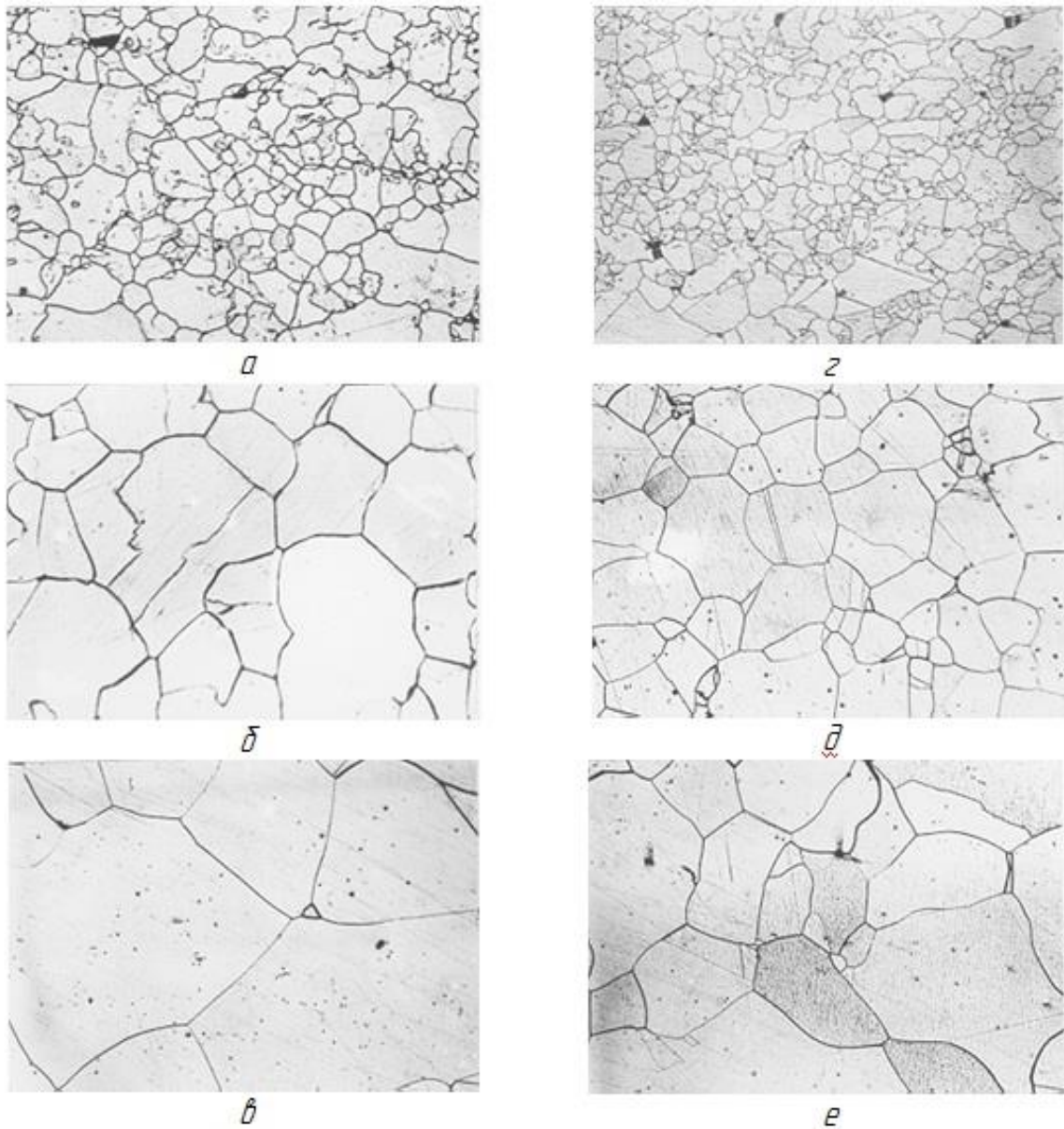
протоколу, а також з використанням методу канавок для незалежного підтвердження виявлених тенденцій. Крім того, в рамках дослідження було особливо цікавим порівняти зміни границі міцності/текучості з мікроструктурним зображенням процесу росту зерен, особливо на етапі збиральної рекристалізації.

Встановлено, що процес термічної обробки компресійно деформованих на 50% зразків, які були збагачені мікроелементами нікелю (сплави серій 100-111) та заліза (сплави серій 200-218), проводився в діапазоні температур від 500 до 620 градусів Цельсія в умовах соляної ванни. Ці зразки піддавалися процедурі відпалу з періодичними зупинками для оцінки питомої поверхні границь зерен (SV), яка визначалася згідно з раніше розробленою методикою. Для оцінки динаміки змін розміру зерен у часі, зокрема на стадії їх збирального зростання, застосовувалися мікроструктурні дані, результати яких відображено на рисунках 3.13-3.14. Всі отримані залежності питомої поверхні границь зерен SV від часу відпалу представлені у вигляді графіків із максимумами, які можна переглянути на рисунках 3.15-3.16. Лінії цих графіків на їхньому зростаючому сегменті досягають піку, що відповідає фазі первинної рекристалізації, тоді як праві, спадні відрізки, включно з "хвостами", відображають кінетичні процеси зростання зерен під час збиральної рекристалізації.



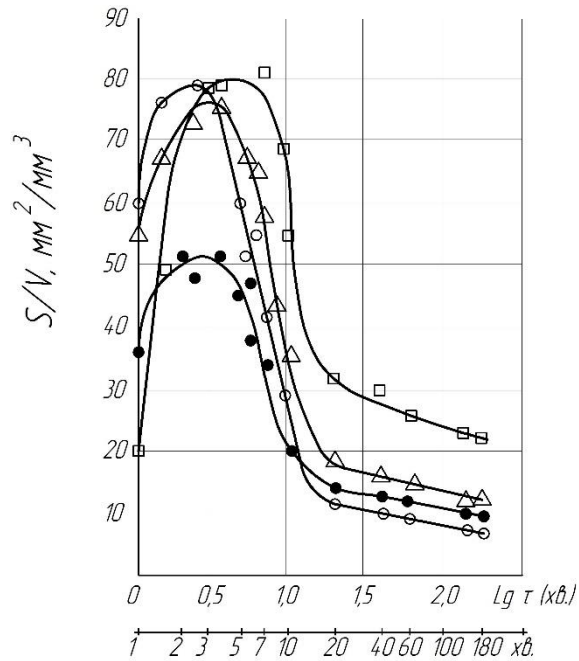
a – 4 хв.; *б* – 10 хв.; *в* – 180 хв.

Рисунок 3.13 – Мікроструктура чистого нікелю після відпалу при температурі 600°C; $\times 200$



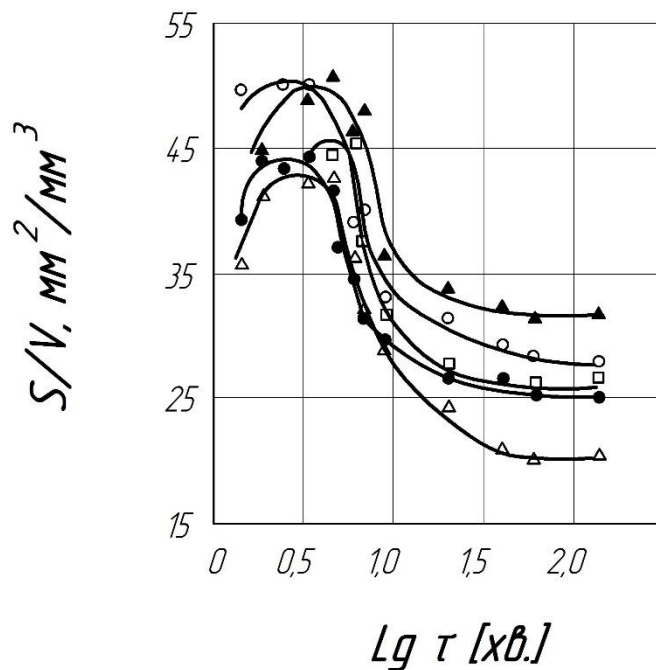
а, г – 4 хв., б, д – 10 хв., в, е – 180 хв.

