

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки (специальность) Материаловедение и технологии материалов
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Развитие методологии наноиндентирования для оценки физико-механических свойств тугоплавких металлов и соединений

УДК 620.178.151.2-022.532:669.018.45-02

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4бм7и	Ларицкий Виктор		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Матренин С.В.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Скаковская Н.В.	к.филос.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Горбенко М.В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Овечкин Б.Б.			

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
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 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 науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки (специальность) Материаловедение и технологии материалов
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Б.Б. Овечкин
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4бм7и	Ларицкий Виктор

Тема работы:

Развитие методологии наноиндентирования для оценки физико-механических свойств тугоплавких металлов и соединений
--

Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ №2777/с от 10.04.2019г.
-------------------------------------	--------------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	<u>13.06.2019</u>
--	-------------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Литература по теме исследования. Порошки оксинитридов алюминия и циркония. Нанопорошок вольфрама и молибдена. Техническое описание лабораторного оборудования.
---------------------------------	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Обзор литературы Материалы и методики исследований Результаты исследования Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность
Перечень графического материала	Презентация в формате Power Point в количестве 24 слайда
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
<i>Финансовый менеджмент...</i>	<i>Н. В. Скаковская, к.филос.н., доцент, отделение социально-гуманитарных наук</i>
<i>Социальная ответственность</i>	<i>М. В. Горбенко, к.т.н., доцент, отделение общетехнических дисциплин</i>
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Реферат (Abstract)	
Экспериментальная часть (Experimental part)	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Матренин С.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4бм7и	Ларицкий В.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 104 страниц, 44 рисунка, 13 таблиц, 35 источников.

Ключевые слова: нанопорошок, гранулометрический состав, механическая активация, активированное спекание, наноиндентирование.

Объектом исследования являются плазмохимические керамические нанопорошки, содержащие $ZrO_2 - 5\%$ Y_2O_3 , 76% $ZrO_2 - 19\%$ $Al_2O_3 - 1\%$ Y_2O_3 , 80% $Al_2O_3 - 19\%$, а также нанопорошки W и M, и спеченные образцы, спрессованные из данных порошков.

Цель работы – исследование возможности применения методики наноиндентирования и скрэтч-тестинга для изучения физико-механических свойств конструкционной циркониевой керамики.

В результате исследования было подтверждено, что методика наноиндентирования и скрэтч-тестинга является эффективным средством оценки физико-механических характеристик спеченных керамических материалов, обладающим высокой степенью достоверности результатов.

Оптимальным сочетанием жесткости, твердости и прочности обладает керамическая композиция доэвтектического состава 80% $Al_2O_3 - 19\%$ $ZrO_2 - 1\%$ Y_2O_3 , уровень свойств которой превосходит характеристики промышленной режущей микролитовой керамики.

Степень внедрения - результаты НИР будут использованы в ряде учебных дисциплин по направлению ООП 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов.

Области применения: химическая и авиакосмическая промышленность, машиностроение, металлургия, электротехническая промышленность, радиоэлектроника.

Экономическая эффективность/значимость работы:

Экономическая эффективность/значимость работы - данный проект является только научной разработкой и началом исследования, то

интегральный финансовый показатель разработки рассчитать не представляется возможным.

Оглавление

Введение.....	10
1 Литературный обзор.....	12
1.1 Керамика на основе ZrO ₂ . Структура и механические свойства.....	12
1.2 Современные технологии оксидных керамик.....	26
1.2.1 Получение исходных порошков	26
1.2.2 Способы формования оксидных порошков.....	29
1.2.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах.....	31
1.2.2.2 Горячее прессование.....	32
1.2.3 Спекание оксидных керамик.....	35
1.3 Методы активированного спекания.....	40
1.4 Физико-механические свойства материалов, спеченных из нанодисперсных порошков молибдена и вольфрама.....	42
1.5 Методы определения твердости материалов.....	44
2 Экспериментальная часть.....	56
2.1 Результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств вольфрама и молибдена.....	56
2.2 Исследование процессов консолидации нанопорошков вольфрама и молибдена.....	69
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	84
3.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности.....	84
3.2 Разделение выпускной квалификационной работы на этапы.....	85
3.3 SWOT-анализ.....	87
3.4 Определение трудоемкости этапов выпускной квалификационной работы.....	88
3.5 Составление сметы затрат.....	91
4 Социальная ответственность.....	98

4.1 Материалы и методы исследования.....	98
4.2 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	101
4.3 Производственная безопасность.....	105
4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	117
Заключение.....	121
Список используемых источников.....	123
Приложение А.....	127

Обозначения и сокращения

НП – нанопорошок

УДП – ультрадисперсный порошок

ПХС – плазмохимический синтез

КМЦ – карбооксиметилцеллюлоза

Введение

Керамика на основе диоксида циркония является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Наиболее распространенными методами получения прочной керамики являются методы порошковой технологии. Компактирование можно проводить различными методами. Тем не менее, широкому практическому распространению циркониевой керамики препятствуют сложность и низкая производительность технологий горячего прессования, и, с другой стороны, невысокий уровень механических свойств керамики, получаемой прессованием с последующим спеканием. Поэтому проблема активирования процессов консолидирования керамики имеет важное практическое значение.

Оценка механических свойств керамических материалов во многих случаях является проблематичной, поскольку она требует тщательного приготовления соответствующих образцов, что представляет отдельную весьма сложную задачу. В связи с этим, поиск и разработка оригинальных технических методик тестирования керамических материалов имеет чрезвычайно важное научное и практическое значение.

Вольфрам и молибден находят широкое применение в современной технике в виде чистых металлов и в сплавах, из которых важнейшие - легированные стали, твердые сплавы на основе карбида вольфрама, износостойкие, коррозионно- стойкие и жаропрочные сплавы.

Индентирование является относительно простым, оперативным и, в сущности, неразрушающим способом испытания материалов. Метод позволяет проводить измерения в весьма малых объемах, что делает его особенно привлекательным для определения механических свойств отдельных фаз, гонких пленок, слоев деталей, подвергшихся поверхностному воздействию, и г п.

В 1925 году Смит и Сандланд в качестве индентора применили алмазную пирамидку с квадратным основанием, ныне известную как

индентор Виккерса, индентор, пожалуй наиболее широко используемый в научных исследованиях. После появления этой ставшей стандартной методики, многие ученые работали над задачей получения из твердости других механических характеристик. В середине XX в. особенно много сделали в этой области Тейлор, а из отечественных ученых Марковец.

В 70-х годах появляется новый способ измерения твердости, так называемый "continuous-depth-sensing indentation testing" (DSI), который исключил субъективизм при измерении отпечатка, предоставил значительно больше информации и обеспечил больший контроль над процессом индентирования. Первоначально соответствующее оборудование разрабатывалось отдельными исследователями для своих специфических нужд, прежде всего для измерения свойств тонких пленок. DSI твердость рассчитывалась так же, как и твердость по Виккерсу, только площадь определялась не из диагонали отпечатка, а из заглубления индентора. Несмотря на, казалось бы, однозначное геометрическое соотношение между высотой и диагональю соответственного сечения пирамидки, значения твердостей, измеренные этими двумя способами, расходилась иногда в несколько раз, и между ними строились специальные корреляционные зависимости.

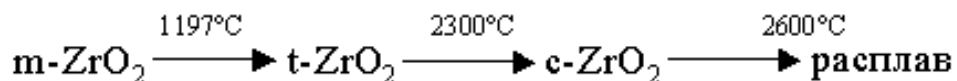
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Керамика на основе ZrO_2 . Структура и механические свойства.

Повышенная хрупкость керамики ограничивает ее применение в конструкционных изделиях, и на преодоление этого недостатка направлены многочисленные разработки исследователей. [1]

Цирконий формирует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 . При кое-каких условиях вероятно образование малоустойчивых соединений с недостатком кислорода, резко различающихся по своим свойствам от диоксида циркония. Диоксид циркония обладает высокой химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, а также к расплавам щелочей, стекол и к расплавленным металлам. Исключение составляют H_2SO_4 и HF , с которыми ZrO_2 взаимодействует [2].

Диоксид циркония имеет полиморфизм. ZrO_2 существует в трех модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической:



Моноклинная модификация, устойчивая при низких температурах, при нагреве до температуры около $1200^\circ C$ переходит в тетрагональную форму, устойчивую лишь при высоких температурах. Этот переход сопровождается объемным сжатием на 7,7%. При охлаждении до температуры ниже $1000^\circ C$ происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответственно повышение объема и снижение плотности.

Модификационное превращение ZrO_2 происходит с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно, и температура перехода точно не фиксируется. При наличии примесей, оказывающих буферное действие на перестройку решетки, температурный

интервал перехода расширяется на 50-100°C в сторону понижения температуры.

Моноклинная ZrO_2 имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a=0,517$ нм, $b=0,526$ нм, $c=0,530$ нм, $\beta=80^\circ 8'$. Плотность ZrO_2 в моноклинной модификации $5,56$ г/см³ (пикнометрическая), твердость по минералогической шкале 6,5. Температура плавления ZrO_2 – 2700 °С и несколько колеблется в зависимости от содержания примесей. Температура кипения ZrO_2 – 4300 °С. Упругость паров, определяющая степень летучести вещества, для ZrO_2 невелика: при 2000°C она составляет 80 Па, при 3000°C – 2,14 кПа. Теплота образования из элементов 348,4 кДж/моль, теплота сублимации 741,1 кДж/моль, энтропия 50,4 Дж/(моль·°С). Удельная теплоемкость при нормальных условиях 5 кДж/(кг·°С). Тетрагональная ZrO_2 имеет кристаллическую решетку, близкую к типу флюорита.

Отношение длин осей элементарной ячейки $a:c$ в тетрагональной модификации составляет 1,018, т.е. приближается к кубической, поэтому тетрагональную модификацию иногда называют псевдокубической. Параметры решетки тетрагональной ZrO_2 : $a=0,5074$ нм, $c=0,5160$ нм. Истинная плотность (рентгенографическая) 6,10 г/см³. Область существования 1000-2300°C [2].

Кубическая ZrO_2 образуется при 2300 °С без заметных объемных изменений и является обратимой формой. Кубическая форма в охлажденном ZrO_2 не встречается и практического значения в технологии не получила. Полиморфизм ZrO_2 можно наглядно наблюдать на экспериментальных дилатометрических (расширение – сжатие) кривых, так как температурные области прямого и обратного переходов при нагревании и охлаждении не совпадают (рисунок 1).

Ход термического расширения чистого диоксида циркония представляет собой своеобразную петлю. Для сравнения приведены кривые расширения-сжатия стабилизированного и частично

стабилизированного диоксида циркония. В частично стабилизированном ZrO_2 петля сужается. По мере стабилизации происходит дальнейшее сужение петли.

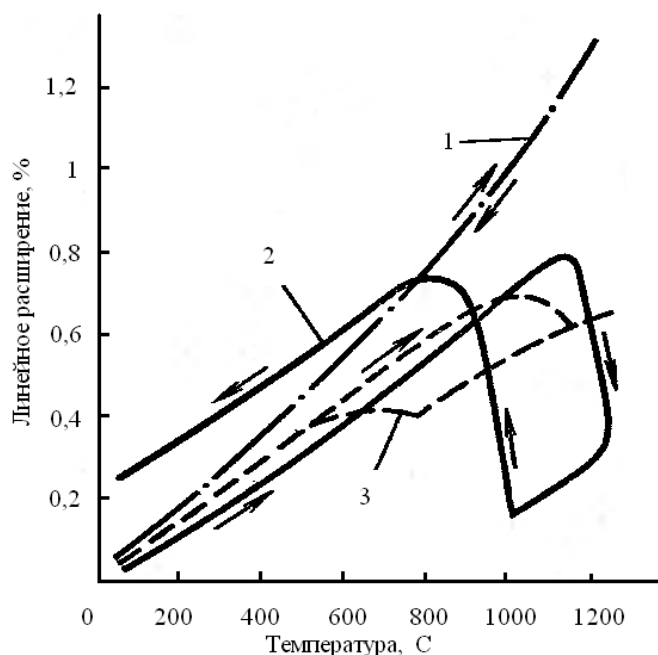


Рисунок 1 - Термическое расширение ZrO_2 : 1 – с- ZrO_2 (стабилизированного), 2 – m- ZrO_2 (нестабилизированного), 3 – ЧСДЦ (частично стабилизированного (стрелками отмечено направление процесса нагревания и охлаждения))

Обратимый характер модификационного превращения ZrO_2 , которое сопровождается переменным сжатием и расширением при обжиге, а также последующим охлаждением, длительное время служил препятствием при производстве изделий из этого оксида. Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает

прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления [2].

Стабилизация ZrO_2 достигается перестройкой тетрагональной решетки в устойчивую при всех температурах кубическую и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых оксидов – стабилизаторов ZrO_2 . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют ряд оксидов, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу Zr^{4+} . Наибольшее применение в качестве стабилизатора получили CaO , MgO , Y_2O_3 . Ионные радиусы, нм, равны: $Ca^{2+} - 0,106$; $Mg^{2+} - 0,078$; $Zr - 0,087$; $Y - 0,106$.

В системе $ZrO_2 - CaO$ образуется одно бинарное соединение – цирконат кальция $CaO - ZrO_2$, плавящийся при $2300^\circ C$. Это соединение имеет важное значение в технологии производства изделий из ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - MgO$ образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения.

Стабилизированный оксид циркония, представляющий собой твердый раствор стабилизирующего оксида в ZrO_2 и имеющий кристаллическую решетку кубической формы, обычно называют кубическим ZrO_2 . Однако следует помнить, что это не чистый диоксид циркония. Практически для стабилизации ZrO_2 применяют чистые оксиды CaO , MgO , Y_2O_3 , однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ($CaCO_3$ и др.).

Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других причин. Естественно, что технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. Это особенно важно потому, что ZrO_2 , стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к распаду.

Принято считать, что диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y₂O₃, менее склонен к дестабилизации, чем стабилизированный MgO [2].

Механизм стабилизации ZrO₂ при введении CaO и MgO различен. Твердые растворы в системе ZrO₂ – CaO образуются в две стадии. Сначала при температуре около 1000°C появляется цирконат кальция CaZrO₃. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO₂, в результате возникает твердый раствор CaO в ZrO₂. В системе ZrO₂ – MgO твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO₂ и MgO, минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов MgO в ZrO₂ начинается при 1100-1200°C и практически заканчивается при 1500°C. Для полного завершения процесса стабилизации, независимо от вида стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующий обжиг производят при 1700-1750°C. Полная стабилизация ZrO₂ при этой температуре обжига достигается при добавке 10 % (мол.) CaO или MgO или 8% (мол.) Y₂O₃. Если для стабилизации вводят избыток CaO, то может образоваться избыточное количество CaZrO₃, не вошедшего в твердый раствор, и это приведет к некоторому ухудшению свойств изделия.

Примеси, находящиеся в техническом диоксиде циркония, связывают некоторое количество стабилизатора и также способствуют дестабилизации диоксида циркония. Особенно нежелательны в этом отношении TiO₂, P₂O₅, SiO₂. При распаде твердых растворов в системе ZrO₂ – CaO выделяется цирконат кальция, а в системе ZrO₂ – MgO – свободная MgO. Дестабилизация материала сопровождается его разрыхлением, повышением пористости и снижением всех прочностных характеристик.

Для полной стабилизации технического ZrO₂ требуются повышенные температуры (около 1900°C), а чистый ZrO₂, содержащий минимум (0,5 %) примесей и не содержащий HfO₂, достаточно полно стабилизируется при 1700 - 1750°C, образуя плотный и прочный материал. В наибольшей степени распад твердых растворов происходит в системе MgO - ZrO₂, в

меньшей степени – в системе CaO - ZrO₂ и практически отсутствует в системе Y₂O₃ – ZrO₂. В настоящее время наиболее распространена стабилизация Y₂O₃, иногда в сочетании с CaO. Практически полная стабилизация достигается также при электроплавке ZrO₂ совместно со стабилизатором. Этим методом широко пользуются для получения стабилизированного ZrO₂ в виде порошков разной зернистости, применяемых при изготовлении циркониевых огнеупоров зернистого строения [2].

По Паулингу, предел устойчивости структуры типа флюорита CaF₂, которая соответствует c-ZrO₂, определяется соотношением радиусов катиона и аниона $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}=0,732$. В решетке c-ZrO₂ соотношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}=0,66$, т.е. ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. Поэтому c-ZrO₂ существует только при очень высоких температурах, когда значительны тепловые колебания кристаллической решетки. При снижении температуры происходит диффузионный переход c-ZrO₂→t-ZrO₂. Тетрагональный ZrO₂ также имеет структуру типа флюорита. При дальнейшем снижении температуры, когда диффузия практически прекращается, а стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение t-ZrO₂→ m-ZrO₂ [3].

Расширение кислородной позиции, способствующее созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr⁴⁺ на ионы большего радиуса (Ce⁴⁺, Th⁴⁺), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr⁴⁺ ионами меньшей валентности (Mg²⁺, Ca²⁺, Y³⁺, Sc³⁺). Малые размеры ионного радиуса, например 0,78Å для Mg²⁺, менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. При стабилизации ZrO₂ оксидами магния и кальция ион Mg²⁺(Ca²⁺) занимает место Zr⁴⁺ в катионной подрешетке, неся в нее отрицательный заряд 2-. Одновременно в анионной подрешетке образуется кислородная

вакансия, имеющая положительный заряд $2+$. Примесный ион и вакансия притягиваются друг к другу, образуя достаточно устойчивый комплекс ($\text{Mg}''_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{o}}$). Если оксидом-стабилизатором является Y_2O_3 , то для создания одной кислородной вакансии необходимо ввести два иона Y^{3+} в катионную подрешетку. В этом случае образуется сложный комплекс ($\text{Y}'_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{o}}\text{Y}'_{\text{Zr}}$), в котором два иона иттрия связаны с одной кислородной вакансией. Подобные комплексы при механическом нагружении материала могут вести к неупруго релаксации посредством диффузии в энергетически выгодные позиции и к дополнительной устойчивости флюоритовой структуры. Следует отметить, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами в подобные комплексы и также сами комплексы при повышенных температурах становятся неустойчивыми. Поэтому циркониевые керамики отличаются от других тугоплавких оксидов хорошей ионной проводимостью, которая реализуется путем перескакивания ионов кислорода в несвязанные вакансии. При повышении температуры число несвязанных вакансий резко увеличивается и проводимость повышается. Этот факт нашел широкое практическое применение, в частности при изготовлении электронагревателей и твердых электролитов на основе ZrO_2 .

Таким образом, оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом $\text{Zr}^{4+}(0,87\text{Å})$. Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $1,06\text{Å}$) и оксидами РЗМ. Помимо достижения устойчивости флюоритовой структуры, добавки Y_2O_3 и CeO_2 устойчивы к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что делает возможным получение спеченной керамики, имеющей в своем составе более 90% t -

ZrO₂, которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик [3].

На рисунке 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы ZrO₂ - Y₂O₃. Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, не реализуется вследствие очень низкой диффузии ионов Zr⁴⁺, Y³⁺, O²⁻. Высокотемпературные фазы при определенных добавках Y₂O₃ и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T₀ представляет собой геометрическое место температур, при которых свободные энергии *m*-ZrO₂ и *t*-ZrO₂ одинаковы. Приведенные интервалы температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

Помимо образования твердых растворов на основе ZrO₂ в производстве высокопрочных керамик используется другой способ стабилизации высокотемпературной модификации *t*-ZrO₂. После спекания механической смеси Al₂O₃ - ZrO₂ (рис.3.) с объемным содержанием ZrO₂ менее 20% образуется жесткая корундовая матрица, удерживающая дисперсные включения *t*-ZrO₂. Это обусловлено высоким модулем упругости корунда меньшим по сравнению с ZrO₂ тепловым расширением, вследствие чего частицы *t*-ZrO₂ находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала [3].

Стабильность частиц *t*-ZrO₂ зависит также от их размера: нелегированные зерна *t*-ZrO₂ в корундовой матрице превращаются в *m*-ZrO₂ при 20°C, если их размер превышает 0,6мкм. Более крупные зерна превращаются при повышенных температурах по сравнению с мелкими.

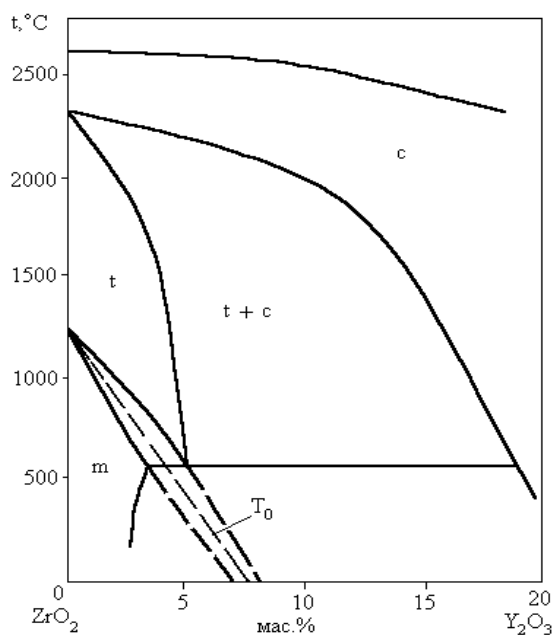


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$: T_0 - температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

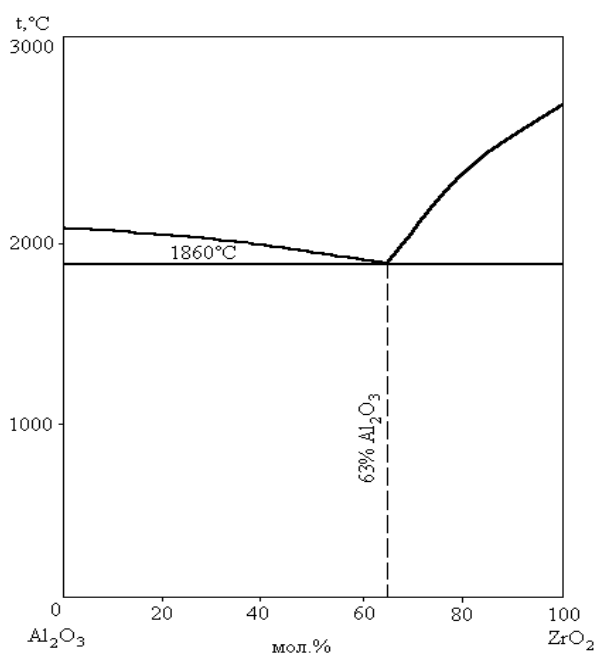


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - ZrO_2$

Кроме корундовой матрицы возможно использование других материалов, например нитрида кремния, муллита, MgO , но максимальный прочностной эффект показывает система 85% Al_2O_3 - 15% ZrO_2 . Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз.

Свойства изделий из спеченного ZrO_2 связаны со степенью стабилизации, видом и количеством введенного стабилизатора. Именно поэтому приводимые в литературе данные сильно отличаются между собой, и, рассматривая их, надо всегда иметь в виду условия, и степень стабилизации [3].

Спеченный ZrO_2 обладает очень большой прочностью при нормальных температурах и, что особенно важно, сохраняет высокую прочность до 1300 - 1500°C. Это свойство ZrO_2 позволяет использовать его как конструкционный материал для работы при высоких температурах.

Прочность при изгибе при нормальной температуре составляет 200-250 МПа. Модуль упругости при нормальной температуре 172 ГПа, а при 1300 - 1400°C снижается примерно до 100 ГПа. С повышением пористости все прочностные характеристики снижаются почти линейно.

Теплота образования ZrO_2 равна 1,08 МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой и составляет:

температура, °C	0	600	1000	1210	1400
удельная теплоемкость, Дж/г	0,5	0,57	0,66	0,7	0,73

Теплопроводность ZrO_2 значительно ниже, чем теплопроводность всех других окисных материалов. Небольшая теплопроводность – особенность ZrO_2 , позволяющая использовать этот материал для высокотемпературной изоляции. Теплопроводность ZrO_2 при низких температурах значительно меньше, чем у других оксидов. С повышением температуры теплопроводность всех оксидных материалов снижается, а теплопроводность ZrO_2 остается почти постоянной, повышаясь лишь незначительно.

Коэффициент линейного расширения ZrO_2 сравнительно высок. При нормальной температуре он составляет около $(5-6) \cdot 10^{-6}$, а при 1500°C до $(11-11,5) \cdot 10^{-6}$. С повышением степени стабилизации и плотности материала этот коэффициент возрастает [4].

Низкая теплопроводность и сравнительно высокий коэффициент линейного расширения обуславливают низкую термостойкость изделий. Термостойкость циркониевых изделий может быть значительно повышена, если в состав масс ввести добавки (10 - 15 %) моноклинного ZrO_2 , обладающего более низким коэффициентом. В этом случае благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разными коэффициентами линейного расширения, образуются микротрещины, способствующие более свободному смещению зерен при изменении температуры. Повышенной термостойкостью обладают изделия, изготовленные из электроплавленного диоксида циркония.

Температура начала деформации под нагрузкой изделий из ZrO_2 очень высокая. Для изделий плотной спекшейся структуры, изготовленных из особо чистого ZrO_2 она составляет 2400-2450°C, а из технического оксида – примерно 2200°C.

Диоксид циркония в отличие от других оксидов (Al_2O_3 , MgO , BeO и др.) не является хорошим изолятором. Уже при умеренных температурах (1000 - 1200°C) изолирующие свойства ZrO_2 теряются.

Твердые растворы диоксида циркония со стабилизирующими оксидами RO и R_2O_3 обладают ионной (кислородоанионной) проводимостью благодаря образованию кислородных вакансий при замещении ионов Zr^{4+} ионами R^{2+} и R^{3+} . По мере увеличения нарушений стехиометрии при повышенных температурах и в вакууме проводимость увеличивается. Максимум электропроводности приходится на состав, при котором достигается полная стабилизация. Проводимость снижается при повышении содержания примесей и при явлениях дестабилизации [4].

Анионный характер проводимости твердых растворов ZrO_2 позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одна из областей применения – это топливные элементы, в которых температура развивается до 1000 - 1200°C. Керамика из ZrO_2 служит токосъемным элементом в таких высокотемпературных

химических источниках тока. Разработаны и применяются высокотемпературные нагреватели из ZrO_2 для разогрева в печах до $2200^\circ C$. На воздухе изделия из диоксида циркония применяют при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов. Практически полное отсутствие смачиваемости ZrO_2 сталью и низкая теплопроводность привели к успешному использованию его для футеровки сталеразливочных ковшей и различных огнеупорных деталей в процессе непрерывной разливки стали. В некоторых случаях диоксид циркония применяют для нанесения защитных обмазок на корундовый или высокоглиноземистый огнеупор. Диоксид циркония широко используют с целью изготовления тиглей для плавки платины, титана, родия, палладия, рутения, металлического циркония и др.

