

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

| Тема работы  |
|--|
| <b>Исследование влияния <math>ZrW_2O_8</math> на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов</b> |

УДК 666.3 - 049.7: 661.883.1 - 043.2

Студент

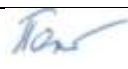
| Группа | ФИО                        | Подпись | Дата |
|--------|----------------------------|---------|------|
| 4БМ6А  | Антон Игоревич Кондратенко |         |      |

Руководитель


| Должность                         | ФИО        | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------------------------|------------|------------------------|---------|------|
| Доцент отделения материаловедения | Е.С.Дедова | К.Т.Н.                 |         |      |

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность                                    | ФИО          | Ученая степень, звание | Подпись   | Дата |
|--|--------------|------------------------|---|------|
| Доцент отделения социально-гуманитарных наук | О.Н. Петухов | К.Э.Н.                 |  |      |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность                                  | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись   | Дата |
|--|---------------|------------------------|---|------|
| Ассистент отделения контроля и диагностики | Т.А. Раденков |                        |  |      |

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

| Руководитель ООП                                 | ФИО          | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--|--------------|------------------------|---------|------|
| 22.04.01Материаловедение и технологии материалов | Б.Б. Овечкин | К.Т.Н.                 |         |      |

Томск – 2018 г

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (магистратура)

| <b>Код результата</b> | <b>Результат обучения</b>   |
|-----------------------|---|
| P1                    | Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов   |
| P2                    | Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау   |
| P3                    | Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности  |
| P4                    | Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия   |
| P5                    | Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения. |
| P6                    | Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов  |
| P7                    | Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы   |
| P8                    | Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях   |
| P9                    | Общаться в устной и письменной формах на государственном  |

| <b>Код<br/>результата</b> | <b>Результат обучения</b>  |
|---------------------------|--|
|                           | языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции |
| P10                       | Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности   |
| P11                       | Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии.        |
| P12                       | Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности   |

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП  
\_\_\_\_\_ Б.Б. Овечкин

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

|                          |
|--------------------------|
| Магистерской диссертации |
|--------------------------|

Студенту:

| Группа | ФИО                        |
|--------|----------------------------|
| 4БМ6А  | Кондратенко Антон Игоревич |

Тема работы:

|  |                         |
|--|-------------------------|
| Исследование влияния $ZrW_2O_8$ на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов |                         |
| Утверждена приказом директора ИШ НПТ   | Приказ № _____ от _____ |

|  |  |
|--|--|
| Срок сдачи студентом выполненной работы: |  |
|--|--|

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| <b>Исходные данные к работе</b> | Объект исследования данной работы – керамический композиционный материал $Al_2O_3 - ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Перспективность использования керамических материалов обусловлена их высокими механическими характеристиками, малой теплопроводностью и способностью работать в агрессивных средах. При увеличении температуры керамика меняет свои линейные размеры что уменьшает сроки эксплуатации изделий. Для уменьшения и контроля коэффициента теплового расширения возможно комбинировать керамику с материалами, имеющими более низкое значение КТР. |
|---------------------------------|---|

|  |   |
|--|---|
|  | <p>Использование в качестве компенсатора теплового расширения вольфрамат циркония это перспективная задача, так как данный материал обладает отрицательным значением КТР (<math>\alpha = - 8.6 * 10^{-6} \text{C}^{-1}</math>).</p> <p>Проблема, относящаяся к вольфрамату циркония – сохранение его структуры в композиционном материале. <math>\text{ZrW}_2\text{O}_8</math> стабилен в диапазоне температур от <math>-273</math> до <math>770</math> °С, при давлении и температуре способен претерпевать фазовые превращения. Существуют работы в которых удавалось сохранить структуру вольфрамата, а также в которых вольфрамат разлагался до диоксида циркония и оксида вольфрама, но вновь синтезировался.</p>  |
| <p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> | <p>Обзор литературы<br/>         Объект и методика исследования<br/>         Результаты исследования<br/>         Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение<br/>         Социальная ответственность<br/>         Часть на английском языке</p>  |
| <p><b>Перечень графического материала</b></p>  | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Исследование влияния <math>\text{ZrW}_2\text{O}_8</math> на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов;</li> <li>2. Введение;</li> <li>3. Использование материалов с низким значением коэффициента термического расширения;</li> <li>4. Материалы и методики;</li> <li>7. Исходные материалы;</li> <li>8. Исходные материалы;</li> <li>9. Термический анализ и высокотемпературные рентгеновские исследования порошковой смеси <math>\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>;</li> <li>10. Структура горячепрессованной керамики;</li> <li>8. Рентгеновские исследования;</li> <li>9. Фазовые превращений в композите <math>\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>;</li> <li>10. Заключение;</li> <li>11. Финансовая часть и социальная ответственность;</li> <li>12. Часть на английском языке;</li> <li>13. Список публикаций;</li> </ol> |
| <p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p>             |   |
| <p><b>Раздел</b></p>   | <p><b>Консультант</b></p>   |
| <p>Финансовый менеджмент</p>   | <p>Петухов Олег Николаевич, доцент отделения социально-гуманитарных наук</p>  |
| <p>Социальная ответственность</p>  | <p>Раденков Тимофей Александрович, ассистент отделения контроля и диагностики</p>   |

|   |   |
|---|---|
| Обзор литературы  | Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения               |
| Объект и методики исследования  | Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения               |
| Результаты исследования   | Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения               |
| Приложение на английском языке  | Ажель Юлия Петровна, старший преподаватель отделения иностранных языков |
| <b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b> |   |
| Реферат - Abstract  |   |
| Литературный обзор - Review of literature   |   |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b> | 16.02.2018 |
|---|------------|

**Задание выдал руководитель:**

| Должность                         | ФИО         | Ученая степень, звание | Подпись | Дата       |
|-----------------------------------|-------------|------------------------|---------|------------|
| Доцент отделения материаловедения | Дедова Е.С. | к.т.н                  |         | 16.02.2018 |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО              | Подпись | Дата       |
|--------|------------------|---------|------------|
| 4БМ6А  | Кондратенко А.И. |         | 16.02.2018 |

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 106 с., 17 рис., 21 табл., 51 источник.

Ключевые слова: алюмо-вольфрамовые шпинели, вольфрамат циркония, композиционные керамические материалы.

Объектом исследования являются керамические композиционные материалы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Цель работы – изучение влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов.

В ходе работы были проведены: термический анализ, включающий в себя термогравиметрические исследования и дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеновские и высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования, изучение свойств и морфологии полученных композитов.

В результате исследования изучен фазовый состав и морфология исходных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Определены фазовые превращения исследуемой смеси при нагревании. Методом горячего прессования получен композиционный материал  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Показано, что изменения параметров горячего прессования приводит к качественному изменению состава керамических композитов.

Область применения: исследуемые материалы могут широко применяться в машиностроительных отраслях производства.

В будущем планируется продолжить исследования влияния  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  на фазовый состав и механические свойства керамических композитов.

## Abstract

Final qualifying work 106 p. , 17 Fig., 21 table., 51 source.

Keywords: aluminum-tungsten spinels, zirconium tungstate, composite ceramic materials.

Object of research are ceramic composites  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

The aim of the work is to study the effect of zirconium tungstate on the structural – phase state and properties of ceramic composites.

In the course of the work were carried out: thermal analysis, including thermogravimetric studies and differential scanning calorimetry, x-ray and high-temperature in situ x-ray studies, the study of the properties and morphology of the composites.

The study studied the phase composition and morphology of the initial powders  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The phase transformations of the mixture under study were determined by heating. By hot pressing the composite material  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$  is obtained. It is shown that changes in the parameters of hot pressing leads to a qualitative change in the composition of ceramic composites.

Field of application: the studied materials can be widely used in machine-building industries.

In the future, it is planned to continue research on the effect of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  on the phase composition and mechanical properties of ceramic composites.



## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 10 |
| 1 Обзор литературы .....  | 12 |
| 1.1 Свойства керамики.....  | 12 |
| 1.2 Тепловое поведение керамики.....                                    | 14 |
| 1.3 Методы получения керамических изделий .....                         | 21 |
| 1.4 Свойства и полиморфизм оксида алюминия.....                         | 26 |
| 1.5 Влияние добавок на фазовые превращения оксида алюминия .....        | 30 |
| 2 Объект и методы исследования .....                                    | 34 |
| 3 Результаты исследования .....   | 37 |
| 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение... 51 |    |
| 4.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....            | 51 |
| 4.2 SWOT-анализ.....  | 52 |
| 4.3 Планирование работ по НИИ .....                                     | 55 |
| 4.4 Определение трудоемкости работ .....                                | 57 |
| 4.5 Расчет сметы затрат на исследование .....                           | 61 |
| 4.6 Определение научно-технического уровня проекта .....                | 65 |
| 5 Социальная ответственность .....                                      | 71 |
| 5.1 Производственная безопасность.....                                  | 72 |
| 5.2 Экологическая безопасность.....                                     | 76 |
| 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....                          | 77 |
| 5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....   | 78 |
| Заключение .....  | 81 |
| Список публикаций.....  | 84 |
| Список литературы .....   | 86 |
| Приложение I.....   | 92 |

## Введение

Перспективность использования керамических материалов обусловлена высокими механическими характеристиками, низкой теплопроводностью и способностью работать в агрессивных средах. В отличие от полимеров, керамика может сохранять свою твёрдость при высоких температурах ( $> 1000$  °С). Однако под действием температуры керамика склонна к изменению линейных размеров, что приводит к уменьшению срока эксплуатации изделий. Уменьшение и контроль теплового расширения керамики возможно путем комбинирования керамики с материалами, имеющими меньшее значение коэффициента термического расширения. Использование вольфрамата циркония в качестве компенсатора теплового расширения является перспективным способом, так как  $ZrW_2O_8$  имеет отрицательное значение КТР ( $\alpha = -8.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Вместе с тем по отношению к вольфрамату циркония существует известная проблема сохранения  $ZrW_2O_8$  в составе композита. Вольфрамат циркония является стабильным от  $-273$  до  $770$  °С, однако под действием температуры и давления претерпевает фазовые превращения. Известны работы, в которых вольфрамат циркония сохраняет свою структуру в керамической матрице, а также где он распадается на составляющие оксиды ( $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ) с последующем синтезом до  $ZrW_2O_8$ .

Цель данной работы – исследование влияния  $ZrW_2O_8$  на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов на основе оксида алюминия. Для успешной реализации данной цели, необходимо решить следующие задачи:

- 1) исследование исходных порошков  $Al_2O_3$  и  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ;
- 2) исследование фазовых превращений смеси  $Al_2O_3 - ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  при нагревании;

- 3) получение композиционных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$  методом горячего прессования;
- 4) изучение режимов получения композиционного керамического материала;
- 5) исследование структуры, свойств и фазового состава керамической композиции;
- 6) установление влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние керамики.

## 1 Обзор литературы

Керамические материалы имеют широкое применение в машиностроительной, химической, космической отраслях. Применение керамики целесообразно в том случае, когда необходимо уменьшить вес конструкции, нанести покрытие для защиты основного материала от внешнего агрессивного воздействия, повысить твёрдость и термостойкость поверхности основного материала. Как правило, технологии изготовления керамических материалов более экономичны, чем технологии по обработке металла.

### 1.1 Свойства керамики

Керамические материалы обладают такими свойствами как твёрдость, коррозионная устойчивость, высокая термостойкость. Керамические материалы обладают высокими значениями твёрдости по отношению к металлам. Однако высокое значение твёрдости обуславливает хрупкость керамик. Добавление разных добавок, например, углеродных наноматериалов, порошков металлов (Al, Cu) способно улучшить некоторые свойства керамик, такие как: электропроводность, теплопроводность.

Твёрдость керамики позволяет использовать её в разнообразных сферах деятельности. Например, карбид вольфрама является одной из самых твёрдых керамик в мире, он используется как подложка при создании резцов для вооружения буровых долот, также используется во всевозможных режущих инструментах. В таблице 1 представлены значения твёрдости керамики и металлов.

Таблица 1 – Сравнение твёрдости металлов и керамики

| <b>Материал</b>      | <b>Формула/марка</b> | <b>Твёрдость</b>                 |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| Легированная сталь   | 14X17H10T            | 50 HRC(после закалки и отпуска)  |
| Углеродистая сталь   | У10                  | 65 HRC (после закалки и отпуска) |
| Оксидная керамика    | $Al_2O_3 + ZrO_2$    | 2200 HV                          |
| Безоксидная керамика | $Si_3N_4$            | 1500 HV                          |

Керамические материалы обладают хорошей коррозионной устойчивостью к сернистому газу, оксидам азота, углеводородам, разнообразным кислотам, что обеспечивает её широкий спектр применения, в том числе оборудование химической промышленности, составные части бурового инструмента, защитные пластины и покрытия. Керамические материалы в меньшей степени, чем металл подвержены высокотемпературной коррозии, что делает возможным изготовление оборудования для литейной промышленности.

Одно из важных свойств керамики - термостойкость. Данное свойство обусловлено высокими температурами плавления керамик. В таблице 2 представлены температуры плавления керамик. Наличие такого свойства позволяет использовать керамические материалы в огнеупорных футеровках для печного оборудования, защитных пластин и покрытий для военной техники, космической и машиностроительной отраслей.

Таблица 2 – Температуры плавления некоторых оксидных керамик [1]

| Керамика  | $T_{пл}, ^\circ K$ |
|-----------|--------------------|
| $Al_2O_3$ | 2300               |
| MgO       | 3100               |
| CaO       | 2800               |
| $SiO_2$   | 2000               |
| NiO       | 2500               |
| $TiO_2$   | 1900               |
| $ZrO_2$   | 3200               |
| $UO_2$    | 3000               |
| $ThO_2$   | 3400               |
| $PuO_2$   | 2300               |

## 1.2 Тепловое поведение керамики

Керамика может работать при высоких температурах (свыше 2000  $^\circ C$ ). Важными тепловыми характеристиками можно считать - тепловое расширение материала, низкая теплопроводность и термическая стойкость. На термические характеристики керамики влияет её структура. При наличии в керамики мелкозернистой структуры, можно говорить об её высоком термическом сопротивлении.

Способы изучения термического сопротивления керамики:

- циклическое изменение температур керамики до её полного разрушения;
- определение граничной температуры, при которой начинает происходить деградация свойств.

Композиционные материалы могут разрушаться по причине накопления в них внутренних напряжений. Внутренние напряжения являются следствием воздействия разных факторов на материал. Одним из

таких факторов может являться разное термическое расширение материалов в течение всего срока его эксплуатации.

Термостойкость можно численно оценить с помощью подсчёта коэффициента термической стойкости:

$$K = \lambda\sigma / c\gamma\alpha E, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность;  $\sigma$  — предел прочности при разрыве;  $c$  — теплоемкость;  $\gamma$  — плотность;  $\alpha$  — термический коэффициент линейного расширения;  $E$  — модуль упругости.

Из (1), можно сказать что, с увеличением коэффициента линейного термического расширения, модуля упругости и кажущейся плотности термическая стойкость снижается. Следовательно, контролируя тепловое расширение материала, возможно увеличение термостойкости керамики.

Для определения коэффициента теплового расширения композиционного материала используется правило смеси.

$$a_c = \sum a_i V_i \quad (2)$$

где  $a_i$  — тепловое расширение каждого компонента,  $V_i$  — объемная доля компонента.

Использование материалов с низким значением КТР в качестве наполнителей для композиций поможет решить проблему с регулированием термостойкости. В таблице 3 представлены значения КТР разных материалов.

Таблица 3 – Значения КТР некоторых материалов

| Материал |                   | КТЛР, $\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ |
|----------|-------------------|---|
| Металлы  | Алюминий          | 22  |
|          | Сталь             | 13  |
|          | Железо, чистое    | 12  |
| Полимеры | Полиамид          | 110   |
|          | Полиэстер         | 123.5   |
|          | Эпоксидная смола  | 55  |
| Керамика | Корунд, спеченный | 6 – 11  |
|          | Кварц             | 0.8 – 1.4   |
|          | Диоксид циркония  | 6.5 – 13  |

Как видно из таблицы, керамика имеет сравнительно низкое значение КТР, что даёт ей преимущество при создании композиционных материалов с заданными тепловыми свойствами. Также целесообразно создание композиций с керамическими наполнителями.

Для понижения коэффициента теплового расширения керамики необходимо создать композиционный материал с использованием такого наполнителя, который мог бы компенсировать тепловое расширение всего материала. Группа материалов, способная компенсировать тепловое расширение: оксид кремния, титанат циркония, вольфрамат циркония, литиевая керамика и др.

Оксид кремния имеет разные значения КТР в кристаллическом и аморфном состояниях. Коэффициент теплового расширения кристаллического  $\text{SiO}_2$  при комнатной температуре равен  $2.57 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , в аморфном состоянии КТР кремния равен  $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

В работе [2] сообщается об исследовании КТР композита YDF-161 -  $\text{SiO}_2$ . Массовая доля диоксида кремния составляла 10, 20, 30, 40 и 50 %. Дилатометрические исследования осуществлялись в температурном диапазоне 25 – 67  $^\circ\text{C}$ . Значение КТР исходного материала составляло  $31.9 \cdot 10^{-6}$



$6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , максимальное снижение коэффициента теплового расширения до  $25.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  наблюдалось в образцах с 50 мас%  $\text{SiO}_2$

В работе [3] для создания материала с низким значением КТР использовали систему  $\text{ZrTiO}_4\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ . Коэффициенты термического расширения исходных материалов  $\text{ZrTiO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  были равны  $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и  $0.68 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. Соотношение компонентов в системе  $\text{ZrTiO}_4\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  было 1:1, 3:7, 2:8, 1:9 соответственно. Образцы керамики прессовались на воздухе при давлении 150 МПа и затем спекались при температурах 1400 и 1600  $^\circ\text{C}$ . Дилатометрические исследования проходили в диапазоне температур 25 – 1350  $^\circ\text{C}$ . наименьшее полученное значение КТР составило  $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при соотношении компонентов 1:9. Авторы связывают низкое значение КТР с комбинацией микротрещин вызванное большой анизотропией теплового расширения.

Источник [4] сообщает что, соединение  $\text{AlPO}_x$  может иметь различные значения коэффициента теплового расширения от 0 до  $-11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Авторы связывают это с поперечными колебаниями атомов при нагревании.

В таких группах соединений как  $\text{WO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  при увеличении температуры наблюдаются поперечные колебания атомов. Это способствует применению данных соединений для создания материалов с низкими значениями КТР.

Вольфрамат циркония - керамика с необычными свойствами. Соединение может образовываться при атмосферном давлении с помощью реакции между  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{WO}_3$ .  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  находится в метастабильной кубической фазе, которая имеет отрицательные характеристики теплового расширения, а именно, сжимается в широком диапазоне температур при нагревании [5]. Структура кубического вольфрамата циркония состоит из углового разделения  $\text{ZrO}_6$  октаэдрических и тетраэдрических  $\text{WO}_4$  структурных элементов, рисунок 2. Расположение групп в структуре кубического  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  аналогично простой структуре  $\text{NaCl}$  с  $\text{ZrO}_6$  октаэдров в местах Na, и  $\text{W}_2\text{O}_8$  групп на местах Cl. Элементарная ячейка состоит из 44 атомов,

выравнивающихся в простой кубической решетки Браве с длиной элементарной ячейки 9,15462 Å. Октаэдры и тетраэдры связаны между собой путем обмена атомами кислорода. Структурные элементы связаны между собой общим атомом кислорода. При этом структурные элементы могут поворачиваться вокруг атомов кислорода без искажения формы многогранников. Согласно [6], данный поворот является основной причиной, которая приводит к отрицательному тепловому расширению.

Поскольку структура является кубической, тепловое сжатие изотропно - одинаково во всех направлениях, а коэффициент термического расширения имеет большую отрицательную величину ( $\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Так же возможно формирование других фаз.

Полиморфное превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  происходит при температуре 180 – 200 °С. По сравнению с  $\alpha$ -модификацией,  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  характеризуется ориентированной структурой *Pa3* и более высоким значением КТР  $-4,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

При воздействии давления на  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  свыше 0.21 ГПа становится возможным фазовое превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$ .  $\gamma$ -вольфрамат циркония характеризуется орторомбической решёткой и высоким значением КТР  $-1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Протекание фазового превращения происходит с уменьшением объёма на 5%. Вероятно, причина уменьшения объёма – уменьшение не соединительной связи W-O что приводит к более сильному притяжению между атомами. При отсутствии давления фаза  $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  становится метастабильной.