Рисунок 3.14 – Мікроструктура нікелю, мікролегованого ітрієм (а, б, в – $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. часток мікродобавки; г, д, е – $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. часток мікродобавки), після відпалу при температурі 600°C ; $\times 200$



● – нікель; □ – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; □ – нікель + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; • – нікель + $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

Рисунок 3.15 – Залежність питомої поверхні меж зерен чистого та мікролегованого нікелю від часу відпалу при 600°C



□ – залізо; □ – залізо + $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; □ – залізо + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; □ – залізо + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; ▲ – залізо + $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

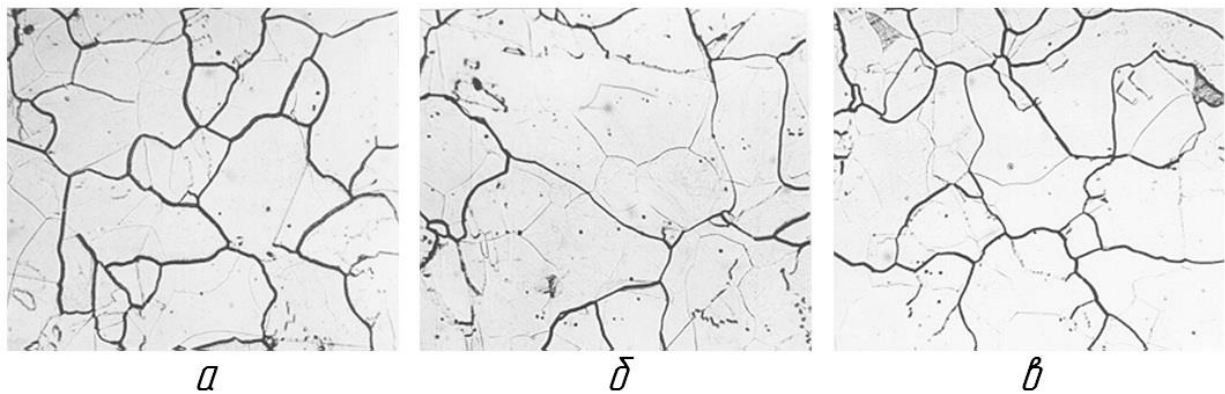
Рисунок 3.16 – Залежність питомої поверхні меж зерен чистого та мікролегованого заліза від часу відпалу при 600°C

Для сплавів нікелю з мікрододавками легувальних елементів спостерігається, що максимумами кривих залежності питомої поверхні границь зерен (SV) від часу (τ) мають вищі значення ординат порівняно з чистим нікелем, як це ілюстровано на рис. 3.15. Цей факт вказує на зменшення розмірів зерен, що відбувається завдяки дії мікродомішок на етапі завершення первинної рекристалізації. Аналогічні спостереження зареєстровано для системи Fe-Y, представлені на рис. 3.16, хоча в цих випадках ефект менш виражений.

Посилене подрібнення зерен в нікелевих сплавах у порівнянні зі сплавами на основі заліза можливо пояснюється відмінностями у характеристиках рекристалізаційних процесів, що протікають у металах з об'ємно-центрованою (ОЦК) та гранецентрованою (ГЦК) кристалічними структурами. Ці відмінності можуть бути також пов'язані з різницею у величинах питомої зерномежової енергії новоутворених зародків під час рекристалізації. Існують дані [41], що підкреслюють, при однакових умовах відносної (гомологічної) температури, коефіцієнти самодифузії в ОЦК-металах перевищують такі у металах з ГЦК-структурою, що сприяє легшому протіканню початкових етапів процесу рекристалізації. Також зазначається, що істотне зменшення розмірів зерен у зонноочищеному залізі спостерігається тільки при деформаціях, які перевищують поріг у 50%.

Слід підкреслити, що зразки нікелю та заліза, збагачені мікродобавками рідкісноземельних металів, таких як церій чи лантан, або ітрію у концентрації, яка дорівнює чи наближається до критичної позначки $0,8 \times 10^{-4}$ атомних часток, виявляють зміну в поведінці під час останньої стадії процесу відпалу. Зокрема, завершальна частина кривих субзеренного зростання для зазначених сплавів розташовується нижче порівняно із кривими для нелегованих нікелю та заліза. Відтак, розміри зерен та швидкість міграції меж зерен у мікролегованих сплавах перевищують аналогічні показники в чистих металах, що підтверджується мікроструктурами на рис. 3.14, зображаючи зразки після тривалого відпалу. Здається, що основною причиною такої реакції матеріалів на теплову обробку є різкий викид зерномежової енергії, що отримало докази у вигляді відповідних розрахунків та експериментальних вимірювань. Аналіз подібних експериментів,

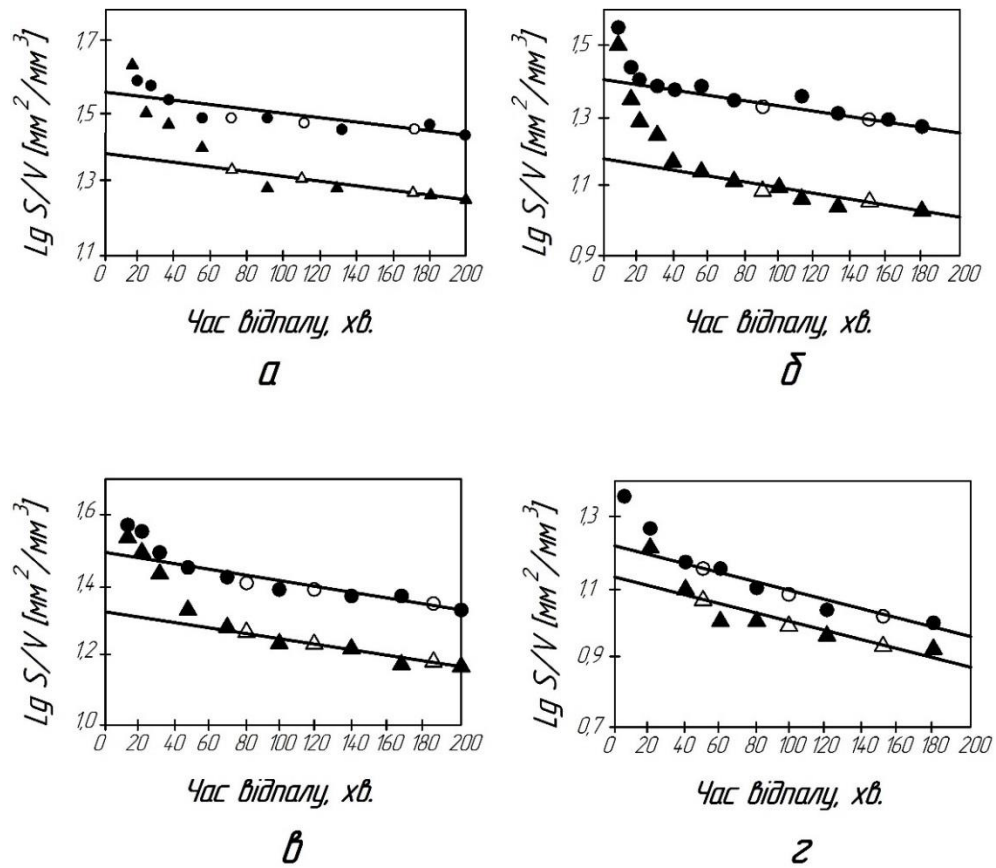
які ілюструють надзвичайно інтенсивне збільшення зерен під заданими умовами, також був проведений на зразках після відпалу у вакуумі. Мікроструктури нелегованих та легованих ітрієм металів після високотемпературного вакуумного травлення представлені на рис. 3.17. В усіх мікрофотографіях чітко видно мережі первинних контурів меж зерен, які виступають мірками для оцінки рівня структурних перетворень у досліджуваних матеріалах.