Стабилизированный диоксид циркония успешно применяют для высокотемпературной (до $2500^\circ C$) теплоизоляции в самых различных случаях. Благодаря низкой теплопроводности и отличной химической стойкости в сочетании с большой твердостью и прочностью ZrO_2 используют для защиты от коррозии и эрозии деталей ракетных и реактивных двигателей. Некоторое применение ZrO_2 нашел в атомном реакторостроении. Свойство ZrO_2 сохранять большую прочность при высоких температурах позволяет применять его как конструкционный материал.

Возможность получения высокопрочной циркониевой керамики связана с открытием так называемого эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. Сущность этого эффекта вытекает из явления полиморфизма ZrO_2 , возможности стабилизации высокотемпературных t - и c -фаз и мартенситного характера $t \rightarrow m$ -перехода. Практически эффект трансформационного упрочнения реализуется в том случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы $t-ZrO_2$, способные превращаться в $m-ZrO_2$. Возникающие при нагружении трещины

распространяются в материале до тех пор, пока в их фронте не оказываются частицы $t\text{-ZrO}_2$. Такая частица, находящаяся в сжатом (в корундовой матрице) или в когерентно связанном с матрицей (при преобладании в составе материала $c\text{-ZrO}_2$) состоянии устойчива к $t \rightarrow m$ - переходу даже при низких температурах. Попав в поле напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию $t \rightarrow m$ - перехода и катастрофический рост трещины прекращается [4].

С открытием упрочняющего воздействия фазового $t \rightarrow m$ - перехода циркониевые керамики являются предметом многочисленных исследований. Циркониевые керамики из-за своей способности образовывать путем добавок различных оксидов и применяемых режимов выдержки при спекании и отжига часто обозначаются как «керамические стали». Ниже представлены основные классы циркониевых керамик, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 4а): кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Для реализации этого материала количество добавки MgO , CaO должно быть более 15-20 мол.%, Y_2O_3 – более 10 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{\text{изг}}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до 3 МПа \times м^{0,5} и находит применение как огнеупорный материал, а также в технологии твердых электролитов.

2. Керамика, упрочненная диоксидом циркония ZTC (Zirconia Toughened Ceramic): дисперсные частицы $t\text{-ZrO}_2$ распределены в керамической матрице и стабилизируются сжимающими напряжениями. Наибольшее техническое значение имеют композиции Al_2O_3 - ZrO_2 (ZTA: Zirconia Toughened Alumina рисунок 4б), которые используются, прежде всего, как инструментальные материалы. Оптимальные механические

характеристики достигаются при содержании ZrO_2 около 15 об.‰: $\sigma_{изг}$ до 1000 МПа и K_{Ic} до $7 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$ [4].

3. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 4в). Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg, Ca, Y и др. При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна $c-ZrO_2$ (60 мкм). После отжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно связанные с кубической фазой. В системах $ZrO_2 - MgO(CaO)$ размер t -частиц должен быть менее 0,25 мкм. В случае огрубления частиц когерентность нарушается и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t -фазы составляет около 40 %. PSZ вследствие высокой вязкости (K_{Ic} до $10 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$) и прочности ($\sigma_{изг}$ до 1500 МПа) находит очень широкое применение в машиностроении.

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 4г). Данный материал реализуется в системах $ZrO_2 - Y_2O_3(CeO)$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t -фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит, при оптимальной структуре, к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{изг}$ до 2400 МПа при K_{Ic} около $15 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$. При этом TZP обладает высокой ионной проводимостью. В развитых государствах TZP уже прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения [4].

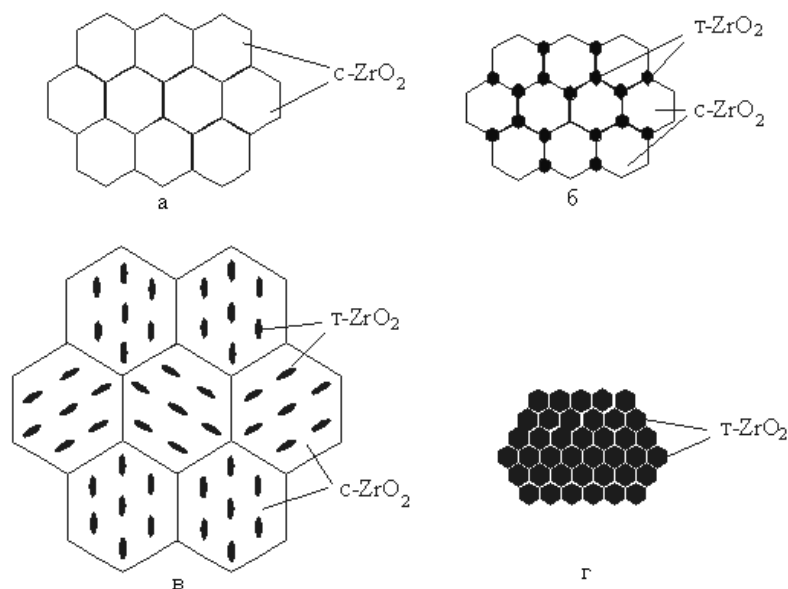


Рисунок 4 - Основные типы структур циркониевых керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

Традиционно керамика на основе ZrO_2 применялась в металлургической промышленности для изготовления тиглей для плавки металлов. Сегодня циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов конструкционного и инструментального назначения и используется в технологии получения деталей газотурбинных и дизельных двигателей, узлов трения, уплотнительных колец насосов, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, фильер для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе ZrO_2 находит применение в медицине для изготовления имплантантов в костные ткани [4].

1.2 Современные технологии оксидных керамик

1.2.1 Получение исходных порошков

Различают следующие методы получения порошков: механические и физико-химические. Под механическими методами получения порошков понимают такие технологические процессы, при которых в результате действия внешних механических сил исходный металл измельчается в порошок без изменения его химического состава. Под физико-химическими методами получения порошков понимают такие технологические процессы,

при которых вследствие глубоких физико-химических превращений металл или сплав переходит в порошкообразное состояние. При этом полученный порошок может отличаться по химическому составу от исходных продуктов.

Измельчение в шаровых вращающихся мельницах. Простейшим аппаратом для измельчения является шаровая вращающаяся мельница, которая представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела, чаще всего стальные или твердосплавные шары. Важную роль играют скорость вращения мельницы, количество размольных тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, продолжительность и среда размола [5].

Измельчение в шаровых вибрационных мельницах. Шаровые вибрационные мельницы (рисунок 5) обеспечивают быстрое и тонкое измельчение различных материалов, например карбидов титана, вольфрама, кремния, хрома, ванадия, бора и др.

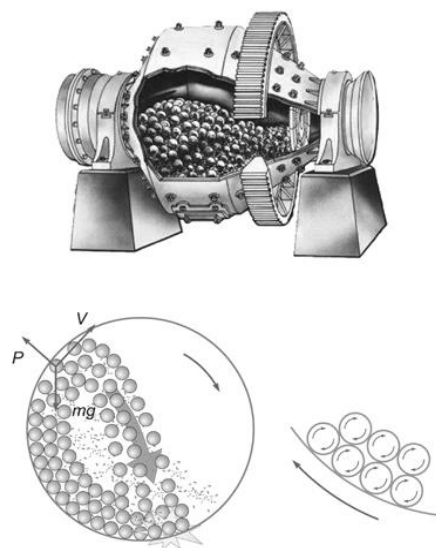


Рисунок 5 – Устройство шаровой мельницы и схема движения шаров в барабане

Вибрационным измельчением могут быть получены тонкодисперсные бронза и алюминий, причём размол алюминия следует вести в жидкой среде во избежание взрыва.

Основные показатели режима виброразмола, такие как коэффициент заполнения объёма мельницы размольными телами и измельчаемым

материалом, соотношение между ними по массе, род помола (сухой или мокрый), обычно устанавливают эмпирически с учётом свойств измельчаемого материала и требуемой тонины помола. Материалом для размольных тел служат чаще всего сталь или твёрдые сплавы [5].

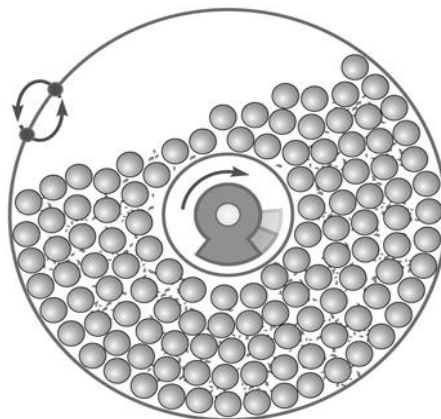


Рисунок 6 – Схема работы вибрационной мельницы

Измельчение в вихревых мельницах. Основные ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц измельчаемого материала в вихревой мельнице (рисунок 7). Полученные частицы могут иметь различную форму: осколочную, хлопьевидную, шарообразную, тарельчатую (с углублением на поверхности). В результате вихревого измельчения могут получаться весьма тонкие и пирофорные порошки.

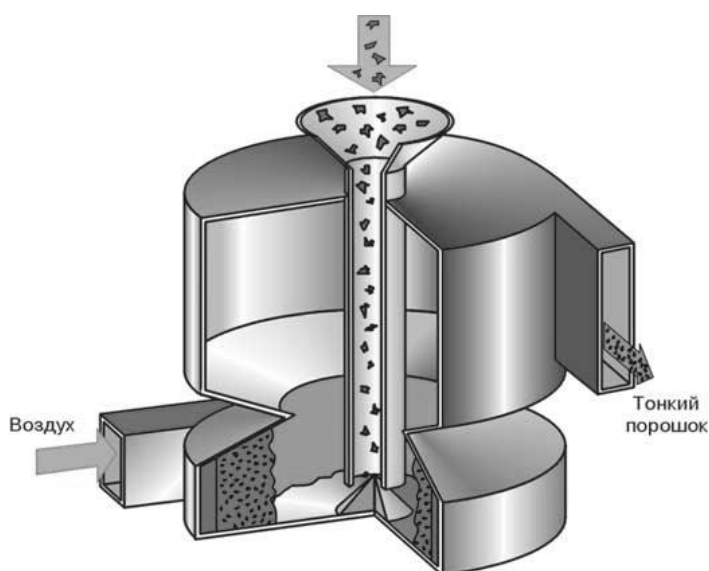


Рисунок 7 – Схема работы вихревой мельницы

Измельчение в планетарных центробежных и гироскопических мельницах. Планетарные центробежные мельницы (рисунок 8) позволяют

осуществлять тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах. Каждый из 2 - 6 расположенных вертикально барабанов с измельчаемым материалом вращается как вокруг собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращений противоположны [5].

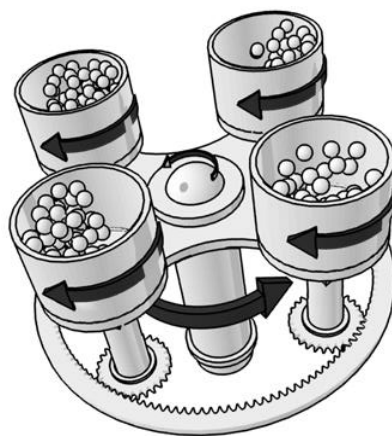


Рисунок 8 – Схема работы планетарной мельницы

Измельчение ультразвуком. Механизм ультразвукового диспергирования состоит в расклинивающем действии кавитационных ударов. В первые 5 минут ультразвукового воздействия срабатываются все оголённые стыки между зёрнами, что и приводит к максимальному разрушению материала. Определённый вклад в измельчение твёрдых частиц вносит и их соударение друг с другом и трение о жидкость, так как под воздействием ударной волны они приобретают весьма значительное ускорение, начиная двигаться в жидкости со сверхзвуковой скоростью.

Диспергирование ведут в спирте, воде, ацетоне и других жидкостях. Полученные порошки достаточно химически чистые, но частицы содержат больше микроискажений, чем после измельчения в шаровой мельнице [5].

1.2.2 Способы формования оксидных порошков

Прессование – формование порошковых металлов – является одной из трудоёмких операций порошковой металлургии, в результате которой под

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

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

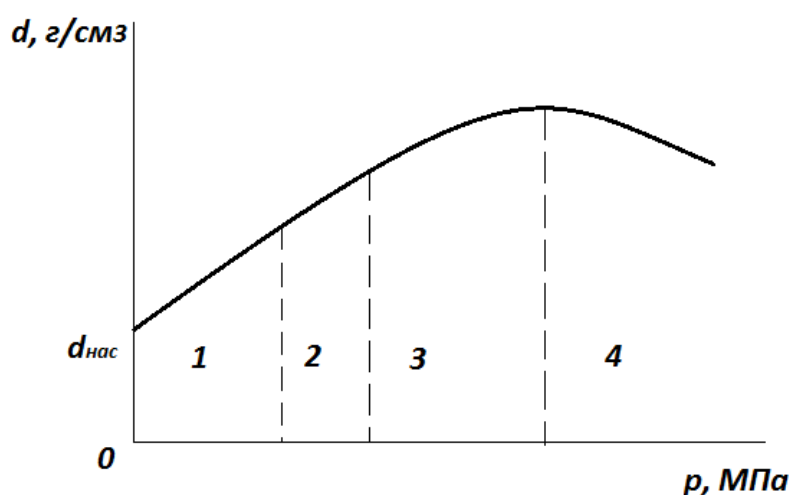


Рисунок 9 – График зависимости плотности заготовок от давления прессования: 1 – 4 – этапы прессования

Такая зависимость объясняется рядом последовательных этапов уплотнения, каждый из которых может быть наглядно представлен с помощью моделей Зеелига (рисунок 10).

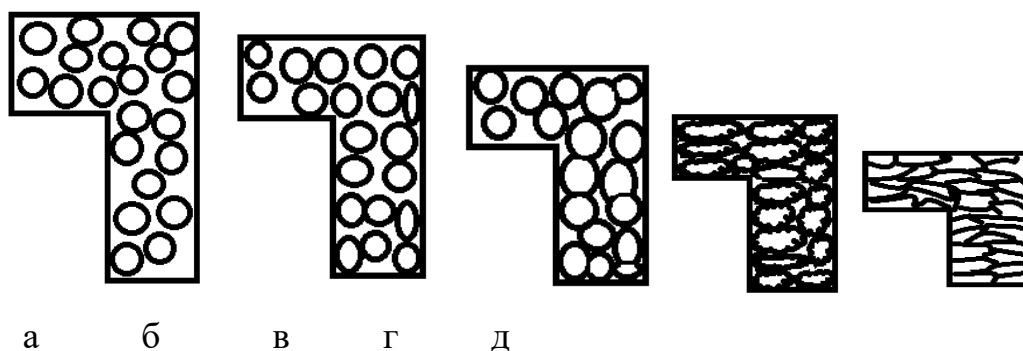


Рисунок 10 – Стадии прессования в закрытых пресс-формах: а – засыпка порошка; б, в – разрушение мостиков; г – начало деформации частиц; д – конец прессования

1.2.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах

Применяется при изготовлении конструкционных деталей. Легко поддаётся автоматизации и обеспечивает получение заготовок по форме и размерам соответствующих готовым изделиям. В большинстве случаев изделия, спрессованные в закрытых пресс-формах, никакой дальнейшей механической обработке не подвергаются, а после спекания поступают в эксплуатацию или проходят дополнительную обработку в целях улучшения состояния поверхности, повышения точности по размерам, придания специальных свойств [6].

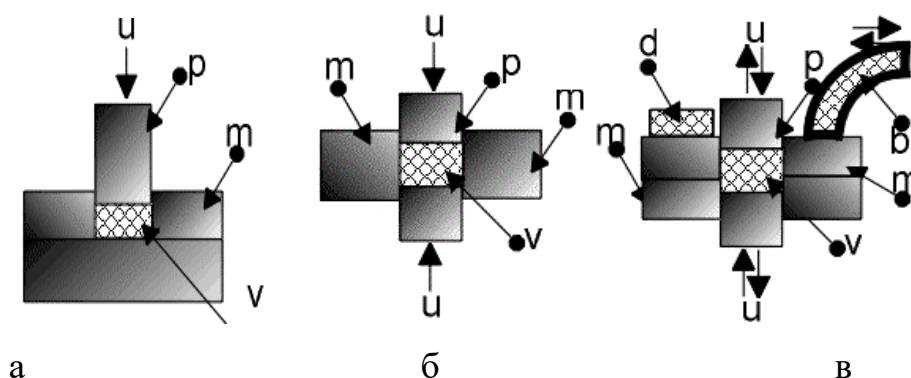


Рисунок 11 – Различные варианты прессования: а – прессование с одним пуансоном; б – прессование с двумя пуансонами; в – прессование с автоматически заполнением пресс-формы и выталкиванием готовой прессовки (u – направление усилия, m – матрица пресс формы, p – пуансон, v – прессуемое вещество (порошок), b - бункер-питатель, d – спрессованная

деталь) [6].

1.2.2.2 Горячее прессование

Горячее прессование (называемое в ряде случаев и спеканием под давлением) представляет собой совмещенный процесс прессования и спекания. В зависимости от характеристик порошков и ряда других факторов процесс осуществляется обычно при температуре, составляющей 0,5 – 0,8 от температуры плавления формуемого материалов, и при удельных давлениях от единиц до десятков мегапаскалей.

Горячее прессование позволяет реализовать наблюдаемое при повышении температуры увеличение текучести материалов и в ряде случаев получить практически беспористые изделия. Благодаря более низким температурам и меньшей длительности процесса по сравнению с обычным спеканием рост кристаллов ограничивается и достигается мелкозернистая структура материала. В то же время способ перспективен и тогда, когда не требуется полного спекания материала. В этом случае заданная плотность пористого керамического материала достигается при более низких температурах, чем в случае обычного спекания. Понижение температуры спекания позволяет свести к минимуму рост зерен, регулировать пористость и получать материал с повышенной прочностью. Путем подбора режимов процесса можно стимулировать и усиленный рост кристаллов, что требуется при получении некоторых типов керамики [7].

Процесс горячего прессования менее чувствителен к некоторым физическим свойствам и технологическим характеристикам исходных порошков (в особенности диффузионной подвижности и зерновому распределению), играющим при обычном спекании исключительную роль. Вместе с тем при этом процессе большую роль (по сравнению с обычным спеканием) играет исходная активность порошков. При горячем прессовании отмечается больший вклад спекания, связанный с активным состоянием исходных компонентов вследствие меньшей продолжительности процесса. Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей

степени перенести неравновесные дефекты строения порошков в область температур завершения процесса.

Так как при горячем прессовании временная технологическая связка, как правило, не требуется, устраняется одна из причин возникновения пористости или некоторых возможных дефектов материала.

Поскольку при горячем прессовании операции прессования и спекания производятся одновременно, этот процесс имеет свои специфические особенности. В отличие от холодного прессования выдержки под давлением значительно удлиняются, что необходимо для прохождения процесса спекания, который при наличии внешнего давления, в свою очередь, значительно сокращается (по сравнению с обычным спеканием). Давление прессования при этом может быть снижено на порядок и более по сравнению с обычным прессованием. Вместе с тем, при горячем прессовании температура процесса чаще всего на 100 — 400 °С ниже, чем при обычном спекании, что позволяет в ряде случаев устранить нежелательные процессы, связанные с высокой температурой. Последнее в случае получения керамики, например типа ЦТС, позволяет исключить испарение РbО, отмечающееся при обычном спекании [8].

Технология получения изделий горячим прессованием состоит из следующих основных операций: подготовка порошка, подготовка пресс-форм, загрузка в них порошка и предварительное прессование на холоде; горячее прессование; возможная термическая обработка — отжиг (например, в порошковой металлургии), а в отдельных случаях — и механическая.

Схемы установок для осуществления процесса горячего прессования исключительно разнообразны. На рисунке 12 в качестве примера показаны схема установок и формы для горячего прессования по данным [8].

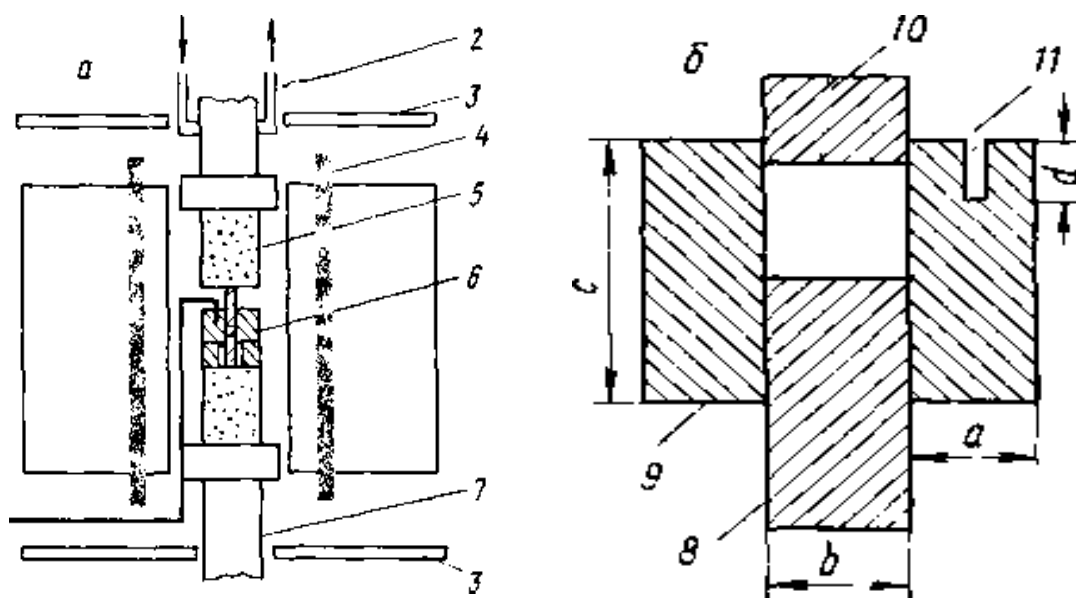


Рисунок 12 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силитовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний пуансон; 9 — корпус формы; 10 — верхний пуансон; 11 — щель для термопары

Установка состоит из печи и прессующего механизма высокого давления. Печь имеет кольцевую форму и обогревается нагревательными силитовыми стержнями. Формующий механизм снабжен регулирующим устройством, позволяющим поддерживать постоянное давление [8].

Основная трудность метода горячего прессования состоит в выборе материала технологической оснастки (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокими механической и химической стойкостью, термостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в области температур горячего прессования. При этом наиболее сложным вопросом является обеспечение механической прочности форм при температурах процесса. В большинстве случаев применяют графитовые формы, так как графит обладает уникальными свойствами. Механическая прочность графита при нагревании не только не снижается, но и повышается (вплоть до 2500 °С); его электропроводность

позволяет использовать форму в качестве нагревательного элемента печей сопротивления или высокочастотных установок для горячего прессования.

В зависимости от типа и размеров изделий при горячем прессовании в графитовых формах могут достигаться температуры 2000 — 2500 °С при $P_{уд} = 50 \div 100$ МПа. Однако графитовые детали в воздушной среде постепенно сгорают и, кроме того, могут оказывать восстанавливающее действие на некоторые керамические материалы [8].

1.2.3 Спекание оксидных керамик

Спекание порошковых материалов – это тепловая обработка свободно насыпанного порошка или прессованных заготовок при 0,7...0,9 абсолютной температуры плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основного металла в многокомпонентной системе порошков. Спекание состоит из нагрева изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этой температуре и охлаждения до комнатных температур.

В металловедении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами. С позиции физической химии твёрдого тела спекание представляет собой сложный многоступенчатый самопроизвольный кинетический процесс приближения конгломерата частиц к термодинамическому равновесному состоянию [10].

Избыточная свободная энергия является основной движущей силой спекания. С термодинамической точки зрения спекание можно рассматривать как процесс восстановления атомно-кристаллической структуры металла частиц, а также как процесс перемещения атомов из энергетически «невыгодных» мест в такие места, где свободная энергия

системы минимальна. Спекание – кинетический процесс освобождения порошковой системы от неравновесных дефектов.

Одним из наиболее характерных проявлений процесса спекания является уменьшение размеров – «усадка» изделия, сопровождаемая «залечиванием» дефектов кристаллической структуры металла частиц. Наиболее существенными молекулярно-кинетическими процессами при спекании являются химические реакции на поверхностях и границах раздела, поверхностная и объёмная диффузия, термически активируемые дислокационные процессы [10].

Процесс спекания состоит из трёх стадий: взаимного припекания частиц, сопровождающегося увеличением площади контакта между частицами и стягиванием их между собой; на этой стадии частицы сохраняют свою структурную индивидуальность, а их межчастичные границы практически сохраняют исходное состояние; образования единого пористого тела, представляющего собой совокупность беспорядочно перемеживающихся частиц металла, порошка и пор; поры на этой стадии спекания в основном сообщаются между собой, а межчастичные исходные границы изменяют свою форму по отношению к состоянию после прессования; уплотнения объёма металла за счёт уменьшения общей пористости и образования изолированных пор.

Поры и их роль в процессе спекания. При холодном прессовании металлических порошков получить беспористые заготовки практически невозможно, в результате чего они содержат межчастичные поры, исходное состояние которых оказывает влияние на кинетику спекания за счёт изменения формы пор, их залечивания и полного исчезновения. Помимо пор, связанных с прессованием, частицы порошков содержат большое число микропор, рыхлостей и т.п., которые при спекании могут перераспределяться внутри частиц, залечиваться, коалесцировать и оказывать влияние на процессы, происходящие при спекании, как на поверхности частиц, так и внутри них [10].

Граничные поверхности в порошковых материалах. Границы и приграничные области оказывают большое влияние на свойства металлов. Неоднородность границ по химическому составу, наличие в них несплошностей, преимущественная деформация по границам зёрен при нагружении, инициирование фазовых превращений и одновременное торможение их, влияние границ на процессы рекристаллизации, рост зерна и т.п. определяют большую роль границ в процессах структурообразования и формирования свойств при различных видах обработки металлов и их конечные значения при испытании металлов на прочность, ползучесть и т.д., а также механизм разрушения металлов.

Влияние температуры спекания на формирование структуры и свойств. Температура спекания определяется не только природой металла частиц, но состоянием и удельной поверхностью частиц, дисперсностью и их формой, дефектностью кристаллической структуры металла и т.п. Влияние температуры спекания на структуру и свойства порошковых изделий тесно связано с физико-химическими и технологическими характеристиками порошка, величиной, давлением прессования, временем спекания, а также величиной нагрузки, прилагаемой к изделию в процессе спекания.

Влияние времени спекания. Наибольшая интенсивность спекания наблюдается в первые минуты спекания. Время выдержки при оптимальной температуре спекания порошковых изделий устанавливается в зависимости от состава порошковой смеси, загрузки печи, среды спекания и колеблется от нескольких минут до нескольких часов.