При давлении от 1.5 до 3.5 ГПа вольфрамат циркония переходит в аморфное состояние, кристаллизация возможна при 600 °С. Увеличение давления до 4.5 ГПа и температуры до 800 °С позволяет получить тригональную модификацию  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

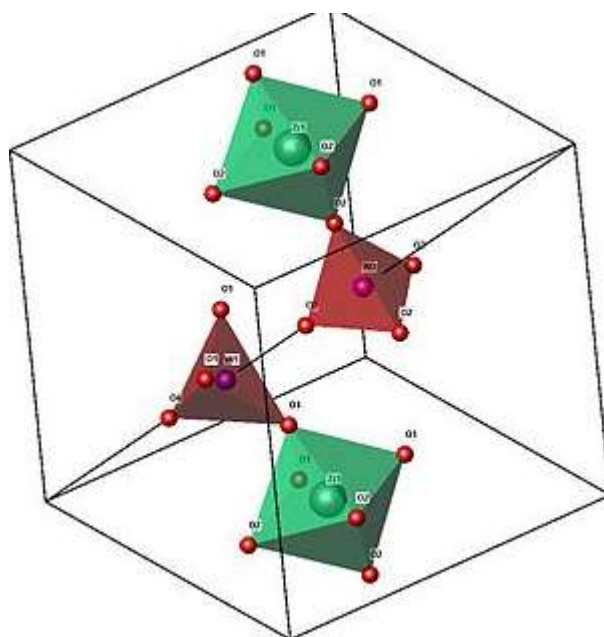


Рисунок 1 – Расположение кислорода (шарики в вершинах) в соединении циркония и вольфрама.

Получение вольфрамата циркония возможно с помощью твердофазной реакции. Так как один из главных параметров процесса – диффузия, твердофазные реакции связаны с применением высоких температур. Для синтеза вольфрамата циркония необходимо стехиометрическое соотношение компонентов  $ZrO_2$  и  $WO_3$  1:2 соответственно. Исходные элементы необходимо тщательно смешать и нагреть при температуре свыше  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующей закалкой на воздухе до комнатной температуры.

Вольфрамат циркония, возможно, получать золь-гель технологией. Технологический процесс, включает в себя приготовление раствора прекурсора вольфрамата циркония, перевод прекурсора в золь, затем в гель, старение, сушка и прокаливание порошка. Данный метод очень чувствителен к изменению технологии и требует соблюдения жёсткой стехиометрии компонентов. С помощью золь-гель технологии, возможно, получить мелкодисперсный порошок высокой чистоты. Одно из преимуществ мелкодисперсного вольфрамата циркония – образование равномерной мелкодисперсной структуры в композиционном материале. Равномерное

распределение наполнителя в композите обеспечит гомогенное распределение свойств.

Сведение термического расширения материала к нулю возможно, при добавке вольфрамата циркония 26% полученного золь-гель методом. Использование вольфрамата циркония полученного твердофазной реакцией потребует 35% порошка [7].

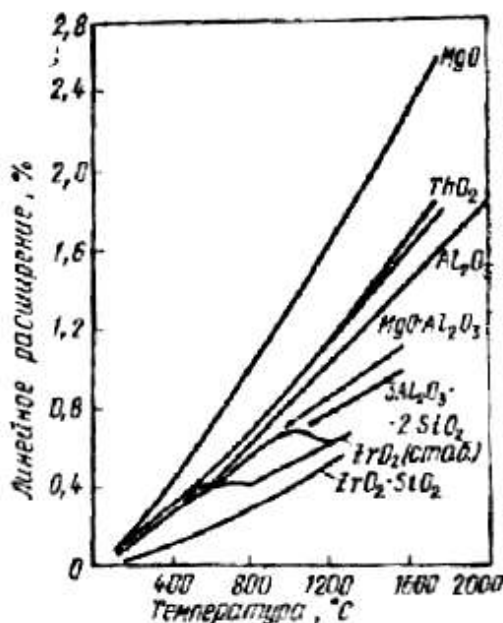


Рисунок 2 – Зависимость изменения линейного расширения керамик от температуры

Применение материалов с низким значением КТР. Коэффициент теплового расширения можно считать одним из главнейших параметров печатной платы. Проблема в том, что, при эксплуатации керамического корпуса (КТР,  $6-7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) на обычной печатной плате (КТР,  $17-18 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) разница в тепловом расширении приведёт к появлению касательных напряжений в паяных соединениях (корпуса с платой). Тепловые циклические испытания показывают, что это может привести к появлению трещин в пайках. И как следствие, появится прерывистый разрыв в

электрической цепи. Это совершенно недопустимо в высококачественных электронных приложениях.

Разработка покрытий для ЭАС (электроакустическая стимуляция). Разработки материалов с малыми значениями КТР начались уже при начале серийного производства ЭАС. Проблема заключается в магнитных потерях. Материалы с низким коэффициентом термического расширения могут уменьшить удельные магнитные потери на величину около 3%. В настоящее время применяется материал – алюмофосфат с дисперсными добавками кремния.

Также материалы с низким значением КТР могут использоваться в любых отраслях промышленности, где необходимо точное соблюдение размеров изделий. Примером может послужить космическая отрасль, в которой материалы подвергаются постоянным большим перепадам температуры (тёмная / светлая сторона).

Отсутствие термического расширения материалов или хотя бы его фиксированное значение позволит создавать более точные конструкции, детали с повышенным сроком службы, даст возможность усовершенствовать уже существующие механизмы, а также откроет новые горизонты для исследования и проектировки.

### 1.3 Методы получения керамических изделий

Для получения керамических изделий используются порошки разнообразных керамик. Порошки могут быть изготовлены физическими или химическими методами.

К физическим методам относятся испарение и конденсация. Данный способ получения порошков может проводиться в вакууме, инертном или реакционном газе. Получаемые порошки – оксиды циркония, алюминия, иттрия, титана, а также нитриды этих элементов. Высокоэнергетическое разрушение относится к физическим методам получения порошков, в него

входят: измельчение, детонационную обработку, электрический взрыв. Эти методы позволяют получить такие порошки как: карбид кремния, нитрид алюминия, алмазы, оксиды титана и алюминия и др.

Химические методы получения порошков можно разделить на методы синтеза и термического разложения. К методам синтеза относятся: СВЧ, плазмохимический, лазерный, растворный, криохимический, механохимический, электрохимический и термический. Возможно получение таких соединений как оксиды алюминия, циркония, цезия, нитриды, карбиды, бориды и тп. Термическое разложение включает в себя методы конденсированных и газообразных прекурсоров. Данными методами можно получить оксиды, нитриды, бориды.

Между физическими и химическими методами синтеза порошков существуют различия.

Химическая чистота порошка. Химические методы синтеза, позволяют изготавливать порошки высокой чистоты, синтез порошков проходит на молекулярном уровне, как правило, в защитной среде или в вакууме. Физические методы получения порошков не отличаются высоким значением чистоты, например, при размоле в шаровых мельницах возможно загрязнение порошка материалами барабана или мелящих тел, в методах с применением высоких температур, возможна реакция материала порошка с кислородом или иными газами, что также негативно влияет на чистоту порошка.

Дисперсность. Используя химические методы синтеза, возможно, получить частицы размером порядка 1 нм. Регулирование дисперсности возможно путём изменения параметров процесса. Физические методы получения не могут обеспечить высокие показатели дисперсности, управление дисперсностью происходит за счёт изменения параметров оборудования.

Форма порошка. Применяя химические методы синтеза порошков, возможно, получить частицы определённой формы: сферические, осколочные, хлопьевидные и т.п. При использовании физических методов

получения, добиться определённой формы и равномерного распределения порошка более сложно.

Сложность оборудования. Использование химических методов получения порошков связано с работой на сложном оборудовании, чётком соблюдении пропорций (например, при синтезе порошков из растворов) и следование технологии. При использовании физических методов, используется не такое сложное оборудование, возможны небольшие отклонения от технологии.

### 1.3.1 Компактирование

Получение изделий из керамических порошков возможно с помощью применения технологий компактирования. К данной группе технологий относится: холодное прессование, горячее прессования, магнитно-импульсный метод и ультразвуковое прессование. К параметрам, влияющим на процессы компактирования можно отнести: дисперсность порошков, наличие примесей, форма порошка, давление, возможные фазовые переходы и температура процесса.

- дисперсность порошков на прямую влияет на плотность получаемого изделия, от неё зависят и параметры нагружения порошка;

- примеси в порошке могут оказывать как положительное, так и отрицательное действие. Если примеси являются более твёрдыми чем основной материал, то в изделии велика вероятность возникновения высоких значений внутренних напряжений – это может оказать, как желаемый, так и не желаемый эффект;

- от формы порошка зависит параметр плотности будущего изделия, например, при наличии осколочной формы порошка, мы получим меньшую плотность чем если бы спрессовывали сферический или хлопьевидный порошок;

- давление является одним из ключевых параметров в процессах компактирования. Правильно регулируя давление, возможно, добиться высокой плотности прессования;

- при прессовании и последующей операции спекания некоторые порошки могут претерпевать фазовые превращения, например, фазовый переход диоксида циркония, проходящий с изменением объёма;

- температура процесса спекания один из важных параметров методов компактирования. Правильно регулируя данный параметр, возможно, контролировать рост зёрен.

Рассмотрим некоторые технологии компактирования. Холодное прессование – формирование порошка под давлением в некое изделие с заранее заданными размерами и формой. Получаемые изделия не отличаются высокой плотностью. Для увеличения плотности спрессованного порошка, рекомендуется после прессования проводить спекание при температуре  $0.7 T_{пл}$ .

Горячее прессование – один из методов компактирования, включает в себя одновременное прессование и нагрев порошка. Температура нагрева составляет  $0.5 - 0.8 T_{плав}$ , нагрузка значительно выше, чем при холодном прессовании. Комбинирование нагрева и нагрузки позволяет добиться высокой плотности изделий (~99.9%). Процесс горячего прессования представлен на рисунке 3.





Рисунок 3 – Процесс горячего прессования

Как видно из рисунка 3, образец или заготовка помещается в пресс-форму, далее происходит подача нагрузки и нагрев. Регулирование таких параметров горячего прессования как температура, изотермическая выдержка, давление прессования, метод подачи давления - помогает закладывать в будущий материал определённые свойства. Изменение указанных параметров позволяют наблюдать сдвиг температуры в полиморфных превращениях. Изделия, получаемые горячим прессованием, имеют более равномерную структуру, улучшенный параметр усталостной прочности, однородность свойств по объёму, повышенную прочность.

Магнитно-импульсное прессование – метод компактирования заключающийся в прессовании порошка при помощи магнитных импульсных волн. Данный процесс является более дешёвым, чем обычное холодное прессование. Более того за счёт взаимодействия магнитных волн и порошка происходит нагревание последнего, что приводит к эффекту горячего прессования.

Ультразвуковое прессование – метод компактирования, при котором во время прессования на порошок воздействуют ультразвуковыми волнами. В итоге, это позволяет контролировать размерность микроструктуры изделия, улучшать плотность из-за уменьшения трения между частицами и о пресс-форму, получать более равномерные поверхности.

Методы компактирования часто применяются в работе с порошками керамики, а также с порошками железа и металлокерамики. Положительные стороны этого метода – простота оборудования, практически 100% использование материала, получение твёрдых и беспористых материалов для различных сфер промышленности, медицины и оборонного комплекса.

Однако данные методы имеют некоторые недостатки: ограничение в форме изделия, высокие требования к точности используемого инструмента (матрица, пуансон).

#### 1.4 Свойства и полиморфизм оксида алюминия

Оксид алюминия – тугоплавкое соединение белого цвета, имеет температуру кипения 3530 °С, по структуре существует в виде очень плотной, двухслойной сферической оболочки из ионов кислорода в октаэдрических пустотах которой располагаются ионы алюминия, стабильная решётка – ромбоэдрическая. [8]. Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия. На сегодняшний день, определено 5 фазовых состояний, в которых может находиться гидроксид алюминия - диаспор, бемит, гиббсит, байерит, нордстрандит, при этом оксид алюминия может находиться в природе только в форме корунда.

Гиббсит – компонент, который содержится в большом количестве в бокситах. Структура слоистая, сингония моноклинная, устойчивость наблюдается при температуре ниже 200 °С. При нагревании свыше 200 °С образует бемит, при температуре свыше 450 °С, переходит в гамма оксид алюминия. Согласно [9], на скорость превращения гиббсита влияет влажность исходного материала. Исходный порошок с большей влажностью требует меньшего времени прокаливания, чем высушенный.

Диаспор – очень схожее с бемитом соединение, однако, строение имеет некоторые различия. Диаспор имеет цепочечное строение, тогда как бемит –

слоистое. При гидратации диаспор сразу переходит в корунд, бёмит образует  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , затем в конечном итоге - корунд.

Бёмит – гидроксид алюминия, содержащийся в большом количестве в бокситах, схож по химическому составу с диаспором, кристаллизуется в ромбоидрической сингонии. Согласно [9], при прокаливании бёмита при 1200 °С в течение часа, возможно получить частицы корунда 30 – 100 нм, частицы имели продолговатую форму. Увеличение температуры прокаливании до 1350 °С, влекло за собой увеличение размеров части до 1 мкм.

Байерит – модификация гидроксида алюминия, находящаяся в бокситах. Стабильно возможно существование в моноклинной сингонии, при нагревании может переходить в бёмит, а также в прочие модификации оксида алюминия.

Некоторые свойства и характеристики гидроксидов и оксидов алюминия представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические свойства оксидов и гидроксидов алюминия [10].

| Название материала                       | Плотность г/см <sup>3</sup> | Твёрдость (по шкале Мооса) | Кристаллическая система | Элементарная ячейка                  |
|--|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Гиббсит                                  | 2,42                        | 2,5 – 3,5                  | Моноклинная             | 6Al(OH) <sub>3</sub>                 |
| Байерит                                  | 2,487 – 2,529               | 2,5                        | Моноклинная             | 4Al(OH) <sub>3</sub>                 |
| Бемит                                    | 3,010 – 3,060               | 3,5 – 4                    | Ромбическая             | 4AlO(OH)                             |
| Диаспор                                  | 3,3 – 3,5                   | 6,5 – 7                    | Ромбическая             | 4AlO(OH)                             |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,5 – 3,77                  | -                          | Кубическая              | 7Al <sup>3+</sup> +32O <sup>2-</sup> |
| Корунд                                   | 3,950 – 4,02                | 9                          | Тригональная            | 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |

Температура прокаливании для осуществления полиморфных превращений, а также время, зависят от вида гидроксида, разных условий среды получения.

При обжиге гидроксидов алюминия, в них происходит ряд превращений, которые могут завершиться образованием корунда или промежуточных фаз. Отличные от корунда фазы в порошке оксида алюминия после прокаливания, могут говорить, о недостаточном времени прокаливания или недостаточной температуре. Схема полиморфных превращений оксида алюминия представлена на рисунке 4.

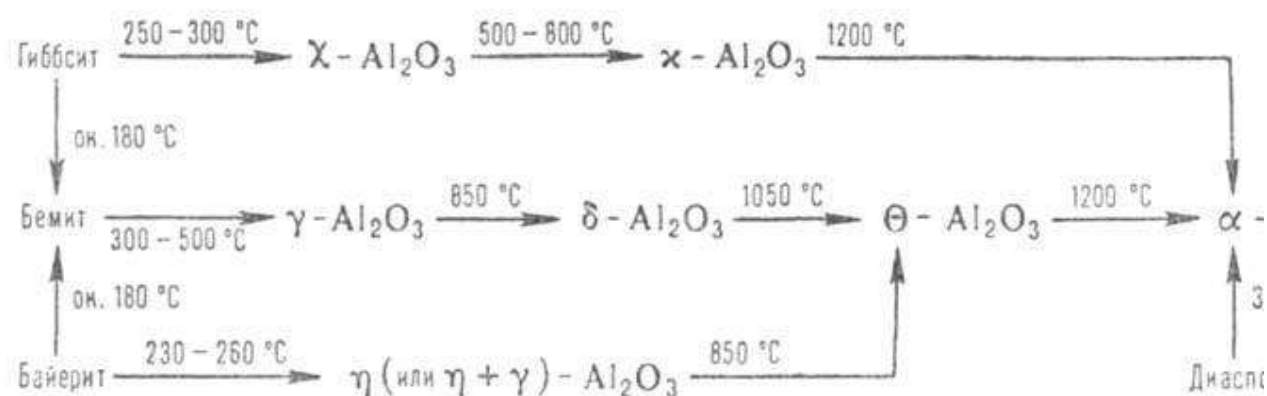


Рисунок 4 – Температурные области устойчивых переходных форм оксида алюминия

Как видно из рисунка 4, для получения стабильного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , оксид алюминия прокаливают продолжительное количество времени, при этом он проходит массу полиморфных превращений. Оксид алюминия переходит в фазу корунда при температуре 1200 °С. Однако, источник [11], говорит о возможности начала перехода оксида алюминия в фазу корунда уже при 900 °С, при этом ссылается на то, что температура полиморфных превращений алюминия на прямую зависит от условий перехода, состояния оксида алюминия и разнообразных добавок в нём, а также давления.

Согласно [9], температурное разложение гидроксидов алюминия сопровождается образованием слабого кристаллического вещества, которое крепнет и образует корунд, это не относится к фазе – диаспору.

В работе [12], прокаливаемый гидроксид алюминия исследовался методом дифференциальной сканирующей калориметрией. При температуре

140 °С, был замечен эндотермический пик, который автор связывает с удалением физически сорбированной воды, следующий эндотермический пик находится при 440 °С, его автор объясняет удалением молекул воды из гидроксида. Экзотермический пик, образовавшийся при 900 °С, связывается с переходом оксида алюминия в модификацию корунда. Таким образом, авторы делают вывод о том, что все промежуточные модификации при прокаливании оксида алюминия являются следствием распада предыдущего соединения, однако,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – является результатом синтеза.

При прокаливании бёмита с дисперсностью 30 – 100 нм 1200 °С, в работе [9] говорилось о получении  $\alpha$ -модификации оксида алюминия, частицы имели червеобразный вид.

Согласно [9], при прокаливании боксита в состав, которого входило несколько модификаций гидроксида алюминия - диаспор, бёмит, каолинит, переход в корундовую фазу проходил при разных температурах. Диаспор перешёл в корунд при 450 – 600 °С, бемит полностью исчез после 550 °С, далее образовывались промежуточные модификации, при температуре свыше 1000 °С образовывался корунд.

Согласно источнику [9], возможен переход оксида алюминия из  $\alpha \rightarrow \gamma$  модификацию, при этом превращение происходит по средствам вибрационных нагрузок. Вследствие сжатия и сдвига при вибрациях возникают внутренние напряжения, которые инициируют  $\alpha \rightarrow \gamma$  переход.

Также исследование описанные в [9] говорит о возможности  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода при воздействии высоких температур, давления и сдвиговых напряжений. После  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода, гамма модификация взаимодействовала с водой, что вызывало образование гидроксида алюминия, который снижал трение и износ.

## 1.5 Влияние добавок на фазовые превращения оксида алюминия

Процесс перехода гидроксидов алюминия в корунд, возможно, интенсифицировать разными добавками. Малые добавки (около 1%) порошковых элементов способны как ускорить процесс перехода нестабильных фаз в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и замедлить его. В таблице 5 представлены элементы и эффект от их добавления на скорость полиморфных превращений оксида алюминия.

Таблица 5 – Добавки в оксид алюминия и их влияние на скорость полиморфного превращения [11].

| Добавка                              | Температура образования $\Theta$ и $\beta$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ , °C | Температура образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , °C |
|--------------------------------------|---|---|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | 706 / 774   | 1107  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ | 765 / 852   | 1096  |
| $\text{MgO}$                         | 814   | 1111  |
| $\text{SiO}_2$                       | 798   | 1108  |
| $\text{SiO}_2+\text{MgO}$            | 778 / 875   | 1141  |
| Без добавок                          | 809   | 1100  |

В работе [9] говорилось о добавках (C, Cr, Mn, Fe, Co, NiCu,  $\text{ZrO}_2$ , P), влияющих на фазовые превращения в оксиде алюминия. Показано, что добавки C, Fe, Mn, Cu ускоряли переход  $\gamma$  в  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тогда как Cr, Ni, Co стабилизировали  $\Theta$  и  $\gamma$  модификации. Добавка диоксида циркония в размере 20 мол.% уменьшала температуру и увеличивала скорость перехода нестабильных фаз в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  уменьшались размеры зёрен. Фосфор замедляет  $\gamma \rightarrow \alpha$  переход.

Авторы работы [13] говорят о действии оксида вольфрама на фазовые превращения в оксиде алюминия на примере системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ .

Порошок  $WO_3$  легко образует связь с  $\gamma-Al_2O_3$  при нагревании до  $500\text{ }^\circ C$ . При дальнейшем увеличении температуры до  $1050\text{ }^\circ C$ , переход оксида алюминия в фазу корунда зафиксирован не был. На основании этого авторы делают вывод - оксид вольфрама обладает ингибирующим свойством при  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходе. Увеличение температуры до  $1150\text{ }^\circ C$ , приводит к выходу алюминия из системы  $Al_2O_3 - W_xO_y$ , и образованию соединения  $Al_2(WO_4)_3$ . На поверхности образцов  $Al_2O_3-WO_3$  был обнаружен твёрдый защитный слой, насыщенный вольфрамовыми оксидами.

