

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа изложена на 100 с., содержит 17 рис., 27 табл., 31 источников.

Ключевые слова: нанопорошок, активированное спекание, плотность прессовок, плотность спечённых образцов, наноиндентирование.

Объектом исследования является керамика на основе оксида алюминия.

Цель работы – Исследование структуры и физико-механических свойств муллитокорундовой и корундовой керамики, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

В процессе исследования проводились изучение технологических свойств порошков, механическая активация, пластификация, формование и спекание порошков, наноиндентирование спеченных образцов, изучение микроструктуры.

В результате исследования:

Были определены плотность прессовок, плотность спечённых образцов, измерения модуля упругости, микротвердости и прочности на наноинденторе.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики:

Полученные в ходе исследования результаты, могут быть использованы в разработке технологических рекомендаций для производства изделий из оксидной керамики конструкционного и функционального назначения.

Степень внедрения:

Результаты будут использованы для разработки жаропрочных керамических материалов.

Область применения:

Авиакосмическая промышленность, химическая промышленность, машиностроение, радиоэлектроника.

Экономическая эффективность/значимость работы:

Данный проект является только научной разработкой и началом исследования, то интегральный финансовый показатель разработки рассчитать

не представляется возможным. В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления, так как в отличие от аналогов в проекте предусмотрены меньшие затраты на себестоимость будущей продукции за счет использования местных недорогих сырьевых материалов и возможное достижение требуемых физико-механических характеристик.

Оглавление

Введение	10
1 Обзор литературы	12
1.1 Свойства и структура керамики на основе оксида алюминия	12
1.2 Механическое измельчение порошков и механосинтез	21
1.3 Формование порошков	25
1.3.1 Холодное статическое одноосное прессование	25
1.3.2 Гидростатическое формование порошков	28
1.4 Спекание	33
1.5 Активирование процесса спекания	36
2. Экспериментальная часть	52
2.1 Объект и методы исследования	57
2.2 Результаты проведенного исследования	62
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	81
4. Социальная ответственность	104
Заключение	124
Список использованных источников	127

Введение

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее физических и химических свойств. Керамика на основе оксида и нитрида алюминия устойчива к высокой температуре и агрессивной среде, является качественным изолятором и экологически чистым материалом. Изделия могут подвергаться механической обработке, на них можно напылять металлы, что расширяет область применения технической керамики. Преимуществами использования данного материала в технике являются высокие показатели твердости, износостойкости.

Однако керамика является хрупким материалом, ее применению зачастую препятствуют сложность формирования однородной бездефектной структуры, низкое сопротивление распространению трещин. Поэтому для достижения высоких физико-механических свойств керамики необходим поиск новых технологических решений и подходов к выбору исходных материалов и разработка эффективных методов активирования процесса спекания.

Эффективным способом повышения активности исходных порошков является их механическая активация в энергонапряженных планетарных мельницах. Другим методом активирования процесса спекания корундовой керамики является добавление в исходные порошки ультра- и нанодисперсных керамических порошков.

Целью работы является исследование структуры и физико-механических свойств муллитокорундовой и корундовой керамики, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

1 Обзор литературы

1.1 Свойства и структура керамики на основе оксида и нитрида алюминия

1.1.1 Керамика на основе Al_2O_3

Керамику, в основном состоящую из оксида алюминия, в соответствии с названием минерала природного происхождения корунд, называют корундовой керамикой. Искусственно изготовленная корундовая техническая керамика содержит не только Al_2O_3 , а в ряде случаев добавки и примеси. Корундовой керамикой называют содержащую 95% и более Al_2O_3 и корунд является основной кристаллической фазой [1].

Корундовую керамику предназначенную для разных областей техники, в нашей стране называют по-разному. Все марки корундовой керамики отличаются количеством и типом вводимой добавки, по технологии изготовления и свойствами.

В качестве исходных материалов для производства корундовой керамики применяют главным образом безводные формы оксида алюминия, выпускаемые промышленностью в виде технического глинозема и белого электроплавленного корунда. Безводный оксид алюминия Al_2O_3 имеет несколько кристаллических модификаций. Безусловно установлены α -, β - и γ - модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия. В таблице 1.1 приведены основные свойства кристаллических форм безводного оксида Al_2O_3 .

В природных условиях встречаются только α - форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. α - Al_2O_3 кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупредомляющим веществам. Оптический знак- минус. Двупреломление слабое, и $N_o - N_e = 0,008$. Спайность у кристаллов отсутствует. Твердость корунда по шкале Мооса- 9, по шкале Роквелла – 90. Плотность корунда в зависимости от наличия в нем примесей колеблется от 3,98 до 4,01 г/см³. Температура плавления α - Al_2O_3 составляет 2050°C, температура кипения 2707±6 °С. Теплота испарения корунда 484 кДж/моль, теплота образования оксида алюминия 1,7 МДж/моль. Теплоемкость корунда при 20°C-

0,93, при 800°C-1,1, при 1400°C- 1,2 кДж/моль. Энергия решетки 15,4 МДж/моль [1].

Таблица 1 – Свойства кристаллических форм Al₂O₃ [1]

Форма Al ₂ O ₃	Система кристаллов	Оптические свойства		Плотность, г/см ³
		N _o	N _e	
α	Тригональная	1,765	1,757	3,99
β	Гексагональная	1,66-1,68	1,63-1,65	2,31
γ	Кубическая	1,73	-	3,65*

* Для хорошо выкристаллизовавшегося γ- Al₂O₃ обычно составляет 3,47-3,5.

Второй кристаллической модификацией глинозема является его γ-форма. В природе она не обнаружена и образуется при термической обработке гидратов оксида алюминия, бемита (Al₂O₃ · H₂O) и гидраргиллита (Al₂O₃ · 3H₂O). При нагревании γ- Al₂O₃ переходит необратимо в α- форму. Переход этот совершается довольно медленно начиная с 1100 – 1200°C и полностью завершается при 1450°C. При переходе γ- Al₂O₃ в α- форму выделяется 32,8 кДж/моль. Переход из γ- в α- форму сопровождается объемным сжатием на 14,3%, что имеет весьма важное значение. α- Al₂O₃ кристаллизуется в кубической сингонии (типа шпинели).

Третья кристаллическая форма оксида алюминия β – глинозем, модификационная форма глинозема, и представляет собой условное обозначение видов алюминатов, отличающихся весьма высокой концентрацией оксида алюминия. При нагревании до температур 1600 – 1700°C β – глинозем переходит в α – Al₂O₃ с выделением оксида в газообразном состоянии. Показатель преломления β – глинозема, кристаллизующегося в гексагональной системе, колеблется N_o=1,665-1,680; N_e=1,63-1,65; N_o-N_e=0,025-0,045. Оптический знак – минус. Присутствие β – глинозема в отожденном корунде понижает механическую прочность, электрофизические свойства и является нежелательным [1].

Технический глинозем (смесь α, β и γ- модификаций Al₂O₃) – один из самых часто используемых видов сырья для производства корундовой и другой

видов корундовой керамики. Породы служат сырьем для получения глинозема, нахождение естественных гидратов оксида алюминия, среди которых наибольшее значение имеет боксит, состоящий из трех видов гидратов в разном количестве при преимущественном содержании гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Способ производства технического глинозема по методу Байера, основывается на разложении исходного сырья в растворе едкой щелочи с образованием нитратом алюмината, который образует раствор, с сопутствующими бокситу примеси (Fe_2O_3 , SiO_2 и др.) остаются в нерастворенном состоянии. Раствор алюмината очищается от примесей, далее путем соответствующей обработки выделяют чистый гидроксид алюминия. Последний прокаливается в специальных вращающихся печах при температуре $1150 - 1200^\circ\text{C}$, в результате образуется белый, сыпучий однородный порошок, который и называется техническим глиноземом, а в керамической технологии его называют сырым или неотожженный глиноземом.

Технический глинозем имеют своеобразную форму зерна. Это своеобразные образования мельчайших кристаллов α – и γ – Al_2O_3 размером меньше $0,1$ мкм, образующие сферическую форму, так называемую сферолитную структуру. Пористая структура которых (истинная пористость составляет около 50%) оказывает большое влияние на процесс производства изделий, в первую очередь на механический помол и консолидирование. При большинстве сферолитов размером в диапазоне $40 - 70$ мкм технический глинозем состоит из крупных зерен (менее $100 - 120$ мкм), а также более мелких (несколько мкм).

В процессе изготовления изделий из технического глинозема производят дополнительный обжиг при высоких температурах для того, что бы осуществить перевод его в α – форму. При этом изменяется гранулометрический состав глинозема. Наблюдается усадка $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и частичное спекание мелких фракции, как правило, растет. Степень обжига технического глинозема взаимосвязана с его насыпной массой. Насыпная масса неотожженного глинозема равна $0,85$, а

обожженного дополнительно при температуре 1500°C – 1,1 – 1,2, а при 1750°C составляет 1,5 – 1,6 г/см³.

Химико-минералогические составы технического глинозема, выпускаемого промышленностью, регламентированы ГОСТ 6912-74. В зависимости от степени чистоты существует 11 марок глинозема, отличающихся различной степенью чистоты и минералогическим составом. Содержание оксида алюминия определяется как разность между 100%-ным и суммарным содержанием примесей должно быть не менее 98%.

Промышленность производит два основных вида электрокорунда: нормальный и электрокорунд – белый. Нормальный (черный), получают путем электроплавки боксита, а белый электрокорунд получается путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Количество Al₂O₃ в черном электрокорунде в связи с тем, что в бокситах содержатся много различных примесей, особенно SiO₂ и Fe₂O₃ – от 91 до 95%, а в белом электрокорунде составляет более 98%. В производстве технической корундовой керамики применяют только белый электрокорунд. По минералогическому составу электрокорунд состоит из α- Al₂O₃. Как примесь в электрокорунде часто встречается в небольших количествах щелоч β- глинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающегося плавке.

В настоящее время свойства корундовой керамики изучены достаточно полно. Интерес к этому материалу постоянно возрастает, улучшали свойства изделий из корунда, и усовершенствовали технологию производства. В настоящее время в промышленном масштабе можно получать корундовые изделия почти с теоретической плотностью и с пористостью до 90% (теплоизоляционные).

Хорошо изучены и определены методы формирования структуры и свойства корундовой керамики. Для консолидирования корундовой керамики без введения активирующих добавок с практически отсутствующей пористостью (3,78 – 3,85 г/см², относительная плотность составляет 0,94 – 0,96) и типичной

кристаллизацией зерен корунда характерны средние значения механической прочности (таблица 2).

Таблица 2 – Механическая прочность спеченного корунда различной кристаллизации (средние значения) [1]

Корунд	Предел прочности, МПа		
	При сжатии	При изгибе	При растяжении
Крупной кристаллизации, 200-250 мкм	500-1000	150-200	80-120
Средней кристаллизации, 40-50 мкм	1000-1500	200-300	150-200
Мелкой кристаллизации, <10 мкм	3000-5000	350-600	250-300

Мелкозернистая структура корунда, имеет более высокие механические свойства. Крупнокристаллическая структура, вызванная введением некоторых добавок, характерна понижением прочностных свойств корунда.

Особенностью оксидной керамики является сохранение высоких прочностных свойств при нагревании до температур, составляющих примерно 0,8 – 0,9 температуры ее плавления. Прочность корунда при высоких температурах объясняется крепкой связью между ионами в его кристаллической решетке, при этом тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры на прочностные свойства корунда [1]

Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
20	3000		
400	1500	1200	500
600	1400	1400	250
800	1300	1500	100

1000	900	1600	50
------	-----	------	----

При длительном воздействии на корундовую керамику высокой температуры (более 1300°С) и под постоянной нагрузкой происходит необратимая ползучесть, которая напрямую зависит от ее плотности и пористости, количества и вида добавок. Она так же зависит от температуры, напряжения и размеров кристаллов [1].