Связь между давлением прессования и спеканием. Многие явления, протекающие при спекании, определяются усилием давления при прессовании. Чем выше давление прессования, тем больше остаточные напряжения в частицах, тем выше дефектность структуры частиц, тем значительнее изменяются закономерности спекания. Значительно зависят от давления прессования усадка и плотность спечённых изделий. Наибольшую

усадку при спекании и наибольшую плотность в готовом виде имеют изделия, спрессованные при высоком давлении [10].

Влияние дисперсности и формы частиц порошков на кинетику спекания. С дисперсностью частиц порошков связан механизм переноса металла частиц. Увеличение размеров частиц порошка уменьшает удельную поверхность, снижает их активность, а следовательно уменьшает движущую силу спекания. Большое влияние на кинетику спекания оказывает форма частиц порошка и технология их получения. Повышенная активность при спекании дисперсных порошков приводит к резкому возрастанию их физико-механических свойств [10].

В пористых порошковых компактах в частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. При спекании прессовки происходят увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты, следовательно, будет наблюдаться временная зависимость числа контактов, где началось спекание.

Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [11] разработана методика определения кинетики спекания НП, использующая следующие уравнения:

$$V_{\tau}/V_n = \exp(-K\tau^n), \quad (1)$$

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

$$K = K_0 \exp(-nQ_1/RT), \quad (2)$$

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

$$\ln \ln(V_H/V_T) = n \ln K_0 - n Q_1 / RT + n \ln \tau. \quad (3)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

$$n = d \ln \ln(V_H/V_T) / d \ln \tau. \quad (4)$$

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

$$Q_1 = -(R/n) d \ln \ln(V_H/V_T) / d T^{-1}. \quad (5)$$

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц. При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке их формы и коалесценции за счет растворения и осаждения. Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы [12].

В работах [13-15] было показано, что быстрая усадка компактов НП на начальной стадии спекания и логарифмическая зависимость температуры начала спекания от величины, обратной размеру спекаемых НЧ не могут быть объяснены диффузионным механизмом спекания. Там же была выдвинута гипотеза о том, что начальная стадия спекания НП определяется флуктуационным плавлением НЧ, термодинамические

параметры которых подвержены флуктуациям. За время нахождения частицы в жидком состоянии, флуктуационно расплавившаяся частица заполняет собой пустоты между соседними частицами и объединяется с ними. Одним из ключевых вопросов в развитии флуктуационной теории спекания нанопорошков на начальной стадии является определение механизма объединения (слияния) флуктуационно расплавленной частицы с соседями.

В [16] было показано, что флуктуационная модель спекания НП хорошо описывает начальную стадию спекания при низких температурах (близких к температурам начала спекания). В предположении, что флуктуационно расплавившаяся частица объединяется с одной соседней частицей максимального объема, результаты расчетов лучше всего согласуются с экспериментом.

1.3 Методы активированного спекания

Целью разработки методов активированного спекания является создание оптимальных условий проведения процесса спекания. При этом стремятся к увеличению степени уплотнения и уменьшению температуры спекания. В технологии наиболее широко используется механическая активация. Наряду с ней существуют техника горячего прессования, уплотнение взрывом и кратковременное спекание (термическая активация процессов спекания с помощью увеличения температуры и скорости нагревания).

Активированное спекание порошков – спекание активных порошков – порошков с разупорядоченной кристаллической структурой, высокой дисперсностью, неомогенностью, фазовой нестабильностью, т.е. порошков со структурной и термодинамической нестабильностью атомов.

В процессах спекания более активным порошком принято считать тот, чья прессовка при прочих равных условиях уплотняется с большей скоростью, причём активность однозначно связывают с присутствием

дефектов кристаллической структуры порошка. Дефекты, определяющие активность должны быть постоянны при температурах определения активности; это значит, что в различных температурных интервалах активность определяется различного типа дефектами [17].

Каждой скорости нагревания соответствует определенная температура T_{max} , при которой наблюдается максимальная скорость уплотнения. Эта температура тем выше, чем выше скорость нагревания $V_n = T/t = const$. Так при нагревании прессовок из порошка диборида циркония с величиной частиц 10 -20 мкм со скоростями 10 и 200 °С/мин, T_{max} повышается от 2100 до 2240 °С. Активированное спекание – это не просто интенсивная усадка активны порошков, а прежде всего процесс, при котором максимум дефектов структуры порошков реализуется в уплотнении образца (изделия) или в увеличении межчастичных контактов.

Активизацию спекаемого вещества можно осуществить различными механическими, физическими и химическими методами.

Механические методы: измельчение порошков в различных аппаратах или их деформация под нагрузкой, например, под воздействием ударных волн. В первом случае активация обусловлена главным образом увеличением поверхности, а во втором – образованием дефектов структуры. Причём в обоих случаях достигается предельная степень активирования. При размоле в различных агрегатах при разной степени измельчения получается равновесный помол, при котором более высокая дисперсность частиц не может установиться, так как тонкие частицы слипаются, а концентрация дефектов не превышает критического значения из-за особенностей взаимодействия дислокаций.

К физическим методам активирования относятся различные виды облучения, например, нейтронное, ультразвуковое, а также кристаллографические превращения, высокие давления. Облучение может активировать порошок, создавая в нём главным образом избыточные точечные дефекты, а также активировать процесс, вызывая генерирование

точечных дефектов и неустойчивые состояния границ. Кристаллографические превращения активируют только процесс спекания, так как активное состояние, вызванное напряжениями, образующимися дислокациями и другими дефектами структуры возникает только в момент превращения. Высокие давления воздействуют на процесс, изменяя диффузионные и кооперативные перемещения массы.

К химическим методам активирования порошков тугоплавких соединений можно отнести все способы, обеспечивающие получение дисперсных частиц, например, осаждение из растворов, синтез в плазме, синтез нестехиометрических соединений, а к химическим методам активирования процесса спекания – легирование металлами и соединениями, воздействие газовых сред и сублимация [18].

1.4 Физико-механические свойства материалов, спеченных из нанодисперсных порошков молибдена и вольфрама

Тугоплавкие металлы и сплавы, благодаря высокой жаропрочности, находят широкое применение во многих отраслях промышленности: в космической технике, авиастроении, металлургии, энергетике и т.д. Так, вольфрамовые электроды используются в технологии сварки суперсплавов, из молибдена изготавливают стержни и вставки, применяемые при литье сталей и цветных металлов под давлением, а также инструмент для горячей обработки давлением. Сплавы на основе тугоплавких металлов прогнозируются в качестве альтернативных суперсплавов [3]. В технологии получения нанопорошков путем перекомденсации в плазменных аппаратах используются вольфрамовые и молибденовые тигли, которые нагревают тепловым излучением наружного радиационного элемента или электронным пучком [4].

Заготовки и изделия из тугоплавких металлов и сплавов производят практически только методами порошковой металлургии. Широко распространена технология, включающая получение порошков вольфрама и

молибдена путем восстановления соответствующих ангидридов, формование порошков в штабики, и последующее двухстадийное спекание [5]. Предварительное спекание вольфрамовых штабиков ведут при 1150-1300 °С, а молибденовых – при 1100-1200 °С в муфельных электропечах в среде водорода. После выдержки в течение 30-120 мин получают заметно упрочненные штабики, которые затем подвергают высокотемпературному спеканию. Для этого требуется нагрев вольфрамового штабика примерно до 2900-3000 °С, молибденового – до 2200-2400 °С. Такую высокую температуру получают путем непосредственного пропускания электрического тока через штабик. Существенным недостатком такой технологии спекания является ее двухстадийность, длительность и высокая энергоемкость. В связи с этим, исследование активирования спекания тугоплавких металлов с целью повышения технологичности процесса, увеличения плотности спеченных изделий, получения более мелкозернистой структуры и улучшения их эксплуатационных характеристик является весьма важной задачей.

В [6] показано, что эффективным методом активирования процесса спекания является применение нанодисперсных порошков (НП). При уменьшении линейных размеров частиц порошков менее 300 нм качественно изменяются их свойства: устойчивым становится иной тип кристаллической структуры, снижается температура плавления и температура фазовых переходов, повышается теплоемкость и др. НП обладают повышенной диффузионной и химической активностью, обусловленной значительной долей атомов, расположенных в поверхностном слое наночастиц [7, 8]. В связи с этим, поведение НП при формовании и спекании существенно отличается от поведения их крупнодисперсных аналогов. Так, в [9] показано, что размер частиц железа и никеля, при котором они становятся бездислокационными, равен, соответственно, 23 и 140 нм. Отсюда следует, что при прессовании НП отсутствует пластическая деформация частиц, и, соответственно, прессовки будут иметь пониженную плотность.

1.5 Методы определения твердости материалов

Проекционная твёрдость

Многообразие методов определения твердости и отсутствие одного методологического подхода к ее оценке требуют разработки методик расчета на основе единых принципов, которые можно было бы использовать в макро-, микро-, нанодиапазонах испытаний и, возможно, и еще меньших по размеру диапазонах: пико-, фемто- и т.д.

Основные известные методики определения твердости условно можно разделить на три основные группы:

- отношение нагрузки к проекции отпечатка - Проекционная твёрдость
- отношение нагрузки к поверхности отпечатка - Поверхностная твёрдость
- отношение нагрузки к объему отпечатка - Объёмная твёрдость

Методики определения твердости:

- Проекционная твердость
- Поверхностная твердость
- Объемная твердость

Проекционная твёрдость

Под обобщающим термином «проекционная твердость» в первую очередь подразумевается широко известная твердость по Мейеру, которая представляет собой отношение нагрузки к проекции отпечатка.

Для метода невосстановленного отпечатка проекционную твердость следует рассматривать как отношение нагрузки F на индентор к площади проекции S внедренной в материал его части.

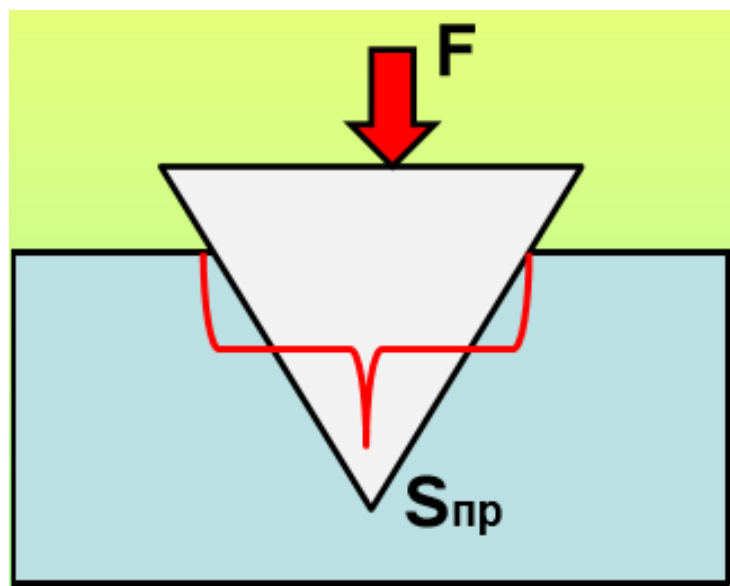


Рисунок 13 – Отношение нагрузки к площади проекции

Рассмотрим методику расчета проекционной твердости при использовании в качестве инденторов обычной и модифицированной пирамиды Берковича.

В последнее время в методах определения твердости все чаще стали использовать вместо стандартной пирамиды Берковича ($\alpha=65,03^\circ$) модифицированную ($\alpha=65,27^\circ$). Такая замена вызвана желанием уравнивать площади проекции отпечатков, полученных этими пирамидами, с целью более корректного сравнения чисел твердости. При использовании обычной ($\alpha=65,03^\circ$) или модифицированной ($\alpha=65,27^\circ$) пирамид Берковича площадь проекции сечения ее на максимальной глубине внедрения в образец можно записать как:

$$S = \frac{1}{2} ah$$

где a – сторона проекции сечения пирамиды на основную плоскость;
 h – высота проекции сечения пирамиды на основную плоскость.

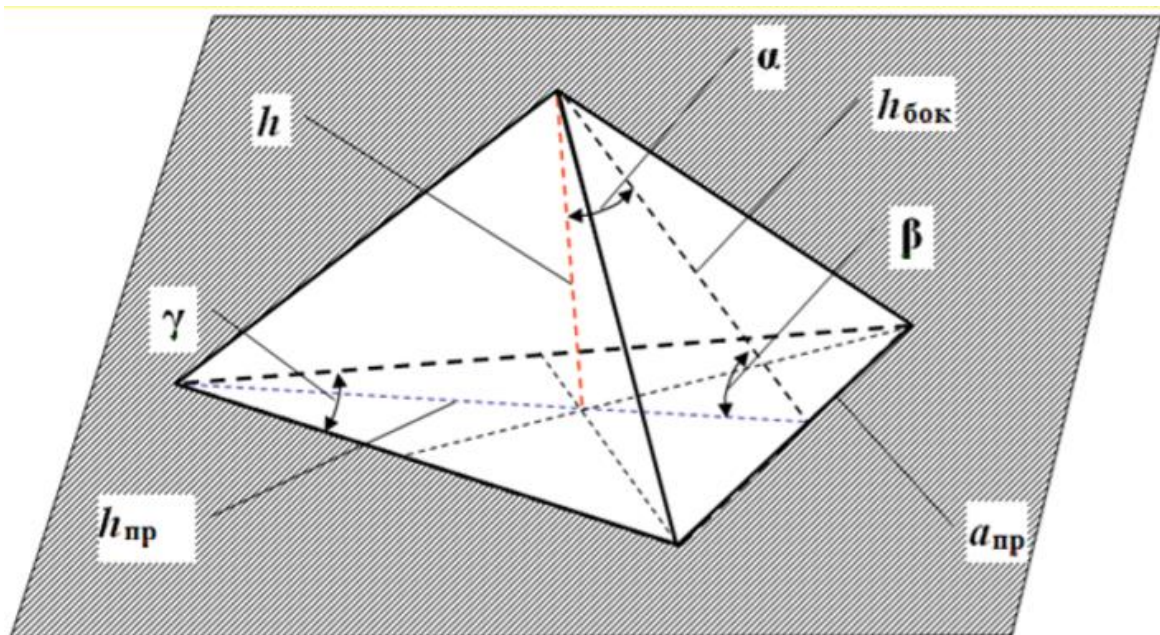


Рисунок 14 – Пирамида Берковича

Схема к расчету площади проекции сечения пирамиды Берковича на основную плоскость: ω – основная плоскость; h – высота пирамиды Берковича; α – угол между высотой и апофемой пирамиды; β – угол между апофемой пирамиды и высотой основания; γ – угол между сторонами основания пирамиды; $h_{бок}$ – апофема пирамиды; $a_{пр}$ – сторона проекции сечения пирамиды на основную плоскость; $h_{пр}$ – высота проекции сечения пирамиды на основную плоскость

Подставив выражения $a_{пр}$ и $h_{пр}$ в формулу, для обычной пирамиды Берковича ($\alpha=65,03^\circ$) получаем:

$$S = \frac{3h}{\operatorname{tg} 60^\circ \operatorname{tg}(90^\circ - \alpha)} \times \frac{3h}{\operatorname{tg}(90^\circ - \alpha)} = 23,962h^2 \quad (6)$$

Для модифицированной пирамиды Берковича ($\alpha=65,27^\circ$) аналогично имеем:

$$S = \frac{3h}{\operatorname{tg} 60^\circ \operatorname{tg}(90^\circ - \alpha)} \times \frac{3h}{\operatorname{tg}(90^\circ - \alpha)} = 24,494h^2 \quad (7)$$

Проекционная твердость (или твердость индентирования по ISO 14577) $H_{пр}$ с использованием обычной ($\alpha=65,03^\circ$) и модифицированной ($\alpha=65,27^\circ$) пирамид Берковича:

$$HB_{пр}^{65,03} = \frac{F_{max}}{23,962h^2} \quad (8)$$

$$HB_{\text{пр}}^{65,27} = \frac{F_{\text{max}}}{24,494h^2} \quad (9)$$

Формула (9) дает более близкие значения проекционной твердости, измеренной с помощью пирамид Виккерса и Берковича.

Определение проекционной твёрдости пирамидой Виккерса

Для пирамиды Виккерса с углом между апофемой боковой стороны пирамиды и высотой $\alpha=68^\circ$ имеем:

$$S_{\text{пр}} = a^2 = \left(\frac{2h}{\text{tg}(90-\alpha)^\circ}\right)^2 = 24,5h^2 \quad (10)$$

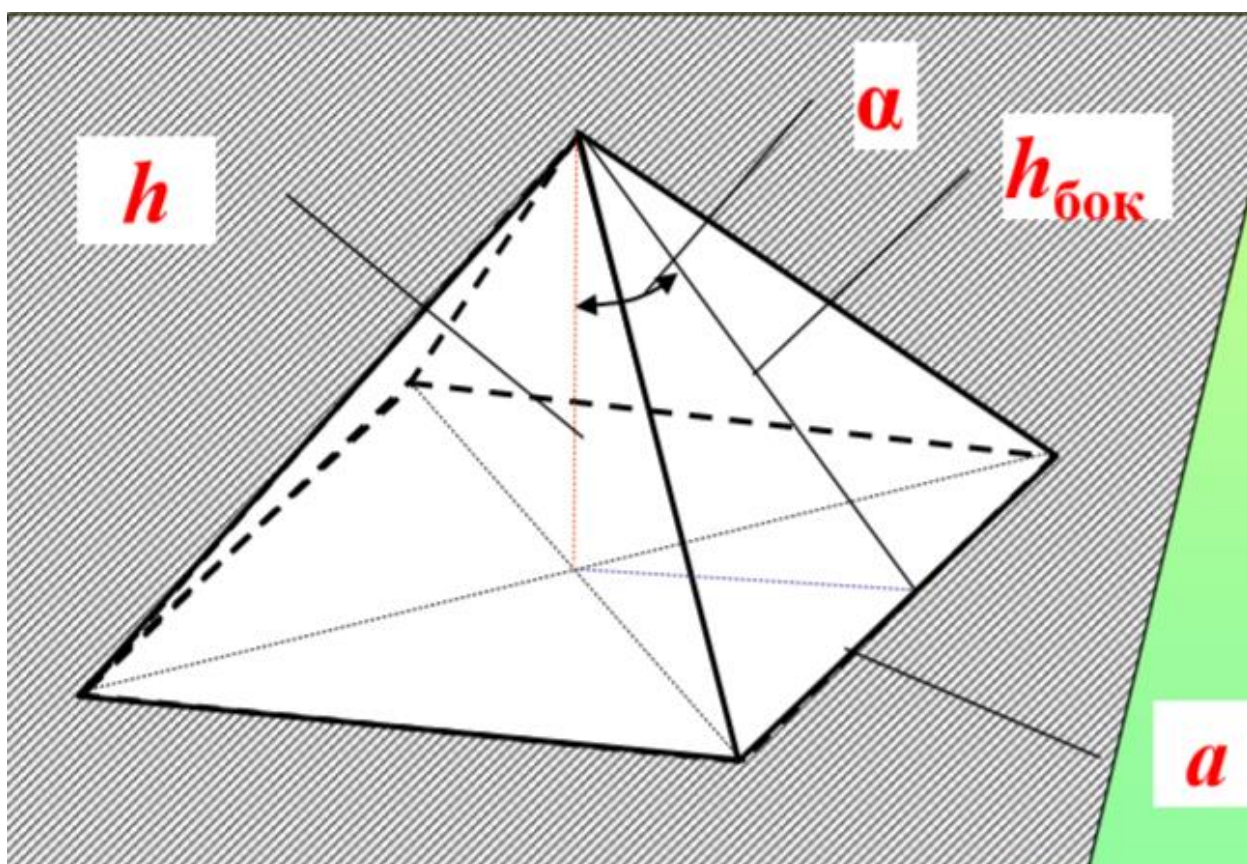


Рисунок 15 – Пирамида Берковича

Схема к расчету площади проекции сечения пирамиды Виккерса на основную плоскость: h – высота пирамиды Берковича; α – угол между высотой и апофемой боковой стороны пирамиды; $h_{\text{бок}}$ – апофема боковой стороны пирамиды; a – сторона проекции сечения пирамиды на основную плоскость.

С учетом (10) проекционная твердость, измеряемой пирамидой Виккерса соответствует:

$$HV_{\text{пр}} = \frac{F_{\text{max}}}{24,5h^2} \quad (11)$$

Как следует из (8) и (11), геометрия модифицированной пирамиды Берковича подобрана таким образом, чтобы площадь проекции сечения ее любой плоскостью параллельной основной, давала примерно одинаковые величины как для пирамиды Берковича, так и для пирамиды Виккерса - $24,494h^2$ и $24,5h^2$ соответственно

Определение проекционной твёрдости сферическим индентором

Для индентора в форме шара площадь проекции его сечения на основную плоскость будет равна:

$$S_{\text{пр}} = \pi r^2 = \pi(R^2 - (R - h)^2) = \pi h(2R - h) \quad (12)$$

С учетом (12) проекционная твердость с использованием в качестве индентора шара будет равна:

$$HB_{\text{пр}} = \frac{F_{\text{max}}}{\pi h(2R - h)} \quad (13)$$

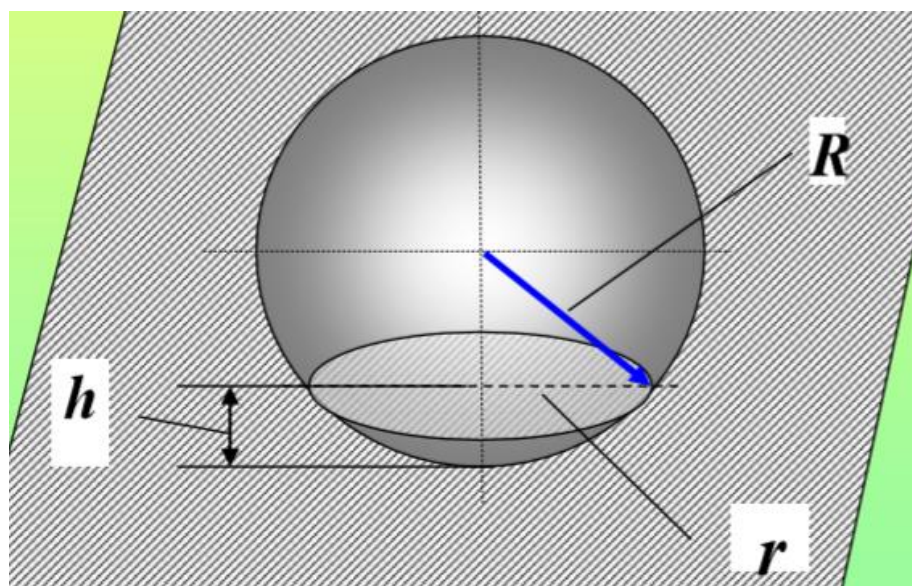


Рисунок 16 – Шар индентор

Определение проекционной твёрдости сфероконическим индентором

Для расчета проекционной твердости с использованием сфероконического индентора (т.е. конуса с закругленной вершиной в форме сферы) используют схему

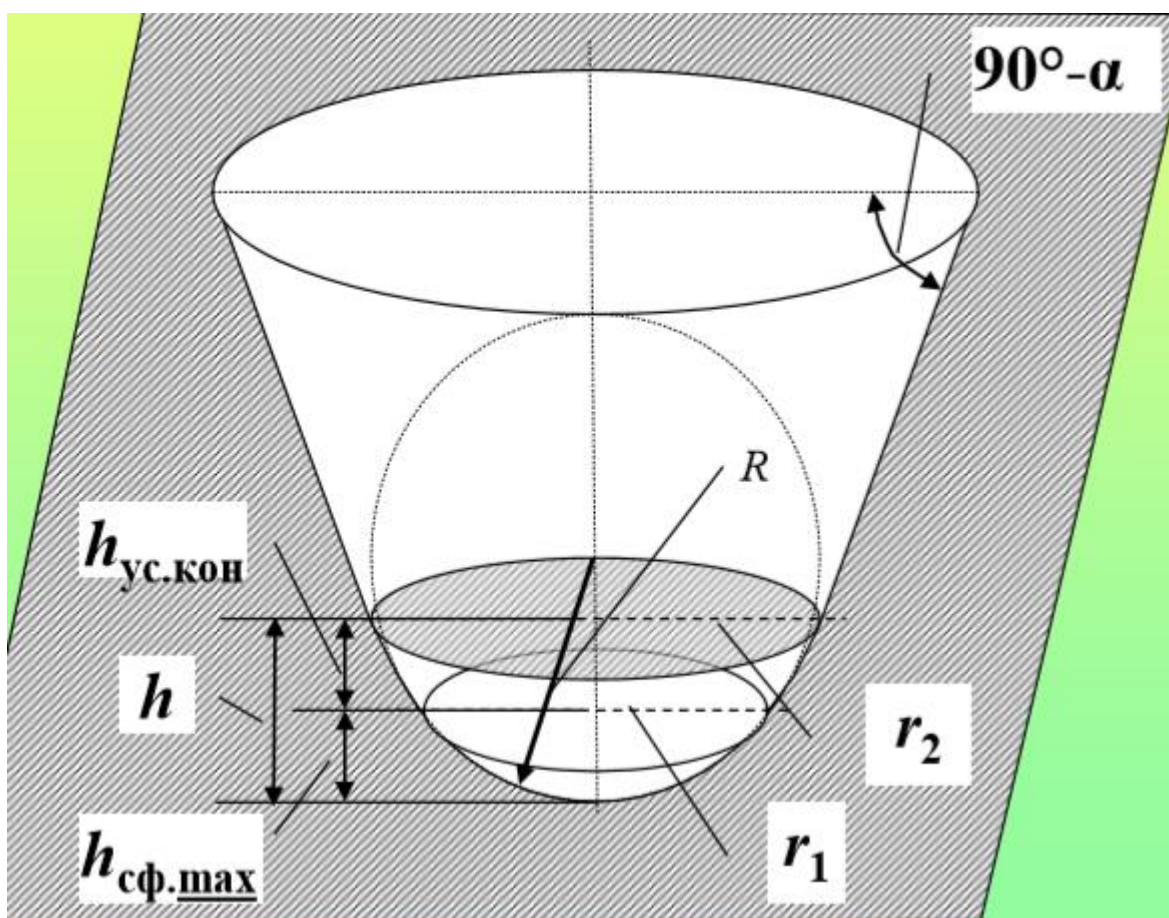


Рисунок 17 – Сферический индентор

Схема к расчету площади проекции сечения сфероконического индентора на основную плоскость: h – глубина внедрения сфероконического индентора; $h_{сф.мах}$ – максимальная глубина внедрения сферической части индентора; $h_{ус.кон}$ – глубина внедрения конической части индентора; r_1 – радиус проекции сечения сферической части индентора на основную плоскость; r_2 – радиус проекции сечения конической части индентора на основную плоскость; α – половина угла между образующими усеченного конуса; R – радиус закругления вершины индентора.