В работе [14] систему  $\gamma-Al_2O_3 - WO_3$ , нагревали до температуры  $1150\text{ K}$ . Фазовых превращений типа  $\gamma \rightarrow \alpha$ , зафиксировано не было. Содержание оксида вольфрама составляло менее  $7\text{ мас.}\%$ , при увеличении  $WO_3$  более  $7\text{ мас}\%$ , наблюдалось формирование шпинели  $Al_2(WO_4)_3$  и переход оксида алюминия в корундовую фазу. В заключении авторы делают вывод о том, что полиморфное  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение происходит вследствие наличия на поверхности зон типа  $Al-O-Al$ . Указанные зоны называют «напряжёнными группами», вероятно, в них происходит зарождение  $\alpha$ -модификации  $Al_2O_3$ .

Система  $Al_2O_3 - WO_3$ . В сборнике [15] была показана диаграмма состояния  $Al_2O_3 - WO_3$ . На диаграмме. Варинг обозначил устойчивое соединение  $Al_2(WO_4)_3$ , соотношение оксида алюминия к оксиду вольфрама должно составлять  $2:5$ . Диаграмма  $Al_2O_3 - WO_3$ , представлена на рисунке 5.

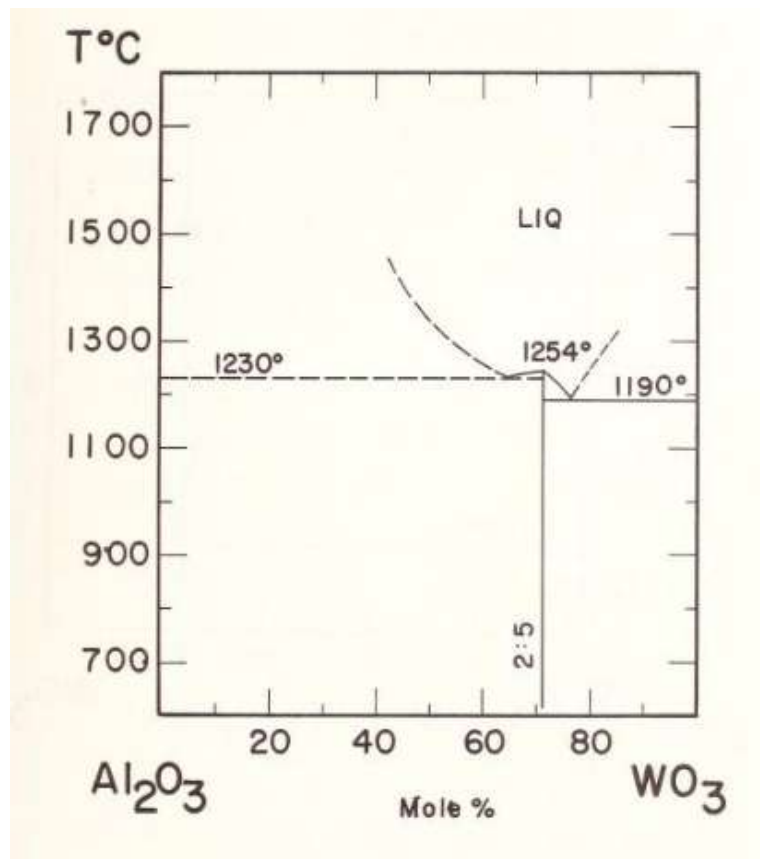


Рисунок 5 – диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Источник [16], сообщает о стабильных соединениях между оксидом алюминия и вольфрамом:

- а)  $\text{Al}_2\text{W}_n\text{O}_{3(n+1)} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{WO}_3$ , где  $n = 2,5 \div 3$  при температуре  $< 1254$  °С;
- б)  $\text{Al}_2\text{W}_n\text{O}_{3(n+1)} - \text{Al}_2\text{O}_3$  – эвтектика при температуре 1230 °С и 60 – 70 мол.%  $\text{WO}_3$ ;
- в)  $\text{Al}_2\text{W}_n\text{O}_{3(n+1)} - \text{WO}_3$  – эвтектика при температуре 1190 °С и 70 – 80 мол.%  $\text{WO}_3$ ;

Взаимодействие между чистым вольфрамом и оксидом алюминия начинается при 1900 °С и характеризуется увеличением пористости из-за испарения летучих продуктов реакции, сам процесс занимает длительное время. Место контакта  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$  – границы зёрен.



Согласно диаграмме состояния [17] в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  синтезируются алюминий – вольфрамовые бронзы типа  $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$  путем отжига порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$  выше  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Алюмовольфраматы  $\text{Al}_2(\text{WO})_3$ ,  $\text{AlWO}_4$ ,  $\text{AlWO}_3$  и  $\text{Al}_x\text{WO}_3$  являются более распространенными соединениями вольфрамата алюминия (область гомогенности варьируется от 0,105 до 0,135). Температура плавления бронз в зависимости от стехиометрического соотношения варьируется незначительно, и составляют  $1225 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$  [18].

Алюмовольфраматные соединения получают как физическими и химическими методами. Традиционно  $\text{Al}_2(\text{WO})_3$  образуется путем свободного спекания смеси исходных порошков в диапазоне температур от  $1100$  до  $1175\text{ }^\circ\text{C}$  при длительной изотермической выдержке. Спекание в защитных атмосферах способствует формированию бронз типа  $\text{AlWO}_4$ ,  $\text{AlWO}_3$  при температурах выше  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Приложение давления способствует уменьшению температуры спекания до  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Применение методов «мягкой» химии позволило значительно уменьшить температуры получения бронз от  $650\text{ }^\circ\text{C}$  [19, 20].

Алюмовольфраматные бронзы актуальны для различных областей применения вследствие интересных физических и химических свойств. Алюмовольфраматы имеют необычно высокую ионную проводимость [21], обладают отрицательным значением теплового расширения [22] и проявляют высокую адсорбцию и эмиссию. Низкое тепловое расширение обусловлено структурным фактором, в частности достаточно гибким структурным каркасом, состоящим из структурных единиц с общими вершинами [22]. Таким образом,  $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$  могут выступать в качестве компенсатора теплового расширения композиционных материалов с целью контроля общего КТР композитов.

## 2 Объект и методы исследования

Композиционный керамический материал  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  был получен при использовании следующих компонентов:

- нанокристаллический порошок оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (производство США);
- наноразмерный прекурсор вольфрамата циркония  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полученный, гидротермальным методом [3].

Доля вольфрамата циркония в композиционном материале составляла 20, 30, 40, 50 мас. %.

Для равномерного распределения  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в порошковой смеси исходные компоненты перемешивали в планетарной мельнице АГО-2. Рабочая емкость представляла собой стальной барабан с керамическим вкладышем объемом 150 мл. Мелющие тела представляли собой корундовые шары с диаметром 8 мм. Продолжительность механической обработки составила 1 минуту.

Для получения керамических композиционных материалов предварительно подготовленные смеси порошков подвергались горячему прессованию в графитовых пресс-формах при температуре 1000, 1150, 1200°C, время выдержки варьировалось от 10 до 30 минут при давлении 35 МПа в защитной атмосфере аргона. Скорость нагрева была 120 °C/мин. После нагрева образцы подвергались закалке до комнатной температуры в течение 10 минут.

Схема технологического процесса получения образцов композиционной керамики представлена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Технологическая схема получения керамических композиционных материалов методом горячего прессования

Морфологические исследования материалов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515, просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 и оптическом микроскопе Altami. Средний размер частиц и зерен порошка определялся методом случайных секущих по изображениям, полученных с микроскопов.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением, съёмка велась с шагом  $0.05^\circ$ , экспозиция 5с. в диапазоне углов от  $17^\circ$  до  $80^\circ$ . Идентификация фаз проводилась путем сопоставления дифракционных максимумов с картами базы данных ASTM.

Высокотемпературные рентгеновские исследования проводились на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Сканирование проводилось по точкам в диапазоне углов  $2\theta=10 - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 3 с. в каждой точке. Для съёмки при высоких температурах использовалась камера AntonPaar НТК16. Для идентификации фазового состава использовалась порошковая база данных ICDD PDF – 2 (2004) и структурная база данных ICSD. Уточнение параметров решётки и уточнение структуры методом Ритвельда проводилось в программе TOPAS v4.2.

Для определения процессов, происходящих при нагревании порошков, проводили дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ). Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Исследования проводились в кислород-аргоновой атмосфере (20%  $\text{O}_2$ ) в диапазоне температур 25 – 1200  $^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева 20  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В эксперименте использовались платиновые тигли. Обработка термических данных осуществлялась при помощи Microcal(TM).

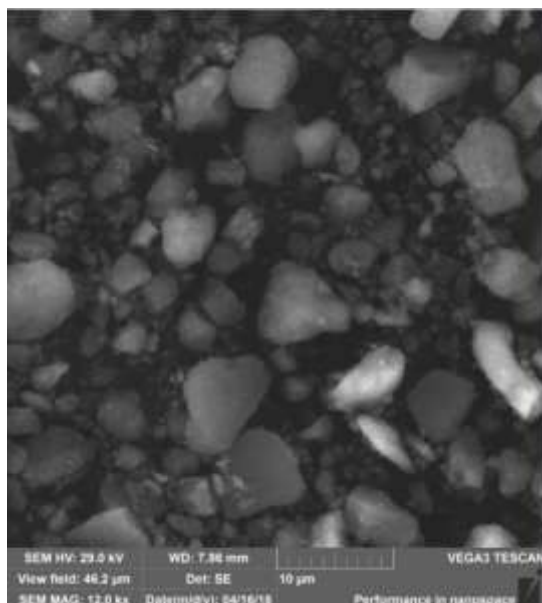
Измерения микротвердости проводились на твердомере ПМТ – 3 с нагрузкой на индентор 200 г. Микротвердость определяли, как отношение величины нагрузки к площади поверхности отпечатка. По полученным результатам рассчитывалась микротвердость по формуле:

$$HV = \frac{1.854 \cdot P}{d^2} \quad (3)$$

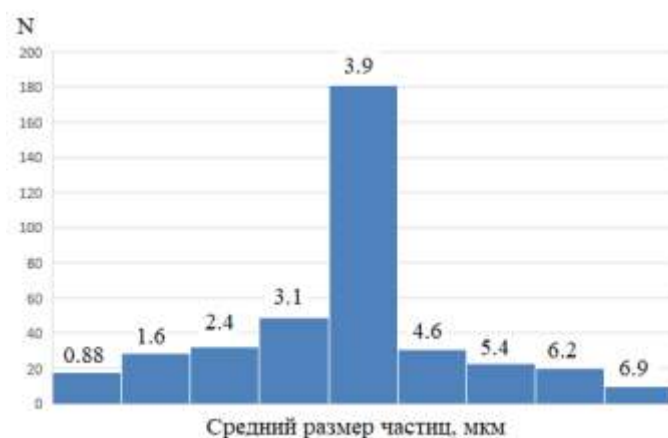
где  $P$  — величина нагрузки в кг,  $d$  — среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка в миллиметрах после снятия нагрузки.

### 3 Результаты исследования

Исходный порошок оксида алюминия был представлен в виде плотных частиц нерегулярной формы, средний размер которых составлял 3,5 мкм, рисунок 7 а,  $\sigma = 2$  мкм. Распределение частиц по размерам носило унимодальный характер, рисунок 7 б.



А)



Б)

Рисунок 7 – А) - РЭМ изображение нанокристаллического оксида алюминия;  
Б) - распределение частиц оксида алюминия по размерам

Рентгеновские исследования показали, что исследуемый порошок оксида алюминия имеет сложный фазовый состав, который представлен преимущественно корундом в ромбоэдрической модификации, а также гексагональной, кубической,  $\delta$  – и аморфной фазами  $Al_2O_3$ , а также диаспором и гидроксидом алюминия  $Al(OH)_3$  (модификация - нордстрандит). Образующиеся модификации оксида алюминия в значительной мере зависят от предшественников и способа получения порошка [23].

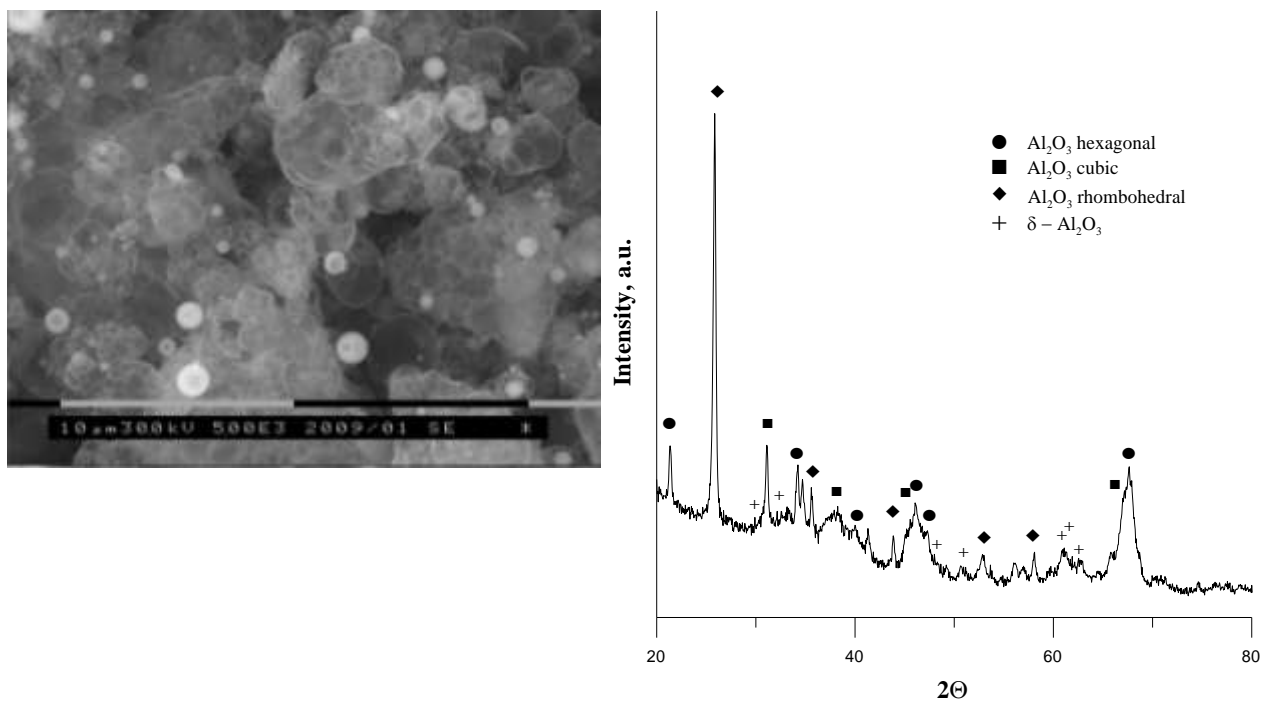


Рисунок 8 – РЭМ изображение и рентгенограмма нанокристаллического оксида алюминия

Морфология порошка  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлена единичными частицами с размером от 30 нм до 0.7 мкм и сросшимися вытянутыми частицами, средний продольный размер которых не превышал 13 мкм, средний поперечный размер - 1 мкм, рисунок 9. Рентгенофазовый состав представлен тетрагональной фазой  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

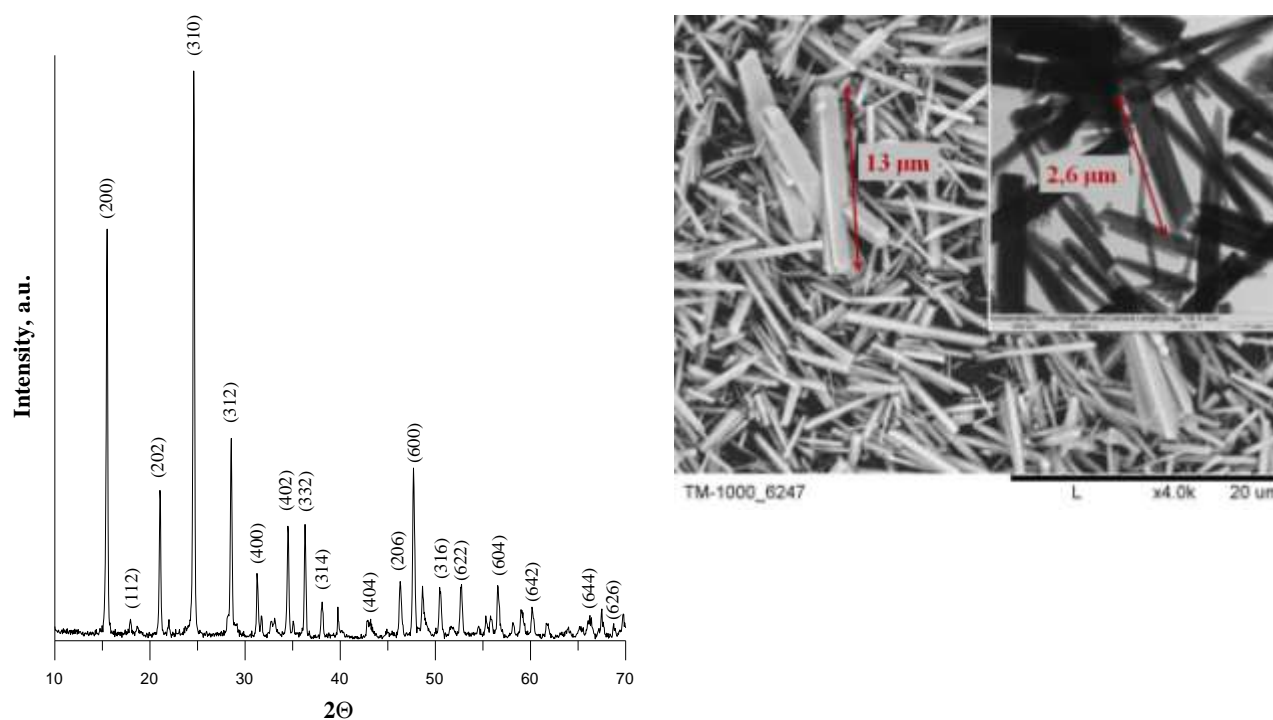


Рисунок 9 – Рентгенограмма и изображение порошка  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

Для равномерного распределения компонентов системы перемешивание порошковых систем осуществлялось в планетарной мельнице. После механической обработки в течение 1 минуты наблюдалось увеличение размеров агломератов, принадлежащих  $Al_2O_3$  до 17 мкм. Дальнейшее перемешивание способствовало разрушению вновь образованных агломератов и незначительному уменьшению их размеров до 11 мкм. В свою очередь, частицы порошка прекурсора вольфрамата циркония разрушались во время механической обработки, средний продольный размер  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  после механической обработки уменьшился с 13 мкм до 3 мкм. Изображения порошков до и после перемешивания представлены на рисунке 10.

Перемешивание привело к росту величины насыпной плотности, характеризующей плотность порошка в неуплотненном состоянии, с  $0,74 \text{ г/см}^3$  для исходной смеси порошков до  $1,2 \text{ г/см}^3$ .

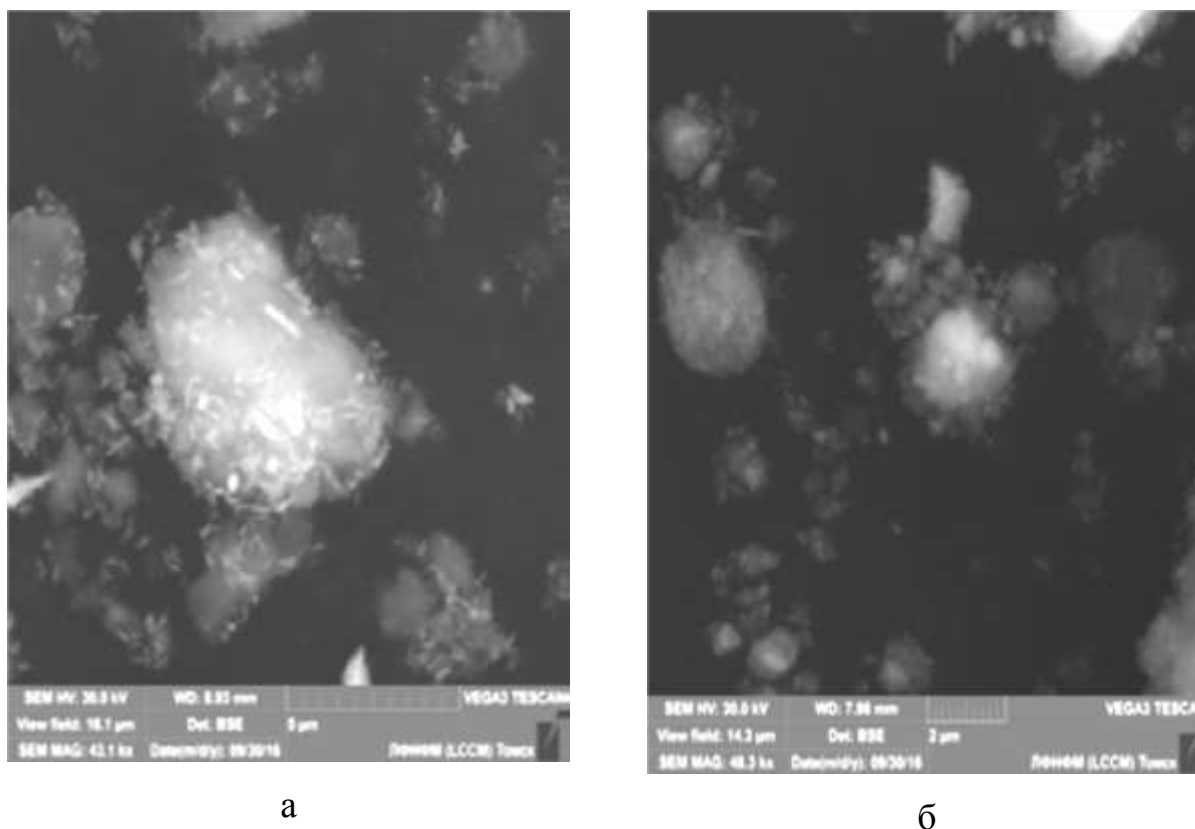


Рисунок 10 – РЭМ-изображения порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 30 мас%  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  после механической активации в течение а) 0 мин; б) 1 мин

Для определения фазовых превращений, протекающих в порошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под действием температуры, были проведены термический анализ и высокотемпературные *in situ* исследования.