Термические свойства. Благодаря тому, что отсутствуют высокотемпературные полимерные превращения с повышением температуры, равномерно происходит термическое расширение. Температура начала деформации при нагрузке 0,2 МПа корундовой керамики без примесей составляет 1900°С.

Теплопроводность с нулевой пористостью корунда при комнатной температуре составляет 28 Вт/(м·К). С возрастанием температуры значительно уменьшается теплопроводность, что характерно для всех кристаллических материалов. С повышением температуры до 1000°С теплопроводность снижается до 5,8 Вт/(м·К). Теплоемкость корунда до температуры 100°С составляет 0,8 Дж/г и повышается линейно при 1500°С до 1,08 Дж/г.

Термическая стойкость корундовых материалов невысока. Корунд с мелкой кристаллизацией в 3-4 раза менее термостоек, чем корунд с крупной кристаллизацией.

Испаряемость керамики при спекании в вакуумной печи и в среде инертных газов незначительна. При длительном нагревании до температуры 1700°С в вакууме потери составляют 0,4 – 0,5%. Низкая испаряемость делает возможным для длительной эксплуатации при высоких температурах. Однако при длительной эксплуатации происходит рекристаллизация и снижаются свойства. Данный процесс называется «старением» керамики: увеличивается размер кристаллов, изменяется пористость, понижается прочность, понижаются электрофизические свойства керамики.

1.2 Механическое измельчение порошков и механосинтез

Различают следующие методы получения порошков: механические и физико-химические. Под механическими методами получения порошков понимают такие технологические процессы, при которых в результате действия внешних механических сил исходный металл измельчается в порошок без изменения его химического состава. Под физико-химическими методами получения порошков понимают такие технологические процессы, при которых вследствие глубоких физико-химических превращений металл или сплав переходит в порошкообразное состояние. При этом полученный порошок может отличаться по химическому составу от исходных продуктов.

Измельчение в шаровых вращающихся мельницах. Простейшим аппаратом для измельчения является шаровая вращающаяся мельница, которая представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела, чаще всего стальные или твердосплавные шары. Важную роль играют скорость вращения мельницы, количество размольных тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, продолжительность и среда размола

Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходит значительная пластическая деформация. Уменьшение возникающих напряжений может проходить путем образования новой поверхности, выделения тепла, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициированием твердофазных химических реакций [6-9]. Преимущественное направление релаксации зависит от мощности подведенной энергии, соотношения между сдвигом и давлением, формы и размеров частиц.

Если в процессе механического помола порошков изменяется реакционная способность веществ и стимулируются химические реакции с образованием новых соединений, то такой процесс называется

механохимическим синтезом или механосинтезом. Результаты последних исследований в области механосинтеза подробно освещены в обзоре [11].

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рисунок 1); средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 5 до 200 нм. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1. Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки.

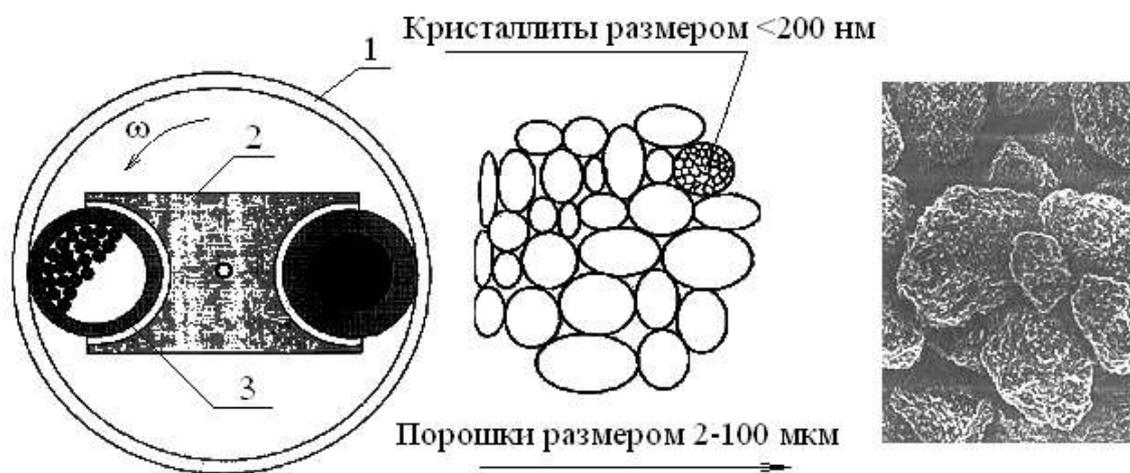


Рисунок 1 – Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – размольные стаканы с мелющими телами

Дислокационные скопления претерпевают возврат и образуют ячеистую упорядоченную структуру, а деформационные субструктуры могут преобразовываться по мере увеличения степени накопленной деформации в новые большеугловые границы зерен. Несмотря на более интенсивный возврат структуры, протекающий при больших временах обработки, уровень внутренних остаточных напряжений остается высоким. Примерно через 10 ч размола средний размер зерен выходит на насыщение, и дальнейшее воздействие не

приводит к еще большему измельчению структуры. Это время является критическим и для внутренних упругих напряжений, которые начинают уменьшаться после 10 ч. Снижение внутренних упругих напряжений при продолжении процесса размола объясняется тем, что при уменьшении среднего размера зерна в нанокристаллическую область (<10 нм) требуется слишком высокий уровень внешних воздействий для генерации новых дислокаций, и дислокационные скопления могут состоять лишь из 2-3 дислокаций. Минимально возможный размер зерна, получаемый при помоле можно оценить выражением:

$$d_{кр} = 3Gb / (1 - \nu)H, \quad (1.1)$$

где G – модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, b – вектор Бюргерса, H – твердость материала.

Это выражение определяет такой критический уровень накопленных во время деформации напряжений, при достижении которого уже невозможно получить дислокационное скопление, состоящее из 2 дислокаций. Данная модель предполагает, что чем труднее идет процесс возврата в материале, тем сильнее можно измельчить микроструктуру. Это подтверждается экспериментально тем фактом, что материалы с более высокой температурой плавления (и соответственно с более высокой температурой начала возврата структуры) измельчаются сильнее. Любые способы задержки процесса возврата в структуре (многофазные материалы, композиты и т.д.) приводят к меньшему размеру зерна при измельчении при шаровом размоле.

1.3 Формование порошков

1.3.1 Холодное статическое одноосное прессование в закрытой жесткой пресс-форме

Прессование – формование порошковых металлов – является одной из трудоёмких операций порошковой металлургии, в результате которой под действием приложенного усилия из бесформенного сыпучего порошка получается относительно прочное тело – прессовка, близкая по форме и размерам к форме и размерам готового изделия с учётом изменения размеров при спекании дальнейшей обработке. Прессование порошковых материалов складывается из приготовления смеси порошков заданного химического и гранулометрического составов, дозировки и засыпки смеси в пресс-форму, собственно прессования, выпрессовки заготовок и контроля качества. Условия прессования (давление, схема, холодное, горячее и т.п.) определяют физико-химические и механические свойства готовых изделий, их эксплуатационное назначение.

Зависимость между давлением прессования и плотностью прессовок. Увеличение плотности прессовок с повышением давления происходит неравномерно. На первом этапе прессования (рисунок 9) самое наибольшее повышение давления уже вызывает значительное увеличение плотности прессовок, а при дальнейшем прессовании, наоборот, даже очень большое давление приводит лишь к незначительному увеличению плотности [6]

Процесс протекает в закрытой со всех сторон пресс-форме при комнатной температуре и атмосферном давлении (рисунок 2). При этом происходит уплотнение порошка за счет уменьшения объема пор, повышения удельной поверхности соприкосновения частиц, увеличения текучести порошка, происходят упруго-пластические деформации или хрупкое разрушение частиц и их агломератов на поверхностях контакта. Вследствие чего, деформируемое порошковое тело упрочняется. В общем случае процесс холодного прессования состоит из трёх стадий (рисунок 3). На первой стадии в полость матрицы засыпается необходимое количество порошка, затем в зависимости от

выбранного метода прессования (одностороннее или двухстороннее), к пуансоном прикладывается давление, последней стадией холодного прессования является выпрессовка.

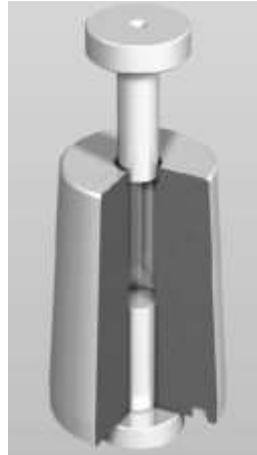


Рисунок 2 – Пресс – форма для одноосного прессования

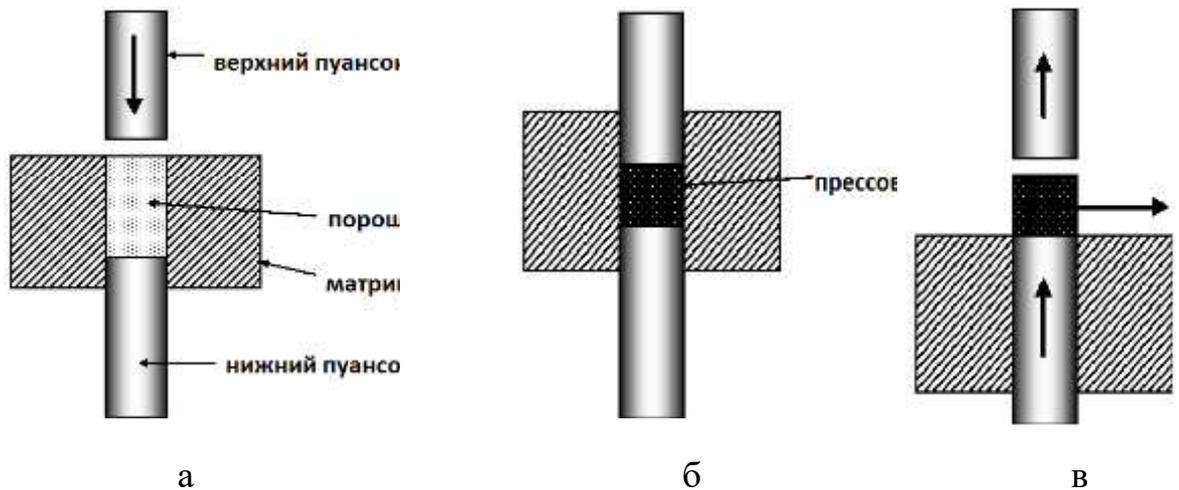


Рисунок 3 – Стадии холодного прессования: а) засыпка порошка, б) прессование, в) выпрессовка

В результате холодного прессования в закрытых пресс-формах получается прессовка, по форме и соотношению размеров соответствующая готовой детали с припусками, необходимыми для прохождения последующих операций.

1.3.2 Гидростатическое формование порошков

Методами гидростатического формования получают широкий круг изделий. Имеются принципиально новые данные о воздействии высокого давления на механические свойства порошков в зависимости от природы вещества, его кристаллического строения, структуры, состава, состояния, наличия в нем примесей. Достигнуты успехи в выявлении физических причин, определяющих влияние высокого давления на свойство формовок. Установлено, что давление жидкости существенно воздействует на механизм пластической деформации в микро- и макромасштабе.

Впервые способ холодного изостатического прессования для получения деформируемых полуфабрикатов из порошков тугоплавких металлов, преимущественно молибдена и вольфрама, был запатентован в США в 1913 году. Принципиальная схема осуществления этого способа, получила в дальнейшем в нашей стране название способа "свободной пресс-формы", или способа "мокрого мешка".