Общая глубина внедрения сфероконического индентора

$$h = h_{сф.мах} + h_{ус.кон} \quad (9)$$

Площадь проекции сечения внедренной части сфероконического индентора на основную плоскость будет равна:

$$S_{\text{пр}} = \pi \left(\sqrt{h_{\text{сф.мах}}(R - h_{\text{сф.мах}})} + \frac{h_{\text{ус.кон}}}{\text{tg}\alpha} \right)^2 \quad (14)$$

Проекционная твердость для сфероконического индентора с учетом (10) равна:

$$H_{\text{пр}}^{\text{сф-кон}} = \frac{F_{\text{мах}}}{\pi \left(\sqrt{h_{\text{сф.мах}}(2R - h_{\text{сф.мах}})} + \frac{h_{\text{ус.кон}}}{\text{tg}\alpha} \right)^2} \quad (15)$$

Для определения твердости индентирования необходимо в формулы вместо глубины внедрения индентора в исследуемый материал h подставлять глубину контакта индентора с материалом h_k , которая определяется расчетно-графическим методом по методике Оливера и Фарра:

$$h_k = h_{\text{мах}} - \varepsilon(h_{\text{мах}} - h_{\text{кас}}) \quad (16)$$

где h_k – глубина контакта индентора с исследуемым материалом; ε – коэффициент, зависящий от формы индентора ($\varepsilon=0,75$ для пирамид Берковича, Виккерса, сферы; $\varepsilon=0,73$ для конического индентора); $h_{\text{кас}}$ – глубина, полученная как точка пересечения касательной к начальному этапу кривой разгрузки и осью глубины внедрения на диаграмме индентирования.

Сравнение проекционной твердости, полученной вдавливанием пирамидальных, сферических и сфероконических инденторов

Разработанные формулы для расчета проекционной твердости инденторами различной формы базируются на параметре – глубине внедрения индентора от поверхности материала h , а по ISO 14577 используется несколько меньший по размеру параметр – глубина контакта индентора с материалом h .

Глубину внедрения индентора получают на приборе методом прямых измерений

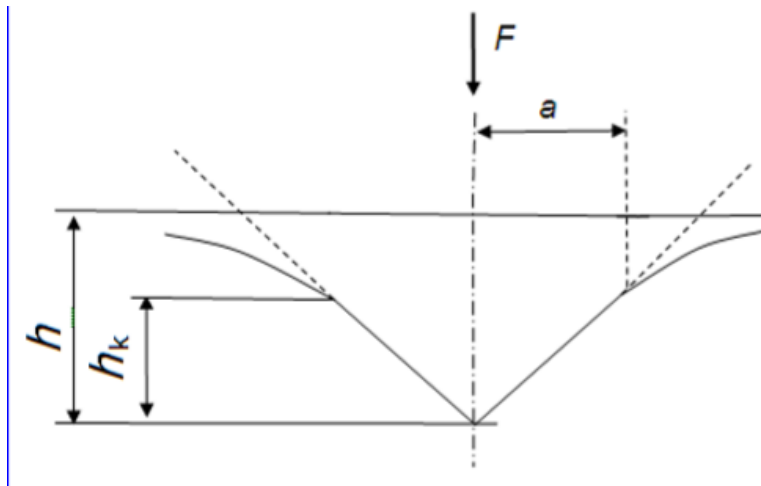


Рисунок 18 – Метод прямых измерений

Глубину контакта индентора с материалом получают лишь с применением сложного графоаналитического метода с определенными допущениями. При определении твердости по ISO 14577 пирамидой Берковича необходимо к разгрузочной ветви диаграммы индентирования провести касательную линию и по точке пересечения этой линии с осью глубины внедрения индентора определить $h_{кас}$, затем определяют h_k и рассчитывают твёрдость индентирования.

Твердость индентирования по ISO 14577 равна:

$$H_{IT}^{ISO} = \frac{F_{max}}{24,5h_k^2} \quad (17)$$

Твердость индентирования согласно методике ХНАДУ:

$$H_{IT}^{ХНАДУ} = \frac{F_{max}}{24,494h_{max}^2} \quad (18)$$

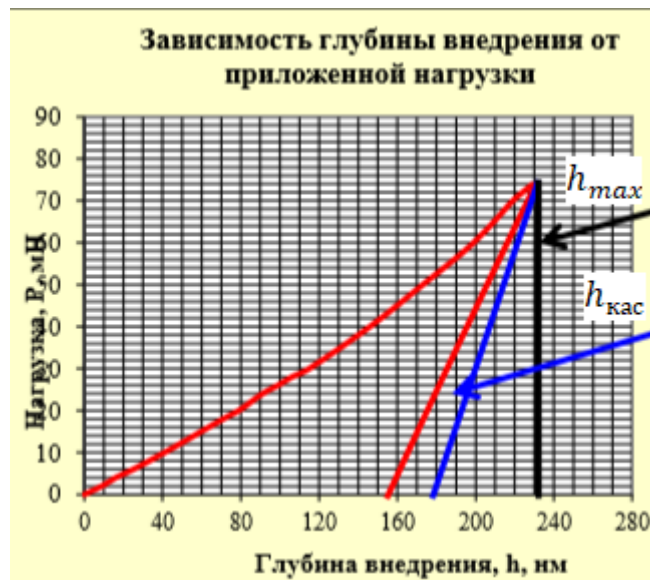


Рисунок 19 – Зависимость глубины внедрения от приложенной нагрузки

$$h_k = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_{кас}) \quad (19)$$

Зачастую определение величины контакта индентора с материалом становится весьма затруднительным вследствие наличия на отпечатках навалов или прогибов.

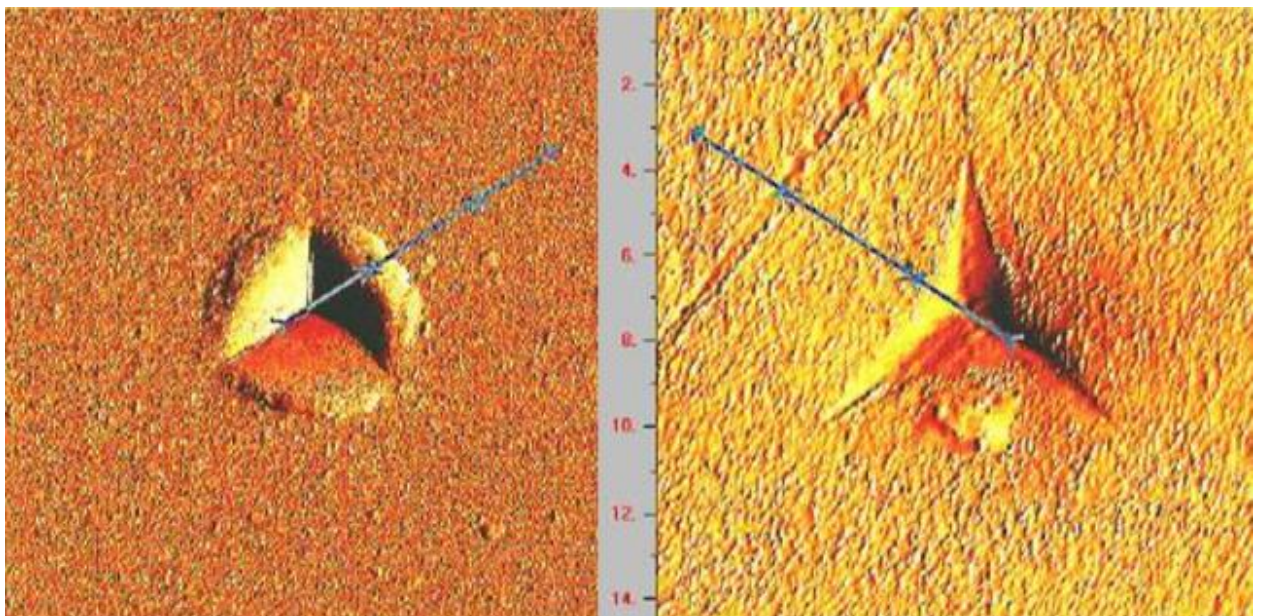


Рисунок 20 - Отпечатки, полученные пирамидой Берковича: а – наличие навала; б – наличие прогиба

Навалы и прогибы совершенно неодинаковы с каждой стороны отпечатка, даже встречаются случаи, когда с одной стороны индентора присутствует навал, а с другой – прогиб.

Другим важным недостатком индентирования по ISO 14577 является возможность определять твердость только в одной точке при максимальной нагрузке, в то время как по методике ХНАДУ ее можно определять во всех точках кривой нагружения. Это значительно расширяет возможности предложенного нами метода и позволяет учитывать размерный эффект при определении твердости.

При вдавливании сфероконического индентора в соответствии с ISO 14577 получаем:

$$H_{IT}^{ISO} = \frac{F_{\max}}{\pi \left(\sqrt{h_k (2R - h_{\text{сф.мах}})} + \frac{h_{\text{ус.кон}}}{\text{tg}\alpha} \right)^2} \quad (20)$$

По методике ХНАДУ твердость будет равна:

$$H_{IT}^{\text{ХНАДУ}} = \frac{F_{\max}}{\pi \left(\sqrt{h_{\text{сф.мах}} (2R - h_{\text{сф.мах}})} + \frac{h_{\text{ус.кон}}}{\text{tg}\alpha} \right)^2} \quad (21)$$

При измерении твердости одного и того же материала, но разными инденторами и при разных нагрузках получают значения, различающиеся в несколько раз.

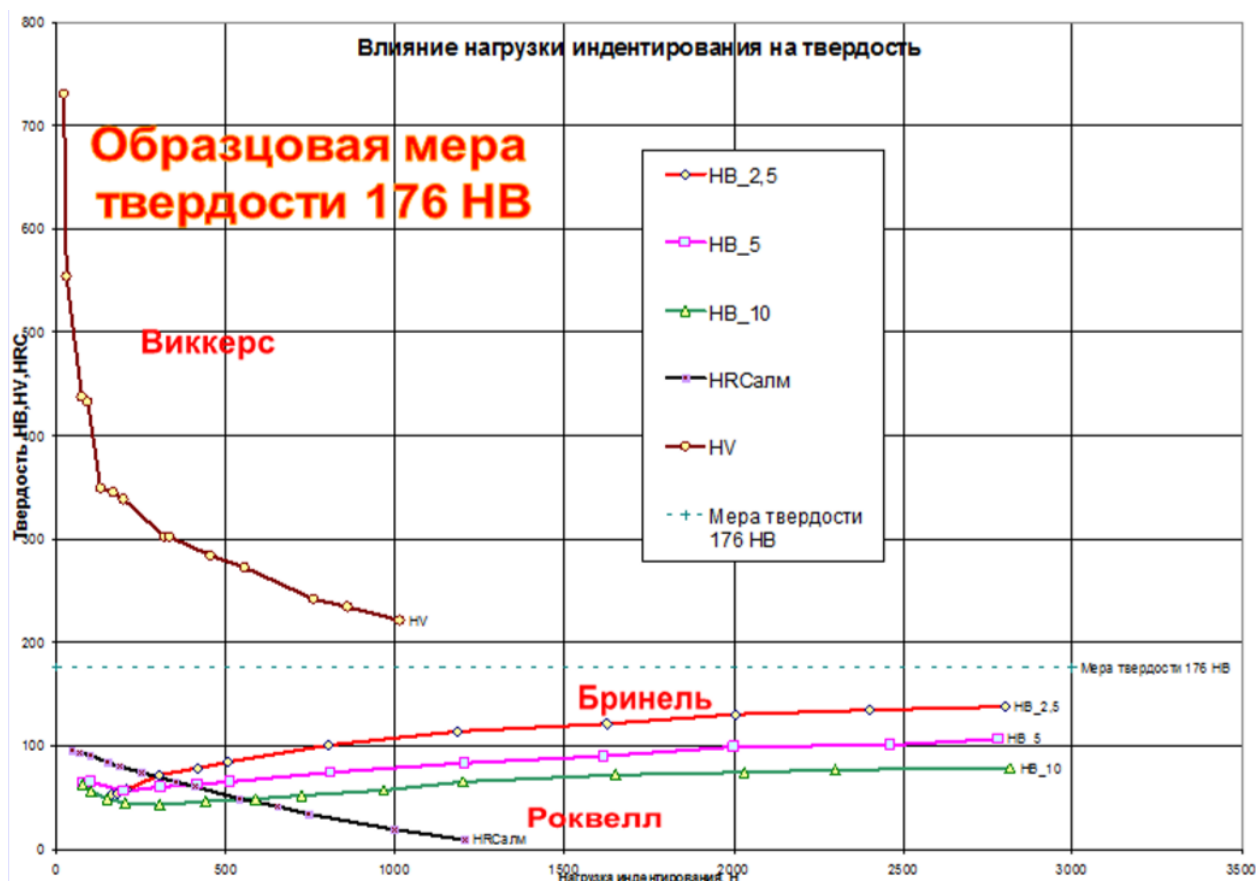


Рисунок 21 – Влияние нагрузки индентирования на твердость

Твердость индентирования, вычисленная по ISO 14577 и методике ХНАДУ, различается всего на 5–17 %, при этом во втором случае значительно упрощаются процедура проведения испытаний и обработка результатов экспериментов. Новая методика позволяет определять твёрдость во всех точках кривой нагружения. Это значительно расширяет возможности предложенного метода и позволяет учитывать размерный эффект при определении твердости.

Таблица 1 - Сравнение данных определения твердости индентирования для образцовой меры твердости 103 НВ

Метод определения твердости	Тип применяемого индентора	Максимальная нагрузка, F_{max} , мН	Максимальная глубина внедрения индентора, h_{max} , нм	Твердость индентирования H_{IT} , ГПа	% по сравнению с ISO 14577
ISO 14577	пирамида Берковича, $\alpha=65,27^\circ$	189,71	1536,4	3,67	100
ХНАДУ				3,28	89
ISO 14577	шарик, $R=8600$ нм	189,71	1064,7	3,71	100
ХНАДУ				3,51	95
ISO 14577	конус с радиусом $R=8600$ нм при вершине и $\alpha=45^\circ$	15110	56063,4	0,87	100
ХНАДУ				0,71	83

2. Экспериментальная часть

2.1 Результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств вольфрама и молибдена

Исходными материалами являлись нанодисперсные электровзрывные порошки со среднеповерхностным диаметром частиц 100 нм [10]. Для исследований использовали электровзрывные НП W и Mo с диаметром частиц до 100 нм ($d_{cp}=60000/\rho S_{уд}$, где ρ – плотность, г/см³, $S_{уд}$ – удельная поверхность порошка, см²/г), определенным методом газовой адсорбции БЭТ (названного по инициативе авторов Брунауэр, Эммет и Теллер). НП W и Mo – при 750 °С в течение 2 часов. Порошковые шихты на основе тугоплавких металлов получали мокрым смешиванием НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni в этиловом спирте и пластификацией смесей каучуком. Порошки формовали методом одноосного статического прессования, давление прессования составляло 100, 200, 400 и 600 МПа. Прессовки из НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni спекали в вакууме при температуре 1175, 1313, 1450°С. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Спеченные образцы взвешивали, обмеряли, определяли их плотность и усадку, строили зависимости полученных характеристик от давления прессования и температуры спекания. В результате были определены оптимальные параметры прессования и спекания всех исследованных НП.

В таблице 2 приведены расчетные значения плотности прессовок ρ_n и их относительной плотности θ_n полученных из пластифицированных НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni.

Таблица 2 - Плотность прессовок, полученных формованием при давлении 300 МПа

№ п.п	Состав	ρ_n , Г/см ³	θ_n , %
1	Mo – Ni	6,63	64
2	Mo	6,67	65
3	W	11,57	60
4	W – Ni	12,42	64

На рисунке 22 и в таблице 3 приведены результаты измерения плотности $\rho_{сп}$, $\theta_{сп}$ и усадки $У$ спеченных прессовок.

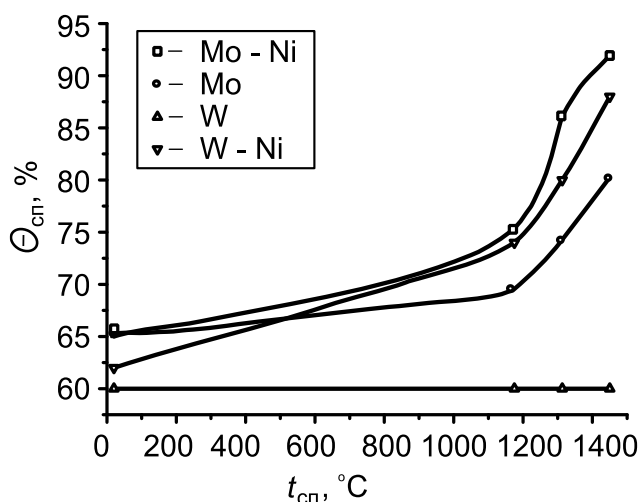


Рисунок 22 - Зависимость относительной плотности образцов от температуры спекания

Температура спекания 1175 °С соответствовала гомологической $T_{сп}/T_{пл} = 0,4$ для W и 0,5 для Mo, 1313 °С – 0,45 и 0,55, 1450 °С – 0,5 и 0,6 соответственно.

Таблица 3 - Свойства образцов, спеченных в вакуумной печи

№ п.п	Состав	$t_{сп}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{сп}, \text{Г/см}^3$	$\theta_{сп}, \%$	$У, \%$
1	Mo – Ni	1450	9,39	92	11,2
2		1313	8,25	86	8,2
3		1175	7,65	75	5,2
4	Mo	1450	8,17	80	7,3
5		1313	7,67	74	5,4
6		1175	7,12	69	2,8
7	W	1450	11,53	60	0,2
8		1313	11,56	60	0,3
9		1175	11,62	60	0,4
10	W – Ni	1450	16,98	88	10,5
11		1313	15,64	80	8,4
12		1175	14,47	74	7,0

При спекании в вакуумной печи и образцы вольфрама, не содержащие добавку никеля, практически не уплотнились. Очевидно, что температура 1450 °С (0,5 $T_{пл}$) недостаточна для твердофазного спекания нанопорошка

вольфрама. Молибденовые прессовки спекались при указанных выше температурах, однако имели значительную пористость. Добавление 1 мас. % Ni в виде НП в исходную шихту существенно активировало процесс спекания. Это обусловлено появлением при температуре 1450 °С жидкой фазы – расплава никеля, которая растворяет наночастицы вольфрама в приграничном слое. При изотермической выдержке происходит исчезновение жидкой фазы за счет диффузионных процессов и растворения вольфрама в никеле. Жидкофазное спекание, реализуемое по подобному механизму, резко активировало процесс уплотнения вследствие сближения центров спекаемых наночастиц вольфрама.

Для объяснения активированного спекания НП авторами работ [11, 12] была предложена флуктуационная модель спекания, суть которой заключается в том, начальная стадия спекания определяется флуктуационным плавлением наночастиц, термодинамические параметры которых подвержены флуктуациям. В [13] было показано, что данная модель хорошо описывает начальную стадию спекания при условии, что флуктуационно расплавившаяся частица объединяется с одной соседней частицей максимального объема.

Таким образом, установлены оптимальные параметры прессования и спекания образцов из электровзрывных НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni: давление прессования 300 МПа, гомологическая температура спекания для W(Ni) $0,5T_{пл}$, для Mo(Ni) – $0,6 T_{пл}$, время изотермической выдержки при данной температуре 1 час, среда – вакуум ($\sim 10^{-4}$ мм. рт. ст.).

Методики исследований

В соответствии с установленными оптимальными параметрами прессования и спекания НП W и Mo, для последующих испытаний металлических наноматериалов на длительную прочность, ударный изгиб, жаростойкость и для проведения наноиндентирования были получены серии образцов заданной формы и размеров.

Испытания на длительную прочность

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10145-81. Метод испытаний на длительную прочность. Стандарт устанавливает метод испытания на длительную прочность черных и цветных металлов и сплавов при температуре до 1200°C. Сущность метода заключается в доведении образца до разрушения под действием постоянной растягивающей нагрузки при постоянной температуре. В результате испытаний определяют предел длительной прочности, т. е. напряжение, вызывающее разрушение металла за определенное время испытания при постоянной температуре.

Из НП Ni и НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni были изготовлены серии плоских образцов с размерами сечения 5x5 мм с начальной расчетной длиной 25 мм, с плавным переходом головки образца с его рабочей частью. Испытания проводились на установке для испытаний на ползучесть и длительную прочность типа МЗ.

Образцы, спеченные из НП Ni, нагревали до температуры 800 °С, спеченные из НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni – до 1000 °С, после чего проводили нагружение. Использовали три уровня нагрузки, ориентировочно соответствующие продолжительности испытания 50, 100, 150 часов. После построения зависимостей прочности от времени испытания определяли 100-часовую длительную прочность исследуемых образцов. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты испытаний на длительную прочность

Состав	σ_{100}^{800} , МПа	σ_{100}^{1000} , МПа
Ni	86	-
Mo-Ni	-	73
W-Ni	-	135

Результаты испытаний соответствуют данным, полученным другими исследователями [14].

Испытания на жаростойкость

Испытания проводились в соответствии ГОСТ 6130-71. Методы определения жаростойкости. Стандарт распространяется на стали, сплавы и устанавливает методы определения жаростойкости в условия воздействия газовых сред и воздуха при высоких температурах.

Из НП Ni и НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni были изготовлены серии цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 10 мм. Испытания проводились в электрической муфельной печи типа СНОЛ при температуре 600 °С. Использовали весовой метод – по уменьшению массы образца, заключающийся в определении толщины слоя металла, подвергшегося коррозии в процессе испытания, по разности массы образца до и после испытания и удаления продуктов коррозии с его поверхности.

Для определения закономерности окисления отбор образцов производили через 5, 10, 20, 50 и 100 часов, образцы охлаждали на спокойном воздухе. Далее с поверхности образцов полностью удаляли продукты коррозии путем электрохимической обработки и последующей промывки этиловым спиртом. Очищенные образцы взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,1$ мг.

Глубину проникновения коррозии (мкм) рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{\Delta g \cdot 10}{\rho},$$

где Δg – удельная потеря массы, мг/см², ρ – плотность материала, г/см³.

Определены следующие характеристики жаростойкости: потеря массы Δg , мг/см² и глубина проникновения коррозии h , мкм. Так, образцы, спеченные из НП Ni, имели после 100-часовой выдержки при температуре 600 °С $\Delta g = 1,3$ мг/см² и $h = 1,6$ мкм; образцы, спеченные из НП Mo-Ni и W-Ni, имели $\Delta g = 17,5$ мг/см² и $h = 18,6$ мкм и $\Delta g = 36,4$ мг/см² и $h = 21,4$ мкм соответственно.

Наноиндендентирование и испытания на ударный изгиб

Были получены спеченные из НП W и Mo образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 4 мм. Плоские поверхности шлифовали и полировали, затем на полированных поверхностях проводили наноиндентирование. Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577. Вдавливание индентора в материал вызывает локальную упругую и пластическую деформацию и приводит к образованию соответствующего отпечатка на определенной глубине h . После снятия нагрузки упругая деформация восстанавливается, что позволяет определить упругие свойства материала.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рис. 23. По диаграмме определяются следующие величины: пиковая нагрузка и глубина внедрения индентора P_{max} и h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f , и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле:

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

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

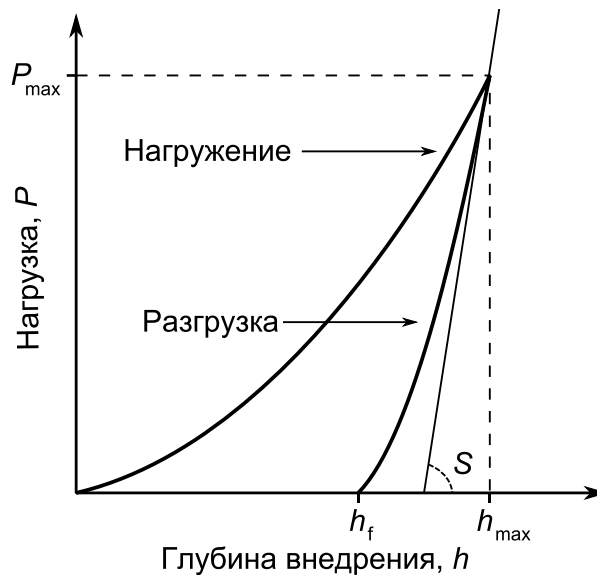


Рисунок 23 - Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

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

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

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

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

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

Для испытаний на ударный изгиб из НП Ni, W и Mo были получены спеченные образцы с V-надрезом длиной 50 мм, шириной 5 мм, высотой 10 мм и высотой рабочего сечения 8 мм. Испытания проводили на маятниковом копре типа КМ при комнатной температуре.

Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Характеристики образцов, полученные при наноиндентировании и испытаниях на ударный изгиб

Состав	$\theta_{\text{сп}}, \%$	$E_{\text{IT}}, \text{ГПа}$	$H_{\text{IT}}, \text{МПа}$	$KCV, \text{Дж/см}^2$
Mo	80	203,2	2315	20
Mo – Ni	92	264,4	3178	32
W – Ni	88	322,1	3426	20

Видно, что все спеченные материалы при достаточно высоких значениях модуля нормальной упругости E_{IT} и микротвердости H_{IT} , имеют весьма низкий уровень ударной вязкости KCV .

Температура спекания 1175 °С соответствовала гомологической $T_{сп}/T_{пл} = 0,4$ для W и 0,5 для Mo, 1313 °С – 0,45 и 0,55, 1450 °С – 0,5 и 0,6 соответственно.