а – чистий нікель; б – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; в – нікель + $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

Рисунок 3.17 – Мікроструктура нікелевих сплавів після вакуумного травлення (950°C , 2 год.); $\times 70$

Важливі для аналізу величини зерномежової енергії (ВЗЕ), згідно з розробленою процедурою, лінеаризовані залежності $SV(\tau)$ представлено на рис. 3.18. Для виведення цих залежностей використовувались "хвости" кривих SV , які можна спостерігати, зокрема, на рис. 3.15, що відображають етап стабільного зростання зерен. Розрахункові дані ВЗЕ наведені в таблиці 3.2 (де також представлені оцінки ВЗЕ, здобуті методом канавок травлення), а також у формі концентраційних залежностей для кожного з легувальних елементів, що досліджувалися, на рис. 3.19 та 3.20.



□, □ – чистий нікель; ▲, □ – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію (темні точки відповідають експериментальним даним, світлі – згладженим кривим $SV(\tau)$)

Рисунок 3.18 – Часові залежності логарифму питомої поверхні меж зерен (температура відпалу: а – 540°C ; б – 560°C ; в – 580°C ; г – 620°C)

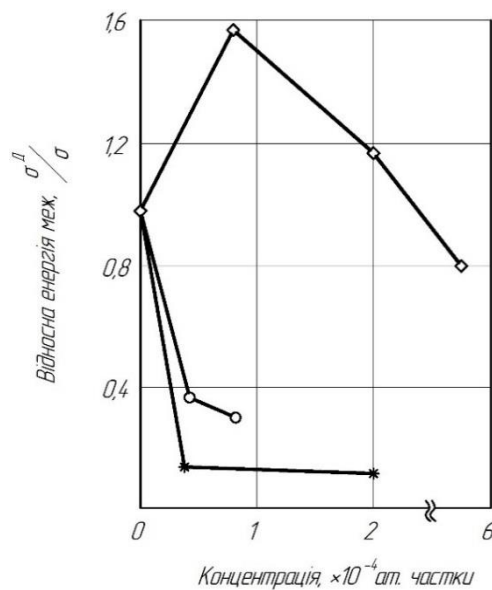


Рисунок 3.19 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах нікель-ітрій (□), нікель-цирконій (○) і нікель-реній (*)

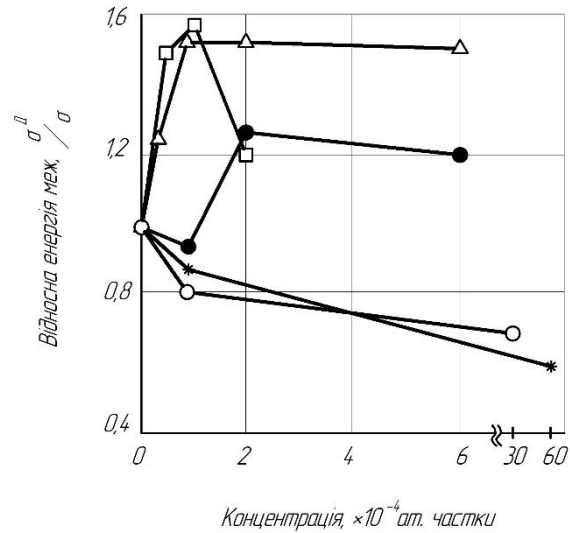


Рисунок 3.20 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах залізо-ітрій (□), залізо-цирконій (□), залізо-реній (□), залізо-церій (●) і залізо-лантан (*)

Таблиця 3.2 – Чисельні оцінки відносної зерномежової енергії (ВЗЕ), отримані за допомогою аналізу кривих $SV(\tau)$ і методу канавок

№	Склад (базовий метал + Л.Е., ат частка $\times 10^{-4}$)	Температура, °C	ВЗЕ	
			З кривих $S_V(\tau)$	Метод канавок
1	Fe + 0,4 La	600	$1,26 \pm 0,05$	$1,26 \pm 0,08$
2	Fe + 0,8 La	600	$1,54 \pm 0,06$	—
3	Fe + 2,0 La	600	$1,54 \pm 0,12$	$1,13 \pm 0,10$
4	Fe + 6,0 La	600	$1,52 \pm 0,12$	$1,03 \pm 0,11$
5	Fe + 0,8 Ce	600	$0,92 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,12$
6	Fe + 2,0 Ce	600	$1,26 \pm 0,07$	$1,04 \pm 0,12$
7	Fe + 6,0 Ce	600	$1,20 \pm 0,09$	$1,01 \pm 0,09$
8	Fe + 0,4 Y	600	$1,51 \pm 0,07$	$1,29 \pm 0,07$
9	Fe + 0,8 Y	600	$1,55 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,09$
10	Fe + 2,0 Y	600	$1,19 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,09$

Кінець таблиці 3.2

11	Fe + 0,8 Re	570	$0,88 \pm 0,14$	$0,98 \pm 0,10$
12	Fe + 60,0 Re	570	$0,59 \pm 0,16$	—
13	Fe + 0,8 Zr	570	$0,80 \pm 0,12$	—
14	Fe + 30,0 Zr	570	$0,67 \pm 0,13$	—
15	Ni + 0,8 Y	600	$1,58 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,05$
16	Ni + 2,0 Y	600	$1,18 \pm 0,11$	$1,04 \pm 0,08$
17	Ni + 6,0 Y	600	$0,79 \pm 0,13$	$1,01 \pm 0,09$
18	Ni + 0,4 Zr	620	$0,37 \pm 0,08$	—
19	Ni + 0,8 Zr	620	$0,30 \pm 0,07$	—
20	Ni + 0,4 Re	620	$0,13 \pm 0,09$	—
21	Ni + 0,8 Re	620	$0,11 \pm 0,12$	—

Аналізуючи отримані результати, можна констатувати, що взаємодія рідкоземельних металів і ітрію з енергією меж зерен демонструє діаметрально протилежні ефекти порівняно з такими елементами, як реній та цирконій. Це особливо помітно при низьких концентраціях легувальних елементів у металевих основах, таких як нікель і залізо. Однак, роль лантанідів та ітрію у модуляції величини та напрямку зміни міжзеренної енергії заслуговує на детальний аналіз.

Схожість кривих залежності міжзеренної енергії від концентрації лантанідів і ітрію з тими, які були отримані для карбонільного нікелю з мікродобавками церію й лантану у дослідженні [15], є вражаючою. Як видно з графіків на рис. 3.19 і 3.20, підвищення рівня лантанідів чи ітрію сприяє збільшенню міжзеренної енергії, яка досягає максимуму при концентраціях, що наближаються до критичних значень. Імовірно, випаровування мікродобавок під час введення їх у розплавлене залізо пояснює невелике зміщення максимальної концентрації у системі Fe-La. Пік міжзеренної енергії можна інтерпретувати як вказівку на нестабільний баланс великокутових меж зерен у системі метал-

мікродобавки. Подальше зниження енергії при перевищенні критичних концентрацій мікродобавки, ймовірно, відбувається через часткове уточнення меж зерен за рахунок утворення мікросегрегацій іншої фази, що містить легувальний елемент, що призводить до певного досягнення стабільності. Аномальна поведінка кривих міжзеренної енергії розглядається детальніше у працях [15, 42]. Існує припущення, що однорідне формування субмікронних включень відбувається тільки в ході кристалізації з рідкого стану, але не під час міграції границь зерен чи фаз. Здається, що надлишок мікродобавок, який утворюється під час зниження об'єму зароджуваності, усувається не через формування нових включень, а шляхом релаксації меж, що веде до зниження критичної концентрації домішок і, у найкращому випадку, до насичення межі домішкою. Розсіяність експериментальних даних навколо ліній $\lg SV(\tau)$ в системах із субкритичним рівнем мікродобавок підтверджують таку гіпотезу.