Одним из главных достоинств изостатического прессования являются высокие физико-механические характеристики получаемых материалов:

1. Равномерные, легко регулируемые: плотность, структура, химический состав, текстура;
2. Любой сложности форма получаемых изделий, требующих минимальной механической обработки после прессования, либо вообще обходящихся без такой обработки;
3. Практически 100% уплотнение материалов;
4. Малые потери (что особенно важно для обработки дорогостоящих, токсичных и радиоактивных материалов);
5. Возможность получения уникальных композиционных и составных конструкций, в том числе с внутренними полостями и из разных материалов.

Существует два вида изостатического прессования:

1. Холодное изостатическое прессование – барометрическая обработка без использования высоких температур;

2. Горячее изостатическое прессование – барометрическая обработка в условиях высоких температур, проходящая в среде инертного газа.

Основные преимущества способа холодного изостатического прессования, известного за рубежом как "Wet beg", по сравнению со статическим прессованием в металлических жестких пресс-формах, заключается в устранение трения порошка о стенки матрицы при одновременном приложении всестороннего равномерного давления жидкостью (водой, маслом) при давлении выше 100...120 МПа, ко всей нагруженной поверхности порошка, заключенного в тонкостенную эластичную оболочку (резина, каучук, полистирол и др.) (рисунок 4).

Для заготовок с одинаковой относительной плотностью существует соотношение между давлением гидростатического формования и давлением прессования:

$$\frac{P_{гидр}}{P_{пресс}} = \frac{1+2\xi}{3}, \quad (1.2)$$

где ξ – коэффициент бокового давления.

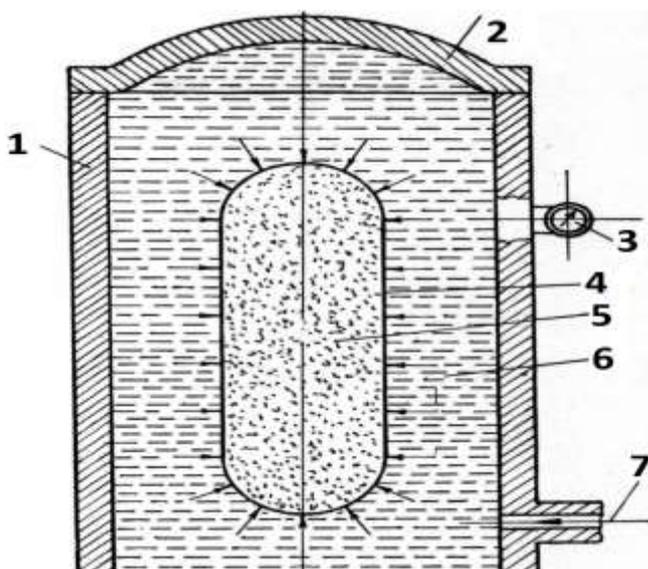


Рисунок 4 – Схема гидростатического прессования. 1 – корпус, 2 – герметичная крышка, 3 – манометр, 4 – эластичная оболочка, 5 – порошковая смесь, 6 – гидравлическая жидкость, 7 – подающий штуцер

При статическом прессовании керамического полуфабриката в металлических формах наибольшие трудности возникают при получении изделий сложной и неблагоприятной конфигурации, к равноплотности которых

предъявляются высокие требования. Вследствие этого значительное распространение получают способ изостатического прессования, во многом решающий указанные проблемы.

В ряде случаев изостатическое прессование используют и для получения изделий сравнительно простой и благоприятной конфигурации, если необходимо обеспечить снятие внутренних напряжений и максимальную их равномерность, предотвратить даже незначительную деформацию в обжиге, вызываемую непостоянством огневой усадки в различных направлениях и на различных участках. Вследствие всестороннего сжатия материала при изостатическом прессовании общая плотность полуфабриката оказывается выше, чем при аналогичном давлении прессования в металлических формах. В связи с этим для достижения равной степени уплотнения при изостатическом прессовании требуется более низкое давление [15].

Методом холодного изостатического прессования получают цилиндры, штабики, трубы, шары и другие изделия как сравнительно простой, так и весьма сложной формы единичной массы от нескольких грамм до нескольких сотен килограмм.

Для грамотного осуществления гидростатического формования необходимо правильно выбрать жидкость, материал эластичной оболочки и собственно установку для создания давления (гидростат).

К гидравлической жидкости предъявляются следующие требования:

1. Низкая стоимость и недефицитность;
2. Совместимость с материалом рабочей камеры гидростата и материалом оболочки (например, натуральная резина и поливинилхлорид не могут работать в масле);
3. Минимальная сжимаемость для минимального накопления энергии и, соответственно обеспечения относительной безопасности гидростата. Вода, считающаяся несжимаемой, имеет коэффициент сжимаемости примерно 1,5%;
4. Легкость отделения порошка от рабочей жидкости при прорыве оболочки;

5. Эффективность очистки жидкости от примесей, в том числе и от формуемого порошка;

6. Низкая пожаро-взрывоопасность, отсутствие токсического воздействия.

В качестве рабочих жидкостей используют масла (веретенное, 43 индустриальное, гидравлическое), воду с ингибиторами коррозии, водно-мясляные эмульсии, глицерин.

Требования к эластичным оболочкам:

1. Низкий модуль упругости (примерно на пять порядков меньше модуля упругости металла);

2. Низкая адгезия к порошку или вообще ее отсутствие;

3. Большая усадка при сжатии;

4. Хорошая обрабатываемость и износостойкость;

5. Стойкость к формующей жидкости;

6. Сопротивление выдавливанию через малые отверстия;

7. Сопротивление к просачиванию жидкости через материал оболочки;

8. Стойкость к старению (для обеспечения возможности многократного использования).

Указанными свойствами обладают натуральный и синтетический каучуки, неопреновая, нитрильная и силиконовая резины, поливинилхлорид, полиуретаны (одно-, двух- и многокомпонентные).

Одни типы порошков могут формироваться в любых оболочках, другие – только в специальных. Обычно толщина их стенок составляет от 1,6 до 6 мм. Более толстостенные оболочки служат дольше, но сложнее в изготовлении и при определенных условиях могут приводить к расслою заготовки. Тонкостенные оболочки применяют для формирования изделий сложной формы, но они быстро выходят из строя.

К установкам для гидростатического формирования относятся специализированные гидростаты, гидростатические прессы для плунжерных гидростатов и машины для гидродинамического формирования.

Рабочие камеры гидростатов испытывают большие радиальные усилия, поэтому они упрочняются предварительно напряженной (растянутой) проволокой, наматываемой снаружи. Внутренний диаметр таких рабочих камер может быть до 2,5 м, высота до 5,5 м, максимальное рабочее давление до 620 МПа. Аналогично может быть упрочнена и рама установки.

Цикл гидростатического формования по методу "мокрого мешка" состоит из нескольких этапов:

1. Расчет и отмеривание навески порошка;
2. Придание оболочке правильного положения и требуемой формы;
3. Равномерное заполнение оболочки порошком, в том числе и с использованием вибрации для обеспечения более плотной укладки;
4. Герметизация оболочки;
5. Вакуумирование оболочки во избежание образования при формовании изолированных пор с повышенным давлением "защемленного" воздуха. Для этого используют соединенную с вакуумным насосом полую иглу, которой протыкают оболочку. После удаления иглы оболочка самозатягивается. В случае формования малопластичных и хрупких порошков эту операцию можно не выполнять;
6. Установка оболочки с порошком в рабочую камеру гидростата;
7. Герметизация рабочей камеры;
8. Создание требуемого давления;
9. Выдержка оболочки при заданном давлении (если необходимо);
10. Сброс давления;
11. Вскрытие камеры;
12. Извлечение оболочки с формовкой из камеры.

1.4 Спекание

Спекание порошковых материалов – это тепловая обработка свободно насыпанного порошка или прессованных заготовок при 0,7...0,9 абсолютной температуры плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основного металла в многокомпонентной системе

порошков. Спекание состоит из нагрева изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этой температуре и охлаждения до комнатных температур.

В металловедении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами. С позиции физической химии твёрдого тела спекание представляет собой сложный многоступенчатый самопроизвольный кинетический процесс приближения конгломерата частиц к термодинамическому равновесному состоянию [16-19].

В пористых порошковых компактах в частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. При спекании прессовки происходят увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты, следовательно, будет наблюдаться временная зависимость числа контактов, где началось спекание. Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [20] разработана методика определения кинетики спекания НП, использующая следующие уравнения:

$$V_{\tau}/V_n = \exp(-K\tau^n), \quad (1.3)$$

где V_n – начальный объем пор, V_{τ} – объем пор в момент времени τ . Константа K может быть записана в виде

$$K = K_0 \exp(-nQ_1/RT), \quad (1.4)$$

где K_0 – константа, обычно независимая от температуры; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Q_1 – энергия активации спекания. После двойного логарифмирования (3) и с учетом (4) получили

$$\ln \ln(V_w/V_\tau) = n \ln K_0 - n Q_1 / RT + n \ln \tau, \quad (1.5)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

$$n = d \ln \ln(V_w/V_\tau) / d \ln \tau, \quad (1.6)$$

Соответственно после дифференцирования по времени энергию активации спекания можно определить по формуле

$$Q_1 = -(R/n) d \ln \ln(V_w/V_\tau) / d T^{-1}, \quad (1.7)$$

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц. При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке их формы и коалесценции за счет растворения и осаждения. Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы [21].

1.5 Активирование процесса спекания

Основы теории активированного спекания были заложены авторами [27]. Говоря об активировании процесса спекания, в первую очередь подразумевается, что спекаемые порошки приведены в особое, так называемое «активное» состояние. Такое состояние, всегда характеризующееся избыточным запасом свободной энергии, может быть связано либо с предисторией формирования частиц порошка в процессе его получения (высокая поверхность, дефектность кристаллического строения и структуры – наличие макро- или микродефектов), либо с теми активирующими изменениями, которые произошли в процессе операции прессования (деформация пластическая или хрупкая, образование напряженного состояния, метастабильных химических соединений в зоне контактов), либо, наконец, с явлениями активирования, происходящими в самом процессе спекания (окислительно-восстановительные реакции, действие магнитных, электростатических, звуковых полей, облучений). Однако, как уже указано, активирование всегда связано с повышенной неравновесностью системы, подвергающейся спеканию, следовательно, с повышением запаса свободной энергии, сокращение которого и обуславливает экспериментально наблюдаемую интенсификацию процесса в целом. Во всех случаях активирование сводится к повышению активности порошка, независимо от того, «врожденная» она или «благоприобретенная». Понятие «активность» не имеет еще четкого определения, хотя считается, что порошок является более активным, если при одинаковых условиях спекания усадка спрессованного образца происходит с большей скоростью.

В настоящее время разработаны многие методы активированного спекания. Кроме влияния температуры и времени спекания, активация достигается и под влиянием ряда других физических и химических факторов. В связи с этим, целесообразно подразделить методы активированного спекания на группы, позволяющие производить более систематическое рассмотрение.

Классификация методов по принципу отношения к активированию основного механизма переноса массы может осуществляться следующими способами:

- активация спекания за счет интенсификации процессов объемного течения вещества,
- активация процессов поверхностного переноса вещества,
- активация за счет присадок, образующих при спекании жидкую фазу.

Для активирования процесса объемного течения вещества в ходе спекания, необходимо либо увеличить коэффициент объемной самодиффузии вакансий, либо уменьшить линейный размер области когерентного рассеивания, то есть повысить плотность дислокаций, образующих стенки блок-мозаики. Когда речь идет о спекании нестехиометрических соединений, увеличение степени нестехиометрии влияет прямо на увеличение коэффициента объемной самодиффузии. Другой путь интенсификации процесса уплотнения в ходе спекания – использование активных порошков, полученных в неравновесных условиях, при которых перенос массы усиливается за счет большого количества неравновесных дефектов. Активированного спекания, как результата высокой исходной плотности дислокаций, можно достигнуть деформацией порошка (например размолотом в шаровой мельнице). Однако, такая активация является эффективной только в начальных стадиях спекания, вследствие термической неустойчивости и быстрого стабилизирующего отжига данного типа дефектов, особенно при высоких температурах спекания.