На рисунке 11 представлены результаты термического анализа смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 30 мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Видно, что нагрев порошка сопровождался непрерывной потерей массы от комнатной температуры до  $1025^\circ\text{C}$  и сопровождался тепловыми эффектами, присутствующие на ДСК - кривой. Методом термогравиметрии была вычислена общая потеря массы, которая составила 24.73 %. При этом потеря массы происходила неравномерно, о чем свидетельствуют данные ТГ – кривой, на которой можно выделить несколько участков. Видно, что в температурном интервале от 25 до  $170 \pm 10^\circ\text{C}$  потеря массы составила 4,4 %,  $\Delta g = 5,9\%$  в диапазоне от 170 до  $500 \pm 10^\circ\text{C}$  и на участке от 500 до  $1025 \pm 10^\circ\text{C}$  составила 14,5 %.



Температурные интервалы участков, соответствующие уменьшению массы порошка, согласуются с положением тепловых рефлексов на ДСК кривой.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) показала, что на экспериментальной кривой регистрировалось несколько пиков: широкий экзотермический пик с максимумом  $290 \pm 10^\circ\text{C}$ , эндотермический эффект при  $800 \pm 10^\circ\text{C}$ , экзотермический пик, соответствующий  $880 \pm 10^\circ\text{C}$ . Первый экзотермический пик можно описать как совокупность тепловых эффектов, наблюдающихся в широком температурном диапазоне от 30 до  $650^\circ\text{C}$ .

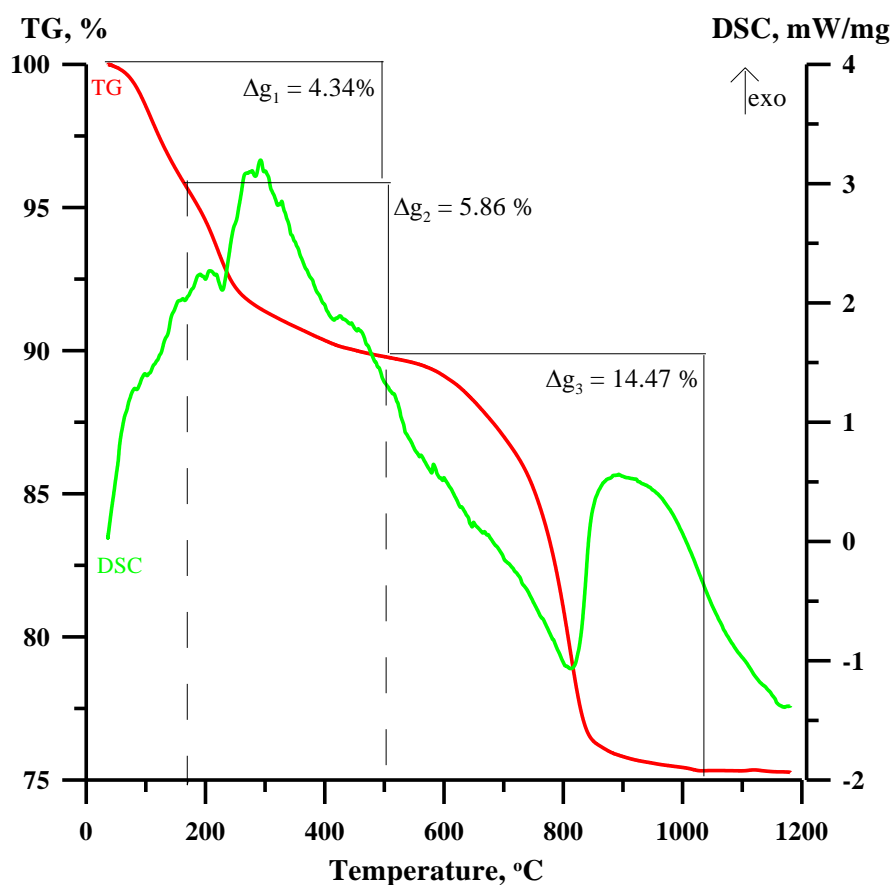


Рисунок 11 – Термогравиметрический анализ смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас } \%$



Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования показали, что при комнатной температуре фазовый состав порошковой смеси представлен тригональной фазой  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также корундом и фазами

гидроксида алюминия. Увеличение температуры нагрева до 300 °С привело к исчезновению рефлексов, принадлежащих прекурсор, и уменьшению интенсивности дифракционных максимумов, принадлежащих  $(Al_2O_3)_x \cdot (H_2O)_y$ , рисунок 12. На рентгенограмме, соответствующей порошковой системе, нагретой до 700 °С, регистрируются рефлексы, соответствующие кубической модификации вольфрамата циркония, оксиду  $ZrO_2$ . Дальнейшее повышение температуры до 800 °С способствует образованию нового соединения  $Al_2(WO_4)_3$ , наряду с  $ZrO_2$ .

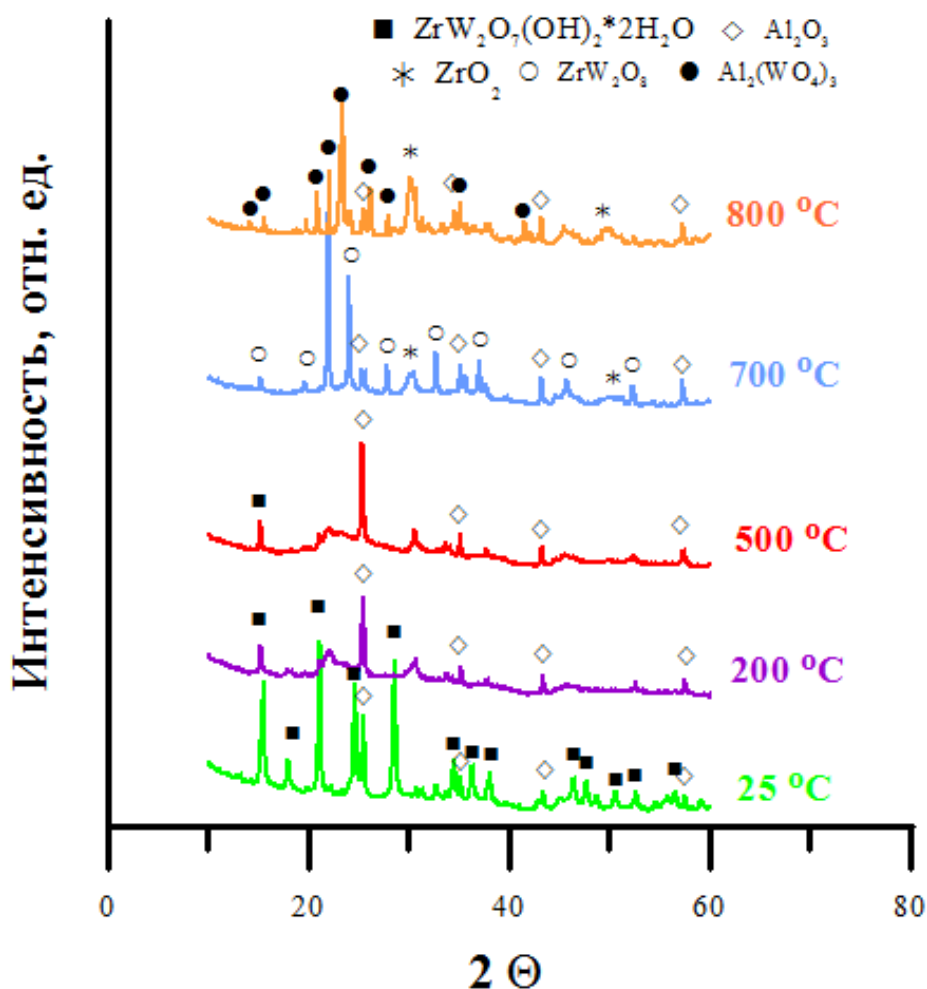


Рисунок 12 – Дифрактограммы  $Al_2O_3-ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  при нагреве от 25 до 800 °С.

Совместная интерпретация результатов термического и высокотемпературного рентгенофазового анализа позволила выявить

структурно – фазовые превращения, протекающих в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что нагрев до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению рефлексов прекурсора на дифрактограмме, сопровождается потерей массы и тепловым эффектом. В связи с этим, вероятно, данный процесс можно интерпретировать как выход молекул воды и гидроксильной группы из соединения  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , приводящий к изменению структуры исходного прекурсора в вольфрамат циркония. Данное предположение подтверждается результатами, полученными в [24].

Таким образом, дегидратация прекурсора  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сопровождалась интенсивной потерей массы с формированием кристаллов  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  и их последующим ростом до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (согласно дифрактограмме порошка, нагретого до указанной температуры):  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{ZrW}_2\text{O}_8(\text{аморфн.}) + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ .

Кроме этого, в процессе нагрева на рентгенограммах наблюдалось уменьшение интенсивности пиков  $\text{Al}(\text{OH})_3$  вплоть до их полного исчезновения при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Оксид алюминия характеризуется сложным изоморфизмом и имеет широкий спектр различных модификаций [26], рисунок 13. Сложно определить по какой из предложенных схем протекают фазовые превращения до формирования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

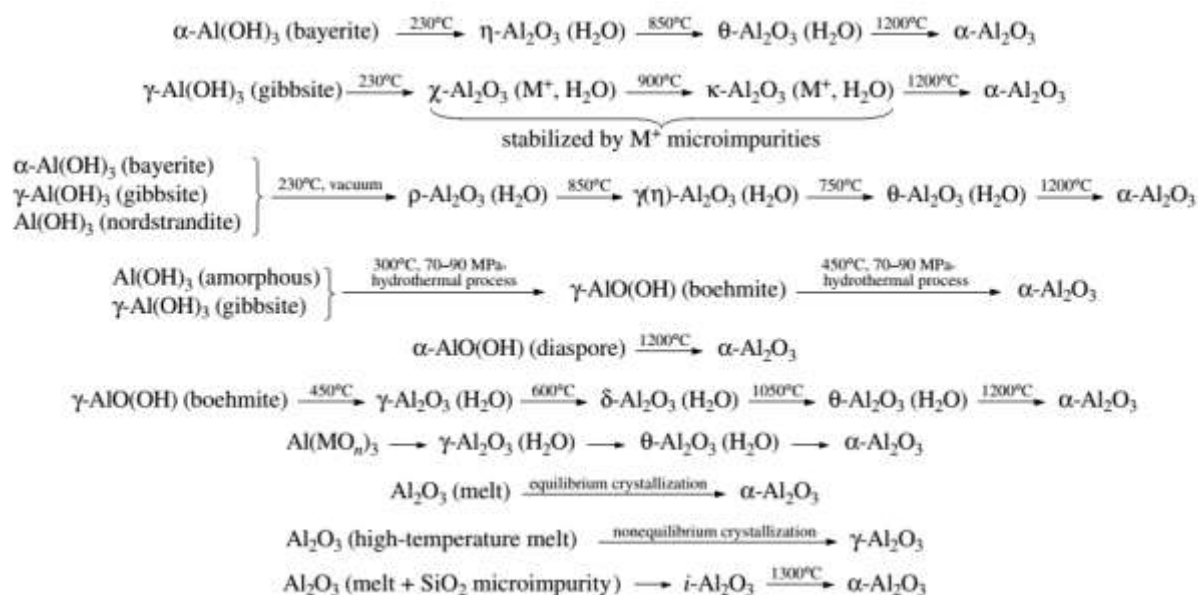


Рисунок 13 – Схематическое изображение фазовых превращений для получения оксида алюминия.

Промежуточные метастабильные модификации оксида алюминия, присутствующие в исследуемом порошке, а также гидроксид алюминия содержат некоторое количество воды, которая удаляется при нагреве до высоких температур [25]. Согласно предложенной схеме, переход гидроксида алюминия в стабильную фазу  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит выше  $230^\circ\text{C}$ . Вероятно, потеря массы порошка, наблюдаемая до  $700^\circ\text{C}$ , объясняется дегидратацией гидроксидов алюминия и метастабильных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Мощный эндотермический пик с началом при  $800 \pm 10^\circ\text{C}$ , вероятно, связан с разложением вольфрамата циркония на оксид циркония и оксид вольфрама и формированием вольфрамата алюминия  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ . Согласно исследованиям, проведенным группой американских ученых, вольфрамат циркония теряет стабильность выше  $770^\circ\text{C}$ , что сопровождается распадом вещества на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{WO}_3$  [26]. В работе [27] показано, что данное превращение сопровождается тепловым эффектом. При этом оксид вольфрама вступает в химическое взаимодействие с оксидом алюминия с образованием алюмовольфрамовой бронзы:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Горячее прессование. На рисунке 14 представлены изображения полированной поверхности композита  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученного горячим прессованием. Структура горячепрессованной керамики представлена серыми зернами со средним размером 0,4 мкм, окруженными светлой сеткой, и белыми включениями нерегулярной формы. Микроскопические исследования. Съемка проводилась в режиме BSE (обратно - рассеянных электронов). В этом случае можно получить информацию не только о состоянии поверхности материала, но и его элементном составе. Частицы, обладающие большим атомным номером, выглядят светлее по сравнению с частицами, обладающими меньшим атомным номером. Исходя из этого положения, можно сделать вывод, что белые частицы содержат в большей степени атомы вольфрама (атомный вес 183,85), частицы более темного цвета – атомы кислорода и алюминия.

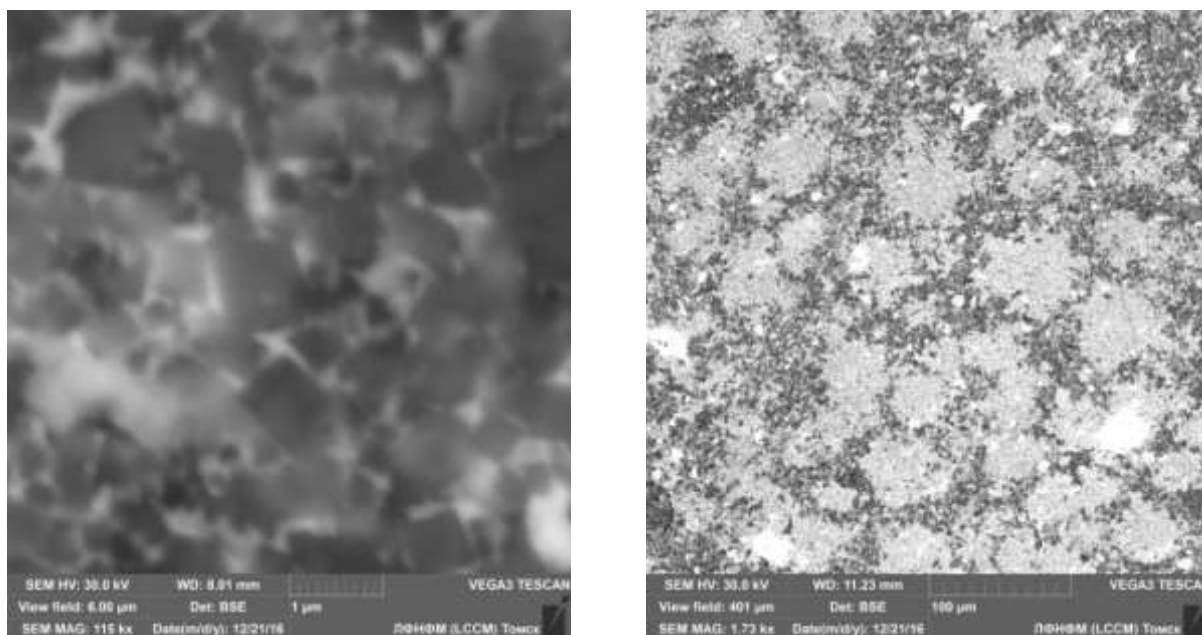


Рисунок 14 – Изображение полученного композиционного материала  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30 мас %  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 15 приведены рентгенограммы керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас } \%$   $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученных при 1100, 1150 °С и 1200 °С с изотермической выдержкой в течение 10 минут. Фазовый состав композиционных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас } \%$   $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был представлен следующими модификациями: тригональный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , моноклинный  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{W}_x\text{O}_y$  в различных модификации. На дифрактограмме композиционного материала, спеченного при 1100 °С, присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие шпинели  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ . Увеличение температуры спекания до 1150 °С влечёт за собой исчезновение рефлексов принадлежащих алюмовольфрамовым соединениям. Состав композита полученного при температуре 1200 °С с изотермической выдержкой 10 минут был представлен альфа оксидом алюминия, диоксидом циркония в моноклинной фазе и оксидами вольфрама, дифракционные пики алюмовольфрамовых бронз обнаружены небыли.

Далее были проведены исследования зависимости фазового состава композита от температуры изотермической выдержки. Образец полученный при температуре 1150 °С с изотермической выдержкой 30 минут был представлен диоксидом циркония, оксидами вольфрама и алюминия, а также алюмовольфрамовым соединением  $\text{AlWO}_4$

Варьирование массовой доли  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в исходной порошковой шихте не привело к качественному изменению фазового состава, однако наблюдалось количественное изменение сосуществующих фаз. Так, для композитов, полученных при 1150 °С, содержание  $\text{AlWO}_4$  увеличилось с 11 % до 29 %, доля оксида алюминия уменьшилась с 63 до 38 % при концентрации прекурсора 20 и 50 мас %, соответственно.

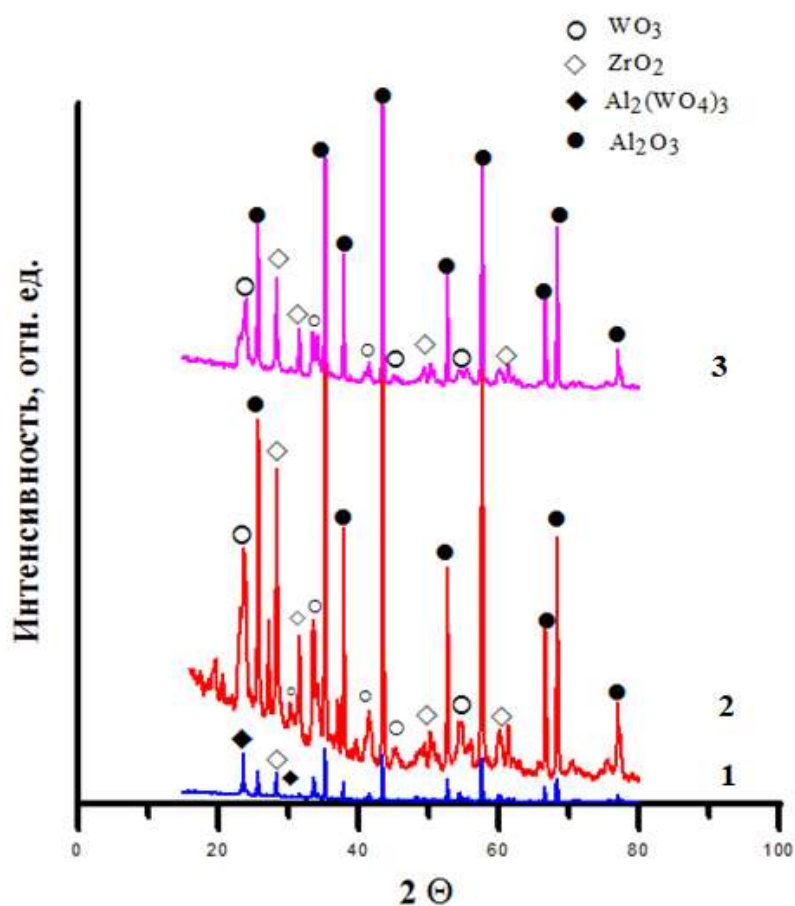


Рисунок 15 – Рентгенограммы композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 30 мас % ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, полученных при (1) 1100, (2) 1150 и (3) 1200 °С с изотермической выдержкой 10 минут

Формирование алюмовольфрамата AlWO<sub>4</sub> обусловлено термическим разложением Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Согласно проведенным высокотемпературным *insitu* рентгеновским исследованиям, в исследуемой порошковой системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O образуется алюмовольфрамовая бронза Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> выше 800 °С, также удалось получить подобное соединение в образце печённом при 1100 °С. Известно [28], что соединение Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> синтезируется путем твердофазной реакции между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> и обладает отрицательным значением КТР ( $\alpha = -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) в интервале температур 25 – 850 °С. Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> имеет ограниченную область стабильности: под действием давления и температуры происходит разложение Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> на AlWO<sub>4</sub> и WO<sub>3</sub>.