Таблица 6 - Свойства образцов, спеченных в вакуумной печи

№ п.п	Состав	$t_{сп}, °C$	$\rho_{сп}, Г/см^3$	$\theta_{сп}, \%$	$У, \%$	$E_{ПГ}, ГПа$	$H_{ПГ}, МПа$
1	Mo – Ni	1450	9,39	92	11,2	264,4	3178
2		1313	8,25	86	8,2	-	-
3		1175	7,65	75	5,2	-	-
4	Mo	1450	8,17	80	7,3	203,2	2315
5		1313	7,67	74	5,4	-	-
6		1175	7,12	69	2,8	-	-
7	W	1450	11,53	60	0,2	-	-
8		1313	11,56	60	0,3	-	-
9		1175	11,62	60	0,4	-	-
10	W – Ni	1450	16,98	88	10,5	322,1	3426
11		1313	15,64	80	8,4	-	-
12		1175	14,47	74	7,0	-	-

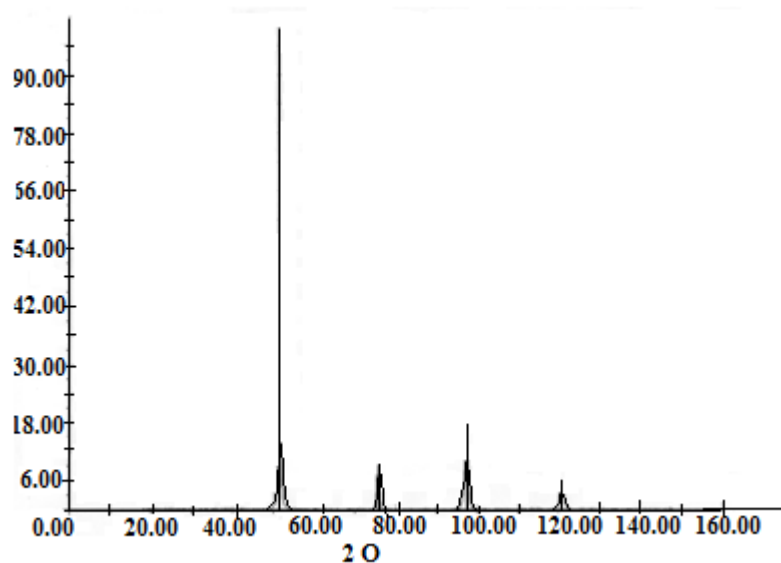


Рисунок 24 - Дифрактограмма спеченного нанопорошка W с добавлением 1% Ni

Таблица 7 - Данные рентгенофазового анализа (НП W – 1 % НП Ni)

Образец			1 (PDF-40806) Tungsten W		
2θ	d, (нм)	I, %	2θ	d, (нм)	I, %

51,74	2,218	100	51,26	2,238	100
75,83	1,575	9	75,45	1,582	15
97,62	1,286	18	97,05	1,292	23
120,94	1,113	6	119,82	1,119	8
-	-	-	150,59	1,001	11

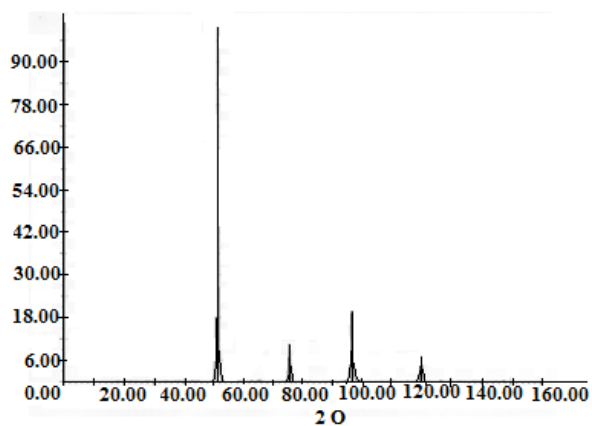


Рисунок 25 - Дифрактограмма спеченного нанопорошка W с добавлением 2% Ni

Таблица 8 - Данные рентгенофазового анализа (НП W – 2 % НП Ni)

Образец			1 (PDF-40806) Tungsten W		
2θ	d , нм	I , %	2θ	d , нм	I , %
51,46	2,230	100	51,26	2,238	100
75,53	1,581	11	75,45	1,582	15
96,89	1,294	24	97,05	1,292	23
119,96	1,118	7	119,82	1,119	8
-	-	-	150,59	1,001	11

На рисунках 26 - 28 приведены фотографии микрошлифов спеченных образцов (растровая и оптическая микроскопия).

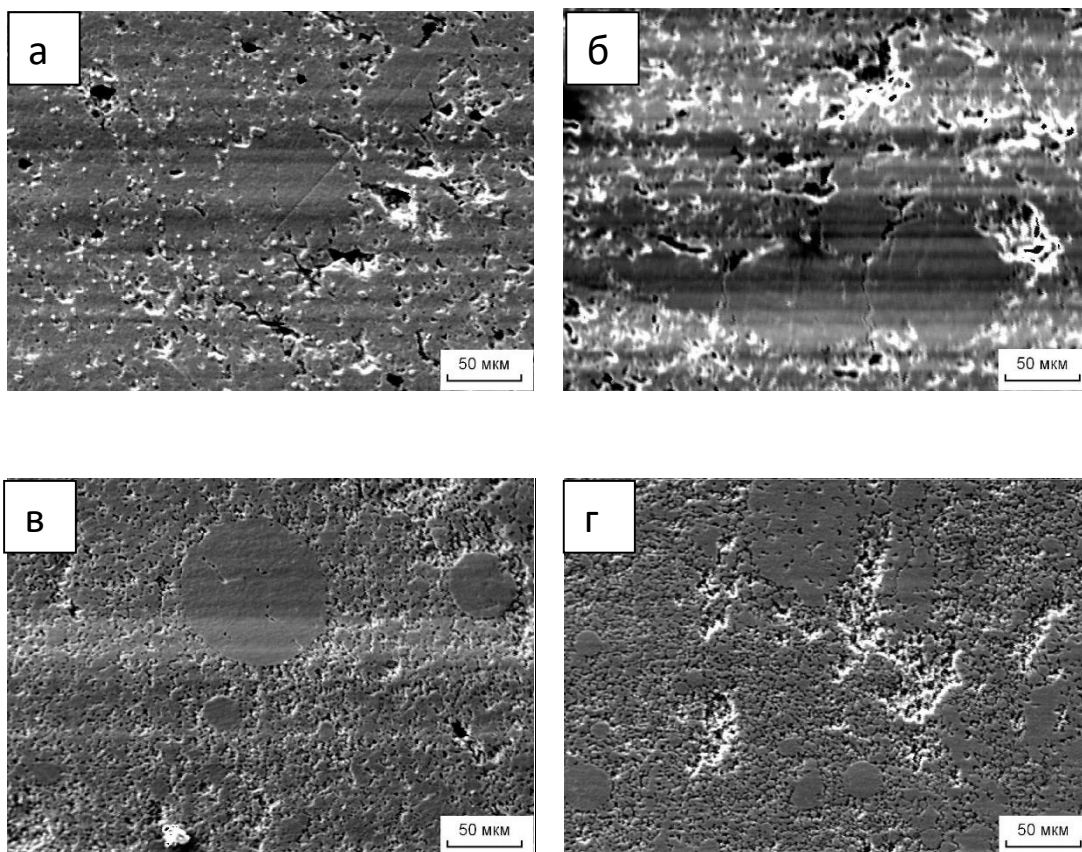


Рисунок 26 - Микроструктура образцов, спеченных из НП Мо с добавкой НП оксидов: а – Мо – 5 об. % Al_2O_3 , б – Мо – 10 об. % Al_2O_3 , в – Мо – 5 об. % ZrO_2 – 1 масс. % Ni, г – Мо – 10 об. % ZrO_2 – 1 масс. % Ni

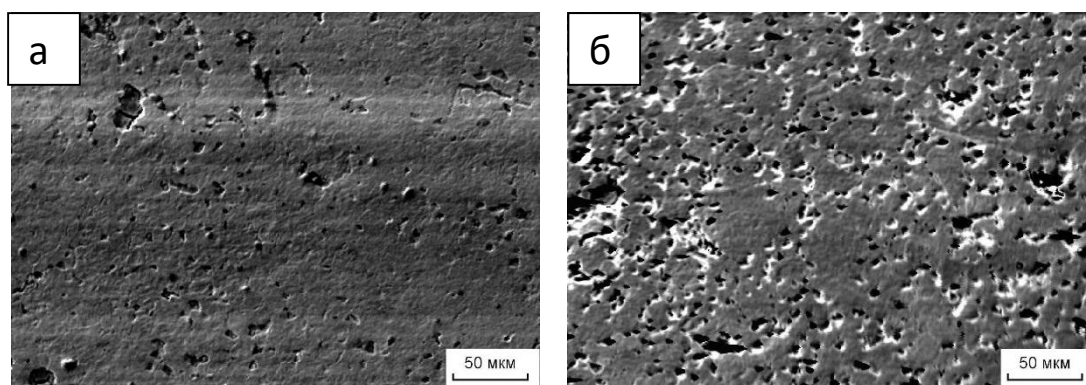


Рисунок 27 - Микроструктура образцов, спеченных из НП W с добавкой НП оксидов: а – W – 5 об. % ZrO_2 – 1 масс. % Ni, б – W – 10 об. % ZrO_2 – 1 масс. % Ni

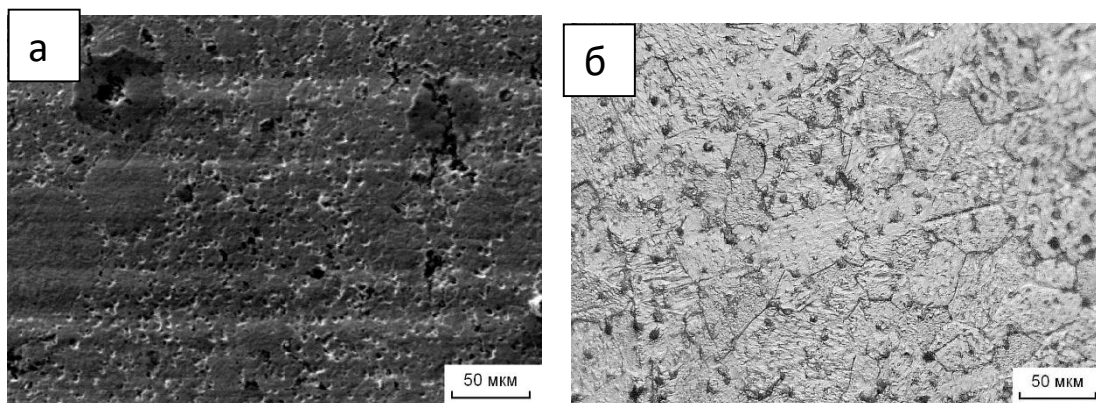


Рисунок 28 - Микроструктура образцов, спеченных из НП W с добавкой НП оксидов: а – W – 5 об. % Al_2O_3 , б – W – 1 масс. % Ni (оптическая микроскопия, протравленный)

На рисунке 29 приведены диаграммы внедрения, полученные на спеченных образцах. По наклону кривой разгрузки можно видеть, что наиболее жесткими являются образцы, содержащие добавку никеля. Отпечатки с минимальной глубиной внедрения индентора, которая определяет площадь контакта и твердость материала, также получены на образцах, содержащих никель. Результаты испытаний образцов из вольфрама, не содержащих добавку никеля, не указаны, поскольку данные образцы имели высокую пористость после спекания при температуре 1450 °С.

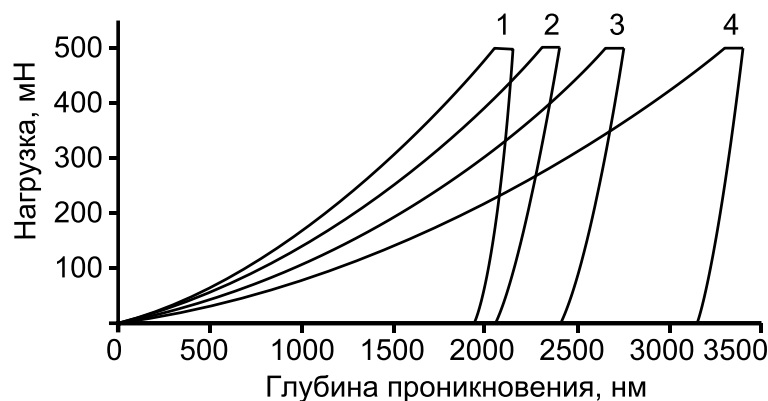


Рисунок 29 - Диаграммы внедрения образцов: 1 – W – Ni, спекание; 2 – W – Ni, вакуумное спекание; 3 – Mo – Ni, спекание; 4 – Mo, спекание

Выводы

Исследованы процессы формования и спекания нанопорошков вольфрама и молибдена с добавками нанопорошка никеля, определены плотность, усадка, модуль упругости и микротвердость спеченных образцов. Установлено положительное влияние добавки нанопорошка никеля на процесс уплотнения прессовок при спекании, которое приводит к повышению механических свойств спеченных тугоплавких металлов.

Показано, что образцы, полученные прессованием нанопорошка вольфрама с добавкой нанопорошка никеля, имеют более высокие значения модуля упругости и твердости (394,1 ГПа и 4131 МПа) по сравнению с образцами, спеченными в вакуумной печи (322,1 ГПа и 3426 МПа).

Исследование микроструктуры спеченных образцов показало, что образцы, содержащие никель в количестве 1 масс. %, имеют значительно меньшую пористость по сравнению с образцами без добавки никеля. Также показано, что добавление в нанопорошки вольфрама и молибдена порошков Al_2O_3 и ZrO_2 в количестве более 5 об. % повышает пористость спеченных из указанных шихт материалов.

2.2 Результаты исследования физико-механических свойств оксидной керамики

В работе использовались промышленные нанопорошки следующих составов:

1. $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$
2. $76\% ZrO_2 - 19\% Al_2O_3 - 1\% Y_2O_3$
3. $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$

Данные порошки были получены в условиях плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90.

Наиболее простой способ плазмохимического синтеза (ПХС) оксидных НП заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Al, Zr, Y,) в сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха. В каплях раствора возникали чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходил очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли с одновременным испарением воды через кристаллизирующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер. Размер сфер зависит от давления подачи раствора через форсунку в плазму и от температуры и варьировалась в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм. Следует отметить высокую гомогенность твердых растворов ZrO_2 , а также почти 100%-ю аморфизацию плазмохимических порошков Al_2O_3 . Существенным недостатком оксидных нанопорошков, получаемых в условиях указанного способа является характерная сферическая форма частиц, которая обуславливает их крайне низкие технологические свойства.

Для улучшения технологических характеристик и повышения активности отожженные порошки обрабатывали в энергонапряженной

планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 20 минут при частоте вращения размольных сосудов 30 Гц. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходила значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициированием твердофазных химических реакций. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходил постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи которые могут реализоваться в вершине трещины, или локальный тепловой разогрев.

Нанопорошки пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 400 МПа.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1700°C и 1 ч соответственно, охлаждение происходило одновременно с печью. Образец два, состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ подвергали дополнительной обработке в азотсодержащей плазме тлеющего разряда при температуре 1400°C с целью получения оксинитридного покрытия $Zr(ON)_x$.

Плотность спеченных образцов ρ определяли с использованием гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте с погрешностью

$\pm 0,001$ г. Рассчитывали также относительную плотность образцов Θ в соответствии с выражением:

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

Образцы полировали с использованием алмазных паст, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет-М».

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G200. Индентор – пирамида Берковича, нагрузка 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577. Также с помощью прибора Nano Indenter G 200 определяли прочность спеченной керамики по методике «Scratch Testing». Суть метода заключается в нанесении на исследуемую поверхность царапины заданной длины (200 мкм) под действием линейно возрастающей нагрузки (от 0 до 40 мН), последующем определении глубины и ширины профиля. Прочность образцов рассчитывалась по следующим формулам:

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

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

В таблице 9 и рисунке 30 приведены результаты индентирования керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$, полученной печным спеканием.

Таблица 9 - Результаты индентирования керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$, полученной печным спеканием

Тест	Нагрузка F_{max} , мН	Глубина отпечатка H_{max} , нм	Модуль Юнга E_{IT} , МПа	Нанотвердость H_{IT} , МПа	Твердость по Мартенсу HMs , МПа
1	500,5	1475,9	243662	13887	8615
2	500,5	1551,3	218197	12516	8037
3	500,5	1523	225451	13054	8169
4	500,5	1567,2	218592	12117	7885
Среднее значение	500,5	1529,4	226475	12894	8176

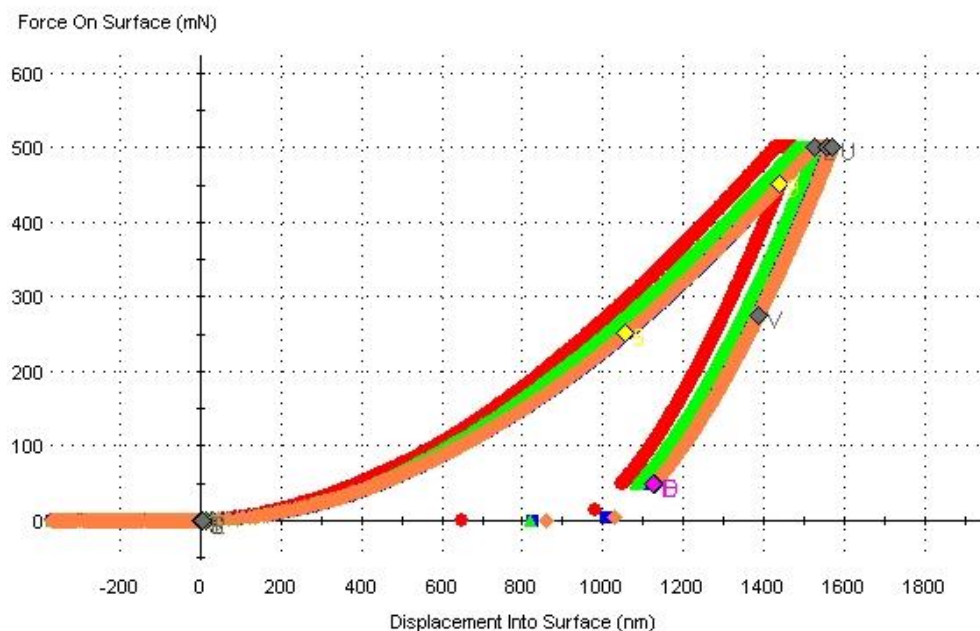


Рисунок 30 – Кривые нагружения -разгрузки керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$, полученной печным спеканием

На рисунке 31 и 32 приведены результаты скрэч-тестинга керамики состава $ZrO_2-5\% Y_2O_3$



Рисунок 31 - Результаты скрѣч-тестинга керамики состава $ZrO_2-5\% Y_2O_3$ (по длине)

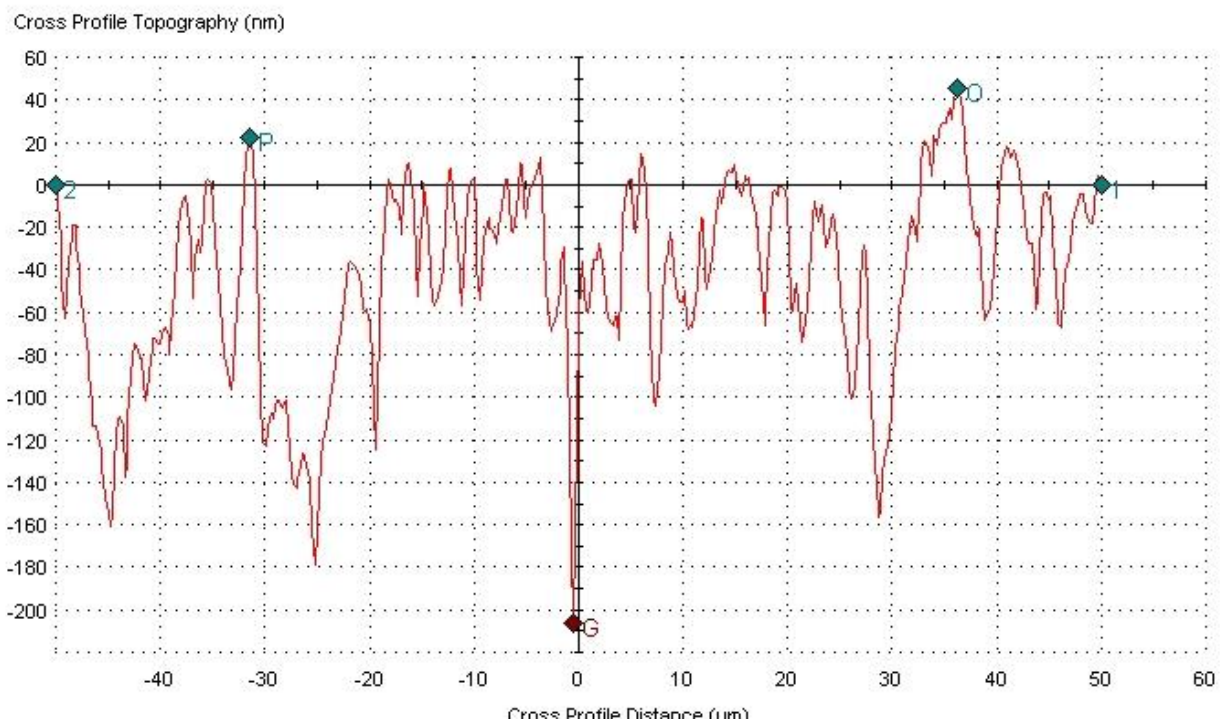


Рисунок 32 – Профиль царапины, полученной с помощью скрѣч-тестинга керамики состава $ZrO_2-5\% Y_2O_3$

В таблице 10 и рисунке 33 приведены результаты индентирования керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ (Печное спекание, обработка в азотсодержащей плазме при температуре $1400^\circ C$).

Таблица 10 - Результаты индентирования керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$, полученной печным спеканием и последующей обработкой в азотсодержащей плазме

Тест	Нагрузка F_{max} , мН	Глубина отпечатка H_{max} , нм	Модуль Юнга E_{IT} , МПа	Нанотвердость H_{IT} , МПа	Твердость по Мартенсу HMs , МПа
1	500,2	1607,4	231365	10975	7289
2	500,7	1539,4	225575	12631	7954
3	500,6	1567,9	226339	11923	7666
4	500,1	1541,6	227053	12517	7923
Среднее значение	500,4	1564,1	227583	12012	7708

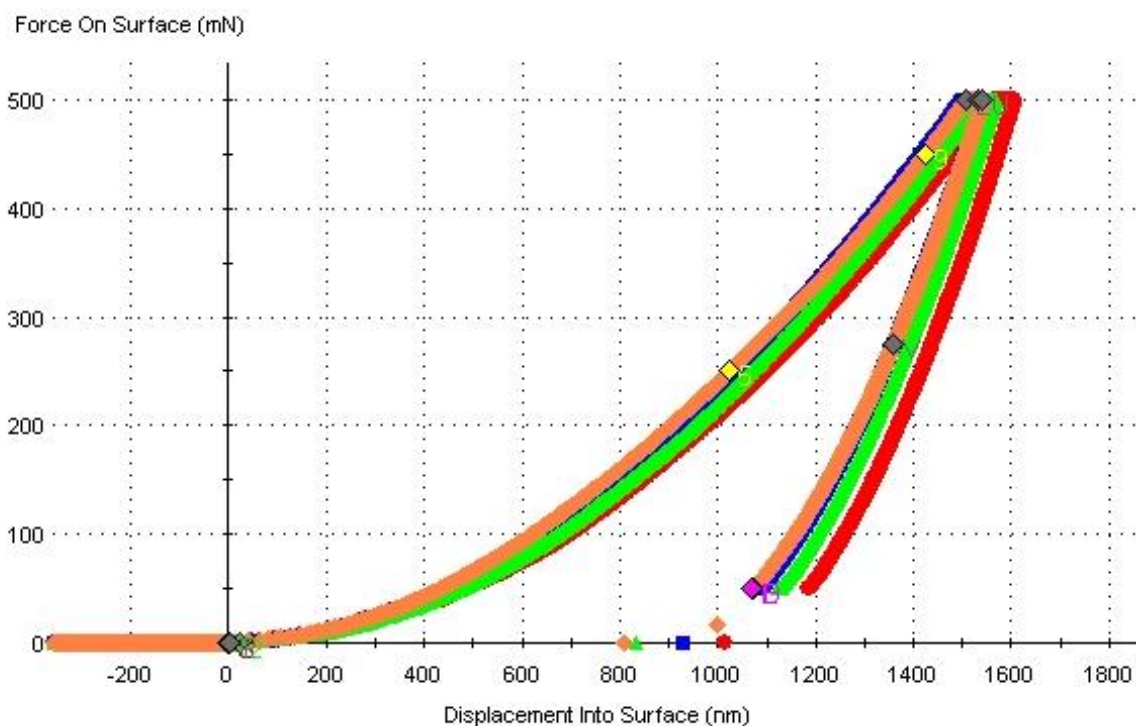


Рисунок 33 – Кривые нагружения -разгрузки керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ (спекание, обработка в азотсодержащей плазме)

На рисунке 34 и 35 приведены результаты скрэч-тестинга керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ (Печное спекание, обработка в азотсодержащей плазме при температуре $1400^\circ C$)

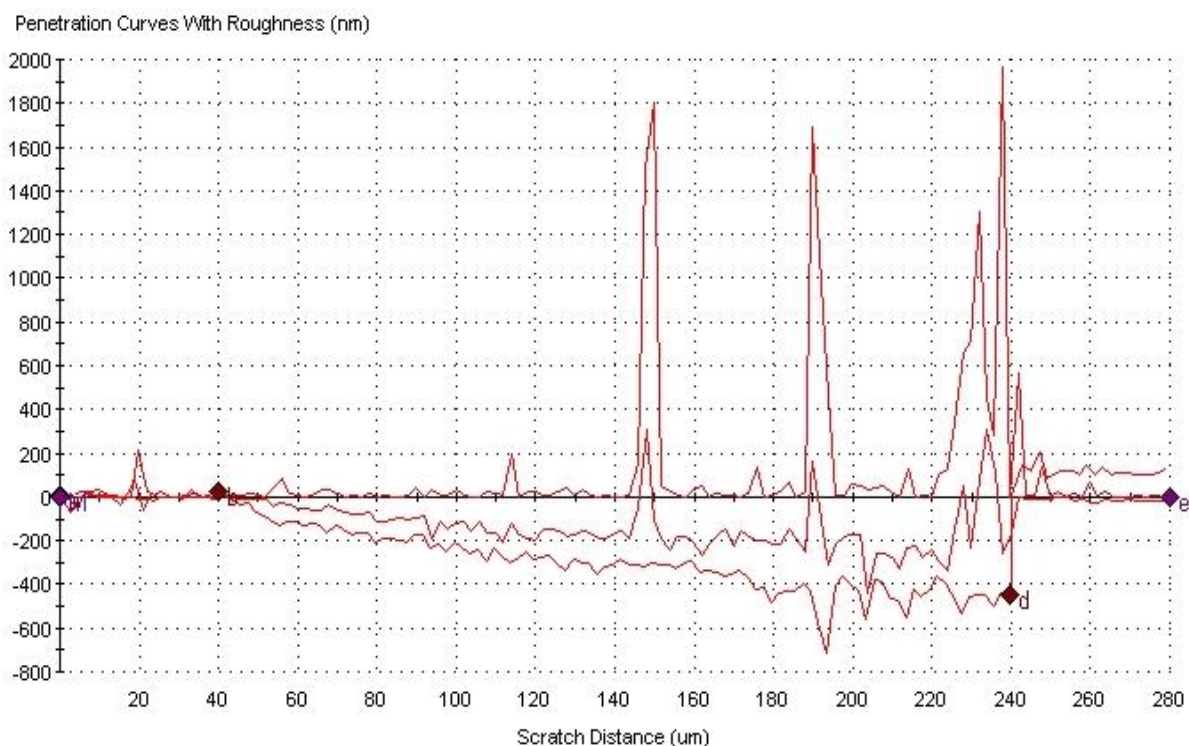


Рисунок 34 - Результаты скрэч-тестинга керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$
(по длине)