Раніше було відмічено, що невеликі кількості рідкоземельних металів (РЗМ), а також ітрій, що мають подібну поведінку, характеризуються обмеженою, а іноді й вкрай обмеженою (ентропійною), розчинністю в основному металі через значний розмірний фактор їх атомів. Вони переважно локалізуються на внутрішніх границях зерен, навіть попри незначне збільшення енергії цих меж. Такий процес з термодинамічної точки зору є цілком обґрунтованим, оскільки міграція атомів РЗМ до меж металевої матриці сприяє значному зниженню пружної складової вільної енергії у впорядкованих областях, що перевищує імовірно зростання поверхневої енергії.

У контексті збільшення концентрації мікролегувальних елементів, таких як лантаніди чи ітрій, у базовому металі, що перевищує визначений критичний рівень, необхідний для сатурації всіх адсорбційних центрів на межі зерен (у процесі сегрегаційного перерозподілу деякої кількості атомів легувального елемента між об'ємом металу та його внутрішньою межею), можна теоретично очікувати два сценарії еволюції структурно-енергетичного стану границі зерна: 1) утворення усюди по її поверхні субмікронних вилучень іншої фази, які включають сегрегуючий елемент; 2) релаксація межі, що призводить до зниження «граничної концентрації» доданого елемента до або нижче критичного

рівня, коли $C_r \leq 1$ (у випадку рівності «об'ємна» гранична концентрація адсорбенту залишається незмінною; кількість речовини лінійно зростає зі збільшенням граничного об'єму), і таким чином, енергія на межі зерен фактично не зазнає змін (або ж будь-які можливі зміни енергії границі через її релаксацію є значно меншими, ніж у випадку істотного зростання граничної концентрації мікролегувального елемента). На рис. 3.19 та 3.20 наведені концентраційні залежності об'ємної зароджуваності елементів, які, як виглядає, достатньо переконливо демонструють обидві зазначені можливості (системи Ni-Y та Fe-La).

Провідну роль у підвищенні енергії на межах зерен у розглянутих бінарних системах, ймовірно, відіграє не стільки хімічна енергія зв'язку між атомами основи та легувального металу, скільки пружна енергія, зумовлена розмірним фактором. Цей висновок підкріплюється порівняльними концентраційними кривими мікролегованого заліза і нікелю, що показують схожість, незважаючи на відмінності в конфігурації великокутових зернових меж. Також варто відзначити, що мікрододавання ітрію до чистого металу викликає аналогічний зерномежовий ефект, як і добавки лантанідів, хоча ітрій, згідно з його позицією в періодичній таблиці, повинен відрізнятися за хімічною енергією зв'язку з розчинниками-металами.

В контексті зазначеного раніше явища редукції межі зернової енергії в нікелевих сплавах більшої складності при додаванні мікролегуючих рідкісноземельних металів (РЗМ), можливо висунути наступне теоретичне тлумачення за допомогою запропонованої фізико-хімічної моделі. У складних сплавах межі зерен часто насичуються диверсифікованими по типу елементами, відповідальними за збільшення їхньої пористості та відповідно, зростання вільної енергії, зокрема через значний вклад еластичних деформацій у прикордонній зоні. Атоми РЗМ, завдяки своїй високій хімічній активності, приводять до екстракції зони зерен з різних атомів-домішок (рафінувальний ефект), що призводить до формування субмікроскопічних випадінь надлишкових фаз, врослих у саму зернову межу. Це, у свою чергу, знижує пористість межі й збільшує гетерогенність прикордонної зони, що веде до

пониження середнього показника її вільної енергії. Коли атомна структура межі очищена від домішок та індивідуальних атомів РЗМ, вона стає більш упорядкованою, і таким чином, аномалії в розташуванні атомів основи в прикордонній зоні стають менш вираженими.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У розділі наведено основні заходи із охорони праці при дослідженні впливу поверхневоактивних домішок на енергетичні характеристики високочистого нікелю.

4.1 Аналіз потенційних небезпек

Небезпеки які пов'язані з порушеннями роботодавцями вимог

НПАОП 0.00 – 7.11 – 12 «Загальні вимоги стосовно забезпечення роботодавцями охорони праці працівників», а саме [43]:

а) небезпеки які пов'язані, з порушенням вимог ергономіки стосовно, організації робочих місць дослідників в приміщенні дослідницької лабораторії, зокрема невідповідності розмірів робочих зон, а також максимально можливої кількості осіб, що можуть там перебувати, нераціонального розташування дослідницького приладдя та офісного обладнання;

б) можливість ураження електричним струмом, при виконанні службових обов'язків внаслідок порушення правил з електробезпеки, несправності енергоспоживаючого обладнання, відсутності групових або індивідуальних засобів захисту, що може призвести до електричних травм або летального наслідку;

в) небезпеки які пов'язані із обробкою результатів досліджень із використанням ПК, зокрема ушкодження кістково-м'язового апарату внаслідок довготривалої роботи в однотипній позі, що може призвести до зниження працездатності та розвитку професійних захворювань;

г) можливість отримання механічних травм при підготовці зразків або дослідницьких виробів до термічної обробки що може бути пов'язано з

порушеннями правил охорони праці під час роботи з абразивним інструментом зокрема: використання абразивного інструменту який не пройшов випробування, порушення правил експлуатації, що може призвести до тяжких травм;

д) небезпеки які пов'язані з дослідженням структури металу методом електронної металографії з використанням електронних мікроскопів зокрема: негативний вплив потужного електронного випромінювання на клітинному рівні, що може призвести до зниження імунітету та розвитку імунних захворювань;

е) незадовільні параметри мікроклімату які повинні відповідати фізіологічним потребам організму працюючих, із врахуванням енергетичних витрат на виконувану роботу внаслідок неефективної роботи систем опалення та повітрообміну, що може призвести до загальних захворювань;

є) невідповідність вимогам освітлення робочих зон дослідницької лабораторії внаслідок виходу з ладу освітлювальних приладів або хибного розрахунку їх кількості та потужності, що може призвести до погіршення зору;

ж) можливість загоряння внаслідок порушень правил пожежної безпеки, а саме хибне визначення видів та кількості первинних засобів пожежогасіння відносно категорій приміщень с пожежної безпеки, що може привести до пожежі;

з) невиконання інженерно-технічні заходи цивільної оборони, що забезпечують тривалу роботу цеху у військовий час [44].

4.2 Заходи забезпечення безпеки

а) конструкція робочого місця дослідника має відповідати сучасним вимогам ергономіки і забезпечувати оптимальне розміщення на робочій поверхні пристроїв і документів, які необхідні для виконання досліджень. Висота робочої поверхні робочого столу ВДТ має регулюватися в межах 680...800мм, а ширина і глибина –забезпечувати можливість виконання операцій у зоні досяжності

моторного поля (рекомендовані розміри: 600...1400 мм, глибина – 800...1000мм).Робочий стіл повинен мати простір для ніг заввишки не менше ніж 600 мм, завширшки не менше ніж 500 мм, завглибшки (на рівні колін) не менше ніж 450 мм, на рівні простягнутої ноги - ніж 650 мм.