с частичной потерей кислорода. С другой стороны,  $AlWO_4$  образуются вследствие взаимодействия между оксидом алюминия и оксидом вольфрама в инертной среде выше  $1110\text{ }^\circ\text{C}$  [29]. Согласно диаграмме состояния  $Al_2O_3$  и  $WO_3$ , температуры плавления бронз в зависимости от стехиометрического соотношения варьируется незначительно, и составляют  $1225 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Исследуемые композиционные материалы на основе оксида алюминия, полученные при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , не имели в составе  $AlWO_4$ , что, вероятно, обусловлено их плавлением.

Изменение продолжительности изотермической выдержки привело к изменению фазового состава горячепрессованных композитов и образованию шпинели типа  $AlWO_4$ . Вероятно времени изотермической выдержки 10 минут, при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  недостаточно для протекания реакции между оксидом алюминия и вольфрама, и образования подобных алюмовольфрамовых соединений. На рентгенограммах регистрируются рефлексы оксида алюминия, диоксида циркония и оксида вольфрама.

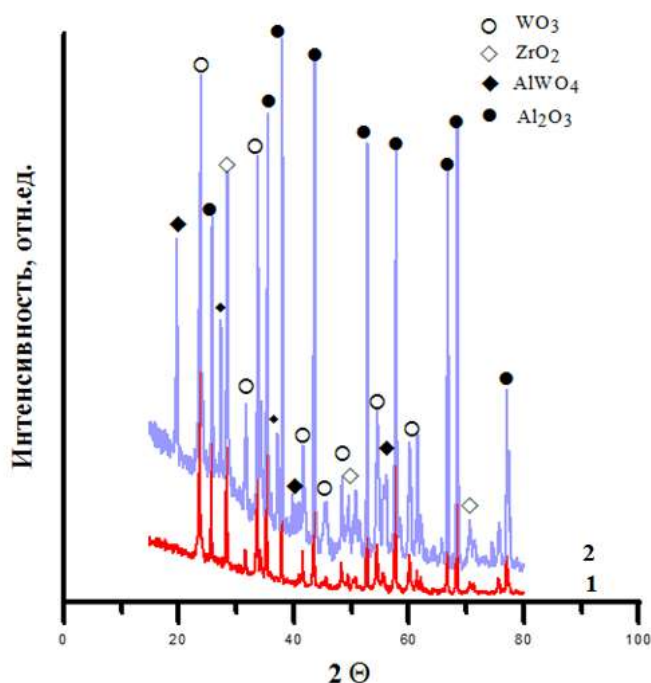


Рисунок 16 – Рентгенограммы композитов  $Al_2O_3$ - 30 мас %  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , полученных при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой (1) 10 и (2) 30 минут



Таким образом, при спекании  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекают сложные фазовые превращения. Основные фазовые переходы и химические реакции, протекающие в исследуемой порошковой системе, схематично представлены на рисунке 17.

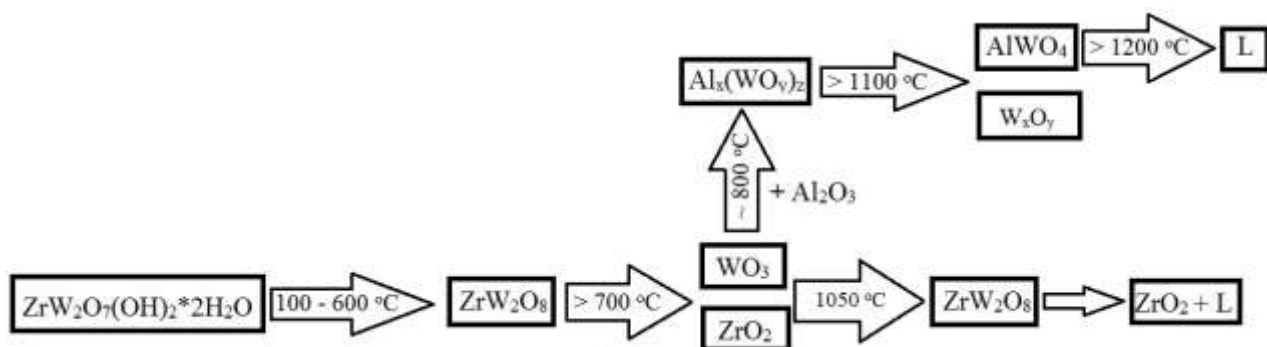


Рисунок 17 – Схематическое изображение фазовых превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**-ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

|               |                            |
|---------------|----------------------------|
| <b>Группа</b> | <b>ФИО</b>                 |
| 4БМ6А         | Кондратенко Антон Игоревич |

|                            |                                   |                                  |  |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| <b>Инженерная школа</b>    | Новых производственных технологий | <b>Отделение</b>                 | Материаловедение                         |
| <b>Уровень образования</b> | Магистратура                      | <b>Направление/специальность</b> | Материаловедение и технологии материалов |

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

|  |   |
|--|---|
| 1. Стоимость ресурсов проектной работы: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих | - Инициатор проекта ИФПМ СО РАН;<br>- Примерный бюджет проекта 2 млн.руб.;<br>- В исследовании задействованы 2 человека: руководитель проекта, инженер-исследователь; |
| 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов   | - Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов».<br>- Минимальный размер оплаты труда в 2018 году составляет 9750 руб.         |
| 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования                        | - Отчисления по страховым взносам – 27.1% от ФОТ  |

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**


|  |   |
|--|---|
| 1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения | - Потенциальные потребители результатов исследования<br>- SWOT-анализ   |
| 2. Планирование и формирование бюджета проектной работы  | - Планирование работ по НИИ,<br>- Расчет бюджета затрат на исследование |
| 3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования        | - Определение ресурсной и финансовой эффективности НИИ                  |

**Перечень графического материала:**

1. Матрица SWOT
2. Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

**Задание выдал консультант:**

|  |              |                               |   |             |
|--|--------------|-------------------------------|---|-------------|
| <b>Должность</b>                             | <b>ФИО</b>   | <b>Ученая степень, звание</b> | <b>Подпись</b>  | <b>Дата</b> |
| Доцент отделения социально-гуманитарных наук | Петухов О.Н. | к.э.н.                        |  |             |

**Задание принял к исполнению студент:**

|               |                            |                |             |
|---------------|----------------------------|----------------|-------------|
| <b>Группа</b> | <b>ФИО</b>                 | <b>Подпись</b> | <b>Дата</b> |
| 4БМ6А         | Кондратенко Антон Игоревич |                |             |

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Темой дипломного исследования является «исследование влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов». Объектом исследования является композиционный материал  $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ .

Цель работы – исследование влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов.

В результате исследования были получены образцы керамики методом горячего прессования, установлено влияние вольфрамата циркония на фазовый состав композиционной керамики на основе  $Al_2O_3$ .

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности исследования, оценка его эффективности, уровня возможных рисков. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) оценка коммерческого потенциала НИИ,
- 2) оценка научно-технического уровня исследования;
- 3) планирование этапов исследования;
- 4) оценка материально-технической стоимости исследования;
- 5) оценка ресурсоэффективности.

### **4.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Одна из перспективных групп материалов в сфере создания композитов, работающих при высоких температурах - керамика. Керамика обладает высокой термостойкостью, а также коррозионной стойкостью, это позволяет ей работать в агрессивных средах, что затруднительно для металлов.

Композиционные материалы при повышении температуры могут вести себя по-разному, так как состав композиции может иметь разный коэффициент термического расширения.

Вольфрамат циркония – керамика с отрицательным КТР, благодаря этой особенности, данный материал возможно использовать в композиционном материале как компенсатор термического расширения. А также стоит сказать, что его влияние на разнообразные керамические системы и материалы или не изучено, или изучено не в достаточном объёме.

На данный момент не представлено работ по изучению влияния вольфрамата циркония на фазовое равновесие керамики  $Al_2O_3$ .

Проводимое научное исследование не имеет коммерческого потенциала т.к. проводится в рамках научной исследовательской работы. Инновационность данного исследования весьма значительна. Исследование композиционного материала  $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$  проводится впервые. Потенциальными потребителями результатов этого исследования могут быть предприятия машиностроительного профиля, включающие в себя авиакосмические, военно-промышленные, автомобильные отрасли.

#### 4.2 SWOT-анализ

SWOT – (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) - представляет собой комплексный анализ исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

SWOT – анализ проекта даёт возможность оценить факторы и явления, помогающие или препятствующие продвижению проекта на рынок. Анализ проекта возможен с помощью таблицы 6.

Сначала описываются сильные и слабые стороны проекта, для выявления возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 6 – SWOT–анализ проекта

| Сильные стороны  | Возможности во внешней среде  |
|--|---|
| С1. Исследование фазового состояния композиционного материала $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ проводится впервые;<br>С2. Методика исследования является ресурсо-эффективной;<br>С3. Используемая методика – перспективна;<br>С4. Наличие квалифицированного руководителя.       | В1. Возможность использования на мировом уровне;<br>В2. Использование во многих отраслях;<br>В3. Адаптация исследования под иностранные языки.  |
| Слабые стороны   | Угрозы внешней среды  |
| Сл1. Мало данных о некоторых фазах, возникающих в процессе изготовления образцов;<br>Сл2. Мало информации по компенсатору теплового расширения и его модификациям;<br>Сл3. Отсутствие квалифицированных работников для применения исследования в различных отраслях. | У1. Более качественное исследование в других научных центрах;<br>У2. Отсутствие интереса к исследованию со стороны промышленности;<br>У3. Закрытие машиностроительных предприятий на территории РФ. |

Следующий этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

Таблица 7 – Сильные стороны исследования

|                          |    | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--------------------------|----|----|----|----|----|
| Возможности исследования | B1 | +  | +  | +  | +  |
|                          | B2 | -  | +  | +  | -  |
|                          | B3 | +  | +  | +  | -  |

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие сильные стороны и возможности: В1С1С2С3С4, В2С2С3, В3С1С2С3

Таблица 8 - Слабые стороны исследования

|                          |    | Сл1 | Сл2 | Сл3 |
|--------------------------|----|-----|-----|-----|
| Возможности исследования | В1 | 0   | 0   | +   |
|                          | В2 | -   | -   | +   |
|                          | В3 | -   | -   | +   |

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие слабые стороны и возможности: В1Сл3, В2Сл3, В3Сл3.

Таблица 9 – Угрозы исследования

|        |    | С1 | С2 | С3 | С4 |
|--------|----|----|----|----|----|
| Угрозы | У1 | +  | +  | +  | +  |
|        | У2 | +  | +  | +  | +  |
|        | У3 | +  | +  | +  | +  |

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие угрозы исследования: У1С1С2С3С4, У2С1С2С3С4, У3С1С2С3С4.

Таблица 10 – Слабые стороны исследования

|                             |    | Сл1 | Сл2 | Сл3 |
|-----------------------------|----|-----|-----|-----|
| Слабые стороны исследования | У1 | +   | +   | +   |
|                             | У2 | +   | +   | +   |
|                             | У3 | -   | -   | +   |

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие слабые стороны исследования: У1Сл1Сл2Сл3, У2Сл1Сл2Сл3, У3Сл3.

По полученным данным можно сделать следующие выводы - возможности, совместно с сильными сторонами, благоприятствуют развитию спроса на проводимое исследование. Возможные угрозы: более качественные исследования композиционного керамического материала.

Данное исследование не является конечным и не имеет коммерческого потенциала, но отличается инновационностью. При окончании исследования, коммерческий потенциал довольно велик, так как результаты исследования позволят усовершенствовать практически любое оборудование, эксплуатируемое в агрессивных средах, сделает возможным создание новых композиционных материалов и покрытий. Также стоит отметить, что исследование, проводимое в лаборатории, является ресурсоэффективным так как позволяет определить характеристики материала и его фазовый состав с минимальными затратами.

Однако исследование имеет и слабые стороны. Одна из основных слабых сторон присущее любое исследованию – проведение более качественного исследования за рубежом и отсутствие рекомендаций и инструкций к проведению данного исследования.

#### 4.3 Планирование работ по НИИ

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научно-исследовательского проекта;
- определение участников каждого этапа работы;
- установление продолжительности работ;

- построение графика проведения научных исследований.

Структура работ. Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Разделим выполнение дипломной работы на этапы, представленные в таблице 11.

Таблица 11 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

| Основные этапы                                 | № раб | Содержание работ   | Должность исполнителя           |
|--|-------|--|---------------------------------|
| Разработка ТЗ                                  | 1     | Составление и утверждение технического задания   | Руководитель                    |
| Проведение НИР                                 |       |  |                                 |
| Выбор способа решения поставленной задачи      | 2     | Углубленное исследование рабочего материала  | Студент-дипломник               |
|  | 3     | Составление системы исследуемого вещества  | Руководитель, студент-дипломник |
|  | 4     | Составление схемы исследования   | Студент-дипломник, руководитель |
| Теоретические и экспериментальные исследования | 5     | Планирование эксперимента над композицией $ZrW_2O_8 - Al_2O_3$                               | Руководитель, студент-дипломник |
|  | 6     | Изучение/повторение устройства и техники безопасности при работе с необходимым оборудованием | Студент-дипломник               |
|  | 7     | Получение керамического композита и его исследование   | Руководитель, студент-дипломник |
| Обобщение и оценка результатов                 | 8     | Анализ полученных результатов НИР  | Студент-дипломник               |
|  | 9     | Оценка эффективности результатов   | Руководитель                    |



|                        |    |                    |                   |
|------------------------|----|--------------------|-------------------|
| Оформление отчета, НИР | 10 | Составление отчёта | Студент-дипломник |
|------------------------|----|--------------------|-------------------|

#### 4.4 Определение трудоемкости работ

Расчет трудоемкости осуществляется опытно-статистическим методом, основанным на определении ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле

$$t_{ож\ i} = \frac{3 * t_{min\ i} + 2 * t_{max\ i}}{5} \quad (3)$$

где  $t_{ож\ i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{min\ i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{max\ i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Рассчитаем значение ожидаемой трудоёмкости работы:

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используем формулу:

$$T_{pi} = \frac{t_{ож\ i}}{Ч_i} \quad (4)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ож\ i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} * k \quad (5)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения одной работы, календ. дн.;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$k$  – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное. Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}} \quad (6)$$

где  $T_{кг}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вд}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пд}$  – количество праздничных дней в году.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}} = \frac{365}{365 - 104 - 10} = 1,45 \quad (7)$$

тогда длительность этапов в рабочих днях, следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ  $T_k$  нужно округлить до целых чисел.

Таблица 12 – Временные показатели проведения ВКР

| № работы | Исполнители                     | Продолжительность работы |                    |                    |                 |                |           |                |
|----------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|----------------|-----------|----------------|
|          |                                 | $t_{min}$ , чел-дн       | $t_{max}$ , чел-дн | $T_{ож}$ , чел-дн. | $T_p$ , раб. дн | $T_k$ , кал.дн | $U_i$ , % | $\Gamma_i$ , % |
| 1        | Руководитель                    | 1                        | 7                  | 3                  | 3               | 4              | 3,37      | 3,37           |
| 2        | Студент-дипломник               | 14                       | 30                 | 20                 | 20              | 29             | 22,48     | 25,85          |
| 3        | Руководитель, студент-дипломник | 4                        | 15                 | 8                  | 4               | 5              | 4,49      | 30,34          |
| 4        | Руководитель, студент-дипломник | 1                        | 7                  | 3                  | 1,5             | 2              | 1,7       | 32,04          |
| 5        | Руководитель, студент-дипломник | 2                        | 14                 | 7                  | 3,5             | 5              | 3,87      | 35,91          |
| 6        | Студент-дипломник,              | 15                       | 45                 | 27                 | 27              | 29             | 22,6      | 66,21          |

|       |                                 |   |    |    |    |      |      |       |
|-------|---------------------------------|---|----|----|----|------|------|-------|
|       | руководитель                    |   |    |    |    |      |      |       |
| 7     | Руководитель, студент-дипломник | 5 | 18 | 14 | 5  | 12   | 9,3  | 67,91 |
| 8     | Студент-дипломник               | 7 | 21 | 13 | 13 | 20   | 15,5 | 83,41 |
| 9     | Руководитель                    | 1 | 2  | 1  | 1  | 1,45 | 1,12 | 84,5  |
| 10    | Студент-дипломник               | 7 | 21 | 13 | 13 | 20   | 15,5 | 100   |
| Итого |                                 |   |    |    |    | 128  |      |       |

Разработка графика выполнения научно-исследовательского проекта. В качестве графика можно использовать диаграмму Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в рамках таблицы 12 с разбивкой по месяцам и неделям (7 дней) за период времени всех работ. При этом работы на графике выделяются различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за тот или иной этап работы.

Таблица 13 Календарный план-график проведения НИР (Диаграмма Ганта)

| Этап | Вид работы                                     | Исполнители       | $t_k$ | Февраль | Март | Апрель | Май | Июнь |
|------|--|-------------------|-------|---------|------|--------|-----|------|
| 1    | Составление и утверждение технического задания | Руководитель      | 4     |         |      |        |     |      |
| 2    | Изучение тех. документации                     | Студент-дипломник | 29    |         |      |        |     |      |



#### 4.5 Расчет сметы затрат на исследование

Затраты представляют собой все производственные формы потребления денег и измеримых в денежном измерении материальных ценностей, которые служат непосредственной производственной целью.

Рассчитываем смету расходов, включая затраты на приобретение необходимого оборудования для разработки проекта и текущие расходы. Затраты, образующие себестоимость продукции (работ, услуг), группируются в соответствии с их экономическим содержанием по следующим элементам:

$$K_{\text{проекта}} = I_{\text{мат}} + I_{\text{ам.техн}} + I_{\text{зп}} + I_{\text{соц.отч.}} + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} \quad (8)$$

Материальные затраты отражают стоимость приобретенных материалов и сырья, которые входят в состав вырабатываемой продукции, образуя ее основу, или являются необходимыми компонентами при изготовлении продукции.

Таблица 14 – Затраты на получение образца композиционной керамики

| Наименование статей                                      | Кол-во/1<br>изд | Цена,<br>руб./кг | Итого<br>затраты,<br>руб. |
|--|-----------------|------------------|---------------------------|
| порошок оксида алюминия<br>ГОСТ 30559 - 98, кг           | 0,164           | 120              | 19,68                     |
| порошок вольфрамата<br>циркония, кг.                     | 0,287           | 21 600           | 6199,2                    |
| вода дистиллированная ГОСТ<br>6709-72, л                 | 1               | 14               | 14                        |
| рукавицы специальные,<br>термостойкие – 6 мес.           | 1               | 15               | 15                        |
| мыло туалетное ГОСТ 28546-<br>2002 ГОСТ 790-89           | 1               | 35               | 35                        |
| очки защитные ГОСТ Р<br>12.4.013-97, шт.                 | 1               | 58               | 58                        |
| перчатки резиновые,<br>технические ГОСТ 20010-93,<br>пар | 1               | 12               | 12                        |
| Итого  |                 |                  | 6353                      |

Для проведения научно-исследовательской работы требуются разные виды оборудования.

Результаты расчета материальных затрат сведем в таблицу 15.

Таблица 15 – Материальные затраты

| Наименование статей                                 | Количество, шт. | Итого затраты, руб. | Поставщик услуг |
|---|-----------------|---------------------|-----------------|
| Весы аналитические                                  | 1               | □ 1400000           | ЦКП ИФПМ СО РАН |
| Стол лабораторный, до 250 кг                        | 1               |                     |                 |
| Мельница шаровая барабанного типа                   | 1               |                     |                 |
| Баллон высокого давления с аргоном ГОСТ 949-73, 6.4 | 2               |                     |                 |
| Рентгеновский дифрактометр типа ДРОН                | 1               |                     |                 |
| Растровый электронный микроскоп «LEO EVO 50»        | 1               |                     |                 |
| Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100  | 1               |                     |                 |
| Горячий пресс                                       | 1               |                     |                 |
| Прибор синхронного термического анализа STA         | 1               |                     |                 |

Амортизация основных фондов – сумма амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов, вычисленная исходя из их балансовой стоимости и утвержденных норм амортизации. Корректно при расчете затрат учитывать в году приобретения и в последующие годы только ту часть затрат, которая происходит от старения основных фондов в каждом году.

Так как предполагается использовать оборудование по контракту со специализирующейся на этом организацией расчёт амортизации не нужен.

Расчет заработной платы – заработная плата рассчитывается в соответствии с занятостью исполнителей, с учетом районного и тарифного коэффициентов исполнителей.

В состав затрат на оплату труда включаются:

- выплаты заработной платы за фактически выполненную работу;
- выплаты стимулирующего характера по системным положениям;
- выплаты по районным коэффициентам;
- компенсации за неиспользованный отпуск;
- другие виды выплат.