Для усиления поверхностного переноса массы в процессе спекания необходимо увеличить эффективное значение коэффициента поверхностной самодиффузии или давления пара металла. Это можно осуществить либо циклическими гетерогенными реакциями (окисление-восстановление), либо введением активных газообразных реагентов, которые образуют с металлами легко испаряемые соединения (например, галогениды). В первом случае на поверхности образуется слой металла с искаженной кристаллической решеткой. Так как поверхностная диффузия происходит не только путем поверхностной

миграции атомов, но для реальных кристаллов включает также диффузию в тонком искаженном приповерхностном слое. В равновесных системах толщина этого слоя – около 100 межатомных расстояний (10^{-7} см), в процессе цикла окисления-восстановления может увеличиться до 10^{-5} см и больше, что может существенно интенсифицировать поверхностный транспорт массы.

Что касается спекания тугоплавких соединений с добавками, образующими жидкую фазу, то известно, что процесс спекания в этом случае тем интенсивнее, чем меньше краевой угол смачивания основного спекаемого материала жидкой фазы. Как в случае тугоплавких соединений, так и в случае спекания металла с добавками образующими жидкую фазу, процесс спекания может осуществляться с участием жидкой фазы, исчезающей в процессе спекания (металлокерамические бронзы), а так же остающейся до конца спекания (металлокерамические твердые сплавы).

Общая классификация методов активированного спекания.

Физические методы активации.

1. Спекание в ультразвуковом, магнитном и электрическом полях.

2. Спекание в условиях механических напряжений:

- спекание под действием внешних напряжений;
- спекание механически деформированных образцов.

3. Циклическое спекание.

4. Спекание облученных образцов.

Химические методы активации.

1. Активация активаторами, которые остаются в спеченных изделиях:

- реакционное спекание;
- спекание с добавками, которые химически не реагируют с основным металлом;
- влияние предварительного окисления на спекание.

2. Активация активаторами, которые не остаются в спеченных изделиях:

- спекание в среде, содержащей реакционно-активные газы (использование легко испаряемых галогенидов);

- спекание металлических порошков с реактивными поверхностями;
- циклическое окисление – восстановление;
- диссоциация гидридов.

3. Активация процесса спекания в присутствии жидкой фазы.

4. Активация нарушением стехиометрического состава.

2. Экспериментальная часть

2.1 Объект и методы исследования

Использовали промышленный нанокристаллический оксидный порошок (НП) Al_2O_3 , полученный методом плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90. Размер сфер варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм.

В качестве активирующих добавок использовали субмикронные промышленные порошки MgO и TiO_2 . Порошок MgO добавляли к Al_2O_3 с целью торможения рекристаллизации корунда при его спекании и сохранения мелкозернистой структуры спеченной керамики. TiO_2 применяли для снижения температуры спекания корундовой керамики.

Порошок SiO_2 получали в лабораторных условиях путем дробления и помола кварцевого стекла в планетарной мельнице. Использовали фракцию с размером частиц <40 мкм. SiO_2 добавляли в порошок Al_2O_3 с целью реализации механизма жидкофазного спекания и получения муллитокорундовой керамики в соответствии с диаграммой состояния $SiO_2 - Al_2O_3$, представленной на рисунке 5.

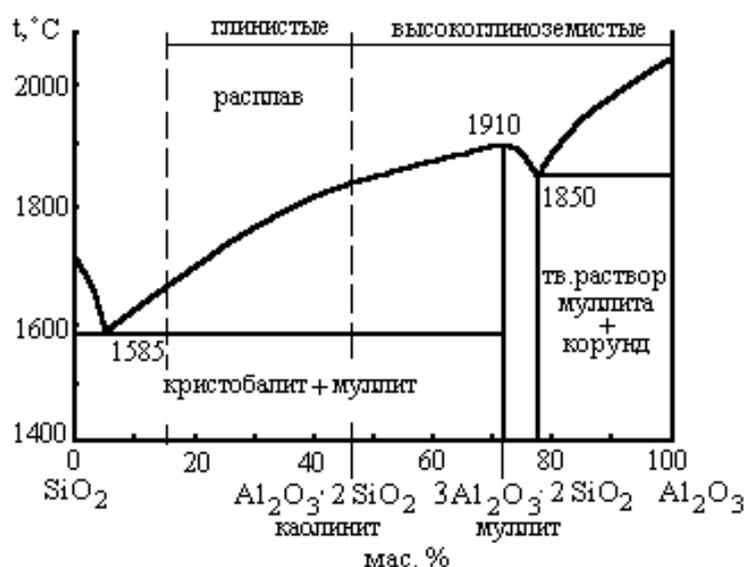


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы $SiO_2-Al_2O_3$

Порошок Al_2O_3 отжигали в атмосфере воздуха в высокотемпературной печи сопротивления при $1450^{\circ}C$ в течение одного часа для перевода $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$.

С целью получения порошковых шихт заданных составов, улучшения технологических их характеристик и повышения активности отожженные порошки и добавки обрабатывали в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» (рисунок 6) в течение 20 минут при частоте вращения размольных сосудов 20 Гц. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Соотношение масс порошка и шаров составляло 1:3.



Рисунок 6 – Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL »

В результате изготовили 6 партий порошковых смесей, которые указаны в таблице 4.

Таблица 4 – Составы порошковых смесей

№	Содержание, мас. %
1	99,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO
2	98,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 1% TiO_2
3	97,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 2% TiO_2
4	95,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 4% TiO_2
5	94,6 % Al_2O_3 – 0,4% MgO – 5% SiO_2
6	89,6 % Al_2O_3 – 0,4% MgO – 10% SiO_2

Обработанные порошки просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции < 40 мкм и пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. Пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 300 МПа. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром $25 \pm 0,01$ мм и высотой $5 \pm 0,01$ мм.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму, приведенному на рисунке 7.

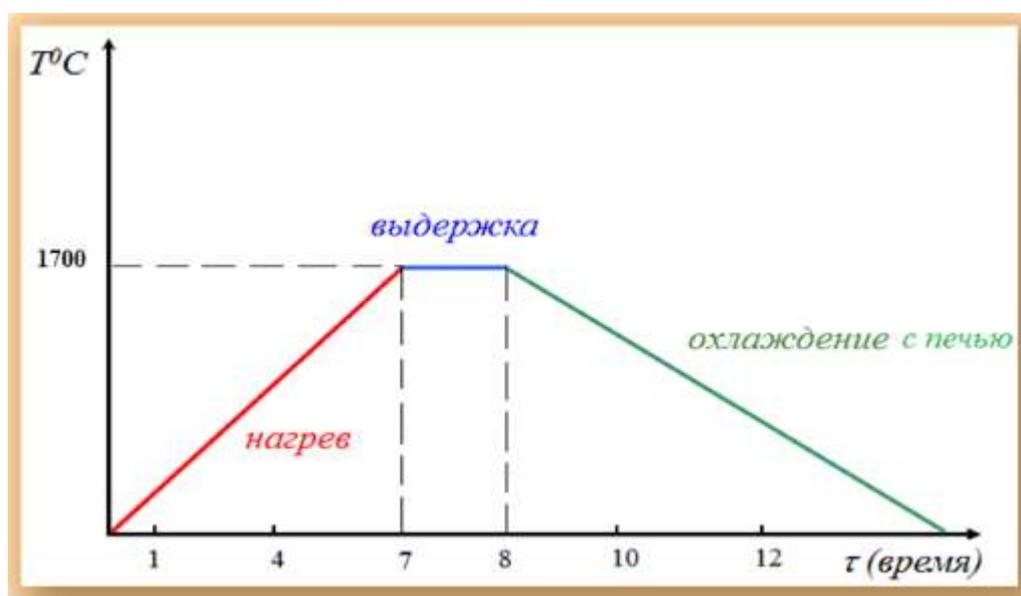


Рисунок 7 – Термический режим спекания керамических прессовок в высокотемпературной печи сопротивления

Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ($\rho_{\text{сп}}=0,807$ г/см³ при 20°C) с погрешностью $\pm 0,001$ г. Также рассчитывали относительную плотность образцов Θ в соответствии с выражением:

$$\Theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100 \%,$$

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

Инденитрование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200 (рисунок 8). В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка

составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577.



Рисунок 8 – Nano Indenter G200

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 9. По диаграмме определяются следующие величины: пиковая нагрузка и глубина внедрения индентора P_{\max} и h_{\max} , остаточная глубина после разгрузки h_f , и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{A} = 0,00387 \frac{P}{h_{\max}^2},$$

где P – нагрузка, прилагаемая к испытываемой поверхности, Н, A – площадь отпечатка под нагрузкой, мм², h_{\max} – глубина внедрения индентора, мм.

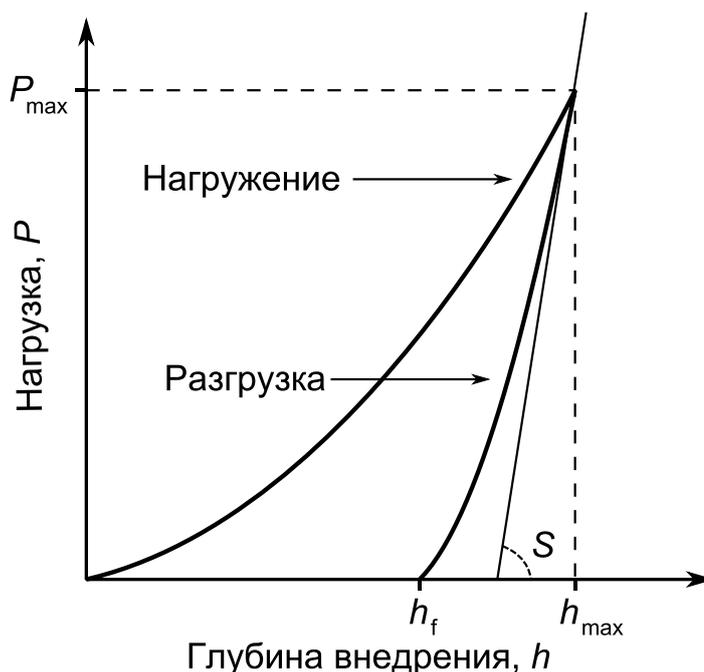


Рисунок 9 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Модуль упругости исследуемого образца E определяется из приведенного модуля E_r , который рассчитывается по формуле:

$$E_r = \frac{(S\sqrt{\pi})}{2\beta\sqrt{A}}.$$

Здесь β является константой, которая зависит от геометрии индентора. Для осесимметричного индентора $\beta=1$, для индентора с квадратным сечением (пирамида Виккерса) $\beta=1,012$, для индентора с треугольным сечением (пирамида Берковича) $\beta=1,034$. Окончательно модуль упругости исследуемого материала E рассчитывается с помощью выражения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i},$$

где ν – коэффициент Пуассона исследуемого материала, E_i и ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала индентора. Для алмаза $E_i=1141$ ГПа и $\nu_i=0,07$.

Прочность спеченной керамики определяли по методике «Scratch Testing» также с помощью прибора Nano Indenter G 200. Суть метода заключается в нанесении на исследуемую поверхность царапины заданной длины (200 мкм) под действием линейно возрастающей нагрузки (от 0 до 4 г), последующем определении глубины и ширины профиля. Прочность образцов рассчитывалась по формулам

$$\sigma = \frac{F_n}{A_s \sin \alpha} \text{ и } A_s = \frac{a^2}{2\sqrt{3} \sin \alpha} + \frac{ah}{\cos \alpha},$$

где F_n – нормальная нагрузка, A_s – проекционная площадь отпечатка от пирамиды Берковича, a и h – ширина и глубина профиля царапины на дистанции 200 мкм соответственно, α - угол, для пирамиды Берковича равный 65° .