б) до основних заходів захисту людини від ураження електричним струмом, відносять:

- забезпечення неможливості випадкового дотику до струмоведучих частин, що перебувають під напругою;
- електричний розподіл мережі;
- усунення небезпеки ураження з появою напруги на корпусах, кожухах та інших частинах електроустаткування, що досягається захисним заземленням, зануленням і захисним відключенням;
- використання малих напруг;
- захист від випадкового дотику до струмоведучих частин кожухами, огороженням або подвійною ізоляцією;
- захист від небезпек можливих при переході напруги з вищої сторони на нижчу;
- контроль і профілактика пошкоджень ізоляції;
- компенсація ємнісної складової струму замикання на землю;
- застосування спеціальних електрозахисних засобів, блокувань, сигналізації та запобіжних пристроїв;
- організація безпечної експлуатації електроустановок.

Використання захисного заземлення:

- робоче заземлення – це заземлення струмоведучих частин електроустановки, яке виконане для забезпечення роботи електроустановки (не з метою електробезпечності), наприклад, робоче заземлення нейтралі трансформатора;
- заземлення блискавкозахисту – це заземлення блискавкоприймача, з метою захисту об'єкта від прямого удару блискавки;

— захисне заземлення — це заземлення, яке виконане з метою електробезпеки, тобто з'єднання відкритих провідних частин (ВПЧ) із заземлювачем для захисту від непрямого дотику та від наведеного напруги.

в) об'єкти відмінності мають як негативний (темні об'єкти на світлому фоні) так і позитивний (світлі об'єкти на темному фоні) контраст. Тому відбувається постійна переадаптація від яскравих об'єктів з позитивним контрастом на темні з негативним контрастом. За восьмигодинний робочий день за монітором користувач кидає приблизно 30000 поглядів на екран, око працює з перевантаженням і не може достатньо адаптуватися до цієї ситуації. Такі особливості призводять до напруження м'язового та світло-сприймаючого апарату очей, що є однією з причин виникнення астенопічних явищ (різь в очах, біль в очах, ломить у надбрівній ділянці, розпливчастість контурів, нечіткість зображення). Постійний погляд на матове скло екрана монітора зменшує частоту кліпання очей, що призводить до висихання та викривлення роговиці ока, погіршує зір (синдром Сікка). Робота користувача за пульсуючим екраном монітора, що не відповідає нормативним вимогам щодо обмеження пульсації (блмання), викликає дискомфорт і втому (загальну і зорову). Робота з дзеркальною відбиваючою і неплоскою зовнішньою поверхнею екрана монітора, на якій з'являються численні відбиті відблиски, призводить до виникнення у користувача астенопічних явищ та функціональних змін ока. Неправильний розподіл яскравості в полі зору, тобто поверхні периферії (стеля, стіни, меблі і т.п.) висвітлені краще ніж центр поля зору, призводить до порушення основних зорових функцій ока. Засліплююча дія світильників у приміщенні, на робочому місці з ПК викликає не тільки астенопічні явища, але й функціональні порушення очей користувача.

Кольоровий шрифт збільшує навантаження на зір, оскільки складові кольорів мають різні довжини хвиль і видимі на різній віддалі. Око потребує точнішої адаптації, ніж при чорно-білому зображенні.

г) для уникнення механічних травм при виготовленні зразків необхідно працювати на справному станку, своєчасно проводити заміну деталей, термін експлуатації яких вже закінчився та використовувати захисні окуляри та

рукавиці; для виключення травмування органів зору передбачено застосування захисних окулярів, які служать для захисту очей від ушкоджень частками твердих тіл, що летять попереду, знизу і збоку. Ці окуляри оснащені фігурними боковинами, що відкидаються. Застосовувати прозорий екран для захисту очей робітника від поранень частками, що відлітають.

д) об'єктиви-ахромати мають корекцію тільки для середніх кольорів видимої частини спектра, з цієї причини при білому світлі вони дають зображення з не чіткими контурами, пофарбованими головним чином по краю поля зору. Щоб погасити всі кольори, в яких об'єкт не має корекції, застосовують жовто-зелений світлофільтр. З огляду на те, що об'єктиви-апохромати мають корекцію майже для всіх кольорів видимої частини спектра, жовто-зелені світлофільтри для них зайві.

Для електронного мікроскопа «Tesla BS 540» можливі 3 варіанти аварійної ситуації:

- відключення електроживлення;
- відключення води;
- прорив повітря в вакуумну систему.

У таких ситуаціях першочерговим завданням вважається охолодження печі дифузійного насоса і, по можливості, збереження вакууму в системі. У всіх випадках слід спочатку відключити високу напругу, піч диф.насоса і вимкнути головний автомат на стінці. При відмові водопостачання постаратися обмотати мокрими ганчірками піч диф. насоса і включити вентилятор для обдування. Гарячі мокрі ганчірки слід міняти, поки вакуум в системі не почне падати. після охолодження приступити до усунення несправності. При прориві повітря в колону мікроскопа, як правило, спрацьовує автоматика, відсікаючи дифузійний насос від решти обсягу, і вимикається напруження катода і висока напруга. Треба тільки простежити, щоб форвакуумний насос не працював «на повітря», а переключити його на закритий обсяг, наприклад на відкачку боксу з фотопластинками [45-47].

4.3 Заходи з виробничої санітарії

а) параметри мікроклімату і чистоти повітря визначають в залежності від категорії фізичних робіт, для певних робочих місць (постійних і непостійних). Постійне робоче місце – це місце, на якому працюючий знаходиться понад 50% робочого часу або більше 2-х годин безперервно. Якщо при цьому робота здійснюється в різних пунктах робочої зони, то постійним робочим місцем вважається вся ця зона. Непостійне робоче місце – це місце, на якому працюючий знаходиться менше 50% робочого часу або менше 2-х годин безперервно.

Необхідно враховувати, що:

- для постійних робочих місць визначаються оптимальні та допустимі параметри мікроклімату в холодний та теплий період року;
- для непостійних робочих місць визначаються тільки допустимі параметри мікроклімату в холодний та теплий період року.
- в холодний період року на постійних робочих місцях: температура оптимальна 18-20 °С, допустима 17-23 °С; відносна вологість: оптимальна 40-60 %, допустима 75 %; швидкість переміщення повітря: оптимальна не більше 0,2 м/с, допустима не більше 0,3 м/с;
- в холодний період року на непостійних робочих місцях допустима температура: 15-24 °С; допустима відносна вологість: 75 %; допустима швидкість переміщення повітря: не більше 0,3 м/с;
- в теплий період року на постійних робочих місцях: температура оптимальна 21-23 °С, допустима 18-27 °С; відносна вологість: оптимальна 40-60 %, допустима 40-60 %; швидкість переміщення повітря: оптимальна не більше 0,3 м/с, допустима не більше 0,2-0,4 м/с;
- в теплий період року на непостійних робочих місцях допустима температура 17-29 °С; допустима відносна вологість: 65 %⁴⁵ при температурі 26 °С; допустима швидкість переміщення повітря: 0,2-0,4 м/с.

б) Виробниче освітлення організується і нормується залежно від:

- розряду зорової роботи, тобто її характеристики (найменшого розміру об'єкта який різниться, світлості фону, контрасту об'єкта з фоном);
- виду і системи освітлення.

Також необхідно врахувати, що передбачається оптимальне (необхідне) освітлення виробничих приміщень і робочих місць:

- природне (бокове або верхнє);
- штучне: робоче, аварійне, евакуаційне, охоронне, чергове [48-50].

4.4 Заходи з пожежної безпеки

Категорію виробництва за пожежною небезпекою (А, Б, В, Г, Д) споруд (приміщень) цеху (ділянки, підстанції) визначають на основі аналізу речовин і матеріалів, що використовуються у виробництві, відповідно до категорії виробництва з пожежної безпеки, визначають ступінь вогнестійкості приміщення цеху (дільниці, підстанції).

Охоронно-пожежна сигналізація неадресного типу влаштована на неадресних (порогових) датчиках. Обладнання розраховане на цілодобову роботу і відповідає необхідним вимогам пожежної безпеки. До складу системи ОПС входить панель, блок управління і індикації та програмне забезпечення.