Примем, что полный фонд заработной платы ( $\Phi_{зп}$ ):

$$\Phi_{зп} = 30000 \text{ руб} \quad (19)$$

Отчисления на социальные нужды выражаются в виде единого социального налога, который включает в себя: обязательные отчисления по установленным законодательством нормам органам государственного социального страхования, пенсионного фонда, государственного фонда занятости и медицинского страхования.

Единый социальный налог – 30%.

Рассчитываем отчисления на социальные нужды ( $I_{\text{соц.отч.}}$ ):

$$I_{\text{соц.отч.}} = ЕСН = 0,3 \times \Phi_{зп} = 0,3 \times 30000 = 9000 \text{ руб.} \quad (20)$$

Накладные расходы используют на следующее:

- затраты на текущий ремонт;
- амортизацию основных производственных фондов;
- затраты на охрану труда и пожарную безопасность.

Для проектных отделов накладные затраты составляют 200% от полного фонда заработной платы, тогда:

$$I_{\text{накл.расх.}} = 2 \times \Phi_{\text{зп}} = 2 \times 30000 = 60000 \text{ руб} \quad (21)$$

Прочие затраты – затраты, к которым относятся налоги, сборы, отчисления в специальные внебюджетные фонды, платежи по обязательному страхованию имущества, вознаграждения за изобретение и рационализаторские предложения, за подготовку кадров, оплата услуг связи и т.д. Эти затраты составляют 2% от всех издержек и вычисляются по формуле:

$$\begin{aligned} I_{\text{прочие}} &= 0,02 \times (I_{\text{мат.}} + \Phi_{\text{зп.}} + I_{\text{ам.обор.}} + \text{ЕСН}) \\ &= 0,02 \times (1400000 + 30000 + 9000) = 28780 \text{ руб.} \end{aligned} \quad (22)$$

Рассчитываем себестоимость проекта ( $K_{\text{проекта}}$ ):

$$\begin{aligned} K_{\text{проекта}} &= I_{\text{мат}} + \Phi_{\text{зп}} + I_{\text{ам.обор}} + I_{\text{соц.отч}} + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} \\ &= 1400000 + 30000 + 9000 + 60000 + 28780 \\ &= 1527780 \text{ руб} \end{aligned} \quad (23)$$

Рассчитываем плановые накопления (ПР). Стоимость проекта включает в себя 30% прибыли, таким образом:

$$\text{ПР} = 0,3 \times K_{\text{проекта}} = 0,3 \times 1527780 = 458334 \text{ руб.} \quad (24)$$

Рассчитываем стоимость проекта (Ц):

$$\text{Ц} = K_{\text{проекта}} + \text{ПР} = 1527780 + 458334 = 1986114 \text{ руб.} \quad (25)$$

В таблице 16 представлена смета затрат на НИИ.

Таблица 16 - Смета затрат на научно-исследовательскую работу

| Виды затрат              | Обозначение          | Сумма затрат, руб. |
|--------------------------|----------------------|--------------------|
| Материальные затраты     | $I_{\text{мат}}$     | 1400000            |
| Амортизация оборудования | $I_{\text{ам,обор}}$ | -                  |



|                                |                        |         |
|--------------------------------|------------------------|---------|
| Затраты на оплату труда        | ЗП                     | 30000   |
| Отчисления на социальные нужды | $I_{\text{соц.отч}}$   | 9000    |
| Накладные расходы              | $I_{\text{накл.расх}}$ | 60000   |
| Прочие затраты                 | $I_{\text{прочие}}$    | 28780   |
| Себестоимость проекта          | $K_{\text{проекта}}$   | 1527780 |
| Плановые накопления (прибыль)  | ПР                     | 458334  |
| Стоимость проекта (цена)       | Ц                      | 1986114 |

#### 4.6 Определение научно-технического уровня проекта

Для оценки научной ценности, технической значимости и эффективности проекта необходимо: рассчитать коэффициент научно-технического уровня. Коэффициент НТУ рассчитывается при помощи метода балльных оценок, в котором каждому из признаков НТУ присваивается определенное число баллов по принятой шкале. Общую оценку приводят по сумме баллов по всем показателям с учетом весовых характеристик. Общая оценка рассчитывается по формуле:

$$НТУ = \sum_{i=1}^n k_i \cdot П_i, \quad (26)$$

где  $k_i$  – весовой коэффициент  $i$  – го признака;

$П_i$  – количественная оценка  $i$  – го признака.

Таблица 17 - Весовые коэффициенты НТУ

| Признаки НТУ           | Весовой коэффициент |
|------------------------|---------------------|
| Уровень новизны        | 0,5                 |
| Теоретический уровень  | 0.4                 |
| Возможность реализации | 0.2                 |

Таблица 18 - Шкала оценки новизны

| Баллы | Уровень                  |
|-------|--------------------------|
| 1-4   | Низкий НТУ               |
| 5-7   | Средний НТУ              |
| 8-10  | Сравнительно высокий НТУ |
| 11-14 | Высокий НТУ              |

Таблица 19 - Значимость теоретических уровней

| Характеристика значимости теоретических уровней   | Баллы |
|---|-------|
| Установка законов, разработка новой теории  | 10    |
| Глубокая разработка проблем, многосторонний анализ, взаимозависимость между факторами                       | 8     |
| Разработка способа (алгоритм, устройство, программы)  | 6     |
| Элементарный анализ связей между факторами (наличие гипотезы, объяснение версий, практические рекомендации) | 2     |
| Описание отдельных факторов (вещества, свойств, опыта, результатов)   | 0.5   |

Таблица 20 - Возможность реализации по времени

| Время реализации     | Баллы |
|----------------------|-------|
| В течение первых лет | 10    |
| От 5 до 10 лет       | 4     |
| Свыше 10 лет         | 2     |

$$k_1 = 0.5, P_1 = 6, k_2 = 0.4, P_2 = 7, k_3 = 0.2, P_3 = 10$$

$$НТУ = 0.5 * 6 + 0.4 * 7 + 0.2 * 10 = 7,8 \quad (27)$$

По полученным результатам расчета коэффициента научно-технического уровня можно сделать вывод, что данный проект имеет

хорошие показатели новизны, значимости теоретического уровня. Также при продолжении данного исследования и его завершения работа может получить огромный потенциал, так как будет способствовать:

- 1) развитию новых материалов с регулируемыми тепловыми свойствами;
- 2) замене большинства дорогостоящих металлических и полимерных материалов на керамические композиты;
- 3) развитию машин с более высоким КПД;
- 4) увеличению срока службы особо ответственных деталей.

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| Группа | ФИО                        |
| 4БМ6А  | Кондратенко Антон Игоревич |

|                     |                                   |                           |  |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|--|
| Инженерная школа    | Новых производственных технологий | Отделение                 | Материаловедение                         |
| Уровень образования | Магистратура                      | Направление/специальность | Материаловедение и технологии материалов |

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

|   |   |
|---|---|
| 1. Характеристика объекта исследования и области его применения | Объектом исследования является керамический композиционный материал $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ . Данный материал может применяться в машиностроении, например, как защитное покрытие. |
|---|---|


### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

|   |   |
|---|---|
| <p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> | <p>1.Повышенная или пониженная температура на рабочем месте.<br/>Не комфортные условия микроклимата могут привести к ухудшению состояния работника, понизить качество работы</p> <p>2.Запылённость.<br/>Повышенная запылённость в следствии, работы с порошками может стать источником раздражения, что приведёт к ухудшению состояния рабочего, а так же может привести к его временной нетрудоспособности.</p> <p>3.Уровень шума.<br/>Повышенный уровень шума, в следствии, с работы с горячим прессом может деструктивно влиять на нервную систему рабочего, понижая уровень качества работ.</p> <p>4. Влажность.<br/>Повышенная или пониженная влажность, из-за расположения лаборатории может сказаться на здоровье рабочего, а так же на используемом материале, в итоге понизив качество проводимого исследования.</p> <p>5.Отсутствие или недостатки естественного света.<br/>При недостатках естественного света, возможно раздражение глаз, моральная</p> |
|---|---|

|  |   |
|--|---|
|  | <p>усталость.</p> <p>6. Не достаточная освещённость рабочей зоны.<br/>При недостатке освещённости рабочей зоны, возможны ошибки в исследовании, неверное его трактование.</p> <p>7. Пожар.<br/>Источник данного опасного фактора может быть не аккуратное обращение с приборами. Данный фактор может привести к остановке рабочего исследования, также возможны травмы рабочих.</p> <p>8. Электробезопасность<br/>Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека. Может привести к смерти рабочего или же его временной не работоспособности.</p> |
| 2. Экологическая безопасность                                  | 1. В ходе производственного цикла материала, могут быть возможны вредные последствия для окружающей среды. Необходимо учитывать способы создания материала, а также соблюдать баланса качества / негативные последствия.  |
| 3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях                       | <p>1. Одна из наиболее вероятных чрезвычайных ситуаций – пожар. Данное происшествие может негативно повлиять на весь комплекс проводимых работ.</p> <p>2. В связи с неспокойной ситуацией в мире, возможно такое происшествие как теракт. Данное происшествие негативно повлияет на здоровье членов лаборатории и на их исследования.</p> <p>3. В связи с географическим расположением лаборатории, возможная ЧС – морозы. Данная ЧС может замедлить или ненадолго приостановить работу лаборатории.</p>  |
| 4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | <p>1. В ходе работы рабочие могут получить травму, которая может на время лишить их трудоспособности.</p> <p>2. Компоновка рабочего места рассчитана на максимальную работоспособность сотрудника лаборатории.</p>  |

|  |  |
|--|--|
| Дата выдачи задания для раздела по линейному графику |  |
|--|--|

**Задание выдал консультант:**

| Должность  | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись   | Дата |
|--|---------------|---------------------------|---|------|
| Ассистент отделения<br>контроля и<br>диагностики | Раденков Т.А. |                           |  |      |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО                        | Подпись | Дата |
|--------|----------------------------|---------|------|
| 4БМ6А  | Кондратенко Антон Игоревич |         |      |

## 5 Социальная ответственность

Темой дипломного исследования является «исследование влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов». Объектом исследования является композиционный материал  $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ .

Цель работы – исследование влияния вольфрамата циркония на структурно-фазовое состояние и свойства керамических композитов.

В результате исследования были получены образцы керамики методом горячего прессования, установлено влияние вольфрамата циркония на фазовый состав керамических композитов,.

Целью раздела «Социальная ответственность» является выявление вредных и опасных факторов в процессе труда, способы избегания их вредного воздействия, определение поведения при чрезвычайных ситуациях. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) выявление вредных и опасных факторов;
- 2) экологическая безопасность;
- 3) безопасность в чрезвычайных ситуациях;
- 4) правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

## 5.1 Производственная безопасность

Таблица 21 – Вредные и опасные факторы

| Источник фактора, наименование видов работ  | Факторы по ГОСТ 12.0.003-74  |  | Нормативные документы  |
|---|--|--|--|
|   | Вредные  | Опасные  |  |
| <p>Работа в лаборатории:</p> <p>1. Работа с порошками: диоксид циркония, оксид алюминия.</p> <p>2. Расположение лаборатории – подвальное помещение.</p> <p>3. Работа с горячим прессом.</p> <p>4. Навеска и смешивание порошков.</p> <p>5. Погодные условия</p> | <p>1. Повышенная или пониженная температура на рабочем месте.</p> <p>2. Запылённость.</p> <p>3. Уровень шума.</p> <p>4. Влажность.</p> <p>5. Отсутствие или недостатки естественного света.</p> <p>6. Недостаточная освещённость рабочей зоны.</p> | <p>1. Пожар.</p> <p>2. Электробезопасность</p> | <p>СанПиН 2.2.4-548-96.</p> <p>ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ.</p> <p>ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ.</p> <p>ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ.</p> <p>ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ.</p> <p>СП 60.13330.2012.</p> <p>СП 52.13330.2011.</p> <p>Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ.</p> |



### 5.1.1 Анализ вредных факторов

Повышенная или пониженная температура на рабочем месте. Источниками данного вредного фактора могут являться погодные условия, частота и продолжительность проветривания помещения, исправная работа системы теплоснабжения. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. Такой вредный фактор может повлечь за собой уменьшение работоспособности сотрудников, также может стать катализатором для появления разного рода заболеваний простудного класса. Для минимизации вредоносного влияния этого фактора на работника, применены следующие меры: в лаборатории имеется два масляных обогревателя марки BalluBOH/CL – 09 на случай отключения или неисправности системы теплоснабжения, проветривания необходимо проводить в отсутствие рабочих, материалы должны быть убраны в безопасное от попадания потоков воздуха место (во избежание распыления). В лаборатории поддерживается температура воздуха 20 – 23<sup>0</sup>С, что соответствует нормам СанПиН 2.2.4-548-96.

Запылённость. Источником данного вредного фактора является работа с порошками диоксида циркония, вольфрамата циркония и оксида алюминия. Данный фактор относится к физическим вредным факторам. Последствиями для человека от запылённости такими наночастицами как соединения циркония и алюминия могут быть весьма серьёзны – это болезни дыхательной системы, её внутренние повреждения, повышенная вероятность появления аллергий и раздражений. Для минимизации этого вредного фактора, в лаборатории предусмотрены следующие меры: необходимо аккуратно работать с порошками, при проветривании помещения, необходимо убирать порошки от прямого воздействия поступающего воздуха. Если порошки всё же распылились, необходимо надеть защитную повязку для предотвращения попадания циркониевой и алюминиевой пыли в организм через органы дыхания. Оптимальное содержание циркониевой и

алюминиевой пыли для безопасной работы в лаборатории составляет  $0 \text{ г/м}^3$ , что меньше чем предельно допустимая норма, регламентированная гостом ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ  $6 \text{ г/м}^3$ .

Уровень шума. Источником данного вредного фактора может являться горячий пресс. Повышенный уровень шума негативно влияет на работоспособность рабочего, повышает вероятность возникновения проблем со слуховой системой, уменьшает степень согласованности рабочих при проведении каких либо работ, может повлечь за собой аварии разного вида. Данный фактор классифицируют как физический вредный фактор. По ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ и СН 2.2.4/2.1.8.562 – 96 данный вид работы классифицируется как научная деятельность, уровень шума не должен выходить за рамки 86 Дб, при частоте 32 Гц. По Р 2.2.2006-05, рассматриваемый вид деятельности – интеллектуальная нагрузка. В ходе работы, задачи решались по инструкциям, что соответствует напряжённости средней степени. Уровень шума в рабочей лаборатории не выходит за рамки, представленные в ГОСТе.

Влажность. Источником данного вредного фактора является тот факт, что лаборатория расположена в подвальном помещении. Повышенная влажность может оказать такое влияние на работника как: высокая вероятность заболеваний внешнего покрова кожи. Также высокий уровень влажности повышает вероятность прихода в негодность используемого материала, наличие в воздухе большого количества воды может повлечь за собой произвольные фазовые превращения, образование новых соединений которые загрязнят чистый порошок, образование агломератов и обособление некоторых частей материала. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. В рабочей лаборатории средняя влажность составляет порядка 50%. Для рабочих мест производственных помещений, по СанПиН 2.2.4.548–96 оптимальная влажность воздуха при холодном климате (работа выполнялась с февраля по апрель) составляет 60 – 40%.

Отсутствие или недостаток естественного света. Источником данного фактора является тот факт, что лаборатория размещена в подвальном помещении, а значит, прямой контакт с естественным светом ограничивается окнами. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. В проводимом типе работ разница освещения естественным или искусственным светом не играет решающей роли.

Недостаточная освещённость рабочей зоны. Источником данного фактора служат лампы искусственного освещения. Малая освещённость может повлечь за собой ухудшение зрения работника, появление болезней связанных с глазами, например, астигматизм, близорукость. Рассматриваемый вредный фактор может ухудшить состояние и самого исследования если речь пойдёт об исследовании поверхности полученных образцов на оптических средствах работы, например, микроскопах. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. Для работ по изучению структуры материалов очень важно иметь хорошее освещение в помещении. По СП 52.13330.2011 характеристика зрительной работы – очень высокая точность, Пг разряд зрительной работы, оптимальное освещение 400 лк (система общего освещения). Данная норма выполняется в рабочей лаборатории полностью.

### 5.1.2 Анализ опасных факторов

Пожар. Источником данного фактора может являться короткое замыкание, неаккуратное обращение с оборудованием. Данный фактор является физическим опасным фактором. В соответствии с Федеральным закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ статья 52 в лаборатории приняты следующие меры по обеспечению безопасности рабочего и его ограждения от возможного опасного фактора:

- 1) применение объемно-планировочных решений и средств, обеспечивающих ограничение распространения пожара за пределы очага;

2) устройство эвакуационных путей, удовлетворяющих требованиям безопасной эвакуации людей при пожаре;

3) устройство систем обнаружения пожара (установки и системы пожарной сигнализации), оповещения и управления эвакуацией людей при пожаре;

4) применение систем коллективной защиты и средств индивидуальной защиты людей от воздействия опасных факторов пожара:

5) применение первичных средств пожаротушения;

6) применение автоматических и автономных установок пожаротушения;

7) организация деятельности подразделений пожарной охраны.

Электробезопасность. Источником данного фактора является работа с электроприборами. Данный фактор рассматривается как физический опасный фактор. В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ, в лаборатории приняты следующие меры безопасности:

- защитное заземление;
- защитное отключение;
- изоляцию нетоковедущих частей;
- электрическое разделение сети;
- электроизоляционные средства;
- средства индивидуальной защиты.

## 5.2 Экологическая безопасность

Целью данной работы является создание композиционного керамического материала с регулируемым КТР, изучить структуру композита, понять имеется ли связь между структурой материала и способом его получения. В перспективе, созданный материал с регулируемым КТР возможно будет использовать в различных сферах производства, где

необходимо чёткое соблюдение размеров детали при высоких эксплуатационных температурах, например, космостроение, авиастроение.

Производственный цикл композиционного материала состоит в смешивании исходных материалов, их формовании, горячем прессовании в вакууме с необходимой выдержкой.

Одним из возможных вредных факторов для окружающей среды при создании композиционного материала может быть нежелательное испарение используемых продуктов для создания вольфрамата циркония способом смешивания кислот  $ZrOCl_2 \cdot NH_3 + (NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ .

### 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одной из вероятных чрезвычайных ситуаций в рабочей лаборатории является возникновение пожара. Источником данной ЧС может послужить короткое замыкание в электроприборах, неаккуратное обращение с огнём.

В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ в лаборатории приняты меры предосторожности для возможности максимально быстро среагировать на возможную чрезвычайную ситуацию. В лаборатории установлены два порошковых огнетушителя ОП – 5, в здании имеется охранно-пожарная сигнализация, в каждом рабочем помещении расположена схема эвакуации из здания, при невозможности остановить или предотвратить пожар следует покинуть здание как можно быстрее. Также каждые полгода проводятся учения для быстрой эвакуации из здания.

Следующая возможная чрезвычайная ситуация – морозы. Источником данной ЧС служит тот факт, что лаборатория находится в Сибири. Для минимизации вероятности возникновения данной ЧС в лаборатории предусмотрены два масляных обогревателя марки BalluВОН/СL – 09, которые так же могут быть использованы при неисправностях в обогревательной системе здания или этажа где расположена лаборатория.

При выходе из строя этого оборудования любые запланированные работы переносятся на время стабильной работы отопительной системы.

В связи со сложностями в современном мире, актуальной стала проблема терроризма, однако возможны и ложные вызовы (в основном). Источником данного фактора могут послужить разработки лаборатории, а также её ценные для технологического прогресса продукты. Для предотвращения данной ситуации, в здании имеется контрольно-пропускной пункт, на котором рабочему необходимо отметить, для прохода в здание необходимо иметь при себе удостоверение личности или же пропуск. Для людей, не связанных с лабораторией какой бы то ни было деятельностью, проход в здание возможен только по веской причине, при этом так же необходимо удостоверение личности, а также гражданство РФ. Люди без гражданства РФ (как правило студенты), должны предупреждать о своём визите работников лабораторий, в здании они находятся под их ответственностью. В здании лаборатории расположена сеть видеонаблюдения, под наблюдением находятся все входы и выходы из здания, также в каждом помещении здания и на контрольно-пропускном пункте находятся стационарные телефоны для удобства и на случай невозможности использования мобильной связи. В здании где находится рабочая лаборатория, во всех помещениях расположены сигнализации, при входе в лабораторию необходимо как можно быстрее отключить её, при выходе нажав на соответствующую кнопку включить.

#### 5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Специальные правовые нормы трудового законодательства. Рабочее место в лаборатории максимально приближенно к требованиям ГОСТ 12.2.032-78, выполняемая работа в основном происходит в положении сидя. Для предотвращения вредного влияния от малоподвижной работы, работники могут вставать и разминаться при желании.

В процессе любого производства и исследований возможны несчастные случаи с рабочими, рассматриваемая работа не исключение. При несчастном случае, руководство лабораторией должно выполнять предписания ст. 227 ТК РФ (в отношении людей, работающих на контрактной основе).

Несчастные случаи на рабочем месте подлежат обязательному учету и расследованию. Расследование несчастного случая на производстве применимо ко всем лицам, участвующим в производственной деятельности работодателя, а не только к работникам, исполняющим свои функции по договору найма. Оно относится и к практикантам, лицам, привлекаемым к выполнению общественно-полезных работ и ликвидации последствий аварий.