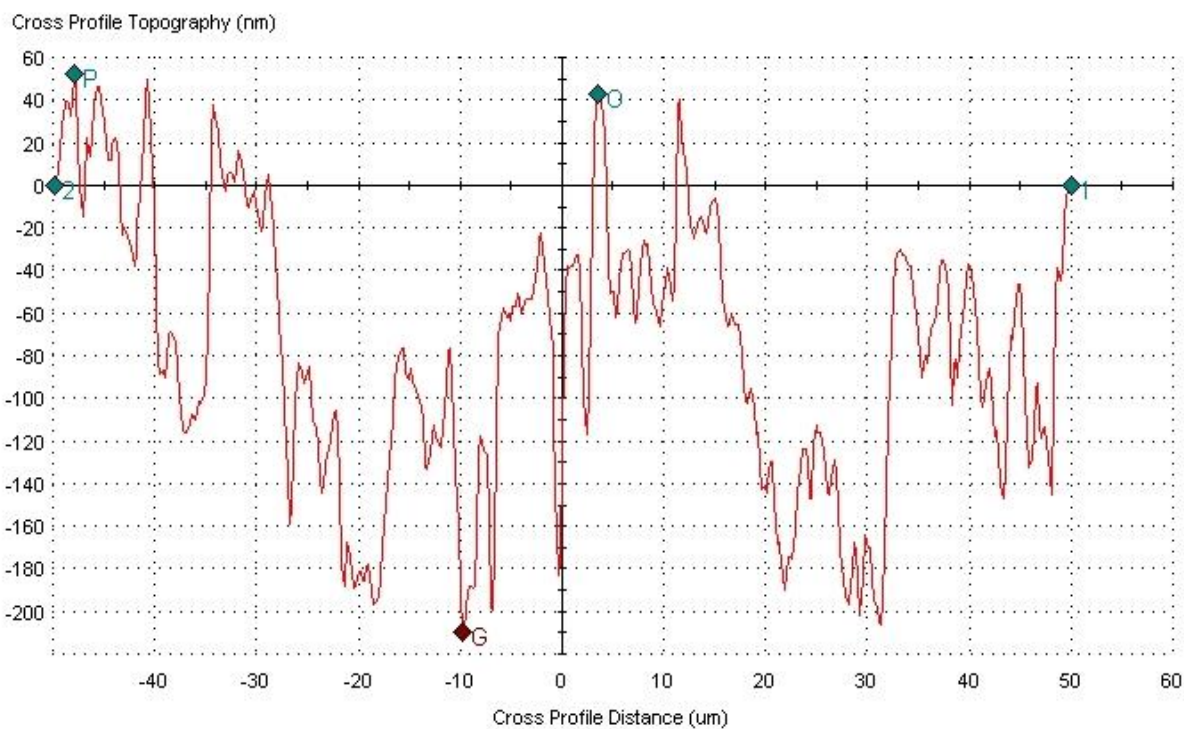


Рисунок 35 – Профиль царапины, полученной с помощью скрэч-тестинга

керамики состава $ZrO_2-5\% Y_2O_3$ ((спекание, обработка в азотсодержащей плазме)

В таблице 11 и рисунке 36 приведены результаты индентирования керамики состава $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$

Таблица 11 - Результаты индентирования керамики состава $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$

Тест	Нагрузка F_{max} , мН	Глубина отпечатка H_{max} , нм	Модуль Юнга E_{IT} , МПа	Нанотвердость H_{IT} , МПа	Твердость по Мартенсу HMs , МПа
1	500,3	1384,5	294269	15557	9821
2	500,1	1411,8	282688	14896	9442
3	500,1	1475,1	262142	13460	8651
4	500,5	1461,7	272634	13635	8818
Среднее значение	500,2	1433,3	277933	14387	9183

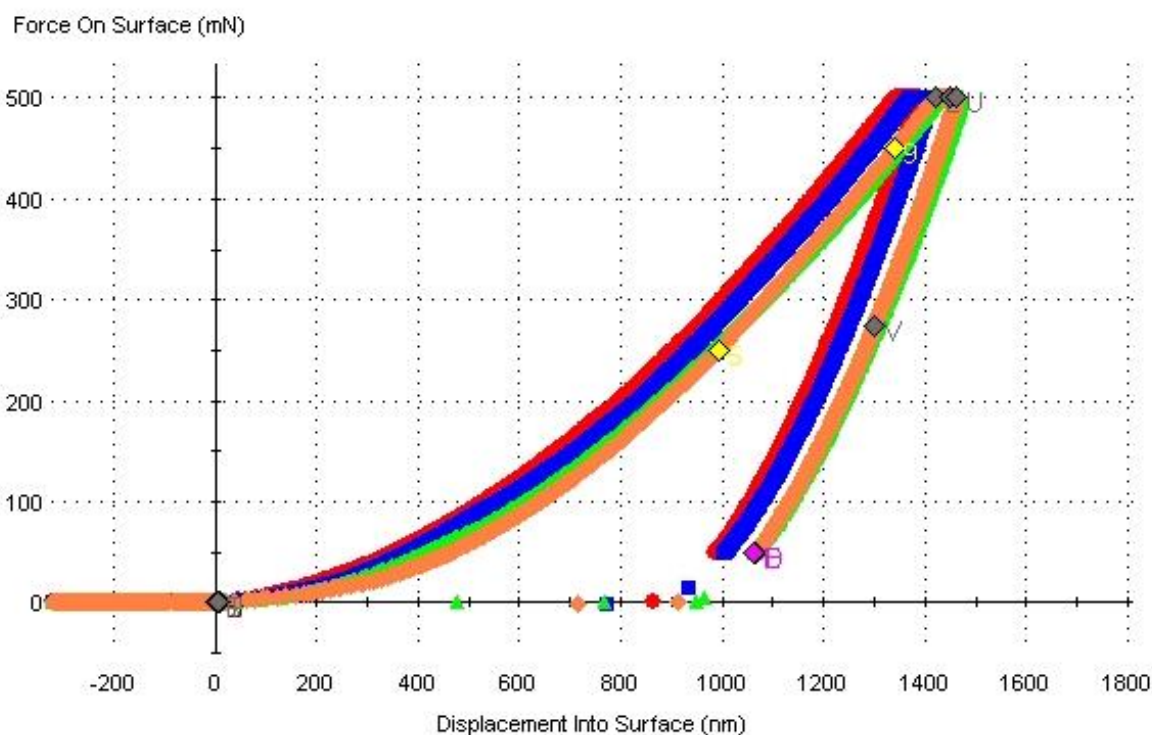


Рисунок 36 - Кривые нагружения-разгрузки керамики состава $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$

На рисунке 37 и 38 приведены результаты скрэч-тестинга керамики состава 80% Al_2O_3 – 19% ZrO_2 – 1% Y_2O_3

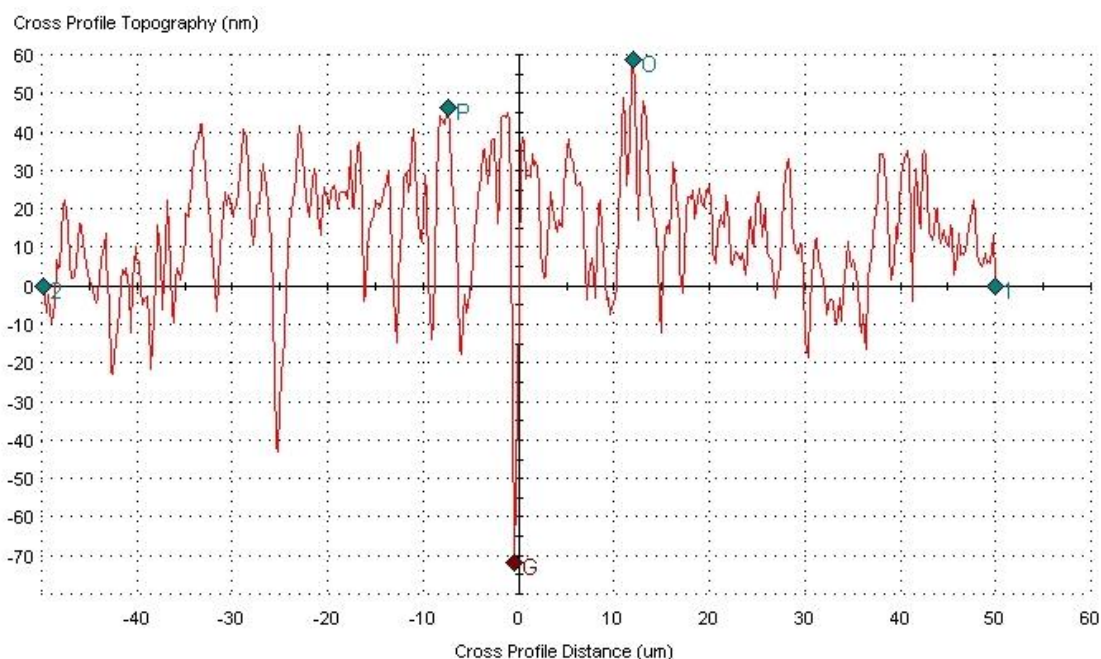


Рисунок 37 - Результаты скрэч-тестинга керамики состава 80% Al_2O_3 – 19% ZrO_2 – 1% Y_2O_3 (по длине)

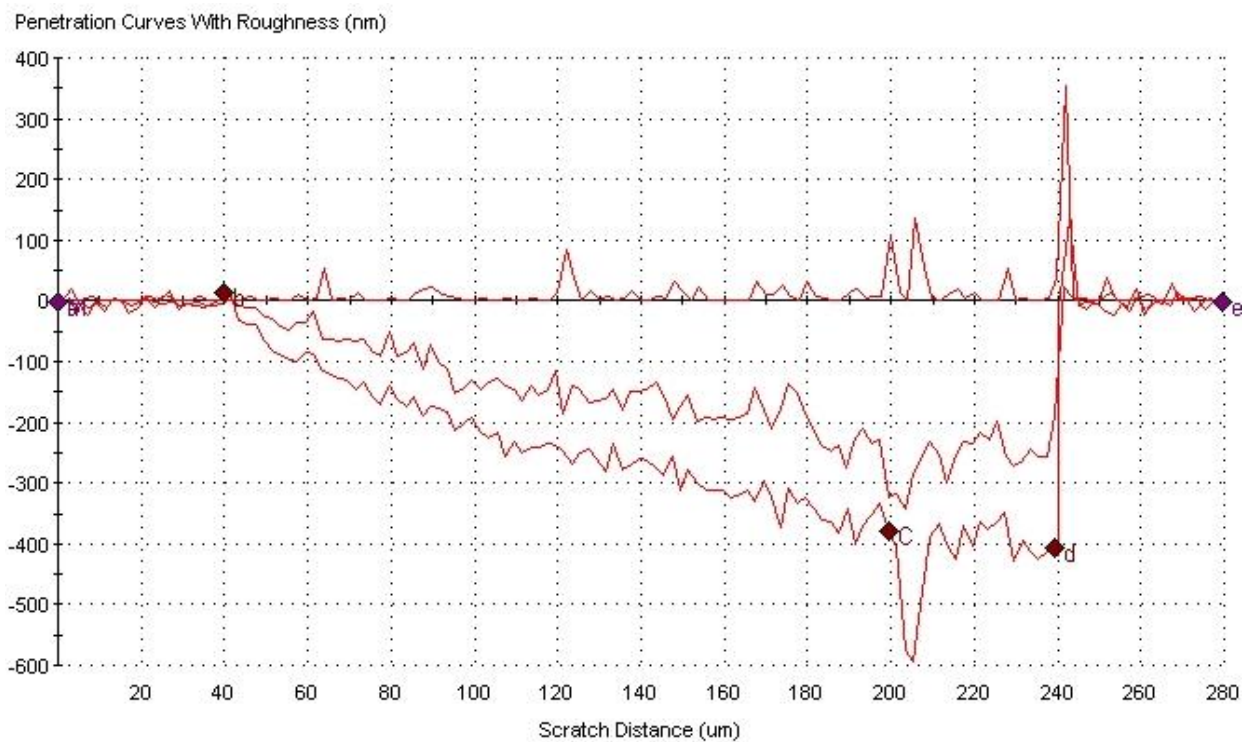


Рисунок 38 – Профиль царапины, полученной с помощью скрэч-тестинга керамики состава 80% Al_2O_3 – 19% ZrO_2 – 1% Y_2O_3

В таблице 12 и рисунке 39 приведены результаты индентирования керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3 .

Таблица 12 - Результаты индентирования керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3

Тест	Нагрузка F_{max} , мН	Глубина отпечатка H_{max} , нм	Модуль Юнга E_{IT} , МПа	Нанотвердость H_{IT} , МПа	Твердость по Мартенсу HM_s , МПа
1	500,5	1547,9	225964	12403	7864
2	500,3	1527,1	231376	12782	8075
3	500,5	1498,1	226890	13708	8395
4	500,6	1543,3	223663	12574	7912
Среднее значение	500,5	1529,1	226973	12867	8062

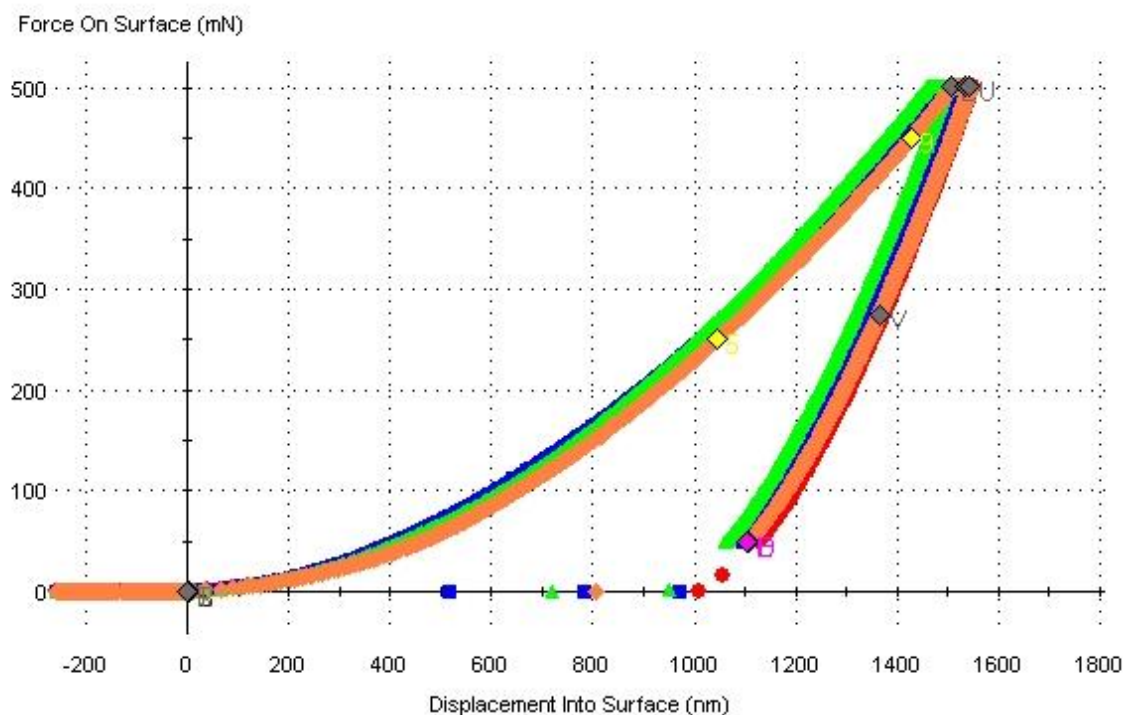


Рисунок 39 - Кривые нагружения керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3

На рисунке 40 и 41 приведены результаты скрэч-тестинга керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3

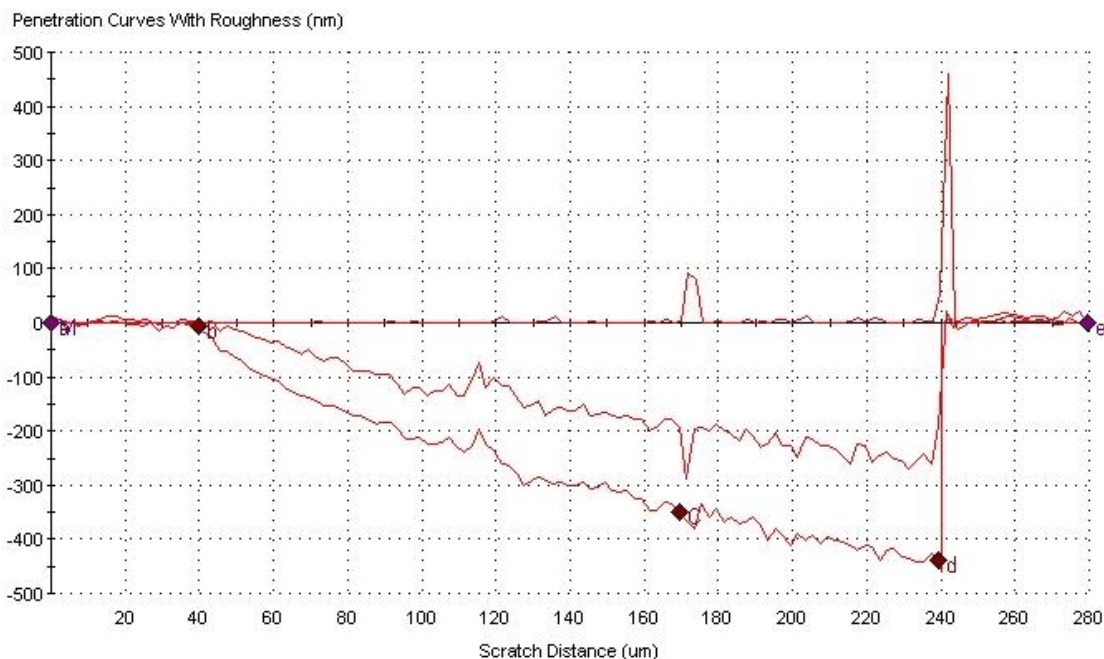


Рисунок 40 - Результаты скрэч-тестинга керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3 (по длине)

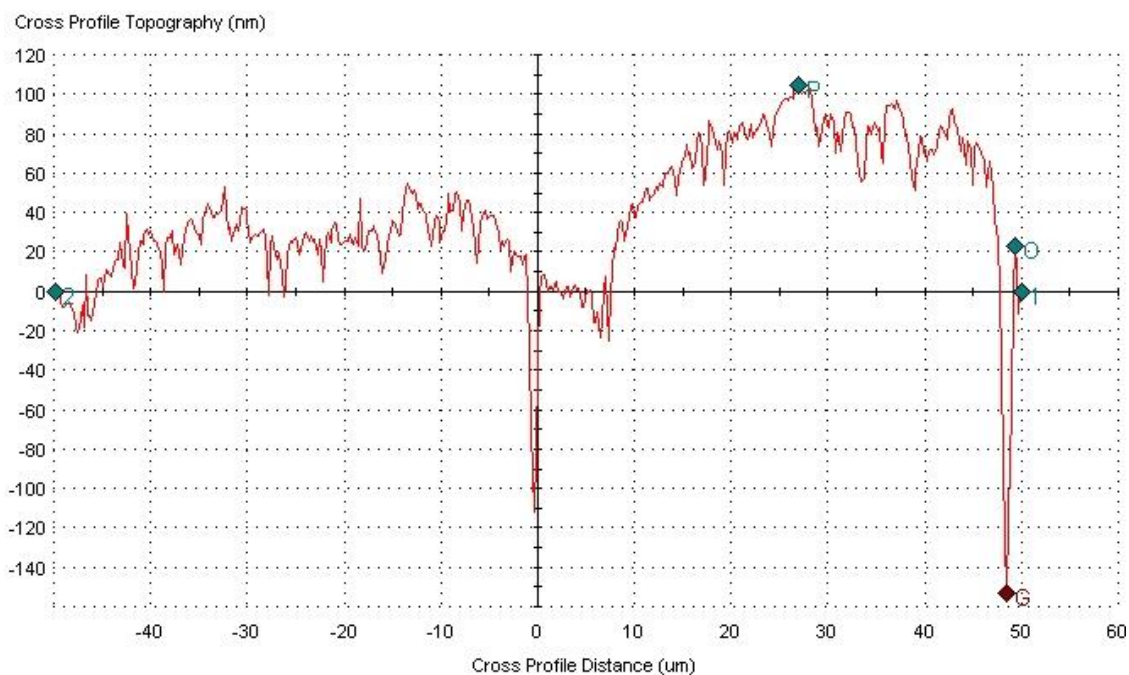


Рисунок 41 - Профиль царапины, полученной с помощью скрэч-тестинга керамики состава 76% ZrO_2 – 19% Al_2O_3 – 1% Y_2O_3

В таблице 13 Приведены сводные данные по результатам наноиндентирования спеченных образцов.

Таблица 13 - Данные по результатам наноиндентирования спеченных образцов

Состав	Модуль Юнга E_{IT} , ГПа	Нанотвердость H_{IT} , МПа	Предел прочности σ , МПа
$ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$	226,4	12894	480,7
80% $Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$	277,9	14387	592,3
76% $ZrO_2 - 19\% Al_2O_3 - 1\% Y_2O_3$	226,9	12867	621,4

Табличные данные показывают, что дополнительная обработка спеченной частично-стабилизированной циркониевой керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ в азотсодержащей плазме тлеющего разряда приводит к существенному повышению ее прочности. Эффект упрочнения керамики можно объяснить образованием в процессе обработки оксинитридных фаз типа $Zr(ON)_x$, который могут являться барьером для распространения закритических трещин.

На рисунках 42-44 приведены фотографии микроструктуры поверхности полированных спеченных керамических образцов.

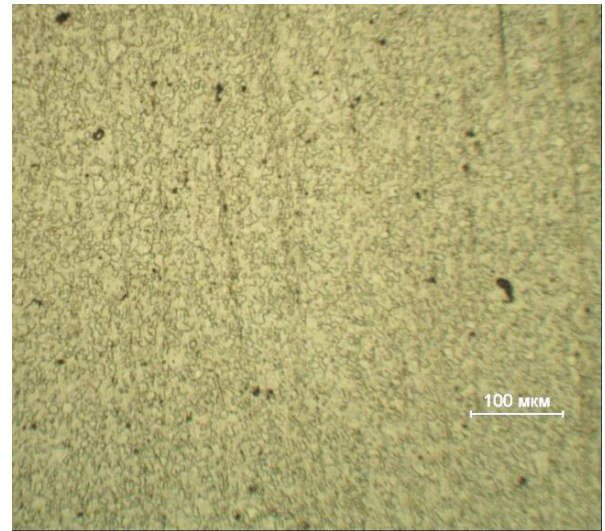
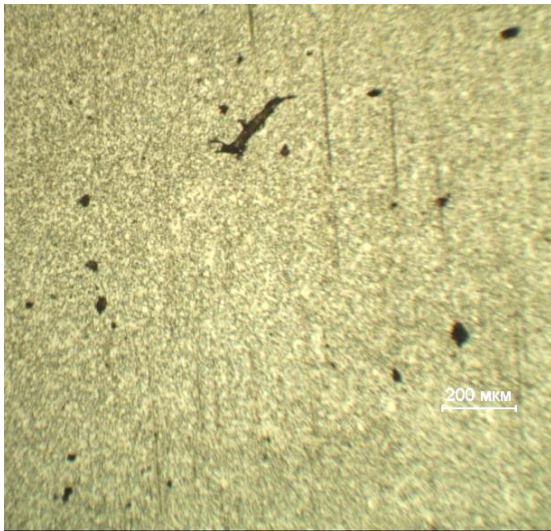


Рисунок 42 – Микроструктура керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ (Печное спекание, обработка в азотсодержащей плазме при температуре $1400^\circ C$)

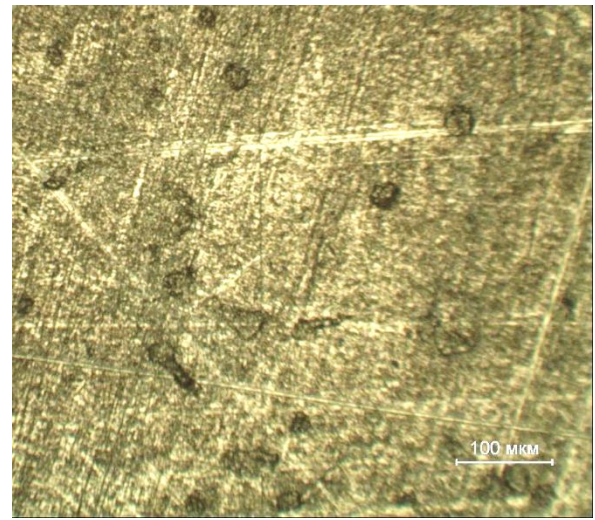
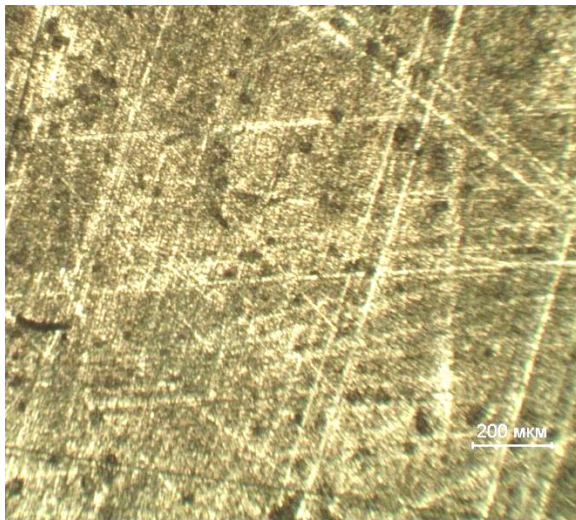


Рисунок 43 – Микроструктура керамики состава
 $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$

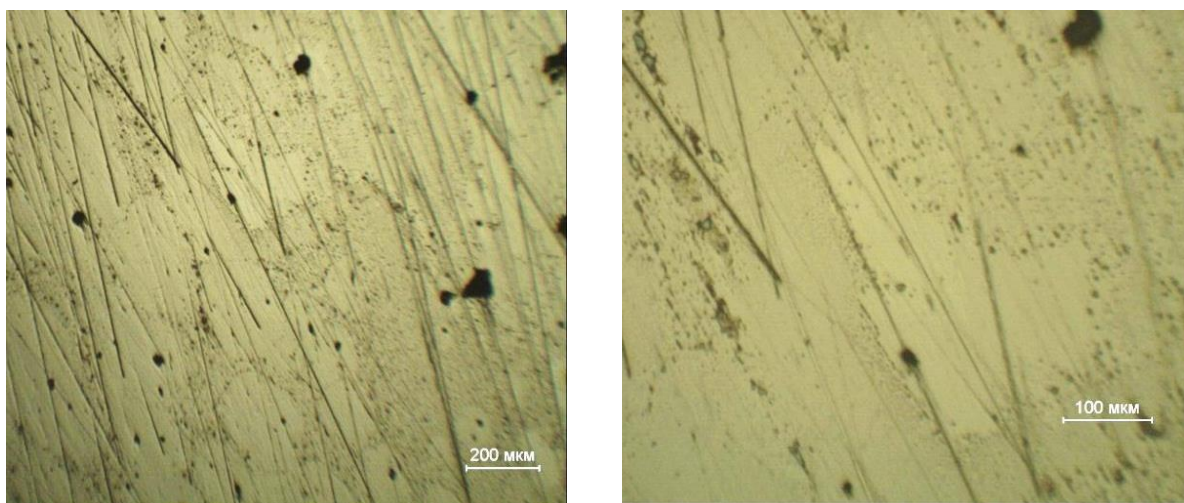
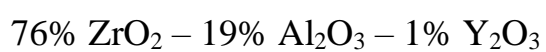


Рисунок 44 – Микроструктура керамики состава



Видно, что образцы исследованных керамик имеют низкую пористость – не более 4 %. Пористость определялась как отношение площади пор (темная составляющая на микрошлифах) к площади исследуемого поля зрения.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ7И	Ларицкий Виктор Вячеславович

Инженерная школа	Новых производственных технологий	Отделение	Материаловедение
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	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	- Примерный бюджет проекта 32004,2 руб.; - 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». - Минимальный размер оплаты труда в 2019 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
2. Планирование и формирование бюджета проектной работы	- Планирование работ по НИИ, - 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 (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Скаковская Н.В	к.ф.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Ларицкий В.В.		