Панель системи ОПС призначена для прийому сповіщень від шлейфів сигналізації з пожежними та охоронними сповіщувачами або інших приладів, перетворення сигналів, видачі сповіщень про пожежу і/або проникненні з включенням оповіщення та інших виконавчих пристроїв і передачі сповіщень на пульт централізованого спостереження.

Система ОПС на неадресних (порогових) сповіщувачах дозволяє:

- контролювати стан пожежних, охоронних шлейфів сигналізації;
- видавати повідомлення про пожежу та/або проникненні на блоці індикації;

- включати систему оповіщення та інші виконавчі пристрої комплексної системи безпеки;

- передавати повідомлення на Пульти централізованого спостереження, якщо він передбачений проектом.

Разом із системою ОПС можуть працювати такі види охоронних датчиків, як:

- інфрачервоні, що реагують на рух;
- магнітоконтатні, що реагують на розмикання дверей;
- акустичні, що реагують на розбивання скла.

Порогова охоронно-пожежна сигналізація – може працювати як автономно, так і в складі комплексної системи безпеки спільно з відеоспостереженням, контролем доступу і системою підвищення ефективності управління. Істотно розширюються можливості по управлінню обладнанням і обробці інформації, що надходить - при наявності модулів «Моніторинг» або «Центральний пост» на моніторі охоронця автоматично видається інформація про пожежу із зазначенням місця його виникнення на графічному плані підприємства. В охоронюваних приміщеннях встановлюються порогові пожежні або охоронні сповіщувачі, які об'єднуються в шлейфи сигналізації [51, 52].

4.5 Заходи безпеки в умовах НС

Підвищення міцності промислових споруд, а також їх стійкості до дії ударної хвилі, по-перше, пов'язано із значними затратами, а по-друге, все ж неповністю гарантують їх збереження в епіцентрі ядерного вибуху. У зв'язку із цим проведення робіт по зміцненню тих чи інших споруд може плануватись і здійснюватись лише в цілях захисту особливо цінного, унікального обладнання або в тих випадках, коли окремі важливі споруди мають значно меншу міцність, ніж інші, і «підтягнувши» їх міцність до середніх по заводу величин, можна без великих затрат підвищити стійкість об'єкту в цілому.

Вибір заходів, які забезпечують підвищення стійкості об'єкту, визначається різними місцевими умовами в кожному конкретному випадку. Найбільш ефективними являються заглиблення, зменшення парусності і висоти споруд. Міцність і жорсткість конструкцій можна підвищити встановленням контрфорсів, підкосів, додаткових рамних конструкцій, розпірок і відтяжок. Стійкість незначних по розмірам споруд підвищується шляхом обсіпки нижньої частини їх стін ґрунтом (піском і т.п.). Цей же спосіб значно підвищує захисні властивості споруд по відношенню до дії радіаційних випромінювань.

Захист обладнання і готової продукції передбачає розміщення деяких видів обладнання і продукції у заглиблення в приміщеннях, а також підготовку індивідуальних захисних пристроїв.

Надійно захистити все обладнання від впливу ударної хвилі практично неможливо, оскільки доводити міцність цехових споруд до захисних властивостей сховищ економічно недоцільно. Задача полягає в тому, щоб звести до мінімуму небезпеку руйнування і пошкодження особливо цінного обладнання, унікальних шліфувальних, токарних, розточних і зубофрезерних станків, пресів і кувальних машин, насосного обладнання, розрахунково-аналітичних машин і т. д.

Для зменшення руйнування обладнання підсилюють його найбільш слабкі деталі та вузли, виготовляють їх з'ємними і створюють запаси для заміни пошкоджених. Стійкість обладнання від падіння під дією ударної хвилі ядерного вибуху підвищують шляхом надійного закріплення на фундаменті, створення контрфорсів, заглиблень. Запас найбільш нестійких деталей і вузлів для важливого унікального обладнання слід утримувати в спорудах, які забезпечили б їх збереження при дії ударної хвилі.

Підвищення стійкості обладнання може бути досягнуто також шляхом заміни застарілих зразків новими, які найбільш відповідають вимогам до їх стійкості, а також скороченням числа типомоделей станків, що використовуються, що в подальшому значно спростить проведення ремонтних і відновлювальних робіт; заміною горючих і вибухонебезпечних змащувально-

охолоджувальних рідин (наприклад, сульфозфрезу, фрезу, керосину) емульсіями; впровадженням в процеси термічної обробки с.в.ч. і т. п.

Важливе значення має і раціональне розміщення обладнання. Найбільш цінне і нестійке обладнання і прилади слід розміщувати в найбільш міцних приміщеннях, важкі станки, машини і агрегати повинні розташовуватись на нижніх поверхах споруд. Машини і станки великої цінності рекомендується розміщувати не в основних промислових, а у окремо розташованих спорудах, які мають легкі конструкції і конструкції, які важко горять, руйнування їх не приведе до руйнування цього обладнання.

Особливо велике значення має стійкість і розгалуженість систем енергетичного забезпечення (електроенергія, газо-, паро- і теплопостачання, забезпечення стисненим повітрям).

До числа заходів, які можуть бути рекомендовані для підвищення стійкості роботи систем енергопостачання, відносять: перенос інженерних і енергетичних комунікацій у підземні колектори, розміщення найбільш відповідальних пристроїв (центральні диспетчерські і розподільчі пункти, компресорні і аварійні електричні станції) в захищених спорудах з підвищеною ступенем стійкості до впливу ударної хвилі; кільцювання всіх енергетичних систем; побудова захищених автономних джерел електро- і водопостачання, резервних ємностей і резервуарів; придбання пересувних електростанцій і насосних агрегатів з двигунами внутрішнього згорання; обладнання пристосувань для роботи підприємств на різних видах палива; кооперування постачання групи підприємств, тобто створення умов і можливостей для використання джерел електро-, газо-, тепло- і водопостачання, кисневих станцій, складів палива одного підприємства для забезпечення потреб іншого.

Стійкість систем електропостачання підвищується базуванням підприємств на декількох енергоджерелах, віддалених один від іншого на таку відстань, щоб виключити можливість руйнування їх одним ядерним вибухом. При живленні підприємства від районної енергосистеми лінії електропередач необхідно підводити не менш ніж із двох напрямків, а приймальні підстанції (ЦРП, РП) розташовують одна від одної на можливо більшій відстані. Доцільні і

такі заходи, як забезпечення захисту існуючих і побудова резервних підстанцій, перевід енергопостачання із повітряного на підйомно-кабельне, встановлення автоматичних роз'єднувачів для відімкнення ділянок сітей у випадку перевантаження і короткого замикання. Споруди цивільної оборони забезпечуються автономними джерелами енергопостачання.

Система водопостачання також повинна базуватися на двох і більше незалежних вододжерелах, віддалених один від одного на відповідну відстань. Рекомендується встановлювати додаткові бурові скважини (артезіанські скважини), кільцювати розвідні сіті, захищати гідранти і водорозбірні колонки, впроваджувати автоматичні і напівавтоматичні пристрої, які б відключали б пошкоджені ділянки без порушення роботи іншої частини сіті.

На сітях газопостачання і теплофікації слід передбачити заходи проти втрачання газу (пари, води) у випадку руйнування магістральних ліній і внутрішньої сіті у пошкоджених або зруйнованих спорудах. Це досягається шляхом встановлення на вводах в споруди або на відводах магістральних ліній автоматичних запірних пристроїв, які відмикають лінії при руйнуванні. Встановлюють і задвижки дистанційного управління, які дозволяють відімкнути сіті із одного центра управління.