Если несчастный случай не удалось предотвратить или же его последствия сказались на работнике сделав его не дееспособным, работодатель должен выполнять предписания ст. 7 ФЗ о выплате пособия. Размер пособия исчисляется в соответствии со стажем пострадавшего. Пособие размером 100% среднего заработка (рассчитывается за 12 месяцев) положена работнику со стажем более 8 лет, 80% - работнику со стажем 5-8 лет и 60% положено работнику, не отработавшему пяти лет. Если утрата трудоспособности наступила в течение 30 календарных дней после прекращения работы, размер пособия составит 60% среднего заработка.

Если несчастный случай или же работа с вредным сырьём вызвала дискомфорт и болезненные реакции у рабочего, при этом расследование показало вину предприятия, работодатель должен возместить полный курс лечения рабочего с сохранением его заработной платы в полном объеме в течении срока реабилитации.

Рассматриваемый вид работ возможен только для лиц с инженерным образованием, доступен как для женского, так и для мужского пола. Работодатель также должен предоставлять бесплатное медицинское обследование рас в год. В настоящей работе предусмотрено взаимодействие с

вредными веществами, также применяются меры по минимизации вредных эффектов на организм человека (индивидуальные средства защиты, инструкции к работе и рабочему месту).

Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Расположение оборудования в лаборатории и компоновка рабочей зоны, проходила в соответствии с ГОСТ 12.2.032-78. В лаборатории присутствуют выключатели и переключатели, они располагаются в соответствии с ГОСТ 22614-77, так же в соответствии с ГОСТ 23000-78 в лаборатории располагаются пульты управления. Безопасность оборудования в лаборатории соответствует ГОСТ EN 894-1-2012.

Для более комфортной работы в лаборатории в соответствии с ТК РФ необходимо специальное место на этаже для морального расслабления (комната отдыха), так же специально отведённое помещения для курения. В рассматриваемой рабочей лаборатории отсутствуют и комната отдыха, и комната для курения, для лучшего морального духа рабочих необходимо организовать эти помещения.



## Заключение

1. Морфология порошка оксида алюминия представлена частицами нерегулярной формы, средний размер которых составил 3,4 мкм при среднеквадратичном отклонении 2 мкм. Рентгеновский анализ показал, что порошок  $Al_2O_3$  состоял преимущественно из  $\alpha$ -модификации, при этом присутствовали гексоганальная, кубическая и бэ́та фазы, а также гидроксиды алюминия.

2. Морфология порошка  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  представлена единичными частицами с размером от 30 нм до 0.7 мкм и сросшимися вытянутыми частицами, средний продольный размер которых не превышал 13 мкм, средний поперечный размер - 1 мкм. Рентгенофазовый состав представлен тетрагональной фазой  $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ .

3. Определены структурно – фазовые превращения, протекающие в системе  $Al_2O_3 - ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Установлено, что соединение прекурсора переходит в вольфрамат циркония при 300 °С с последующим ростом кристаллов  $ZrW_2O_8$  до 700 °С. В системе образуется алюмовольфрамовые бронзы  $Al_x(WO_y)_z$  путем твердофазной реакции между оксидом алюминия и оксидом вольфрама выше 800 оС. Под действием температуры оксид алюминия переходит в стабильную модификацию  $\alpha$  – корунда.

4. Определено влияние технологических параметров (температура спекания, продолжительность изотермической выдержки) горячего прессования на фазовый состав керамических композиционных материалов  $Al_2O_3 - ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Фазовый состав полученных композиционных керамических материалов был представлен преимущественно оксидом алюминия, диоксидом циркония и оксидом вольфрама в различных модификациях.

5. Увеличение температуры спекания привело к изменению фазового состава керамических композитов. В частности, в композитах, полученных

при 1100 °С, присутствовали алюмовольфраматы  $Al_2(WO_4)_3$  наряду с указанными выше фазами. При дальнейшем увеличении температуры спекания бронзы не формируются.

6. Увеличение продолжительности изотермической выдержки оказывает влияние на фазовый состав композитов.

7. Установлено, что продолжительность изотермической выдержки влияет на фазовый состав керамических композиционных материалов. В частности, в композитах, полученных при 1150 оС, увеличение выдержки с 10 до 30 минут способствует формированию бронзы  $AlWO_4$  в композите, наряду с оксидом алюминия, оксидом циркония и оксидами вольфрама.

В экономической части ВКР было произведено экономическое обоснование исследования, также выявлены потенциальные его потребители, а также:

8. Проведён SWOT – анализ, в результате которого были выявлены слабые и сильные стороны НТИ;

9. Проведен расчет коэффициента научно технического уровня исследования, он составил 7,8;

10. Произведено планирование исследовательской работы, продолжительность составила 128 дней, также была построена диаграмма Ганта, позволяющая скоординировать план исследования;

11. Произведён расчёт сметы расходов на исследование. Общая смета составила 2 млн. рублей.

В разделе ВКР «Социальная ответственность», был произведён анализ рабочего места, а также:

12. Обнаружены и подробно проанализированы возможные опасные факторы на рабочем месте;

13. Проведён анализ возможного вредного воздействия проведённого исследования на экологию. Вредных и опасных факторов не обнаружено;

14. Рассмотрены возможные чрезвычайные ситуации на рабочем месте. Проанализировано поведение работника при различных чрезвычайных ситуациях;

15. Рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности рабочего на случай аварии на рабочем месте, при получении рабочим травм во время работы.

## Список публикаций

1. E.S. Dedova. Complex oxide with negative thermal expansion for produce ceramic matrix composites with invar effect Dedova, E.S., Pertushina, M.U., Kondratenko, A.I., Gorev, M.V., Kulkov, S.N. // AIP Conference Proceedings. – 2016 – V.1783. a.n.020037
2. В.Р. Ше. Исследование структуры и свойств керамических композиционных материалов ( $ZrO_2 - 2OAl_2O_3$ ) -  $ZrW_2O_8$  / В.Р. Ше, Е.С Дедова, А.И. Кондратенко // Сборник трудов VI всероссийской конференции молодых ученых "Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» - г. Томск, 2016. – 141 – 144 с.
3. В.С. Шадрин. Получение вольфрамата циркония и композитов на его основе / В.С. Шадрин, Е.С. Дедова, А.И. Кондратенко // Сборник научных трудов XII международной конференции студентов и молодых учёных – г. Томск, 2015. – 1137 – 1138 с.
4. А.И. Кондратенко. Исследование тепловых свойств инварной керамики / А.И. Кондратенко, Е.С. Дедова, С.Н. Кульков // Материалы V международной научно-технической конференции молодых учёных, студентов и аспирантов – г. Томск, 2016. – 111 - 112 с.
5. Е.С Дедова. Сложные оксиды с отрицательным КТР для создания СМС с инварным эффектом / Дедова Е.С., Ше В.Р., Кондратенко А.И., Петрушина М.Ю., Кульков С.Н. // Тезисы докладов международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» - г. Томск 2016. – 175 с.
6. А.И. Кондратенко. Исследование структуры и свойств алюмо-циркониевых композиционных материалов / А.И. Кондратенко, Е.С. Дедова // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов – г. Томск, 15 мая – 30 сентября 2016 г.

7. *А.И. Кондратенко.* Исследование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических композиционных материалов / А.И. Кондратенко, Е.С. Дедова, С.Н. Кульков // Современные технологии и материалы новых поколений – г. Томск, 9 – 13 октября 2017 г.

## Список литературы

1. Справочник по свойствам веществ и материалов <http://thermalinfo.ru>: свойства оксидов металлов – режим доступа к странице: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/oksidy/svoystva-oksidov-metallov> (24.05.18).
2. Jo H. S., Thermal Expansion Coefficient and Young's Modulus of Silica-Reinforced Epoxy Composite / Hyu Sang Jo, Gyo Woo Lee // International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering – 2014. – V. 8 – pp. 1188 -1191.
3. Kim I.J., Low thermal expansion behavior and thermal durability of ZrTiO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / I.J. Kim, Guozhong Cao // Journal of the European Ceramic Society – 2002. - 22(14) – DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00126-7.
4. Cora Lind, Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where Do We Stand? / Cora Lind // Materials. – 2012. - V. 5 - 1125-1154 pp;
5. Mary T. A., Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt // Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – 2008. - Science 272 (5258) – pp. 90–92.
6. Sun L., ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-ZrO<sub>2</sub> continuous functionally graded materials fabricated by in situ reaction of ZrO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> / L. Sun, P. Kwon // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. –703–708.
7. A. I Gubanov, Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors // GubanovA.I., Dedova E. S., Plyusnin P. E., FilatovE. Y., KardashT. Y., KorenevS. V., KulkovS. N. // Thermochimica Acta – 2014. V. 597 – pp.19-26.
8. Институт дистанционного образования ТГУ <https://ido.tsu.ru/>: Химия элементов – металлов – режим доступа к странице: [https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g4\\_4\\_6.html](https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g4_4_6.html). (24.05.18).
9. Косенко Н.Ф.. Полиморфизм оксида алюминия / Косенко Н.Ф. // Известия высших учебных заведений. – 2011. – Т. 54 (5). – 3 – 16 стр.

10. Всё о металлургии <http://metal-archive.ru/>: оксиды и гидроксиды алюминия – режим доступа к странице: <http://metal-archive.ru/proizvodstvo-glinozema/2410-oksidy-i-gidroksidy-alyuminiya.html>. (24.05.18).
11. Электронный научный журнал «Труды ВИАМ» <http://viam-works.ru/ru/>: особенности формирования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – режим доступа к странице: [http://viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=650](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=650). (24.05.18).
12. Чукин Г.Д., Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин // Монография. -М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
13. Soled S., Solid State Chemistry of Tungsten Oxide Supported on Alumina / S. Soled, . Murrel, I. E. Wachs, G. B. Mc Vicker, L. G. Sherman, S. Chan, N. C. Dispenziere, and R. T. K. Baker // Exxon Research & Engineering Company, Annandale – 1985. - doi: 10.1021/bk-1985-0279.ch010.
14. Tohru SEKINO, Reduction and Sintering of Alumina/Tungsten Nanocomposites / Tohru SEKINO, Ji-Hun YU,\* Yong-Ho CHOA, Jai-Sung LEE\* and Koichi NIIHARA // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2000. – V. 108. –541 - 547 pp.
15. Carter G.C., Applications of Phas Diagrams Metallurgy and Ceramics / Carter G.C // National Bureau of Standards Gaithersburg, Maryland – 1977. - 784 p.
16. Shabalin I. L. . Ultra-High Temperature Materials / Igor L Shabalin // Springer. – 2014 - DOI 10.1007/978-94-007-7587-9.
17. Л.Ф. Григорьева., Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник вып. 5, часть 4 / Григорьева Л.Ф., Галахов Ф.Я. – Ленинград: «Наука» - 1988. – 349 с.
18. Nihtianova D.. Characterization of nanosized  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  / D. Nihtianova, N. Velichkova, R. Nikolova, I. Koseva, A. Yordanova, V. Nikolov // Materials Research Bulletin – 2011. – V 46. - p. 2125–2130.

19. Zhecheva E.. On the preparation of nanosized  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  by a precipitation method/ E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Ivanova, V. Nikolov // *Solid State Sciences*. – 2010. – V 12. – p. 2010 – 2014.
20. Imanaka N., 2000 Electronic state of trivalent ionic conductors with  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type structure / Imanaka N, Tamura S, Adachi G and Kowada Y // *Solid state Ionics*. – 2000. – V 130. – p. 179 – 182.
21. Evans J. S. O., Negative Thermal Expansion in  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  / Evans J. S. O, Mary T. A. and Sleight A. W. // *J.Solid State Chem*. – 1998. – V. 137. – p. 148 – 160.
22. Витязь П., Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. Витязь, А. Ильющенко, Л. Судник. – Минск: Беларус. Навука, 2010. – 183 с.
23. Xing Q., X. Xing, R. Yu. Single crystal growth of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  by hydrothermal route. // *J. Crystal Growth*. – 2005. – V 283 (1). – p. 208 – 214
24. Al'myasheva O. V. Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions / O. V. Al'myasheva, E. N. Korytkova, A. V. Maslov, and V. V. Gusarov // *Inorganic Materials*, Vol. 41, No. 5, 2005, pp. 460–467
25. Косенко Н.Ф.. Полиморфизм оксида алюминия / Косенко Н.Ф. // *Известия высших учебных заведений*. – 2011. – Т. 54 (5). – 3 – 16 стр.
26. Kameswari U., A. W. Sleight, J. S. O. Evans. Rapid in situ reactive sintering and properties of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  composites. // *Inter. J. Inorg. Mater*. – 2000. – V. 2. – P. 333 – 337
27. Xing Q., X. Xing, R. Yu. Single crystal growth of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  by hydrothermal route / Q.Xing, X. Xing, R. Yu. // *J. CrystalGrowth*. – 2005. – V 283 (1). – P. 208 – 214.
28. Achary S. N. Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  // S. N. Achary , G. D. Mukherjee, and A. K. Tyagi, *J. Mater. Sci*. 37, 2501, (2002)
29. Галахов Ф.Я. (отв. ред.). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Галахов Ф.Я. // *Справочник*. Вып. 5. Двойные системы. Часть 4



30. Химический портал <http://www.himikatus.ru/>: керамика, керметы, графит и асбест - режим доступа к странице: <http://www.himikatus.ru/art/htlab/12keramikake1.php>.
31. J. S. O. Evans, Negative thermal expansion materials// Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions – 1999. Issue 19. – pp. 3317-3326.
32. Матренин С.В., А.И.Слосман. Техническая керамика: учеб. пособие / С.В.Матренин, А.И.Слосман. – Томск. Изд-во ТПУ, 2004. – 74 с.
33. Вириал <http://www.virial.ru/>: Диоксид циркония, оксид алюминия и их соединения – режим доступа к странице <http://www.virial.ru/materials/95>. (24.05.18).
34. Yang X. In situ synthesis of  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  composites with near-zero thermal expansion / X. Yang, J. Xu, H. Li // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. V. 90(6). – P. 1953-1955.
35. Новые технологии переработки углеводородов <http://www.polymer.ru/>: полимерная керамика – режим доступа к странице: [http://www.polymer.ru/letter.php?n\\_id=968&cat\\_id=2](http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=968&cat_id=2) (24.05.18).
36. Новости науки <http://novostynauki.com/>: полимерная керамика – режим доступа к странице: <http://novostynauki.com/e-ntsiklopediya/materialovedenie/polimernaya-keramika-nashla-svoe-primenenie-v-by-tu> (24.05.18).
37. Энциклопедия машиностроителя <http://mash-xxl.info/>: керамические композиты и керметы – режим доступа к странице: <http://mash-xxl.info/page/241245148041197204009178151029159185235100096024> (24.05.18).
37. Parker F. J.  $Al_2TiO_5 - ZrTiO_4 - ZrO_2$  Composites: A New Family of Low-Thermal-Expansion Ceramics / Fred J. Parker. // J Am ceram society. - 1990. – V. 73, Is. 4. – P. 929–932.

38. Геодакян Д.А. Диоксидциркониевые термостойкие композиции / Д.А. Геодакян., А.К. Костанян, О.К. Геокчан, К.Д. Геодакян // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 6. – С. 11 – 15.
39. A.W. Sleight, Isotropic Negative Thermal Expansion / Sleight, A.W. // Isotropic Negative Thermal Expansion – 2008. - Science 28 – pp. 29-43.
40. De Meyer, Thesis submitted to the Faculty of Sciences in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science. / De Meyer // Ch. Perspective in the chemistry of negative thermal expansion – Belgium. – 2004. – 266 p.
41. Kameswari U. Rapid in situ reactive sintering and properties of  $ZrO_2$ - $ZrW_2O_8$  composites / U. Kameswari, A. W. Sleight, J. S. O. Evans // Inter. J. Inorg. Mater. – 2000. – V. 2. – P. 333 – 337.
42. Lommens P. P. Synthesis and thermal expansion of  $ZrO_2$ / $ZrW_2O_8$  composites/ P. P. Lommens, De Meyer C, E. Bruneel, K. De Buysser, I. Van Driessche, S. Hoste // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25(16). – P. 3605-3610.
43. Mike S. Dadachov, Richard M. Lambrecht. Synthesis and crystal structure of zirconium tungstate  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$  // J. Mater. Chem. – 1997. – № 7(9). – С. 1867–1870.
44. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions – 1999. Issue 19. – pp. 3317-3326.
45. A. W. Sleight. Isotropic negative thermal expansion // Annual Reviews Science. – 1998. V.28. – pp. 29 – 43.
46. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials / J. S. O. Evans // The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans. – 1999. – P. 3317–3326.
47. Achary S. N., Mukherjee G. D., Tyagi A. K. Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of  $Al_2(WO_4)_3$  // Journal of Materials Science – 2002. V. 37. – pp. 2501-2509.

48. Yang X. *In situ* synthesis of  $ZrO_2 / ZrW_2O_8$  composites with near-zero thermal expansion / X. Yang, J. Xu, H. Li // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. V. 90(6). – P. 1953-1955.
49. Yang X. Synthesis of  $ZrO_2 / ZrW_2O_8$  composites with low thermal expansion / X. Yang et. al. // *Com. Sci. Tech.* – 2007. – V. 67. –P. 1167 – 1171.
50. Скворцов Ю.В. Организационно-экономические вопросы в дипломном проектировании: Учебное пособие / Скворцов Ю.В – М.: Высшая школа, 2006. – 399 с.
51. Большаков С.В., Финансы предприятий: теория и практика учебник для вузов. / Большаков С.В – М.: Кн. Мир 2006. – 617 с.

**Приложение I**  
(справочное)

Раздел 1  
Review of literature

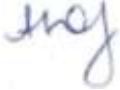
Студент:

| Группа | ФИО                        | Подпись | Дата |
|--------|----------------------------|---------|------|
| 4БМ6А  | Кондратенко Антон Игоревич |         |      |

Консультант школы отделения ИШНПТ:

| Должность                            | ФИО         | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|--------------------------------------|-------------|---------------------------|---------|------|
| Доцент отделения<br>материаловедения | Бурков М.В. | К.т.н.                    |         |      |

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП:

| Должность   | ФИО        | Ученая степень,<br>звание | Подпись   | Дата |
|---|------------|---------------------------|---|------|
| Старший<br>преподаватель<br>отделения<br>иностранных языков | Ажель Ю.П. |                           |  |      |

## **1 Review of literature**

The development of modern machine-building technologies makes high demands on materials. Modern materials should have a set of properties that can be regulated. The study of methods for regulating and predicting the properties of materials is one of the priority areas in material science.

One of the promising groups of materials is composites. Composite materials have unique properties, which allow them to be used in extreme operating conditions. When creating composite material, it is necessary to take into account the influence of all components on each other.

For example, for operation in aggressive conditions with sudden changes in temperature, one of the main parameters for the composite material is the coefficient of thermal expansion (CTE). For the stable work of the composition, it is necessary that all its components have a close value of the coefficients of thermal expansion.

### **1.1 Properties of ceramics**

Ceramic materials have such properties as hardness, corrosion resistance, high thermal stability. Ceramic has high values of hardness in relation to metals. However, a high value of hardness causes the fragility of ceramics. The addition of various additives, for example, carbon nanomaterials, metal powders (Al, Cu) can improve some properties of ceramics, such as: electrical and thermal conductivity.

The hardness of ceramics makes it possible to use it in various fields of activity. For example, tungsten carbide is one of the hardest ceramics in the world, it is used as a substrate for creating cutters for arming drill bits, as well as in all kinds of cutting tools. Table 1 presents the values of the hardness of ceramics and metals.

Table 1 - Comparison of the hardness of metals and ceramics

| <b>Materials</b>  | <b>Formula / Brand</b> | <b>Hardness</b>          |
|-------------------|------------------------|--------------------------|
| Alloy steel       | 14X17H10T              | 50 HRC(after hardening)  |
| Carbon steel      | Y10                    | 65 HRC (after hardening) |
| Oxide ceramic     | $Al_2O_3 + ZrO_2$      | 2200 HV                  |
| Non-oxide ceramic | $Si_3N_4$              | 1500 HV                  |

Ceramic materials has a good corrosion resistance to sulphurous gas, nitrogen oxides, hydrocarbons, various acids, which provides its wide range of applications, including chemical industry equipment, drilling tool components, protective plates and coatings. Ceramic materials are less exposed to high-temperature corrosion than metals; which makes it possible to manufacture equipment for the foundry industry.

One of the important properties of ceramics is heat resistance. This property is due to the high melting points of ceramics. Table 2 shows the melting points of ceramics. The presence of such a property allows the use of ceramic materials in refractory lining for furnace equipment, protective plates and coatings for military equipment, space and engineering industries.

Table 2 - Melting points of some oxide ceramics [1]

| <b>Ceramic</b> | <b>Melting temperature, °K</b> |
|----------------|--------------------------------|
| $Al_2O_3$      | 2300                           |
| MgO            | 3100                           |
| CaO            | 2800                           |
| $SiO_2$        | 2000                           |
| NiO            | 2500                           |
| $TiO_2$        | 1900                           |

## 1.2 Thermal behavior of ceramics

Ceramic can work at high temperatures (over 2000 °C). Among important thermal characteristics there are: thermal expansion, low thermal conductivity and thermal resistance. The thermal characteristics of ceramics are affected by its structure. If there is a fine-grained structure in the ceramics, we can speak about high thermal resistance.