2.2 Результаты проведенного исследования

В таблице 5 приведены значения плотности образцов, спрессованных под давлением 300 МПа. Следует отметить, что все образцы имели правильную цилиндрическую форму, расслоя и осыпания кромок не наблюдалось.

Таблица 5 – Плотность прессовок

№	Состав, мас. %	$\rho_{\text{пр}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{т}}$, Г/см ³	$\Theta_{\text{пр}}$, %
1	99,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO	2,13	3,97	53,65
2	98,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 1% TiO ₂	2,18	3,97	54,91
3	97,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 2% TiO ₂	2,19	3,97	55,16
4	95,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 4% TiO ₂	2,24	3,97	56,42
5	94,6 % Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 5% SiO ₂	2,20	3,87	56,85
6	89,6 % Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 10% SiO ₂	2,16	3,78	57,14

В таблице 6 показаны значения плотности спеченных образцов.

Таблица 6 – Плотность спеченных образцов

№	Состав, мас. %	ρ , Г/см ³	$\rho_{\text{т}}$, Г/см ³	Θ , %
1	99,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO	3,60	3,97	90,68
2	98,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 1% TiO ₂	3,66	3,97	92,07
3	97,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 2% TiO ₂	3,57	3,97	89,92
4	95,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 4% TiO ₂	3,67	3,97	92,44
5	94,6 % Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 5% SiO ₂	3,44	3,87	88,89
6	89,6 % Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 10% SiO ₂	3,02	3,78	79,89

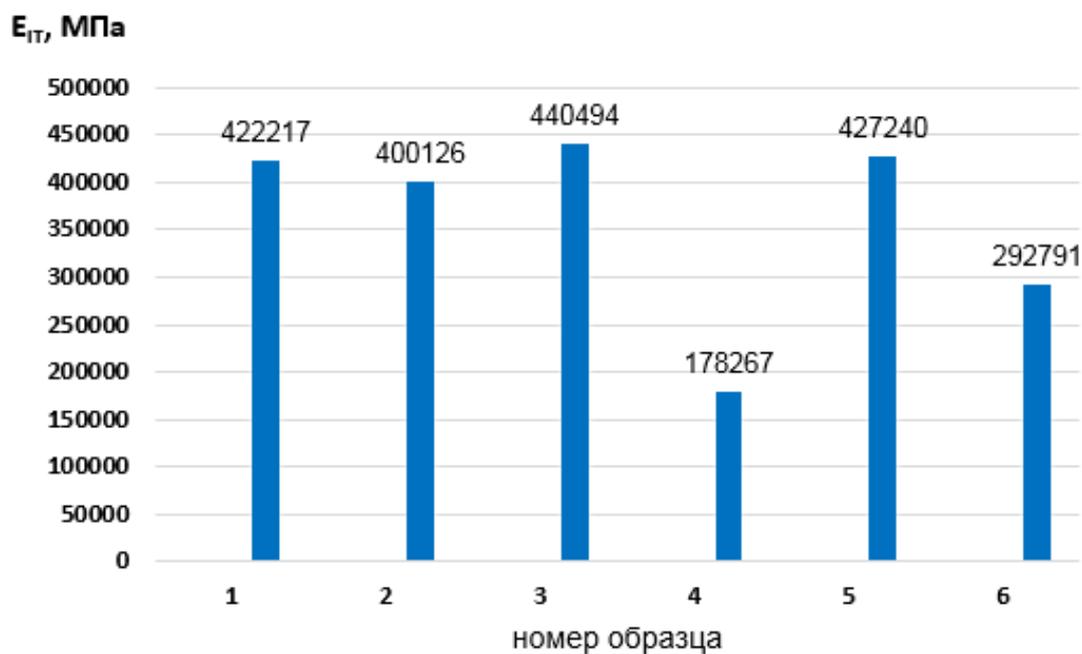
Видно, что наибольшую плотность после спекания имел образец №4 состава 95,6% Al₂O₃ – 0,4% MgO – 4% TiO₂. Это объясняется образованием твёрдого раствора вычитания TiO₂ в α -Al₂O₃, решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активизирует процесс спекания. Добавление SiO₂ в корундовую керамику в количестве более 10% ухудшает спекаемость керамики.

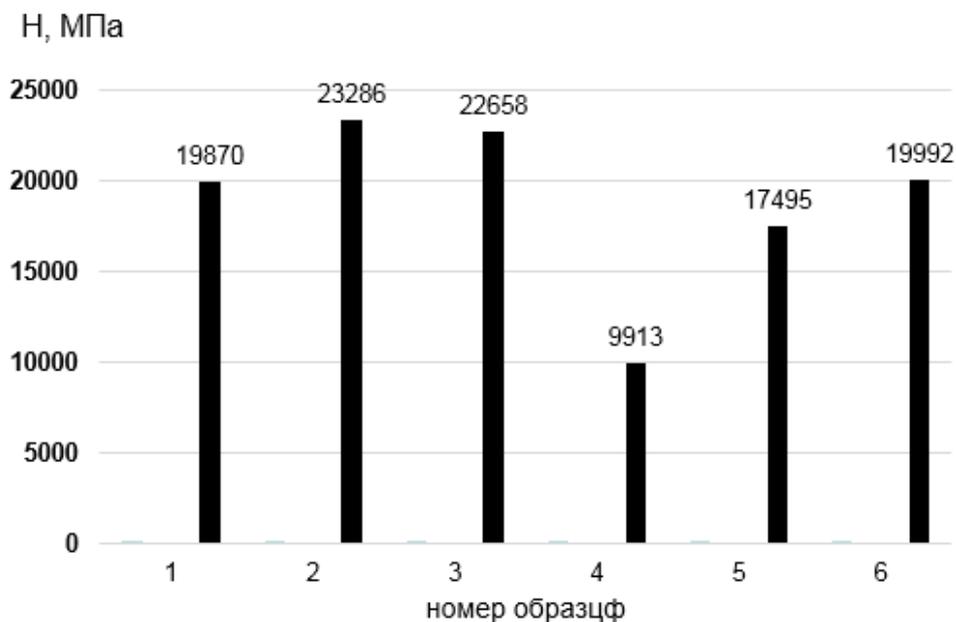
В таблице 2.4 и на диаграммах (рисунки 10) приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике наноиндентирования.

Таблица 7 – Физико-механические свойства спеченной керамики

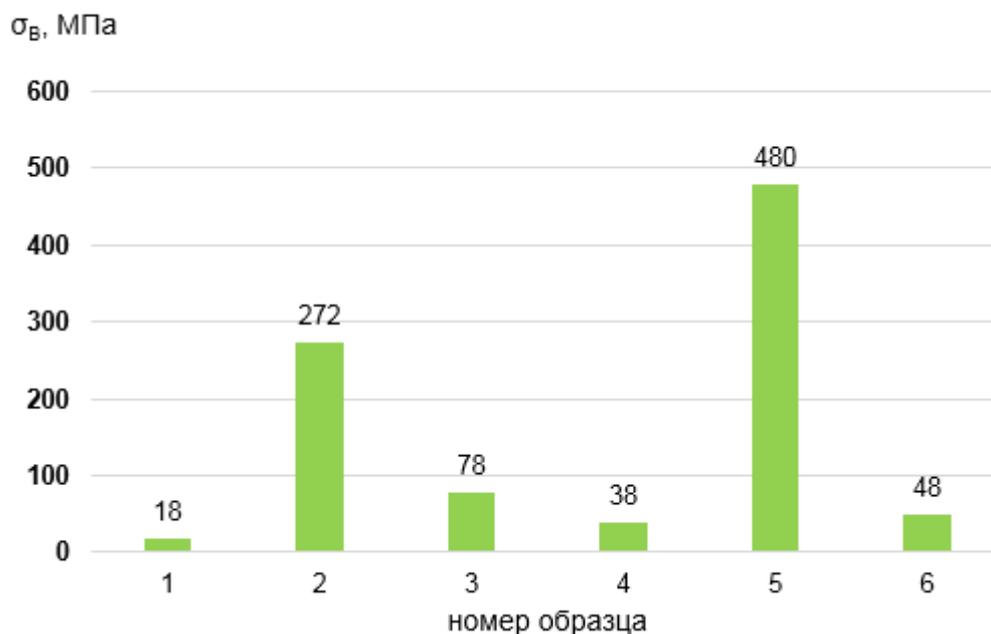
№	Содержание, мас. %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа	H_{MS} , МПа	σ , МПа
1	99,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO	422217	19870	12204	18
2	98,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 1% TiO_2	400126	23286	12916	272
3	97,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 2% TiO_2	440494	22658	14021	78
4	95,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 4% TiO_2	178267	9913	6437	38
5	94,6 % Al_2O_3 – 0,4% MgO – 5% SiO_2	427240	17495	13505	480
6	89,6 % Al_2O_3 – 0,4% MgO – 10% SiO_2	292791	19992	9933	48

а





б



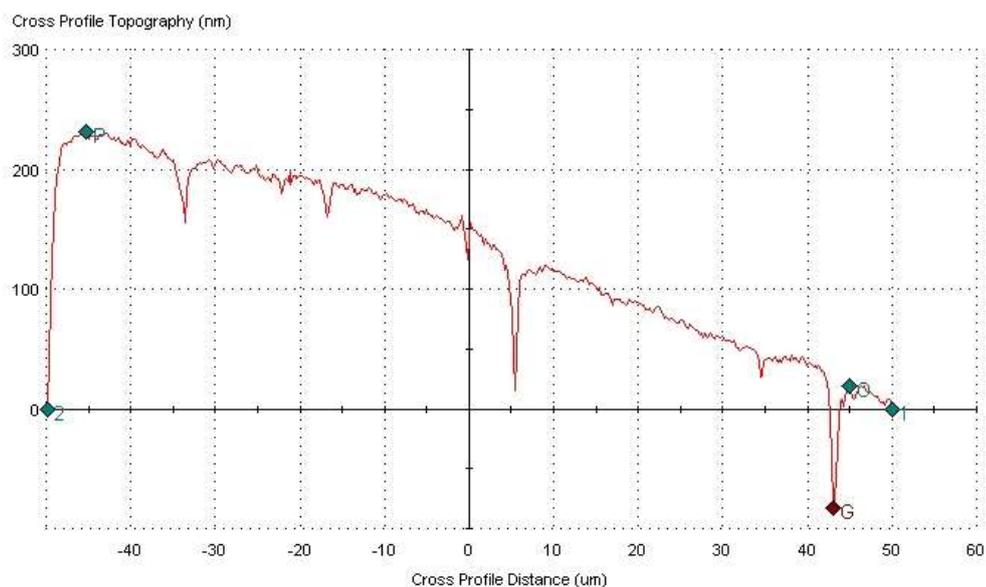
в

Рисунок 10 – Модуль нормальной упругости (а), нанотвердость (б) и прочность (в) спеченной керамики

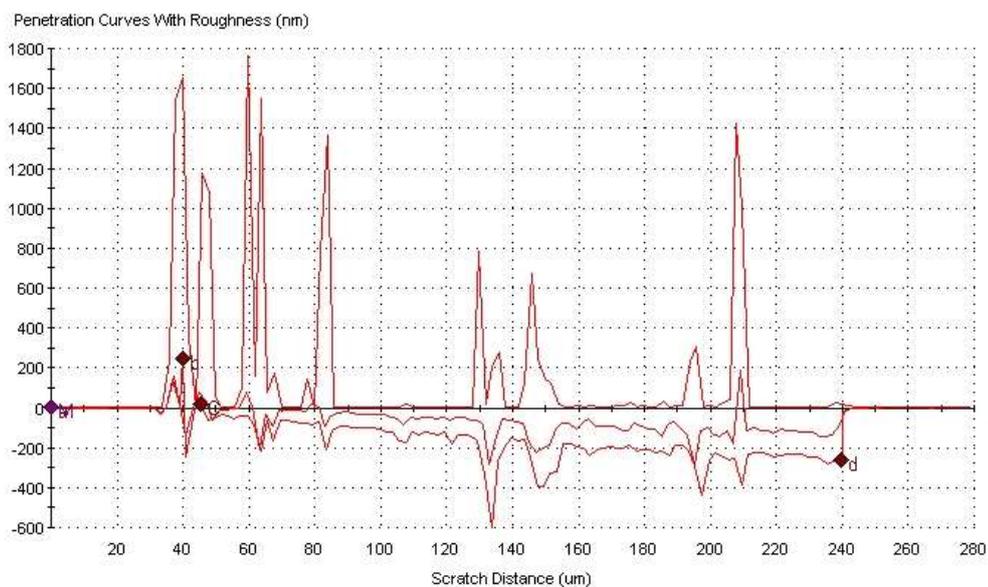
Видно, что значения модуля нормальной упругости твердости керамики на основе корунда в целом соответствуют табличным (19-21 ГПа), в то время, как разброс значений прочности, определенной по методике царапания значителен. Это объясняется особенностью скрэч-метода: дистанция царапания составляла 200 мкм, глубина варьировалась в пределах 100-800 нм, индентор

часто останавливался на разупрочненных межзеренных границах. В целом, следует отметить, что методика скрэч-тестирования требует весьма качественную подготовку поверхности образцов. При этом они должны иметь минимальную остаточную пористость.