Сіті зв'язку можна вважати підготовленими з точки зору цивільної оборони, якщо забезпечений захист вузлів зв'язку і розподільчих шаф, а повітряні лінії зв'язку на території підприємства переведені на підземно-кабельні. Стійкість засобів зв'язку може бути підвищена шляхом прокладання другого живлення фідерів на автоматичну телефонну станцію і радіовузол заводу, придбання пересувних електростанцій для зарядки акумуляторів АТС і для живлення радіовузла при повному відключенні постійних джерел електроенергії.

Важливе значення має планове накопичення ультракороткохвильових радіостанцій, телефонних апаратів і телефонного кабелю польового типу для створення тимчасових ліній зв'язку на випадок виходу із ладу постійних. Необхідно також мати незмінний резерв запасних частин і деталей для ремонту всіх засобів зв'язку.

Попередження або зменшення до мінімуму можливих руйнувань, пожеж і втрат від додаткової дії вторинних факторів ураження ядерного вибуху в значній мірі залежать від проведення інженерно-технічних заходів, направлених на підвищення загальної стійкості всього інженерно-технічного комплексу підприємства і його окремих елементів. Крім цього, ця задача досягається розосередженням (вивозом) наднормативних запасів вибухових і вогненебезпечних речовин на безпечній відстані від самого підприємства, а також від інших населених пунктів та об'єктів. Таке розосередження вибухових та вогненебезпечних матеріалів здійснюється в основному при виникненні погрози нападу супротивника, однак уже у мирний час для цього слід підготовляти склади у загородній зоні.

Роботи із вибуховими речовинами рекомендується сконцентрувати в спеціальних окремо розташованих спорудах, щоб виключити джерела додаткової небезпеки при здійсненні цих робіт у різних цехах. На багатьох підприємствах запаси горючих рідин (нафта, бензин, керосин, масла і т. п.) містяться не в підземних сховищах, а в наземних резервуарах та інших ємностях. В цих випадках такі ємності повинні бути уже в мирний час обваловані, тобто оточені валами ґрунту такої висоти, щоб вони були здатні втримати весь об'єм рідини при руйнуванні резервуару.

Створення обмежувальних земляних валів (дамб) являється також одним із ефективних способів захисту об'єктів, розташованих в низинних ділянках місцевості, від катастрофічного затоплення в результаті руйнування поблизу розташованих гідроспоруд.

Для попередження виникнення джерел хімічного зараження можна рекомендувати наступні заходи: розосередження складів отрутохімкатів, а також обладнання їх пристосуваннями, які забезпечують швидку нейтралізацію отруйних речовин (змивання водою; обробка залізним купоросом приміщень, небезпечних із-за наявності ціаністих сполук; обробка кислот лугами і т. п.); виготовлення міцної і надійної тари; настил підлог в складах отрутохімкатів із кислотоупорних і лугостійких матеріалів; створення запасів нейтралізуючих речовин; ізоляція (відгородження) в цехах небезпечних ділянок (травлення,

ціанування, азотування та ін.); забезпечення робочих небезпечних і сумісних з ними ділянок спеціальними засобами індивідуального захисту (промислові протигази, захисний одяг) [53, 54].

ВИСНОВОК

У досліджуваній бінарній системі основним чинником, що сприяє підвищенню енергії на межі зерен, є, як виявлено, еластична енергія, оскільки розмірний фактор для більшості атомів рідкісноземельних металів (РЗМ) та ітрію є приблизно однаковим, а не енергія хімічного взаємодії між атомами основи та мікролегувального елементу. В ході дипломного дослідження також було виявлено тенденцію до зниження зерномежової енергії в нікелевих сплавах з більш складним складом при мікролегуванні РЗМ. Встановлено, що збільшення концентрації певного мікролегувального елемента (лантаніду чи ітрію) в основному металі вище від критичної маси, яка необхідна для насичення усіх адсорбційних центрів на межі зерен, може теоретично призвести до двох різних змін у структурно-енергетичному стані даної межі: по-перше, утворення субмікронних виокремлень іншої фази за участю сегрегуючого елемента по всій поверхні межі, та по-друге, розслаблення межі, яке знижує «граничну концентрацію» елемента до або нижче від критичного рівня, при якому $C_r \leq 1$. При такому розслабленні межі, «об'ємна» гранична концентрація адсорбату залишається незмінною і кількісне збільшення речовини пропорційно відповідає збільшенню граничного об'єму, а отже, енергія на межі зерен фактично залишається сталою (або зазнає незначних змін, які є значно меншими, ніж при помітному зростанні граничної концентрації мікролегувального елемента).

Використання числових методів для аналізу впливу мікродобавок ітрію та лантанідів на поведінку нікелевих сплавів дозволяє прогнозувати зміни на межі зерен, що в свою чергу сприяє значному зниженню експериментальних витрат. Такі розрахункові підходи забезпечують економічну ефективність та практичну доцільність.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Ягодин Г.А. Технология редких металлов в атомной технике. –1974: Рипол Классик. – 344с.
2. Томашов Н. Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993.
3. B. Love. Selektion and Evaluation of Rare or Unusual Metals. Part II. The Metallurgy of Utrrium and the Rare Earth Metals // WADDTechn. Report 57666. – march 1959.
4. 17. Крещановский Н. С., Сидоренко М. Ф., Трекало А. С.. Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. Под ред. Е.М. Савицкого и В.Ф. Тереховой. К. – Изд-во «Наука», 1964. – 238 с.
5. 18. Таратынов В. П., Елютин О.П., Герасимова И.И. Сб.: «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». Под ред. Е.М. Савицкого и В.Ф. Тереховой. К. – Изд-во «Наука», 1964. – 226 с.
6. Опара Б. К.. Пашкова О. А., Жук Н. П.. –Чёрная металлургия: Изв. высш. уч. завед., № 1. – 1965. – 115 с.
7. . Коллинз Ф., Калкинз В.П., Макгерти Дж.А.. Пробл. совр.металлургии, № 2, 1960. – 96 с.
8. DeMastry J.A., Shober F.R., Duckerson R.E.. U. S. Atom. Energy Comm., ВМУ – 1420, 1960. – pp. 16.
9. Application of rare earth metals in metallurgy. Available at: <http://www.urm.ru/ru/75-journal124-article64>.
10. Improvement of oxidation resistance of NiCrAlY coatings by application of CrN or CrON interlayer / W. Z. Li, Y. Yao, Q. M. Wang, X. Jiang et al. // J. Mater. Res. – 2008. – 23, № 2. – P. 341–352.
11. Каблов Е. Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы. *Вестник Российской академии наук*. 2002. №1. С. 3–12.

12. Harris K., Wahl J.B. Improved single crystal superalloys, CMSX-4 (SLS)[La+Y] and CMSX-486: Superalloys 2004, Champion Pennsylvania //Minerals, Metals & Materials Society, 2004, p. 45–52..
13. David J. Y. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals // Netherlands : Elsevier, 2008. – 574 p.
14. Альтовский Р. М. Коррозионные свойства иттрия. М: Атомиздат, 1969. 354 с.
15. Smith C.S., Introduction to Grains, Phases, and Interfaces – an Interpretation of Microstructure // Trans AIME. – 1948. vol. 175. – P.15-51.
16. Натапов Б.С., Олышанецкий В.Е. Влияние поверхностной активности легирующих элементов на форму вторичных выделений при распаде аустенита // Физика металлов и металловедение. – 1964. Т.18. Вып.6. –С. 895-903.
17. Натапов Б.С., Олышанецкий В.Е., Потуремец А.А. О распределении граничных выделений второй фазы в легированных сталях и сплавах // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1966. № 5. – С. 8-9.
18. Олышанецкий В.Е. О сфероидизации пограничных прослоек карбидной фазы в инструментальных сталях // Производство и исследование быстрорежущих и штамповых сталей. – М.: Металлургия. – 1970. – С. 139-144.
19. Натапов Б.С., Олышанецкий В.Е., Шаблий Н.М., Христофорова Л.И. Об устранении карбидной сетки в стали ХВГ // Производство и исследование быстрорежущих и штамповых сталей. – М.: Металлургия. – 1970. – С. 144-147.
20. Олышанецкий В.Е. Исследование закономерностей образования аномальных структур в металлических сплавах: Автореф. дис. канд. техн. наук. Днепропетровск, – 1966. – 21с.
21. Натапов Б.С., Олышанецкий В.Е., Пономаренко Е.П. Влияние легирующих элементов на форму вторичных выделений в жаропрочных сплавах с никелевой основой // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1965. № 1. – С.12-15.
22. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. – 1960. – 322 с.