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В экономической теории выделяют научно-технический, производственный, трудовой, экспортный, производственный, природно-ресурсный потенциалы [11]. Обобщенно под потенциалом принято понимать способность хозяйствующего субъекта наиболее эффективно реализовывать ту или иную функциональную задачу при максимальном использовании имеющихся экономических ресурсов. Согласно этому принципу, под инновационным потенциалом принято считать экономические возможности предприятия по эффективному вовлечению новых технологий в хозяйственный оборот. К таким возможностям можно отнести следующую совокупность ресурсов, необходимых для эффективного осуществления инновационной деятельности [22]:

- интеллектуальные (технологическая документация, изобретения, патенты, лицензии, полезные модели, промышленные образцы);
- материальные (опытно-приборная база; пилотные установки; исследовательское, экспериментальное и лабораторное оборудование);
- финансовые (собственные, заемные, инвестиционные, бюджетные, грантовые);
- кадровые (лидер-новатор, заинтересованный в инновациях; персонал, имеющий специальное образование и опыт проведения НИР и ОКР; специалисты в сфере маркетинга, планирования и прогнозирования скрытых потребностей покупателей);
- инфраструктурные (собственные подразделения НИР и ОКР, конструкторский отдел, отдел главного технолога, отдел маркетинга новой продукции, лаборатория контроля качества продукции, патентно-

лицензионный отдел);

- дополнительные источники повышения результатов инновационной деятельности (партнерские и личные связи сотрудников с НИИ и вузами, в т. ч. зарубежными; ресурс площадей, информационный отдел, опыт управления проектами, стратегическое управление предприятием).

По источникам финансирования научно-исследовательские темы подразделяют на хоздоговорные и госбюджетные.

По характеру получаемых результатов научные исследования делятся на три группы:

1. Поисковые работы;
2. Фундаментальные работы;
3. Прикладные работы.

Данная научно-исследовательская работа является:

- по источникам финансирования - госбюджетная;
- по характеру получаемых результатов - поисковая.

3.2 Разделение выпускной квалификационной работы на этапы

Для правильного планирования, а также финансирования и определения трудоемкости выполнения ВКР необходимо ее разбить на этапы. Под этапом понимается крупная часть работы, которая имеет самостоятельное значение и является объемом планирования и финансирования. ВКР имеет:

1. Подготовительный этап. Сбор, изучение и анализ, имеющийся информации, в том числе патентной информации по теме. Определение состава исполнителей и соисполнителей, согласование с ними частных задач. Разработка и утверждение технического задания.

2. Разработка теоретической части. Формирование возможных направлений исследования. Поиски новых материалов.

3. Проектирование оснастки, установок и других средств.

4. Экспериментальные установки. Проведение экспериментальных работ по теоретическим разделам.

5. Испытание.

6. Внесение коррективов в разработку и испытания. Корректировка разработанных схем, расчетов и проектов с учетом циклов испытаний.

7. Выводы и предложения по теме, обобщение результатов разработки. Составление технологического отчета.

8. Завершающий этап. Рассмотрение результатов исследования на научно-техническом совете. Подготовка отчетной документации.

Работу выполняло 2 человека: научный руководитель (науч. рук.), инженер-дипломник (инж). В таблице 7 приведены перечень работ и распределение исполнителей.

Таблица 14 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Выдача задания	1	Выбор темы для ВКР	науч. рук
Литературный обзор	2	Подбор и изучение материалов	инж.
	3	Выбор направления исследований	науч. рук.
Составление плана работ	4	Календарное планирование работ по теме	науч. рук.
Проведение испытаний	5	Подготовка порошков	инж.
	6	Прессование порошков	науч. рук.
	7	Спекание образцов	инж.
	8	Шлифование образцов	инж
	9	Испытания физико-механических свойств	инж.
	10	Проведение ИПС	науч. рук.
Обсуждение результатов	11	Обработка данных	инж
	12	Научное обоснование результатов и выводы	науч. рук., инж
Составление отчета	13	Оформление отчета ВКР	инж

3.3 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 НТИ позволяет оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению метода на рынок. [22] Для анализа метода составлена таблица 8.

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

Таблица 15 – SWOT–анализ НТИ

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Перспективность исследования физико-механических свойств керамики; С2. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной; С3. Возможность применения данной методики; С4. Актуальность разработки; С5. Наличие опытного руководителя.	В1. Возможность использования на мировом уровне; В2. Использование во многих отраслях; В3. Адаптация метода под иностранные языки.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Завышенные требования к оборудованию т.к. для проведения эксперимента требуются сложные испытательные установки Сл2. Многостадийность методики; Сл3. Отсутствие квалифицированных работников для применения концепции в различных отраслях.	У1. Возможность создание более доступной в цене аналогового метода; У2. Отсутствие спроса на новую методику; У3. Закрытие машиностроительных предприятий на территории РФ.

По полученным данным можно сделать следующие выводы, что возможности, совместно с сильными сторонами, благоприятствуют развитию спроса на исследованный метод. Возможные угрозы: возможность создания более доступного метода встроенного контроля.

3.4 Определение трудоемкости этапов выпускной квалификационной работы

Важнейшей составляющей процесса формирования НИР является определение трудоемкости мероприятий по выполнению работ.

Оценка трудоемкости выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ сопряжена не только с отсутствием утвержденных нормативов, но и существенными трудностями в разработке концептуальных подходов к их обоснованию.

Если НИР проводится впервые и вследствие этого отсутствуют нормативы, то трудоемкость отдельных этапов может быть рассчитана опытно-статистическим методом. Указанный метод может быть реализован двумя способами:

1. Путем анализа, когда необходимые трудовые запасы определяются по работам, проведенным данным коллективом ранее.
2. Вероятным методом.

При первом способе опытно-статистического метода используют отчетные данные фактической трудоемкости работ, осуществляемых ранее. В отсутствии аналогичных работ определяют вероятным методом непосредственно их продолжительность на основе системы оценок.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$, используется следующая формула [15]:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{min i} + 2t_{max i}}{5},$$

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

$t_{min i}$, – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.;

$t_{max i}$, – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_{pi} , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i},$$

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

$t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

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

Наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал} ,$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{366}{300} = 1,22,$$

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

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

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

Временные показатели проведения данного научного исследования представлены в таблице.

Условные обозначения: научный руководитель (р), инженер-дипломник (и).

Таблица 16 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Исполнители		T_{pi} , дни		T_{ki} , дни	
	$t_{\min i}$, чел-дни		$t_{\max i}$, чел-дни		$t_{ож i}$, чел-дни		р	и	р	и	р	и
	р	и	р	и	р	и						
1. Выбор темы ВКР	7	-	15	-	10	-	+	-	10	-	12	-
2. Подбор и изучение материалов по теме	20	20	40	40	28	28	+	+	14	14	17	17
3. Выбор направления исследований	6	-	15	-	10	-	+	-	10	-	12	
4. Календарное планирование работ по теме	-	7	-	15	-	10	-	+	-	10		12
5. Подготовка порошков	7	-	14	-	10	-	+	-	10	-	12	
6. Шлифование образцов	-	6	-	10	-	8	-	+	-	8		10
7. Испытания физ-мех свойств	-	25	-	35	-	29	-	+	-	29		35
8. Проведение «Скратчтестига»	-	11	-	23	-	16	-	+	-	16		20
9. Обработка данных	7	7	14	14	10	10	+	+	5	5	6	6
10. Научное обоснование результатов и выводы	2	2	5	5	3	3	+	+	1,5	1,5	2	2
11. Оформление отчета НИР	-	20	-	30	-	24	-	+	-	24		29
12. Защита выпускной квалификационной работы								+	-	1		1

На основе таблицы строится календарный план-график, таблица 17.

Таблица 17 – Календарный план-график проведения НИР по теме

№ работ	Исполнители	T_{ki} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																	
			дек.		январь		февраль			март			апрель			май			июнь	
			2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2

1	р	12																		
2	р, и	17																		
3	р	12																		
4	и	12																		
5	р	12																		
6	и	10																		
7	и	36																		
8	и	20																		
9	р, и	6																		
10	р, и	2																		
11	и	29																		
12	и	1																		

□ - научный руководитель ■ инженер – дипломник

3.5 Составление сметы затрат

В данной работе изучено активирование спекание керамических порошков и влияние его на механические и физические свойства полученных образцов. Так же проводилось спекание порошков в плазме тлеющего разряда. Для исследований было взято 100 грамм нанодисперсного плазмохимического порошка алюминия, 100 грамм корундового порошка и 100 грамм порошка чистого алюминия.

Задачами данного исследования являлись: анализ литературы; исследование влияния активированного спекания на физические и механические свойства материала.

Смета затрат будет составлена по следующим статьям:

1. Амортизация оборудования;
2. Основные и вспомогательные материалы;
3. Электроэнергия;
4. Прочие накладные.

3.5.1 Затраты на амортизацию оборудования

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{об} = (Ц \cdot F_{\phi}) / (F_n \cdot F_{cc}), \quad (12)$$

где Ц – цена оборудования, р.;

F_n – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;

F_{cc} – срок службы оборудования, год;

F_f – фактическое время занятости оборудования в выпускной квалификационной работе, ч.

$$F_n = 365 - 104 - 11 = 250 \text{ дней} = 2000 \text{ ч.}$$

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 18. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 18 – Затраты на амортизацию оборудования

№	Наименование оборудования	Ц, р.	F_{cc} , ГОД	F_f , ч.	$Z_{об}$, р.
1	Высокотемпературная печь Сопротивления типа 72.1750.L.3Ф	487104	9	40	1082
2	Мельница Активатор 2SL	385000	4	20	963
3	Лабораторные весы типа Влэ-250	20000	6	5	12
4	Наноиндентор nano indenter G200	2500000	5	10	25000
5	Гидравлический пресс «Р-20»	500000	39	40	256
6	Микроскоп ЛабоМет-И	115000	6	15	145
7	Компьютер	30000	3	200	1000
8	Вибропривод ВП-220	100000	4	5	65
ИТОГО:					28543

3.5.2 Затраты на основные и вспомогательные материалы

Порошки для выполнения ВКР были закуплены кафедрой материаловедения в машиностроении. К вспомогательным материалам относится объем азота затраченный на спекание в плазме тлеющего разряда, затраты на алмазную пасту, фотобумагу и др. Приобретенные основные и

вспомогательные материалы приведены в таблице 12. Данные взяты из смет кафедры.

Таблица 19 – Основные материалы и комплектующие изделия

№	Материал	Цена, р/кг	Кол - во, гр	Затраты, р
1	ZrO ₂ – 5% Y ₂ O ₃	1500	100	150
2	76% ZrO ₂ – 19% Al ₂ O ₃ – 1% Y ₂ O ₃	1500	100	150
3	НП W	2000	100	200
4	НП М	2000	100	200
5	Вспомогательные материалы			1000
Итого:				1700
Неучтенные расходы 1%				17
Всего:				1717

3.5.3 Затраты на электроэнергию

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$\mathcal{E} = \text{Ц} \times \text{N} \times \text{n} \times t_{\text{зан.ч}} \quad (13)$$

где Ц — стоимость 1 кВт/ ч электроэнергии, р.;

N — мощность оборудования, кВт;

n — количество единиц оборудования одного вида, ед.;

t_{зан.ч} — время занятости оборудования, ч.;

Вычисленные затраты на электроэнергию представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Затраты на электроэнергию

	Наименование оборудования	Цена, Ц, р.	N, кВт	n	t _{зан.ч} , ч.	Затраты, р.
1	Высокотемпературная печь сопротивления типа 72.1750.L.3Ф	2,7	10	1	40	1080
2	Мельница Активатор 2SL	2,7	2,2	1	20	118,8
3	Лабораторные весы типа Влэ-250	2,7	0,3	1	5	4,05
4	Наноиндентор nano indenter G200	2,7	2,5	1	10	67,5
5	Гидравлический пресс «Р-20»	2,7	2,5	1	40	270
6	Микроскоп ЛабоМет-И	2,7	0,3	1	15	12,15
7	Компьютер	2,7	0,3	1	200	162
8	Вибропривод ВП-220	2,7	2,2	1	5	29,7
Итого:						1744,2

3.5.4 Смета затрат на ВКР

Для подведения итогов составим смету затрат на выпускную квалификационную работу. Данные приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Смета затрат на НИР

№	Элементы затрат	Сумма, р.	%
1	Затраты на материалы	1717	5,4
2	Амортизация оборудования	28543	89,1
3	Затраты на электроэнергию	1744,2	5,5
	ИТОГО: себестоимость S	32004,2	100

В целом по главе можно сделать следующие выводы:

- 1) Проведен анализ конкурентоспособности и SWOT-анализ проекта, которые выявили его сильные и слабые стороны.
- 2) Произведено планирование проекта и построен график Ганта.
- 3) Рассчитана длительность этапов проектирования и построен сетевой график. Время проведения НИР – 75 дней.
- 4) Рассчитана смета затрат на разработку проекта. Бюджет затрат на реализацию проекта составил 32004,2 рублей.
- 5) Реализация данного проекта является экономически целесообразной.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студент:

Группа	ФИО
4БМ7И	Ларицкий Виктор Вячеславович

Инженерная школа	ИШНПТ	Отделение	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования и области его применения</p>	<p>Объектом исследования является керамика на основе оксида циркония, вольфрам и молибден. Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств. Работа выполнялась в лаборатории порошковой металлургии (НИ ТПУ корпус №8). Рабочей зоной являлось помещение лаборатории площадью 24 м²</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; <p>организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<p>Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78. В соответствии с СН-245-71 в помещении должен быть организован воздухообмен. В соответствии с СН-181-70 рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок – белый или светлый цветной; стены – сплошные, светло-голубые; пол – темно-серый, темно-красный или коричневый.</p>
<p>2. Производственная безопасность</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>2.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p>	<p>Вредные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Микроклимат - Освещенность рабочей зоны - Шум на рабочем месте - Вредные вещества в воздухе рабочей зоны <p>Опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Статическое электричество - Короткое замыкание - Пожароопасность

<ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	
<p>3. Экологическая безопасность</p>	<p>В качестве источника влияния на окружающую среду в лаборатории в процессе работы образуются такие вещества как пыль, и аэрозоли. Для их удаления применяют вытяжную вентиляцию.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Наиболее типичная ЧС – пожар. Для повышения устойчивости объекта к пожарам необходимо использовать огнеупорные материалы, а также ознакомить персонал с режимом работы объекта в случае возникновения ЧС и обучить выполнению конкретных работ по ликвидации очагов поражения. Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности СНиП 2.01.02-85): огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и ящик с песком (в коридоре). Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Горбенко Михаил Владимирович	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Ларицкий Виктор Вячеславович		

4. Социальная ответственность

Введение

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксида циркония, вольфрама и молибдена полученными прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

В процессе исследования изучали технологические свойства оксидных порошков, проводили их механическую активацию, пластификацию, формовали и спекали керамические прессовки, изготавливали микрошлифы спеченных образцов для nanoиндентирования.

4.1 Материалы и методы исследования

Нанопорошки пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали с помощью одноосного прессования в стальной пресс-форме.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1700°C и 1 ч, охлаждение с печью.

Образец 2 состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ подвергали дополнительной обработке в азотсодержащей плазме тлеющего разряда при температуре 1400°C с целью получения оксинитридного покрытия $Zr(ON)_x$.

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

Образцы полировали с использованием алмазных паст, полученные микрошлифы исследовали с помощью металлографического комплекса «Лабомет-И».

Для исследований использовали электровзрывные НП W и Mo с диаметром частиц до 100 нм. Порошковые шихты на основе тугоплавких металлов получали мокрым смешиванием НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni в этиловом спирте и пластификацией смесей каучуком.

Прессовки из НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni спекали в вакууме при температуре 1175, 1313, 1450°C. Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Спеченные образцы взвешивали, обмеряли, определяли их плотность и усадку, строили зависимости полученных характеристик от давления прессования и температуры спекания. В результате были определены оптимальные параметры прессования и спекания всех исследованных металлических НП.

Морфологию полученных кристаллических структур определяли с помощью растровой электронной микроскопии с использованием приборов JSM-840 фирмы «Jeol» и CM-12 фирмы «Philips». Микроанализ поверхности проводили с помощью приставки к растровому электронному микроскопу – рентгеновского микроанализатора фирмы «Link».

Пирометрические измерения температуры в процессе горения проводили в Лаборатории тепловых методов контроля (Лаборатория № 34) Томского политехнического университета с помощью тепловизора ThermaCam P65 HS.

Для установления последовательности образования кристаллических фаз при горении нанопорошка использовали оборудование станции прецизионной дифрактометрии на накопителе электронов ВЭПП-3 в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Синхротронное излучение с длиной волны 0,10173 нм фокусировали на поверхности компактированного образца. После инициирования процесса горения проводили запись дифрактограмм с помощью однокоординатного детектора ОД-3М, который одновременно фиксирует излучение в интервале углов $\sim 60^\circ$. Детектор был

настроен на диапазон углов от 30° до 90°, так как в этом диапазоне углов на дифрактограммах расположены рефлексы максимальной интенсивности от кристаллических фаз, образование которых возможно при горении нанопорошка алюминия. Время формирования одного кадра составляло 0,3 с, что позволяло получать 200 кадров при времени горения 60 с.

Обработанные в планетарной мельнице порошковые смеси консолидировали методом горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Метод ГП является инновационной технологией, позволяющей получать высокоплотные тугоплавкие материалы с высокими физико-механическими характеристиками.

Горячепрессованные образцы представляли собой цилиндры диаметром 15,0±0,1 мм и высотой 5,0±0,2 мм.

Плотность спеченных образцов ρ определяли гидростатическим взвешиванием в 96 %-ом этиловом спирте ($\rho_{\text{сп}}=0,807$ г/см³ при 20 °С) с погрешностью ±0,001 г. Рассчитывали также относительную плотность образцов Θ в соответствии с выражением:

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет-И».

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G200. Прочность спеченной керамики определяли по методике «Scratch Testing» также с помощью прибора Nano Indenter G 200. Суть метода заключается в нанесении на исследуемую поверхность царапины заданной длины (500 мкм) под действием линейно возрастающей нагрузки (от 0 до 100 мН) и последующем определении глубины и ширины профиля. Прочность образцов σ_s рассчитывалась по формулам:

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

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

Были определены плотность прессовок и спечённых образцов, измерены модуль упругости и нанотвердость с использованием методики наноиндентирования, исследована микроструктура спеченных образцов. В разделе будут рассмотрены опасные и вредные факторы, оказывающие влияние на производственную деятельность персонала, работающего с автоматизированной системой управления технологическим процессом, рассмотрены воздействия разрабатываемой системы на окружающую среду, правовые и организационные вопросы, а также мероприятия в чрезвычайных ситуациях.

4.2 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Специальные правовые нормы трудового законодательства

Нормы трудового права – это правила трудовых отношений, установленные или санкционированные государством посредством законодательных актов. Нормы трудового права регулируют любые отношения, связанные с использованием личного труда.

Регулирование коллективных отношений.

Настоящий коллективный договор является правовым актом, регулирующим социально-трудовые отношения работников.

Основной задачей коллективного договора является создание необходимых организационно-правовых условий для достижения оптимального согласования интересов сторон трудовых отношений.

По заключенному коллективному договору работодатель обязан:

- соблюдать трудовое законодательство и иные нормативные правовые акты, содержащие нормы трудового права, локальные нормативные акты, условия коллективного договора, соглашений и трудовых договоров;
- предоставлять работникам работу, обусловленную трудовым договором;
- обеспечивать безопасность и условия труда, соответствующие государственным нормативным требованиям охраны труда;
- обеспечивать работников оборудованием, инструментами, технической документацией и иными средствами, необходимыми для исполнения ими трудовых обязанностей;
- обеспечивать работникам равную оплату за труд равной ценности, постоянно совершенствовать организацию оплаты и стимулирования труда, обеспечить материальную заинтересованность работников в результатах их труда;
- выплачивать в полном размере причитающуюся работникам заработную плату в сроки, установленные в соответствии с ТК РФ, коллективным договором, настоящими Правилами, трудовыми договорами;
- вести коллективные переговоры, а также заключать коллективный договор в порядке, установленном ТК РФ;
- знакомить работников под роспись с принимаемыми локальными нормативными актами, непосредственно связанными с их трудовой деятельностью;
- создавать условия, обеспечивающие участие работников в управлении организацией в предусмотренных ТК РФ, иными федеральными законами и коллективным договором формах;
- осуществлять обязательное социальное страхование работников в порядке, установленном федеральными законами;

- возмещать вред, причиненный работникам в связи с исполнением ими трудовых обязанностей, а также компенсировать моральный вред в порядке и на условиях, которые установлены ТК РФ, федеральными законами и иными нормативными правовыми актами РФ;
- принимать необходимые меры по профилактике производственного травматизма, профессиональных или других заболеваний работников, своевременно предоставлять льготы и компенсации в связи с вредными (опасными, тяжелыми) условиями труда (сокращенный рабочий день, дополнительные отпуска и др.), обеспечивать в соответствии с действующими нормами и положениями специальной одеждой и обувью, другими средствами индивидуальной защиты;
- постоянно контролировать знание и соблюдение работниками всех требований инструкций по охране труда, производственной санитарии и гигиене труда, противопожарной безопасности;

Работодатель обязуется проводить аттестацию и сертификацию рабочих мест один раз в пять лет с участием представителя профкома.

Если по результатам аттестации рабочее место не соответствует санитарно-гигиеническим требованиям и признано условно аттестованным, разрабатывать совместно с профкомом план мероприятий по улучшению и оздоровлению условий труда на данном рабочем месте и обеспечивать их выполнение.

Ежегодно издавать приказ о мероприятиях по охране труда и промышленной безопасности, считать эти мероприятия соглашением по охране труда на год.

Порядок обеспечения работников спецодеждой, спецобувью и средствами индивидуальной защиты, стирки и дезинфекции устанавливается локальными нормативными актами работодателя, принимаемыми по согласованию с профкомом.

Перечень изменений и дополнений к нормативам, утвержденным законодательством РФ выдачи спецодежды, спецобуви и средств индивидуальной защиты определяется приложением к коллективному договору. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Эргономические требования к рабочему месту

Проектирование рабочих мест, снабженных видеотерминалами, относится к числу важных проблем эргономического проектирования.

Организация рабочего места оператора регламентируется следующими нормативными документами:

ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ, ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ.

Эргономическими аспектами проектирования видеотерминальных рабочих мест, в частности, являются: высота рабочей поверхности, размеры пространства для ног, требования к расположению документов на рабочем месте, характеристики рабочего кресла, требования к поверхности рабочего стола, регулируемость элементов рабочего места.

Главными элементами рабочего места оператора являются стол и кресло. Основным рабочим положением является положение сидя. Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще, расположено в зоне легкой досягаемости рабочего пространства.

Моторное поле - пространство рабочего места, в котором могут осуществляться двигательные действия человека. Максимальная зона досягаемости рук – это часть моторного поля рабочего места, ограниченного дугами, описываемыми максимально вытянутыми руками при движении их в плечевом суставе.

Оптимальная зона - часть моторного поля рабочего места, ограниченного дугами, описываемыми предплечьями при движении в

локтевых суставах с опорой в точке локтя и с относительно неподвижным плечом.

Создание благоприятных условий труда и правильное эстетическое оформление рабочих мест на производстве имеет большое значение как для облегчения труда, так и для повышения его привлекательности, положительно влияющей на производительность труда.

4.3 Производственная безопасность

Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования

Согласно номенклатуре, опасные и вредные факторы по ГОСТ 12.0.003-74 [] делятся на следующие группы:

- физические;
- химические;
- психофизиологические;
- биологические.

Перечень опасных и вредных факторов, влияющих на персонал в заданных условиях деятельности, представлен в таблице.

Таблица 161 -Перечень опасных и вредных факторов технологии производства

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
<ul style="list-style-type: none"> • Система отопления; • Система вентиляции; • Источник освещения. 	<p>Температура и влажность воздуха;</p> <p>Напряженность труда в течение смены;</p> <p>Естественное и искусственное освещение;</p> <p>Повышенная или</p>	<p>Электрический ток.</p>	<p>Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений СанПиН 2.2.4-548-96 [];</p> <p>Нормы естественного и искусственного освещения предприятий, СНиП 23-05-95 [];</p>

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
	<p>пониженная влажность воздуха;</p> <p>Повышенный уровень шума.</p>		<p>Допустимые уровни шумов в производственных помещениях. ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ [];</p> <p>Защитное заземление, зануление, ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ [].</p> <p>Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования, ГОСТ 12.4.253-2013[].</p>

Эти факторы могут влиять на состояние здоровья, привести к травмоопасной или аварийной ситуации, поэтому следует установить эффективный контроль за соблюдением норм и требований, предъявленных к их параметрам.

Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на производстве

Микроклимат

Значимым физическим фактором является микроклимат рабочей зоны

Температура, относительная влажность и скорость движения воздуха влияют на теплообмен и необходимо учитывать их комплексное воздействие. Нарушение теплообмена вызывает тепловую гипертермию, или перегрев.

Оптимальные нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха производственных помещений для работ, производимых сидя и не требующих систематического физического

напряжения (категория Ia), приведены в таблице, в соответствии с СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 17 – Нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха

Период года	Категория работы	Температура, С	Относительная влаж. воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Ia	22-24	40-60	0,1
Теплый	Ia	23-25	40-60	0,1

Допустимые микроклиматические условия установлены по критериям допустимого теплового и функционального состояния человека на период 8-часовой рабочей смены. Они устанавливаются в случаях, когда по технологическим требованиям, техническим и экономически обоснованным причинам не могут быть обеспечены оптимальные величины.