Первичные графики исследованных образцов показаны на рисунке 11.

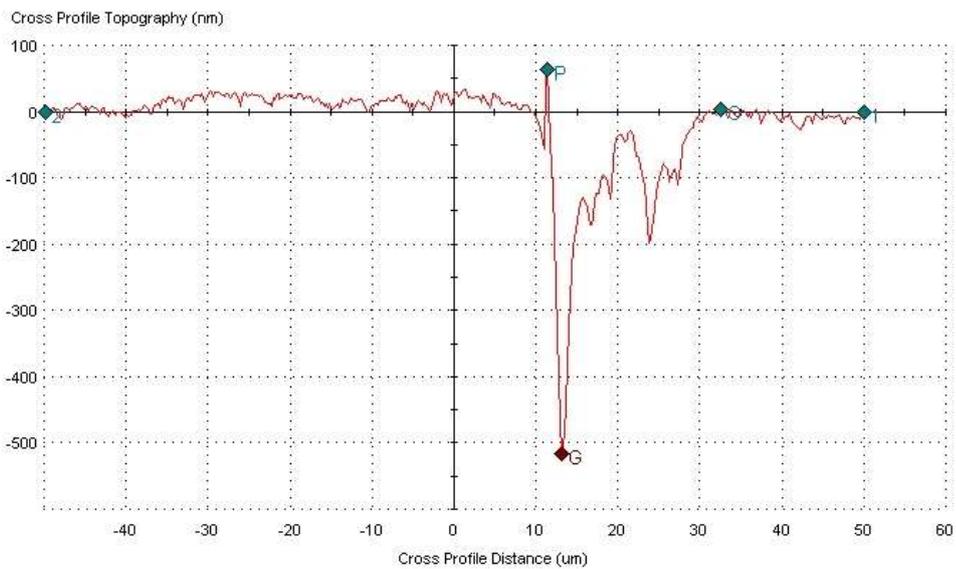


a

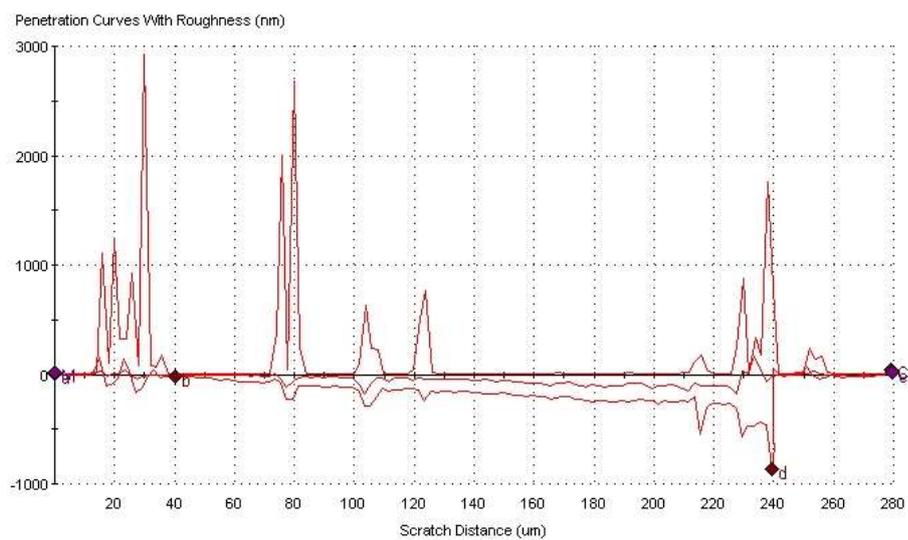


b

Образец № 1

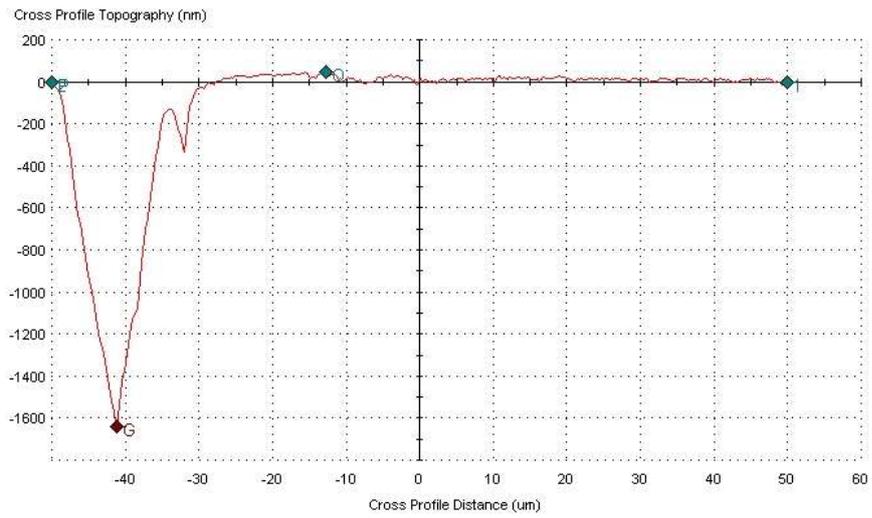


a

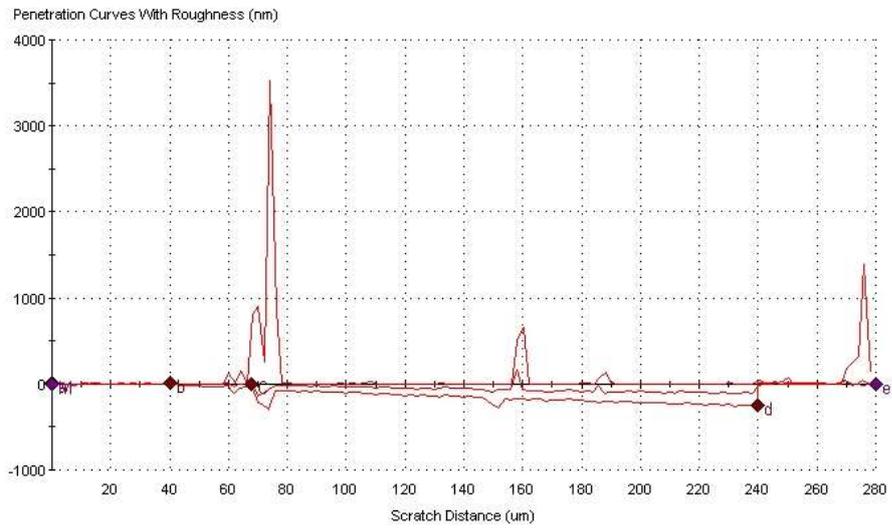


b

Образец № 2

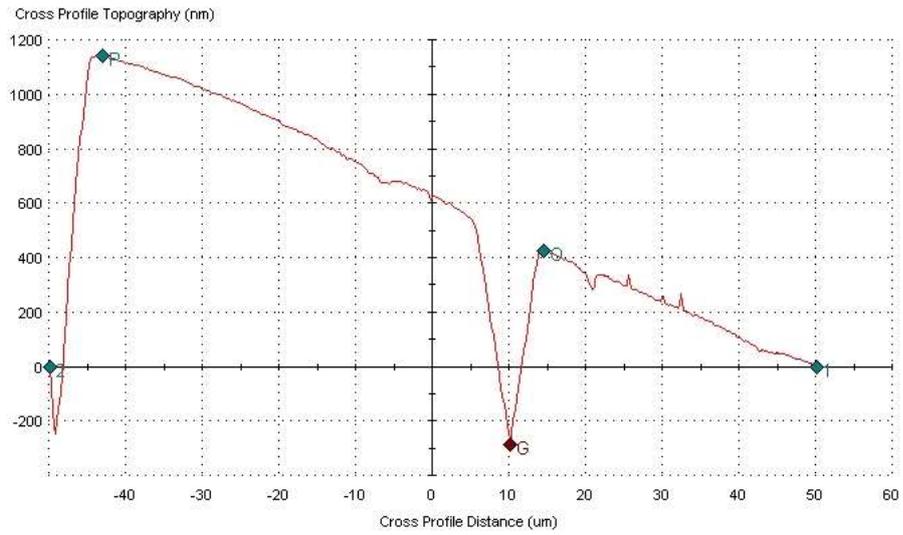


a

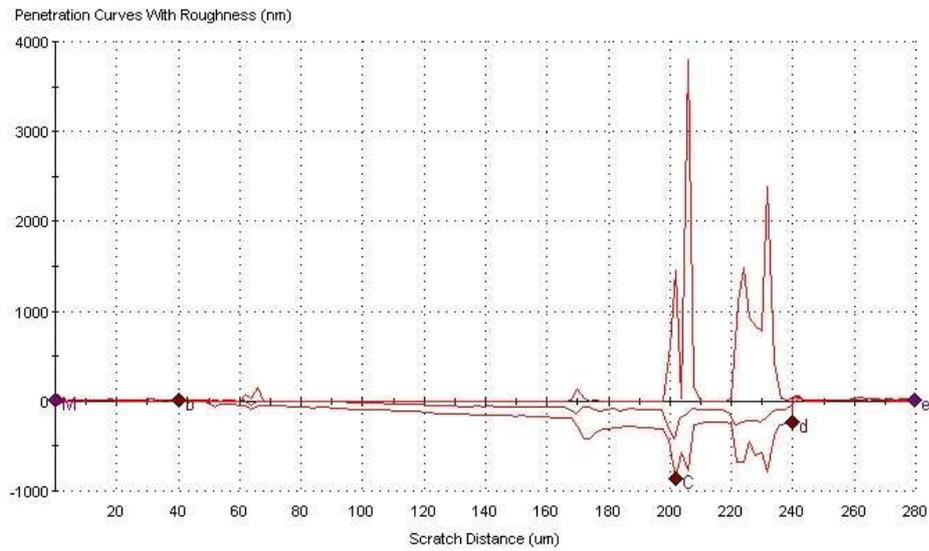


b

Образец № 3

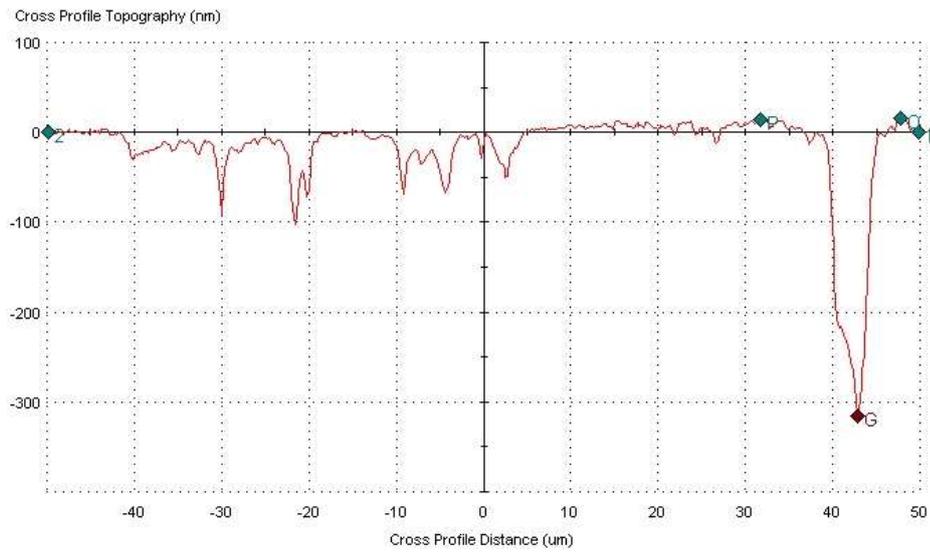


a

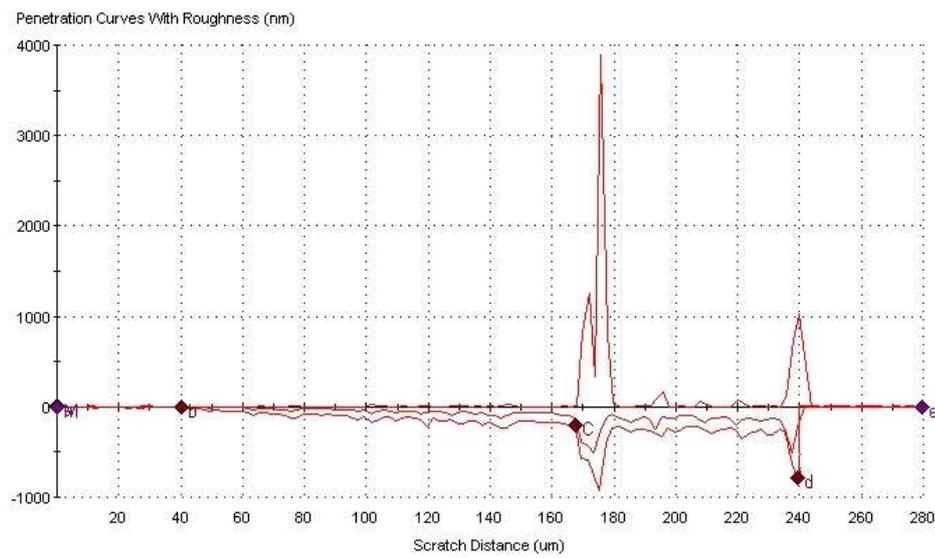


b