23. Ольшевецкий В.Е. Об оценке средней относительной энергии в некоторых моделях пограничных выделений // Металлофизика, выпуск 50. – К.: Наукова думка, 1974. – С.89-94.
24. E. Ruska. The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy. – Hirzel, Stuttgart, 1980. – 23p.
25. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. – Изд. Мир, 1984. – 303с.
26. Кан Р.У. Возврат и рекристаллизация. Физическое металловедение, 3.-М.: Мир, 1968. – С. 371-442.
27. Beck P.A. Advances in Phys., 1954, V.3. – P. 245.
28. Засимчук Е.Э. Полигонизация, рекристаллизация и термическая стабильность свойств материалов. – К.: Наукова думка, 1976. – 227 с.
29. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1972. – 159 с.
30. Борисов В.Т., Голиков В.М., Щербединский Г.В. О связи коэффициентов диффузии с энергией границ зерен // Металлофизика, выпуск 61. – К.: Наукова думка, 1975. – С. 3-17.
31. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных металлов на свойства сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962.
32. Ольшевецкий В.Е., Коваль А.Д. Влияние поверхностно-активных элементов на структуру границ зерен и свойства металлических сплавов // Физико-химическая механика материалов. – 1972. № 4. – С. 103-104.
33. Лариков Л.Н. Механизм и кинетика залечивания макро- и микродефектов в металлах // Металлофизика, выпуск 61. – К.: Наукова думка, 1975. – С. 3-17.
34. Коваль А.Д., Ольшевецкий В.Е., Степанова Л.П. Влияние микродобавок церия на разориентировку субзерен в чистом никеле // Металлофизика, выпуск 53. – К.: Наукова думка, 1974. – С. 72-75.

35. Иверонова В.И. Отдых и рекристаллизация твердых растворов. Применение рентгеновских лучей к исследованию металлов. – М.: 1949. – С. 34-46.
36. Ingrund H., Pawlek F. Uber den Einfluss von Beimengungen auf die Reckristallisation von hochreinem Eisen // Z. Metallkunde – 1968, 59, №8. – S. 652-657
37. Ху Х. Отжиг монокристаллов кремнистого железа. Возврат и рекристаллизация металлов. – М.: Metallurgiya, 1966. – С. 273-326.
38. Лариков Л.Н. Механизм влияния примесей на перемещение и аннигиляцию дислокаций в металлах при отжиге // Атомная структура межзеренных границ. – М.: Metallurgiya, 1978. – С. 239-243.
39. Гейтс Р. Роль зернограницных дислокаций в зернограницном проскальзывании // Атомная структура межзеренных границ. – М.: Metallurgiya, 1978. – С. 220-242.
40. Клербро Л.М., Харгриве М.Е., Лоретто М.Х. Изменения внутренней энергии при возврате и рекристаллизации // Возврат и рекристаллизация металлов. – М.: Metallurgiya, 1966. – С.69-122.
41. Ольшанецкий В.Е., Степанова Л.П., Коваль А.Д. Об оценке относительной зернограницной энергии в никеле и железе, микролегированных лантаноидом и иттрием. Metallofizika, выпуск 64. К.: Наукова думка, 1976. С. 82-90.
42. Ольшанецкий В.Е., Степанова Л.П. Влияние малых добавок рения, циркония и иттрия на кинетику первичной рекристаллизации никеля и железа. Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий: Тез. докл. Всесоюз. научн.- техн. конф. Запорожье, 1980. С. 21-22.
43. Загальні вимоги стосовно забезпечення роботодавцями охорони праці працівників [Електронний ресурс] : НПАОП 0.00-7.11-12. – На заміну наказу МНС України від 26.12.2011 № 1350 ; чинний від 2012-03-16. – К. : МНС України, 2012. – 116 с. – URL: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0226-12>. – (Нормативно-правовий акт охорони праці).

44. Про охорону праці [Електронний ресурс] – Чинний від 1992-10-14. : станом на 20.01.2018 р.–К.:ВРУ України,1998.– URL: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12>. – (Закон України).

45. Електробезпека в будівлях і спорудах. Вимоги до захисних заходів від ураження електричним струмом [Текст] : ДСТУ Б В.2.5-82:2016. – На заміну ДБН В.2.5-27-2006 ; чинний від 2017-04-01. – К. : ДП «УкрНДНЦ», 2016. – 109 с. – (Державний Стандарт України).

46. Правила охорони праці під час роботи з інструментом та пристроями [Електронний ресурс] : НПАОП 0.00-1.71-13. – Чинний від 2014-03-28. – К. : Міненерговугілля України, 2013. – 59 с. – URL: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0327-14>. – (Нормативно-правовий акт охорони праці).

47. Вимоги щодо безпеки та захисту здоров'я працівників під час роботи з екранними пристроями [Електронний ресурс] : НПАОП 0.00-7.15-18. – На заміну НПАОП 0.00-1.28-10 ; чинний від 2018-05-18. – К. : Мінсоцполітики України, 2018. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0508-18>. – (Нормативно-правовий акт охорони праці).

48. Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин [Електронний ресурс] : ДСанПіН 3.3.2.007-98. – Чинний від 1998-12-10. – К. : МОЗ України, 1998. – URL: <http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=2445>. –(Державні санітарні правила та норми).

49. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Електронний ресурс] : ДСН 3.3.6.042-99. – Чинний від 1999-12-01. – К. : МОЗ України, 1999. – URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/rada/show/va042282-99>. – (Державні санітарні норми).

50. Природне і штучне освітлення. [Текст] : ДБН В.2.5-28-2018. – На заміну ДБН В.2.5-28-2006 ; чинний з 2019-03-01. – К. : Мінрегіон України, 2018. – 133 с. – (Державні будівельні норми України).

51. Правила пожежної безпеки в Україні [Текст] : НАПБ А.01.001-14. – На заміну НАПБ А.01.001-04 ; чинний від 2014-12-30. – К. : МВС України, 2014. – 47 с. – (Нормативний акт пожежної безпеки).

52. Протипожежний захист. Знаки безпеки. Форма та колір [Текст] : ДСТУ ISO 6309:2007. – На заміну ГОСТ 12.4.026-76 в частині пунктів 1.1, 1.2, 1.4, 1.6 таблиці 5, пунктів 2.1, 2.2 таблиці 6, пунктів 4.1-4.11 таблиці 8; знаків 1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 2.1, 2.2, 4.1-4.11 додатка 3 ; чинний від 2007-10-01. – К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 9 с. – (Державний Стандарт України).

53. Планування і забудова територій [Текст] : ДБН Б.2.2-12:2018 – На заміну ДБН 360-92** ; ДБН Б.2.4-1-94 ; ДБН Б.2.4-3-95 ; ДБН Б.2.4-4-97 ; ДБН Б.1-2-95 ; СНиП II-89-80 ; чинний від 2018-09-01. – К. : Мінрегіон України, 2018. – 179 с. – (Державні будівельні норми).

54. Катренко Л. А. Охорона праці. Курс лекцій. Практикум [Текст] : навчальний посібник / Л. А. Катренко, Ю. В. Кіт, І. П. Піскун – 2-ге вид., стер. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – 496 с.

ДОДАТОК А