Methods for studying the thermal resistance of ceramics:

- a cyclic change in the temperatures of the ceramic before its complete destruction;
- determination of the boundary temperature at which the degradation of properties begins to occur.

Composite materials can be destroyed due to the accumulation of internal stresses in them. Internal stresses are the result of various factors affecting the material. One of such factors can be different thermal expansion of materials during the whole period of its operation.

The thermal stability can be calculated numerically by calculating the coefficient of thermal stability:

$$K = \lambda\sigma / c\gamma\alpha E, \quad (1)$$

$\lambda$  is the thermal conductivity;

$\sigma$  is tensile strength at break;

$c$  is the heat capacity;

$\gamma$  is the density;

$\alpha$  is the thermal coefficient of linear expansion;

$E$  is the modulus of elasticity.

From (1), we can say that with increasing coefficient of linear thermal expansion, modulus of elasticity and apparent density, thermal resistance

decreases. Consequently, by controlling the thermal expansion of the material, it is possible to increase the heat resistance of the ceramic.

To determine the coefficient of thermal expansion of the composite material, the mixture rule is used.

$$a_c = \sum a_i V_i \quad (2)$$

$a_i$  is the thermal expansion of each component;

$V$  is the volume fraction of the component.

The use of materials with a low CTE value as fillers for the compositions will help to solve the problem of controlling the temperature resistance.

### 1.3 Methods for obtaining ceramic products

The properties of ceramic materials make them promising for creating compositions that are resistant to aggressive modes of operation.

We can use ceramic powders for creating ceramic products. Powders can be synthesized using physical or chemical methods.

Physical methods include evaporation and condensation. This method of producing powders can be carried out in a vacuum, inert or reaction gas. The resulting powders are oxides of zirconium, aluminum, yttrium, titanium, and also nitrides of these elements. High-energy destruction refers to the physical methods of obtaining powders, it includes: grinding, detonation processing, electric explosion. These methods make it possible to obtain powders such as: silicon carbide, aluminum nitride, diamonds, titanium and aluminum oxides, etc.

Chemical methods for obtaining powders can be divided into methods of synthesis and thermal decomposition. Methods for synthesis include: SHS, plasma-chemical, laser, solution, cryochemical, mechanochemical, electrochemical and thermal. With the help of this methods such compounds as oxides of aluminum, zirconium, cesium, nitrides, carbides, borides and TP can be obtained. Thermal



decomposition includes the methods of condensed and gaseous precursors. Using these methods it is possible to obtain oxides, nitrides, borides.

There are differences between the physical and chemical methods for synthesizing powders.

Chemical purity of the powder. Chemical synthesis methods allow the production of powders of high purity, the synthesis of powders is carried out at the molecular level, usually in a protective environment or in a vacuum. Physical methods for obtaining powders has not a high purity value, for example, when grinding in ball mills it is possible to contaminate the powder with drum materials or grinding bodies; when using methods involving high temperatures, the reaction of the powder material with oxygen or other gases is possible, which also negatively affects the purity of the powder.

Dispersion. Using chemical synthesis methods, it is possible to obtain particles of the order of 1 nm in size. Dispersion regulation is possible by changing process parameters. Physical methods of production cannot provide high dispersion values; disperse regulation is due to changes in equipment parameters.

The shape of the powder. Using chemical methods for synthesizing powders, it is possible to obtain particles of a certain shape: spherical, fragmented, flocculent, and etc. If we use physical methods of production, obtaining a certain shape and uniform distribution of the powder is more difficult.

Complexity of equipment. The use of chemical methods for obtaining powders is associated with working on the complex equipment, clearly observing proportions (for example, in the synthesis of powders from solutions) and strongly following the technology. When applying physical methods, not complex equipment is used; small deviations from the technology are possible.

### 1.3.1 Compacting

It is possible to obtain products from ceramic powders with the use of compacting technologies. This group of technologies includes: cold pressing, hot

pressing, magnetic pulse method and ultrasonic pressing. The parameters influencing the compaction processes are: the dispersion of the powders, the presence of impurities, the shape of the powder, the pressure, possible phase transitions and the temperature of the process.

- the dispersion of the powders directly affects the density of the product obtained, and the powder loading parameters also depend on it;

- impurities in the powder can have both positive and negative effect. If the impurities are more solid than the base material, then the product is likely to generate high internal stresses - this can have both the desired and not desired effect;

- the density of the future product depends on the shape of the powder, for example, in the presence of a fragmented powder form, we obtain a lower density than if a spherical or flocculent powder is compressed;

- Pressure is one of the main parameters in compaction processes. Having correct pressure control, it is possible to achieve a high density of pressing;

- in case of pressing and subsequent sintering, some powders can undergo phase transformations, for example, a zirconia phase transition leading to a volume change;

- the temperature of the sintering process is one of the important parameters of the compaction methods. Adjusting this parameter correctly, it is possible to control the growth of grains.

Let us consider some compaction technologies. Cold pressing is the formation of powder under pressure in a product with a predetermined size and shape. The products obtained are not of high density. To increase the density of compacted powder, it is recommended to use sintering at the temperature of  $0.7 T$  after pressing.

Hot pressing is one of the methods of compacting including simultaneous pressing and heating of the powder. The heating temperature is  $0.5 - 0.8 T_M$ , the load is much higher than when using cold pressing. The combination of heating

and load makes it possible to achieve a high density of products (~ 99.9%). The hot pressing process is shown in Figure 3.

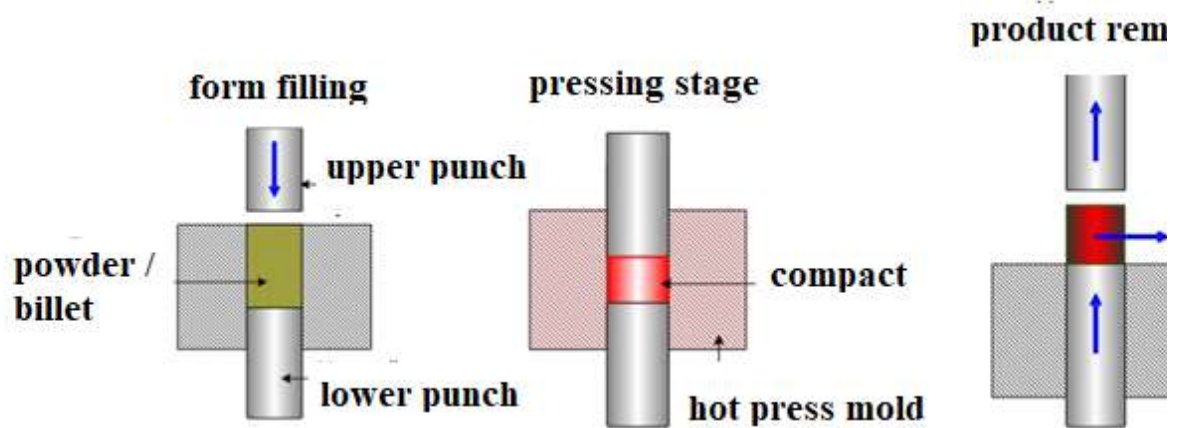


Figure 3 - Hot pressing process

As can be seen from Fig. 3, the sample or blank is placed in the mold, then the load is applied and the heating is carried out. Correction of hot pressing parameters such as temperature, isothermal aging, pressing pressure, pressure feeding method - helps to lay certain properties in the future material. The change in these parameters makes it possible to observe a temperature shift in polymorphous transformations. Products obtained by hot pressing have more uniform structure, improved fatigue strength parameter, homogeneity of properties by volume, increased strength.

Magnetic-pulse compaction is a method of compacting consisting in pressing a powder by means of magnetic pulsed waves. This process is cheaper than conventional cold pressing. Further more, the latter is heated due to the interaction of magnetic waves and the powder, which leads to the effect of hot pressing.

Ultrasound pressing is a method of compacting, in which ultrasonic waves are applied to the powder during pressing. As a result, it allows you to control the dimensionality of the product microstructure, improve the density due to the

reduction of friction between the particles and the mold, to obtain more uniform surfaces.

Compaction methods are often used in the work with powders of ceramics, as well as with iron powders and cermet. The positive side of this method is the simplicity of the equipment, almost 100% use of the material, obtaining of solid and non-porous materials for various industries, medicine and defense complex.

However, these methods have some disadvantages: limitation in the form of the product, high requirements for the accuracy of the tool (matrix, punch).

#### 1.4 Properties and polymorphism of aluminum oxide

Aluminum oxide is a refractory compound of white color having a boiling point of 3530 °C. The structure exists in the form of a very dense, two-layered spherical shell of oxygen ions in the octahedral voids. Stable lattice is rhombohedral [8]. Aluminum oxide is obtained by calcination of aluminum hydroxides. To date, there are definitely 5 phase states of aluminum hydroxide, such as diaspore, boehmite, gibbsite, bayerite, nordrandite, and alumina oxide can be only in the form of corundum in nature.

Gibbsite is a component contained in large quantities in bauxites. The structure is layered, the crystal system is monoclinic, the stability is observed at the temperature below 200°C. When heated above 200°C, boehmite is formed, at the temperature of more than 450 °C it's converted into gamma alumina. According to [9], the rate of gibbsite conversion is affected by the moisture content of the starting material. The starting powder with higher humidity requires less calcination time than the dried one.

Boehmite is an aluminum hydroxide contained in large quantities in bauxites similar in chemical composition to diaspore, which crystallizes in the rhomboidal system. According to [9], upon calcination of boehmite at 1200°C for an hour, it is possible to obtain corundum particles with an elongated shape of 30-100 nm. The

increase in the calcination temperature up to 1350°C leads to an increase in size of the part to 1 μm.

Bayerite is a modification of aluminum hydroxide found in bauxites. It is possible to exist in a monoclinic crystal system; when heated it can be converted to boehmite, as well as to other modifications of aluminum oxide.

Some properties and characteristics of aluminum hydroxides and oxides are given in Table 4.

Table 4 - Physical properties of aluminum oxides and hydroxides [10]

| Material                         | Density<br>g / cm <sup>3</sup> | Hardness<br>(on the Mohs<br>scale) | Crystalline<br>system | Elementary<br>cell                   |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Gibbsit                          | 2,42                           | 2,5 – 3,5                          | Monoclinic            | 6Al(OH) <sub>3</sub>                 |
| Bayerite                         | 2,487 –<br>2,529               | 2,5                                | Monoclinic            | 4Al(OH) <sub>3</sub>                 |
| Boehmite                         | 3,010 –<br>3,060               | 3,5 – 4                            | Rhombic               | 4AlO(OH)                             |
| Diaspora                         | 3,3 – 3,5                      | 6,5 – 7                            | Rhombic               | 4AlO(OH)                             |
| g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,5 – 3,77                     | -                                  | Cubic                 | 7Al <sup>3+</sup> +32O <sup>2-</sup> |
| Corundum                         | 3,950 – 4,02                   | 9                                  | Trigonal              | 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |

Calcination temperature for carrying out the polymorphic transformations, as well as calcination time depends on the type of hydroxide, different conditions of the preparation medium.

When firing aluminum hydroxides, a number of transformations take place in them, which can result in the formation of corundum or intermediate phases. The non-corundum phases in the alumina powder after calcination may indicate insufficient calcination time or insufficient temperature. The scheme of polymorphic transformations of aluminum oxide is presented in Figure 4.

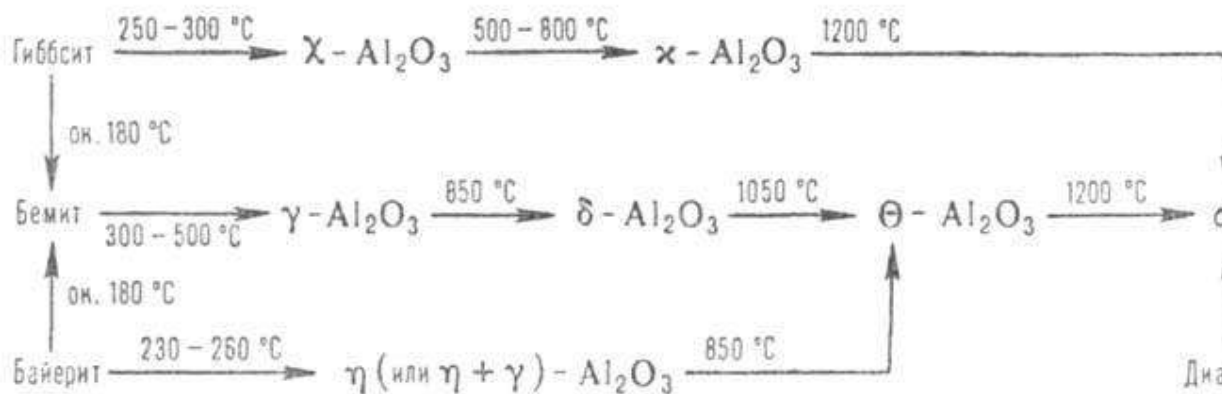


Figure 4 - Temperature regions of stable transition forms of aluminum oxide

As can be seen from Fig. 4, in order to obtain stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aluminum oxide is calcined for a long time, and it undergoes a number of polymorphic transformations. Aluminum oxide transits into a phase of corundum at the temperature of  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . However, according to the source of [11], there is a possibility of aluminum oxide transition in the phase of the corundum at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Thus, aluminum polymorphic transformation temperature is directly dependent on the transition conditions, the state of aluminum oxide, also pressure and various additives in it..

According to [9], the temperature decomposition of aluminum hydroxides is accompanied by the formation of a weak crystalline substance that strengthens and forms corundum; this does not refer to the phase of diaspore.

In [12], calcined aluminum hydroxide was studied using differential scanning calorimetry. At the temperature of  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , an endothermic peak was observed, which the author explained by removing physically adsorbed water; the next endothermic peak was at  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , explained by removing water molecules from the hydroxide. The exothermic peak formed at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  was associated with the transition of alumina to the modification of corundum. Thus, the authors have concluded that all intermediate modifications upon the calcination of alumina are due to the decomposition of the previous compound; however,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  is the result of the synthesis.

In [9], boehmite with fineness of 30-100 nm was calcined at 1200 °C. After that, boehmite particles have long size.

According to [9], during the calcination of bauxite including several modifications of aluminum hydroxide, such as diaspore, boehmite, kaolinite, the transformation into alumina oxide occurred at different temperatures. Diaspore transformation to alumina happened at 450 - 600°C, boehmite completely disappeared after 550°C, followed by forming intermediate modifications and corundum at the temperature above 1000 °C.

According to the source [9], the transition of aluminum oxide from the  $\alpha \rightarrow \gamma$  modification is possible, while the conversion takes place by means of vibrational loads. Due to compression and shear, vibrations generate internal stresses that initiate the  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition.

The study [9], indicates the possibility of  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition under the influence of high temperatures, pressure and shear stresses. After the  $\alpha \rightarrow \gamma$  transition, the gamma modification reacts with water, causing the formation of aluminum hydroxide, which reduces friction and wear.

### 1.5 The impact of additives on the phase transformations of aluminum oxide

The process of transition of aluminum hydroxides to corundum may be intensified by various additives. Small additives (about 1%) of powder elements are capable of both accelerating the transition of unstable phases into  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and slowing it down. Table 5 shows the elements and the impact of their addition on the rate of polymorphic transformations of aluminum oxide.

Table 5 - Additions to alumina and their impact on the rate of polymorphic transformation [10]

| Additive                             | Temperature of formation $\Theta$ и $\beta$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ , °C | Temperature of formation $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , °C |
|--------------------------------------|--|--|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | 706 / 774  | 1107   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ | 765 / 852  | 1096   |
| MgO                                  | 814  | 1111   |
| $\text{SiO}_2$                       | 798  | 1108   |
| $\text{SiO}_2+\text{MgO}$            | 778 / 875  | 1141   |
| Without additives                    | 809  | 1100   |

In [9], additives (C, Cr, Mn, Fe, Co, NiCu, ZrO<sub>2</sub>, P), which affect the phase transformations in alumina, were mentioned. It is shown that the additions of C, Fe, Mn, Cu accelerated the transition of  $\gamma$  to  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, whereas Cr, Ni, Co stabilized  $\Theta$  and  $\gamma$  modifications. The addition of 20 mole% of zirconia reduced the temperature and increased the rate of transition of unstable phases to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as the ZrO<sub>2</sub> content was increased, the size of the grains decreased. Phosphorus slows the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transition.

The authors of [15], talk about the action of tungsten oxide on phase transformations in alumina using the example of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> system. The WO<sub>3</sub> powder readily forms a bond with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon heating to 500 ° C. With further increase in temperature to 1050°C, the transition of alumina to the corundum phase was not fixed. Based on this, the authors have concluded that tungsten oxide has an inhibitory property for the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transition. An increase in temperature to 1150 ° C leads to the escape of aluminum from the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-W<sub>x</sub>O<sub>y</sub> system and to the formation of the Al<sub>2</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> compound. A solid protective



layer saturated with tungsten oxides was found on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> samples.

In [16], the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> system was heated to the temperature of 1150°C. Phase transformations of the  $\gamma \rightarrow \alpha$  type were not detected. The tungsten oxide content was less than 7 mass%. When WO<sub>3</sub> was increased more than 7 mass%, the formation of spinel Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and transition of alumina to the corundum phase were observed. In conclusion, the authors have concluded that the polymorphous  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation is due to the presence of Al-O-Al type zones on the surface. These zones are called "tight groups"; probably, they initiate the  $\alpha$ -modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In the collection [17], the state diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> was shown. In the diagram, Waring designated a stable compound Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, the ratio of aluminum oxide to tungsten oxide should be 2: 5. The diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> is presented in Figure 5.

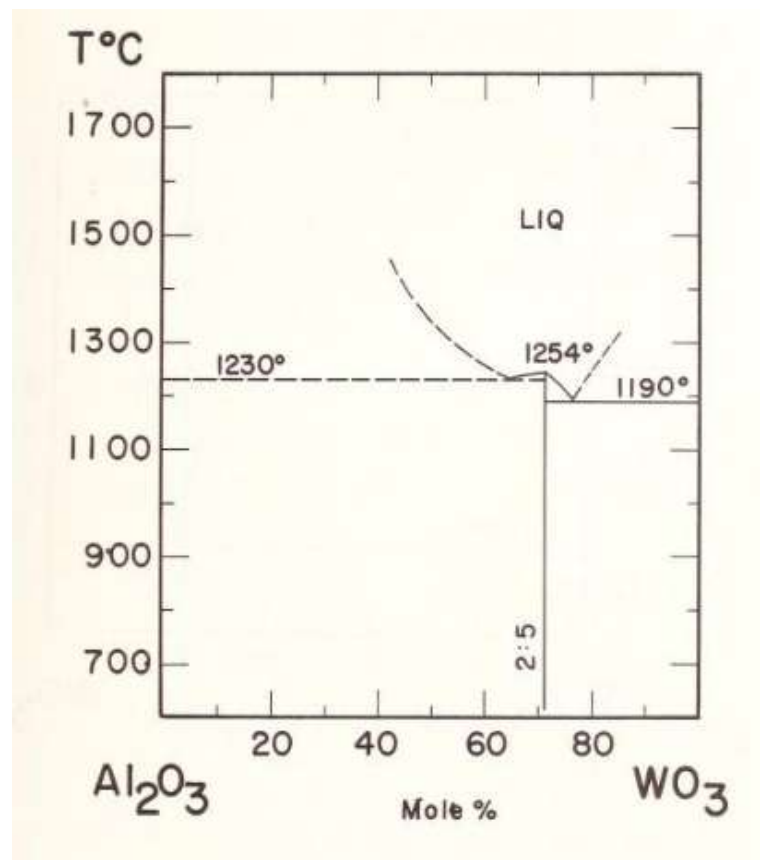


Figure 5 - diagram of the state of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub>

The source [18], reports stable compounds between aluminum oxide and tungsten:

a)  $\text{Al}_2(\text{W}_n\text{O}_3)_{(n+1)} / \text{Al}_2\text{O}_3 * n\text{WO}_3$ , where  $n = 2.5 \div 3$  at the temperature  $< 1254^\circ\text{C}$ ;

b)  $\text{Al}_2(\text{W}_n\text{O}_3)_{(n+1)} - \text{Al}_2\text{O}_3$  - eutectic at the temperature of  $1230^\circ\text{C}$  and 60 - 70 mol% of  $\text{WO}_3$ ;

c)  $\text{Al}_2(\text{W}_n\text{O}_3)_{(n+1)} - \text{WO}_3$  - eutectic at the temperature of  $1190^\circ\text{C}$  and 70 - 80 mol% of  $\text{WO}_3$ ;

The interaction between pure tungsten and aluminum oxide begins at  $1900^\circ\text{C}$  and is characterized by increase in porosity due to the evaporation of volatile reaction products, the process itself takes a long time. The contact point of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{WO}_3$  is grain boundaries.