Образец № 4

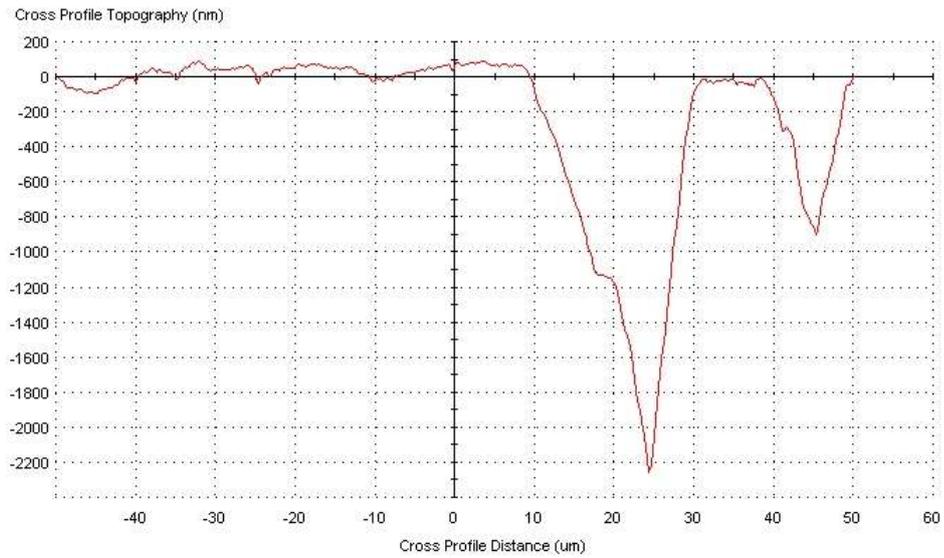


a

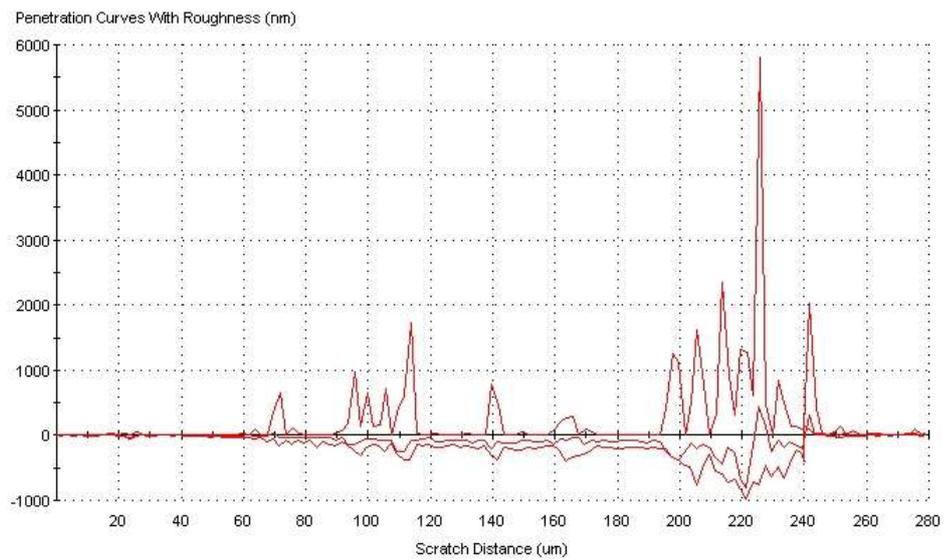


b

Образец № 5



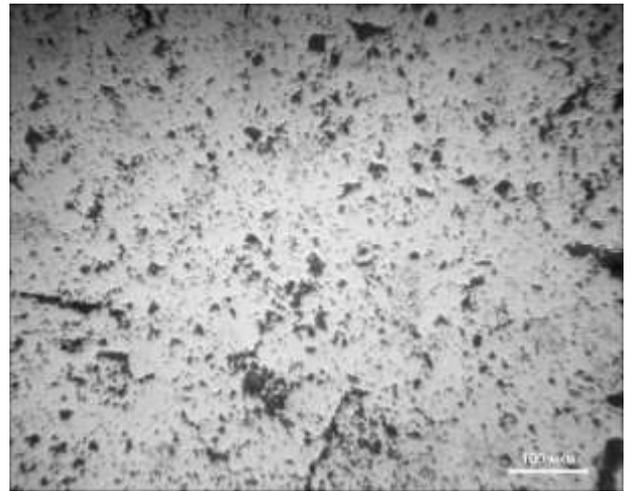
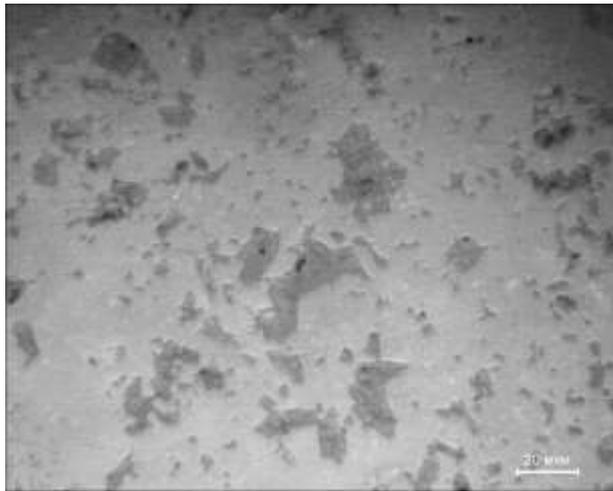
a



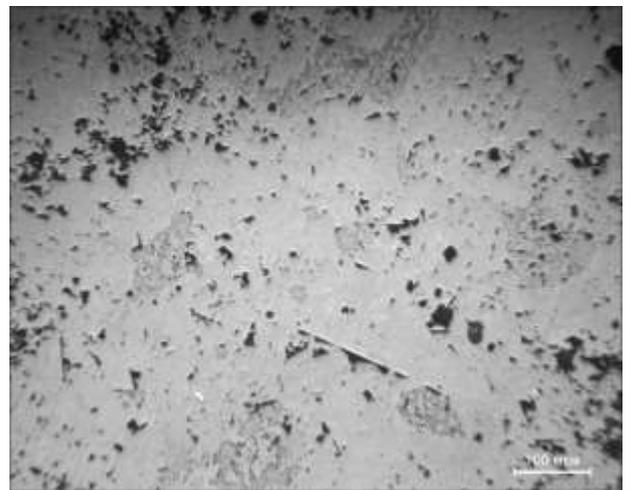
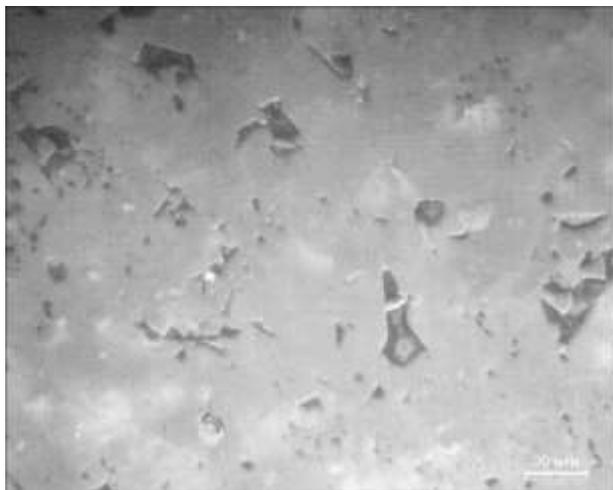
b

Образец № 6

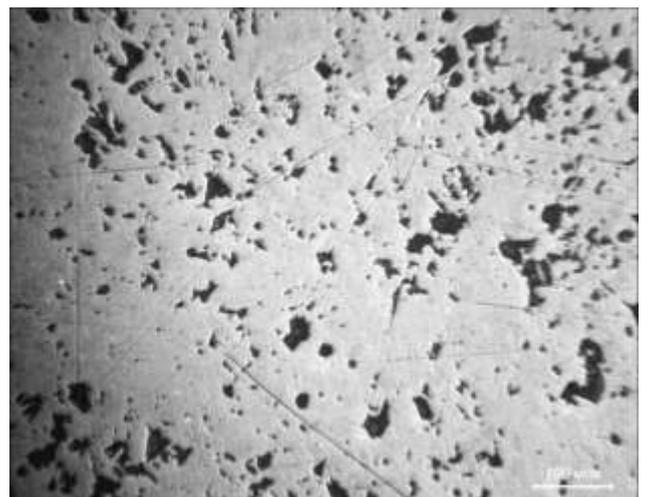
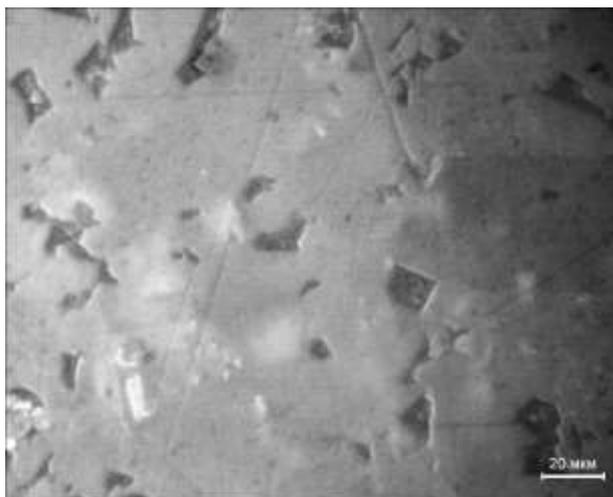
Рисунок 11 - Первичные графики исследованных образцов
Структуры образцов показаны на рисунке 12



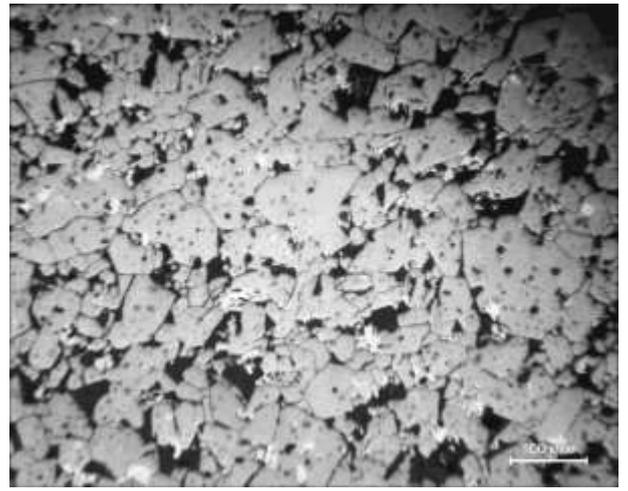
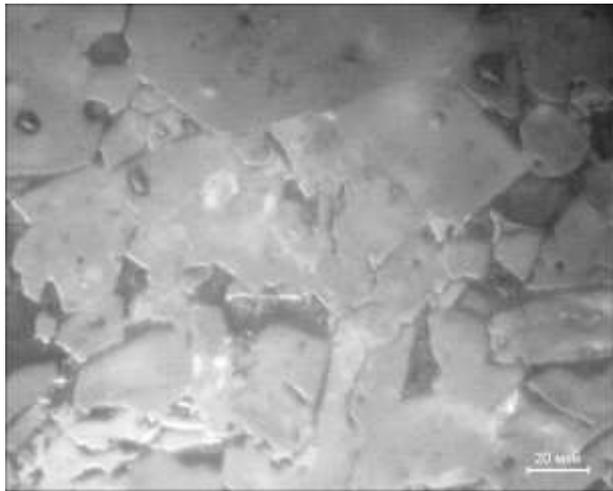
Образец № 1



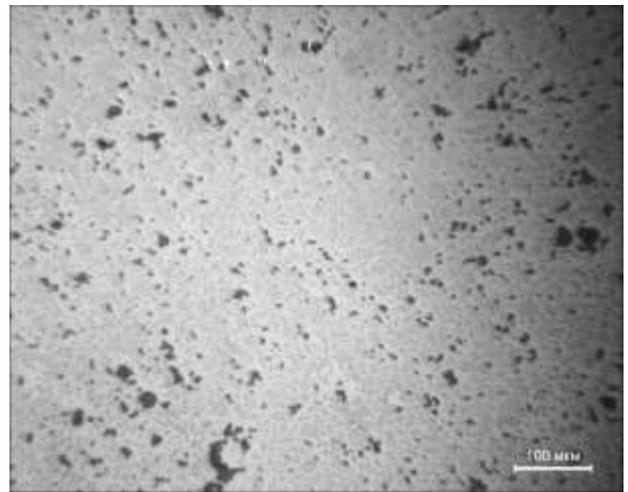
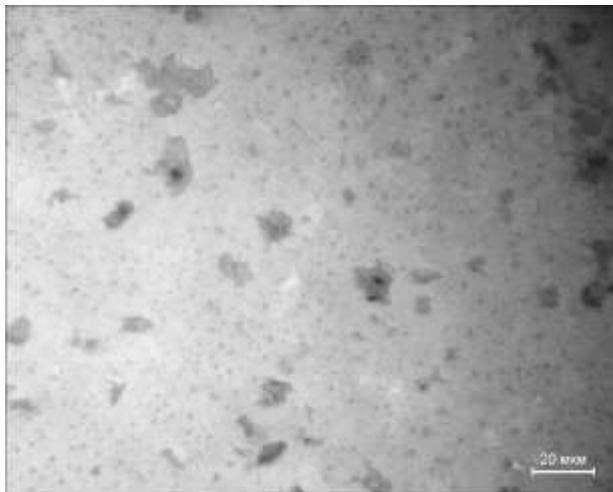
Образец № 2



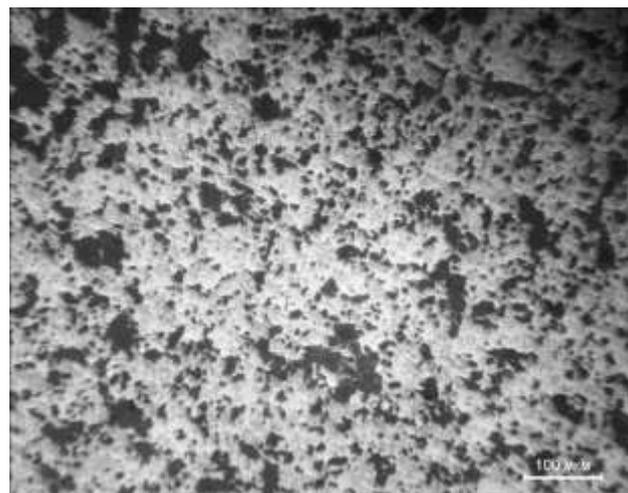
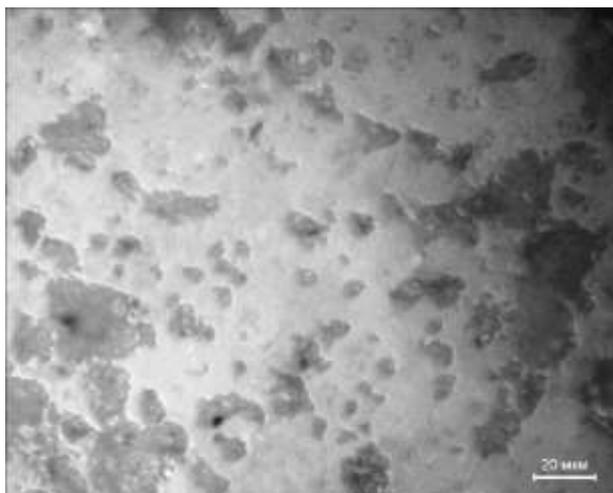
Образец № 3



Образец № 4



Образец № 5



Образец № 6

Рисунок 12 - Структуры образцов

Заключение

В данной работе были исследованы структура и свойства керамических порошков и спеченной керамики на основе оксида и нитрида алюминия. Было проведено исследование влияния режимов механической активации на физические и технологические свойства порошков, прессуемость, спекание в воздушной печи, горячее прессование, искровое плазменное спекание, а также на механические свойства спеченных образцов. Были определены гранулометрический состав порошков, насыпная плотность, плотность прессовок, плотность спечённых образцов, измерения модуля упругости и микротвердости на наноинденторе.

Показано, что с увеличением частоты помола насыпная плотность порошков возрастает. Это объясняется разрушением сферических частиц исходных ультрадисперсных оксидных порошков в процессе их обработки в планетарной мельнице и агломерацией образующихся фрагментов.

Установлено, что добавление НП Al реализует механизм реакционного спекания корунда: частицы металлического алюминия при спекании в атмосфере воздуха окисляются, при этом повышается объемная и поверхностная диффузия атомов и вакансий, что приводит к активированию процесса спекания.

Большим активирующим эффектом, оказалось введение в порошок электрокорунда добавок ультрадисперсного порошка TiO_2 и нанопорошков Al_2O_3 . При введении 1,5% TiO_2 плотность спеченной керамики достигала 3,48 г/см³. Данный эффект активированного спекания корундовой керамики при добавлении TiO_2 известен в керамической технологии.

Проведен сравнительный эксперимент с целью установления влияния способа консолидации оксидных и оксинитридных порошков на физико-механические свойства спеченной керамики. Показано, что печным спеканием прессовок из данных порошков не достигается высокий уровень плотности спеченной керамики. Это обусловлено тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованных керамиках, в результате чего процесс

залечивание пор затормаживается. Его продолжение возможно при повышении температуры спекания, однако при этом неизбежна рекристаллизация спекаемого материала, результатом которой будет являться крупнозернистая структура спеченной керамики. Такая структура приводит к деградации прочностных свойств.

Так же при выполнении работы были рассмотрены разделы «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» и «социальная ответственность».

Список литературы

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.–75 с.
2. Briegleb F., Geuther A. – *Libigs Ann.*, 1962, 123,238.
3. Mellor I.W. A Comprehensive treatise on inorganic and theretical chemistry, 1928. – P.111
4. Андреева Т.В. и др. / Теплофизика высоких температур. – 1964. – С. 308.
5. Химия и физика нитридов / Под ред. Падерно Ю.Б. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 168
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988.
7. Механический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991.
8. Mechanical Alloying / Ed. P. H. Shingu. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992.
9. Yavari A.R., Desre P.J., Benameur T. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V.68, No.14. P.2235
10. Fecht H.-J. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No.1-4. P.33
11. Зырянов В.В. Механический синтез сложных оксидов // *Успехи химии.* 2008. Т.77, №2. С.107-137
12. Teresiak A., Kubsch H. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No.5-8. P.671
13. Oleszak D., Matyja H. // *Nanostruct. Mater.* 1995. V.6, No.1-4. P.423.
14. Xueming M.A., Gang J.I. // *J. Alloys and Compounds.* 1996. V.245. P.L30.
15. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Metallurgia, 1983, 176с.
16. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М., 1984. 312 с.
17. Джонс В.Д. Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание: пер. с англ. / под ред. М.Ю. Бальшина и А.К. Натансона. М., 1965. 403 с.

18. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания / под ред. И.М. Федорченко. Киев: Наукова думка, 1972. 152 с.
19. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков / М., 1984. 158 с.
20. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. Российская академия наук (РАН); Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова. М.: Элиз, 2007. 150 с.
21. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / под ред. Э.В. Козлова. Новосибирск : Наука, 1991. 184 с.
22. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчет скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // ФХОМ. 2001. №6. С.76-78
23. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Мальтина Е.И. Ультрадисперсные метал-лические порошки: модель начальной стадии спекания // Металлы. 1995. №1. С.127-132
24. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Евстратов Е.И. Влияние температуры на скорость усадки компактов из наночастиц // Физика и химия стекла. 2005. Т.31. №3. С.452-455
25. Степанов Ю.Н. Закономерности объединения наночастиц при их флуктуационном плавлении на начальной стадии спекания // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2, №1. С.133-135
26. Кульков С.Н., Буюкова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2, №1-2. С.119-132
27. Ускокович Д.П., Самсонов Г.В., Ристич М.М. Активированное спекание. – Белград: Факультет электроники. НИИШ и Международный институт науки о спекании, 1974. 395 с.
28. Rybakov K.I., Semenov V.E. // Mass Transport in Ionic Crystals Induced

by the Ponderomotive Action of a High-Frequency Electric Field. Phys. Rev. B. 1995. V.52 P.3030-3033

29. Егоров С.В., Еремеев А.Г., Плотников И.В. и др. Пластическая деформация ультрадисперсной оксидной керамики при микроволновом нагреве // Российские нанотехнологии. 2007. Т.3, №5. С.13-16

30. Слосман А.И., Матренин С.В. Электроразрядное спекание керамики на основе диоксида циркония // Огнеупоры. 1994, №9. С.24-27

31. Панин В. Е., Слосман А.И., Матренин С.В. Влияние водорода на активацию спекания циркониевой керамики в тлеющем разряде // Водородная обработка материалов: Тез. докл. I Международной конф., Донецк, 1995. С.61-63