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах представлены в таблице.

Таблица 18– Допустимые величины показателей микроклимата

Период года	Категория работы	Температура воздуха, °С	Относительная влаж. воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Ia	20-25	15-75	0,1
Теплый	Ia	21-28	15-75	0,1-0,2

Для обеспечения установленных норм микроклиматических параметров и чистоты воздуха на рабочих местах и в помещениях применяют вентиляцию. Общеобменная вентиляция используется для обеспечения в помещениях соответствующего микроклимата. Периодически должен вестись контроль влажностью воздуха. В летнее время при высокой уличной температуре должны использоваться системы кондиционирования.

В холодное время года предусматривается система отопления. Для отопления помещений используются водяные системы центрального

отопления. При недостаточной эффективности центрального отопления должны быть использованы масляные электрические нагреватели.

Освещение

Освещение рабочего места – важнейший фактор создания нормальных условий труда. Освещению следует уделять особое внимание, так как при работе наибольшее напряжение получают глаза.

Освещение делится на естественное, искусственное и совмещенное. Совмещенное сочетает оба вида освещения.

На посту управления, где расположено рабочее место оператора, используется совмещенное освещение.

Для определения приемлемого уровня освещенности в помещении необходимо:

- определить требуемый для операторов уровень освещенности внешними источниками света;
- если требуемый уровень освещенности не приемлем для других операторов, работающих в данном помещении, надо найти способ сохранения требуемого контраста изображения другими средствами.

Рекомендуемые соотношения яркостей в поле-зрения, следующие:

- между рабочими поверхностями не должно превышать 1:3 – 1:5;
- между рабочими поверхностями и поверхностями стен и оборудования – 1:10.

Освещённость на рабочем месте должна соответствовать характеру зрительной работы, который определяется наименьшим размером объекта различения, контрастом объекта с фоном и характеристикой фона.

Рабочие столы следует размещать таким образом, чтобы видеодисплейные терминалы были ориентированы боковой стороной к световым проемам, чтобы естественный свет падал преимущественно слева.

Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300 - 500 лк (СНиП 23-05-95, СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03). Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк. Следует ограничивать прямую блескость от источников освещения, при этом яркость светящихся поверхностей (окна, светильники и др.), находящихся в поле зрения, должна быть не более 200 кд/м². Показатель ослепленности для источников общего искусственного освещения в производственных помещениях должен быть не более 20.

Согласно СНИП 23-05-95 нормы на освещение для оператора поста управления берутся для производственных помещений. Эти нормы представлены в таблице.

Таблица 19 – Нормы на освещение для оператора

Характер зрительной работы	Разряд зрительной работы	Подразряд зрительной работы	Искусственное освещение		Естественное освещение КЕО e_n , % при боковом
			Освещенность при системе общего освещения, лк	Коэффициент пульсации, K_p , %	
Различение объектов высокой точности	Б	1	300	15	1,0

Расчет системы искусственного освещения на рабочем месте оператора поста управления

Расчет системы искусственного освещения проводится для прямоугольного помещения, размерами: длина $A = 4$ (м), ширина $B = 6$ (м), высота $H = 4$ (м), количество ламп $N = 6$ (шт).

Вычисления будут, производится по методу светового потока, предназначенного для расчета освещенности общего равномерного освещения горизонтальных поверхностей. Согласно отраслевым нормам

освещенности уровень рабочей поверхности над полом составляет 0,8 (м) и установлена минимальная норма освещенности $E = 300$ (Лк).

Световой поток лампы накаливания или группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi = E_n \cdot S \cdot K_z \cdot Z \cdot 100 / (n \cdot \eta),$$

Где: E_n – нормируемая минимальная освещённость по СНиП 23-05-95, (Лк);

S – площадь освещаемого помещения, (м²);

K_z – коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника (источника света, светотехнической арматуры, стен и пр., т.е. отражающих поверхностей), (наличие в атмосфере цеха дыма), пыли;

Z – коэффициент неравномерности освещения. Для люминесцентных ламп при расчётах берётся равным $Z = 1,1$;

n – число светильников;

η - коэффициент использования светового потока, (%);

Φ – световой поток, излучаемый светильником.

Коэффициент использования светового потока показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Он зависит от индекса помещения i , типа светильника, высоты светильников над рабочей поверхностью h и коэффициентов отражения стен ($\rho_{ст}$) и потолка ($\rho_{п}$).

Индекс помещения определяется по формуле

$$i = \frac{S}{h \cdot (A + B)}$$

Коэффициенты отражения оцениваются субъективно.

Произведем расчет:

$$h = H - 0,8 = 4 - 0,8 = 3,2 \text{ (м)},$$

где h – расчетная высота подвеса светильников над рабочей поверхностью.

Экономичность осветительной установки зависит от отношения, представленного в формуле:

$$l = \frac{L}{h},$$

где L – расстояние между рядами светильников, м.

Рекомендуется размещать люминесцентные лампы параллельными рядами, принимая $l = 1,4$, отсюда расстояние между рядами светильников:

$$L = l \cdot h = 1,4 \cdot 3,2 = 4,48 \text{ (м)}$$

Два ряда светильников будут расположены вдоль длинной стены помещения. Расстояние между двумя рядами светильников и стенами вычисляется по формуле:

$$L = \frac{B - L}{4} = \frac{10 - 4,48}{4} = 1,38 \text{ (м)}$$

Определим индекс помещения вычисляя по формуле получаем:

$$i = \frac{60}{3,2 \cdot 12} = 1,56.$$

Найдем коэффициенты отражения поверхностей стен, пола и потолка.

Так как поверхность стен окрашена в серый цвет, свежепобеленные с окнами без штор, то коэффициент отражения поверхности стен $R_{ст} = 50\%$. Так как поверхность потолка светлый окрашенный, то коэффициент отражения поверхности потолка $R_{п} = 30\%$.

Учитывая коэффициенты отражения поверхностей стен, потолка и индекс помещения i , определяем значение коэффициента $\eta = 41\%$.

Подставив все значения в формулу, по которой рассчитывается световой поток одного источника света, получаем:

$$\Phi = \frac{300 \cdot 24 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{6 \cdot 0,41} = 4830 \text{ (лм)}$$

По полученному световому потоку подбираем лампу, наиболее подходящей является лампа ЛБ со световым потоком 5000 (лм).

Выразим E из формулы (5.1):

$$E = \frac{(F \cdot N \cdot \eta)}{(k)} = \frac{(5000 \cdot 6 \cdot 0,41)}{(1,5 \cdot 24 \cdot 1,1)} = 311 \text{ (лм)}$$

Как видно из расчета, минимальная освещенность в пределах нормы.

Для того чтобы доказать, что использование люминесцентной лампы является наиболее рациональным, рассчитаем необходимое количество светильников по формуле:

$$N = \frac{(E \cdot k \cdot S \cdot Z)}{(n \cdot \eta \cdot F)},$$

где E – норма освещенности $E = 300$ (Лк);

k – коэффициент запаса учитывающий старение ламп и загрязнение светильников, $k = 1,5$;

S – площадь помещения;

Z – коэффициент неравномерности освещения, $Z = 1,1$;

n – число рядов светильников, $n = 2$;

η – коэффициент использования светового потока, $\eta = 0,41$;

F – световой поток, излучаемый светильником.

Подставим численные значения в формулу (5.8), получим количество светильников в одном ряду:

$$N = \frac{(E \cdot k \cdot S \cdot Z)}{(n \cdot \eta \cdot F)} = \frac{311 \cdot 1,5 \cdot 24 \cdot 1,1}{2 \cdot 0,41 \cdot 5000} = 3 \text{ (шт)}$$

Так как в рассматриваемом помещении количество ламп 16 (шт), по 3 светильника в двух рядах, следовательно, нормы безопасности по искусственному освещению в данном случае соблюдены.

Шум

В производственных условиях имеют место шумы различной интенсивности и частотного спектра, которые генерируются источниками шумов.

Для исследуемого объекта основными источниками шумов являются производственное оборудование.

Таблица 20 – Значения ПДУ для постоянных шумов

Рабочие места	Уровни звукового давления (ДБ) в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц								Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБА
	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
ПУ	103	91	83	77	73	70	68	64	75

ПДУ шума для объектов нормируются по ГОСТ 12.1.003-83 [1] и СН 2.2.4/2.1.8.562–96 [2]. Значения ПДУ согласно этим документам представлены в таблице.

Для оценки соблюдения ПДУ шума необходим производственный контроль (измерения и оценка). В случае превышения уровней необходимы организационно-технические мероприятия по защите от действия шума.

Психофизиологические факторы

Наиболее эффективные средства предупреждения утомления при работе на производстве – это средства, нормализующие активную трудовую

деятельность человека. На фоне нормального протекания производственных процессов одним из важных физиологических мероприятий против утомления является правильный режим труда и отдыха (СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 []).

Существуют следующие меры по снижению влияния монотонности:

- необходимо применять оптимальные режимы труда и отдыха в течение рабочего дня;
- соблюдать эстетичность производства.

Для уменьшения физических нагрузок организма во время работы рекомендуется использовать специальную мебель с возможностью регулировки под конкретные антропометрические данные, например, эргономичное кресло.

Электрический ток

Степень опасных воздействий на человека электрического тока зависит от:

- рода и величины напряжения и тока;
- частоты электрического тока;
- пути прохождения тока через тело человека;
- продолжительности воздействия на организм человека;
- условий внешней среды.

Согласно ПУЭ НПЛ по степени опасности поражения электрическим током можно отнести к классу помещений без повышенной опасности.

Основными мероприятиями по защите от электропоражения являются:

- обеспечение недоступности токоведущих частей путем использования изоляции в корпусах оборудования;
- применение средств коллективной защиты от поражения электрическим током;
- защитного заземления, зануления (ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ []);
- защитного отключения;

- использование устройств бесперебойного питания.

Технические способы и средства применяют отдельно или в сочетании друг с другом так, чтобы обеспечивалась оптимальная защита.

Электробезопасность должна обеспечиваться (ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ []):

- конструкцией электроустановок;
- техническими способами и средствами защиты;
- организационными и техническими мероприятиями.

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны

В рабочем помещении, где проводятся работы с порошковыми материалами, содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать определенных предельно допустимых концентраций (ПДК). Превышение ПДК может привести к потере сознания, головокружению, нарушению памяти и другим нарушениям работоспособности организма сотрудника вплоть до летального исхода. Таким образом, очень важно контролировать ПДК в производственном помещении.

В лаборатории работают в основном с несколькими видами порошковых материалов, а именно с: диоксидом циркония, карбидом бора и оксидом алюминия, поэтому в таблице 5.1 представлены данные ПДК по перечисленным материалам [1].

Таблица 21 – Гигиенические нормативы [2]

Наименование	Величина	Преимущественное	Класс	Особенности
--------------	----------	------------------	-------	-------------

1) ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

2) ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

вещества	ПДК, мг/м ³ [2]	агрегатное состояние в условиях производства	опасности	действия на организм
1 Диоксид циркония	6	А	IV	Ф
3 Оксид алюминия	6	А	IV	Ф

А - аэрозоль,

IV - вещества малоопасные, в соответствии с классификацией [3],

Ф - аэрозоли преимущественно фиброгенного действия.

Предельно допустимая концентрация аэрозолей в воздухе рабочей зоны (в том числе и для аэрозолей в сумме) не должна превышать 10 мг/м³.

Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия (АПДФ) – производственная пыль, способная вызывать пылевые заболевания легких, основными из которых являются силикозы, пылевые бронхиты, пневмокониозы. Способы защиты делят на коллективные и индивидуальные. Наиболее действенным способом коллективной защиты организма сотрудника лаборатории является вентиляционная система. В случаях, когда основной метод защиты недостаточно эффективен, используют средства индивидуальной защиты (СИЗ): респираторы (противогазы), перчатки, очки, специальная противопылевая одежда, защитные пасты и мази [4].

3) ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

4) ГОСТ Р 54578-2011. Воздух рабочей зоны. Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия. Общие принципы гигиенического контроля и оценки воздействия.

Экологическая безопасность

В лаборатории в процессе работы образуются такие вещества как пыль, и аэрозоли. Для их удаления применяют вытяжную вентиляцию, для снижения выбросов этих веществ в атмосферу применяют рукавные фильтры типа ФТНС.

Вследствие использования работниками душевых и туалетов образуются жидкие отходы для удаления, которых применяют канализационную систему.

Также из-за использования обтирочных материалов образуются твердые отходы, для которых предусмотрены места хранения, и в конце смены они очищаются. При удалении отходов с территории предприятия им присваиваются 4 категории опасности и вывозятся на соответствующие полигоны (промышленных отходов, токсичных отходов и т.д.). Утилизация отходов с 4 категорией опасности, в Томске, возможна через компанию «ЭкоАрхитектура».

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

В научно-производственной лаборатории наиболее актуальным будет рассмотрение вида ЧС – пожар.

Рабочее место должно соответствовать требованиям ФЗ Технический регламент по ПБ и норм пожарной безопасности (НПБ 105-03) и удовлетворять требованиям по предотвращению и тушению пожара по ГОСТ 12.1.004-91 [] и СНиП 21-01-97 [].

По пожарной, взрывной, взрывопожарной опасности помещение относится к категории В, т.е. к помещению, в котором находятся горючие вещества.

Основным поражающим фактором пожара для помещений данной категории является наличие открытого огня и отравление ядовитыми продуктами сгорания оборудования.

Анализ причин, которые могут вызвать ЧС на производстве при внедрении объекта исследований

Пожар в помещении может возникнуть вследствие причин неэлектрического и электрического характера.

К причинам неэлектрического характера относятся халатное и неосторожное обращение с огнем (курение, оставление без присмотра нагревательных приборов), а также неправильно обращение с баллонами содержащими различные газы.

К причинам электрического характера относятся:

- короткое замыкание;
- перегрузка проводов;
- большое переходное сопротивление;
- искрение;
- статическое электричество.

Режим короткого замыкания – появление в результате резкого возрастания силы тока, электрических искр, частиц расплавленного металла, электрической дуги, открытого огня, воспламенившейся изоляции.

Причины возникновения короткого замыкания:

- ошибки при проектировании.
- старение изоляции.
- увлажнение изоляции.
- механические перегрузки.

Пожарная опасность при перегрузках – чрезмерное нагревание отдельных элементов, которое может происходить при ошибках проектирования в случае длительного прохождения тока, превышающего номинальное значение.

Пожарная опасность переходных сопротивлений – возможность воспламенения изоляции или других близлежащих горючих материалов от тепла, возникающего в месте аварийного сопротивления (в переходных клеммах, переключателях и др.).

Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС

Пожарная безопасность объекта должна обеспечиваться системами предотвращения пожара и противопожарной защиты, в том числе организационно-техническими мероприятиями.

Пожарная защита должна обеспечиваться применением средств пожаротушения, а также применением автоматических установок пожарной сигнализации.

Должны быть приняты следующие меры противопожарной безопасности:

- обеспечение эффективного удаления дыма, т.к. в помещениях, имеющих оргтехнику, содержится большое количество пластиковых веществ, выделяющих при горении летучие ядовитые вещества и едкий дым;
- обеспечение правильных путей эвакуации;
- наличие огнетушителей и пожарной сигнализации;
- соблюдение всех противопожарных требований к системам отопления и кондиционирования воздуха.

Для тушения пожаров на участке производства необходимо применять углекислотные (ОУ-5 или ОУ-10) и порошковые огнетушители (например, типа ОП-10), которые обладают высокой скоростью тушения, большим временем действия, возможностью тушения электроустановок, высокой эффективностью борьбы с огнем.

Помещение (НИ ТПУ) оборудовано пожарными извещателями, которые позволяют оповестить дежурный персонал о пожаре. В качестве

пожарных извещателей в помещении устанавливаются дымовые фотоэлектрические извещатели типа ИДФ-1 или ДИП-1.

Выведение людей из зоны пожара должно производиться по плану эвакуации.

План эвакуации представляет собой заранее разработанный план (схему), в которой указаны пути эвакуации, эвакуационные и аварийные выходы, установлены правила поведения людей, порядок и последовательность действий в условиях чрезвычайной ситуации по п. 3.14 ГОСТ Р 12.2.143-2002 [29].

Согласно Правилам пожарной безопасности, в Российской Федерации ППБ 01-2003 (п. 16) в зданиях и сооружениях (кроме жилых домов) при одновременном нахождении на этаже более 10 человек должны быть разработаны и на видных местах вывешены планы (схемы) эвакуации людей в случае пожара. Ответственность за нарушение Правил пожарной безопасности, согласно действующему федеральному законодательству, несет руководитель объекта.

Заключение

В данной работе были исследованы структура и физико-механические свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония. Были измерены модуль нормальной упругости и нанотвердость методом наноиндентирования. Для определения прочности спеченной керамики был применен метод «Scratch Testing» с использованием уникального прибора Nanoindenter G 200. Получены оптические фотографии микрошлифов, подвергнутых термическому травлению в окислительной атмосфере при температуре 1200°C. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что методика наноиндентирования и скрэч-тестинга является эффективным средством оценки физико-механических характеристик спеченных керамических материалов, обладающим высокой степенью достоверности результатов.

2. Дополнительная обработка спеченной частично-стабилизированной циркониевой керамики состава $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$ в азотсодержащей плазме тлеющего разряда приводит к существенному повышению ее прочности. Эффект упрочнения керамики можно объяснить образованием в процессе обработки оксинитридных фаз типа $Zr(ON)_x$, который могут являться барьером для распространения критических трещин.

3. Оптимальным сочетанием жесткости, твердости и прочности ($E_{IT}=277,9$ ГПа, $H_{IT}=14387$ МПа, $\sigma=592,3$ МПа) обладает керамическая композиция доэвтектического состава $80\% Al_2O_3 - 19\% ZrO_2 - 1\% Y_2O_3$, уровень свойств которой превосходит характеристики промышленной режущей микролитовой керамики ЦМ-332.

4. Показано, что образцы исследованных керамик имеют низкую пористость – не более 4 %. Пористость определялась как отношение площади

пор (темная составляющая на микрошлифах) к площади исследуемого поля зрения.

5. Установлены оптимальные параметры прессования и спекания образцов из электровзрывных НП W и Mo с добавкой 1 мас. % НП Ni: давление прессования 300 МПа, гомологическая температура спекания для W(Ni) 0,5Тпл, для Mo(Ni) – 0,6 Тпл, время изотермической выдержки при данной температуре 1 час, среда – вакуум ($\square 10^{-4}$ мм. рт. ст.).

Список используемых источников

1. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия.-1987.- N1.-с.98-102.
2. Балкевич В. Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с
3. Матренин С.В, Слосман А.И. // Техническая керамика: Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.
4. Матренин С.В // Испытание стали на растяжение: Методическое указание по выполнению лабораторных работ по курсу «Неметаллические материалы» для студентов направления 150600 – Материаловедение и технологии новых материалов. – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – 24 с.
5. Анциферов В.Н., Бобров Г.В. и др. / Под ред. Митина Б.С. Порошковая металлургия и напылённые покрытия. Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
6. Балкевич В. Л. / Техническая керамика. Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
7. Окадзаки К. / Технология керамических диэлектриков: Пер. с японского. М: Энергия, 1976. - 336с
8. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. / Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. - 176 с.
9. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева / Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
10. Центральный металлический портал: // Полезные статьи / Порошковая металлургия / Спекание порошковых материалов и их свойства. 2012 - 2014. URL: <http://metallicheckiy->

portal.ru/articles/porochmet/spekanie_porochk_materialov_i_svoistva.

(Дата обращения: 24.04.2015).

11. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков / М., 1984. 158 с.

12. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. Российская академия наук (РАН); Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова. М.: Элиз, 2007. 150 с.

13. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / под ред. Э.В. Козлова. Новосибирск : Наука, 1991. 184 с.

14. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчет скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // ФХОМ. 2001. №6. с.76-78

15. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Мальтина Е.И. Ультрадисперсные металлические порошки: модель начальной стадии спекания // Металлы. 1995. №1. с.127-132

16. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Евстратов Е.И. Влияние температуры на скорость усадки компактов из наночастиц // Физика и химия стекла. 2005. Т.31. №3. С.452-455

17. Опыт обобщенной теории спекания. / Под ред. Г.В. Самсонова и М.М. Ристича. – Белград: Международная группа по изучению спекания, 1974. – 285 с.

18. Хермель В., Кийбак Б., и др. / Под ред. Скорохода В.В. Процессы массопереноса при спекании. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 152 с.

19. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Materials Science and Engineering. — 2009. — R 63. — P. 127—287.

20. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — V. 393. — P. 108—113
21. Сайт НИТУ "МИСиС", раздел оборудование. 2015. URL: <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>. (Дата обращения: 24.02.2015).
22. Сайт компании Tokyo Voeki Technology, раздел научное оборудование. 1959—2015. URL: http://tokyoboeki.ru/?page_id=548. (Дата обращения: 24.12.2014).
23. Наука в Сибири /Еженедельная газета сибирского отделения российской академии наук. URL: <http://www-sbras.nsc.ru/HBC/article.phtml?nid=620&id=12>. (Дата обращения: 24.12.2014).
24. Сайт компании Техноинфо Лтд , раздел Thermal Technology. 2007 - 2008. URL: <http://www.technoinfo.ru/catalog/138.html>. (Дата обращения: 24.12.2014).
25. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // *J. Material Science*. — 2004. — V. 5, № 45. — P. 78—82.
26. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч.4. Технологические методы получения высокодисперсных порошков для многокомпонентной оксидной керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1986. – № 9. – С. 2-10.
27. Охрана труда в электротехнической промышленности: Методическое пособие/ сост. Чекалин Н.А. Москва, 1979 г.
28. Лабораторный практикум по дисциплине «Безопасность жизнедеятельности». Ю.А. Амелькович, Ю.В. Анищенко, М.В. Гуляев и др. // Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 236 с.]

29. Сайт «РИА Новости»: [Электронный ресурс] // Классы опасности вредных веществ и отходов. Справка. 2014 – 2015. URL: <http://ria.ru/documents/20120326/606570176.html>. (Дата обращения: 27.05.2015).

30. СанПин 2.2.1/2.1.1.1278-03 «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий».

31. Федосова В.Д. Расчет искусственного освещения. Метод. указания. – Томск: Изд-во ТПУ, 1991. – 23с.

32. Сайт «Даграмма»: [Электронный ресурс] // Инструкция по охране труда при работе на прессах. 2015. URL: <http://www.diagram.com.ua/info/ohrana/toi/889.shtml>. (Дата обращения: 27.05.2015).

33. НПБ 105-03 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности».

34. Сайт «Студопедия – Ваша школопедия»: [Электронный ресурс] // Пожарная безопасность http://studopedia.ru/6_115917_pozharnaya-bezopasnost.html. (Дата обращения: 08.06.2015).

35. Об охране окружающей среды: Федеральный закон № 7-ФЗ от 22 августа 2004 г. – 37 с.

Раздел (А)
(Английский язык)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Ларицкий Виктор Вячеславович		

Консультант ИШНПТ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Матренин С.В			

Консультант – лингвист ШБИП ОИЯ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Зяблова Н.Н			

2. Experimental part

The initial materials were nanodispersed electroexplosive powders with a medium surface particle diameter of 100 nm [10]. For the studies, the electroexplosive NP W and Mo with a particle diameter up to 100 nm were used. ($d_{cf} = 60000 / \rho S_{beats}$., where ρ is the density, g / cm³, S_{beats} is the specific surface of the powder, cm² / g), determined by the BET gas adsorption method (named after the authors Brunauer, Emmett and Teller). NP W and Mo - at 750 ° C for 2 hours. Powder mixtures based on refractory metals were obtained by wet mixing NP W and Mo with the addition of 1 wt. % NP Ni in ethanol and plasticization of mixtures of rubber. The powders were formed by the method of uniaxial static pressing, the pressing pressure was 100, 200, 400, and 600 MPa. Pressing from NP W and Mo with the addition of 1 wt. % NP Ni was sintered in vacuum at a temperature of 1175, 1313, 1450 ° C. The isothermal holding time was 1 h. The sintered samples were weighed, measured, their density and shrinkage were determined, and the dependencies of the obtained characteristics on the pressing pressure and sintering temperature were built. As a result, optimal pressing and sintering parameters were determined for all NPs studied.

Table 2 shows the calculated density values of compacts ρ_p and their relative density θ_p obtained from plasticized NP W and Mo with the addition of 1 wt. % NP Ni.

Table 2 - Density of compacts obtained by molding at a pressure of 300 MPa

No	Composition	ρ_n , g/cm ³	θ_n , %
1	Mo – Ni	6,63	64
2	Mo	6,67	65
3	W	11,57	60
4	W – Ni	12,42	64

Figure 22 and Table 3 show the results of density measurements ρ_{sp} , θ_{sp} and shrinkage *in* sintered compacts.

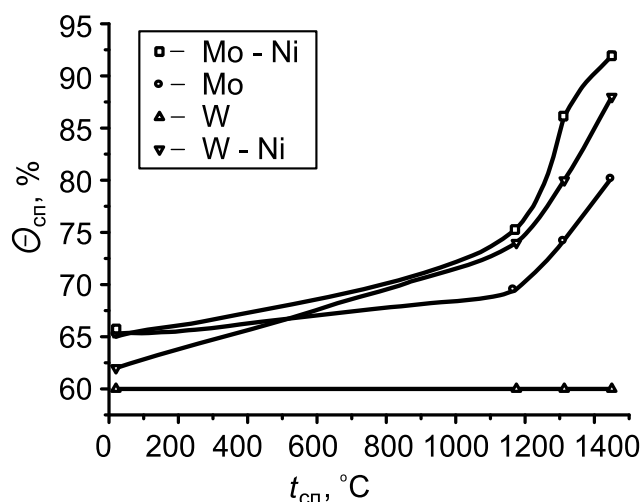


Figure 22 - Dependence of the relative density of samples on sintering temperature

The sintering temperature of 1175 °C corresponded to homologous $T_{\text{sin}} / T_{\text{melt}} = 0.4$ for W and 0.5 for Mo, 1313 °C - 0.45 and 0.55, 1450 °C - 0.5 and 0.6, respectively.

Table 3 - Properties of samples sintered in a vacuum furnace

№	Composition	t , °C	ρ , g/cm ³	θ , %	Y , %
1	Mo – Ni	1450	9,39	92	11,2
2		1313	8,25	86	8,2
3		1175	7,65	75	5,2
4	Mo	1450	8,17	80	7,3
5		1313	7,67	74	5,4
6		1175	7,12	69	2,8
7	W	1450	11,53	60	0,2
8		1313	11,56	60	0,3
9		1175	11,62	60	0,4
10	W – Ni	1450	16,98	88	10,5
11		1313	15,64	80	8,4
12		1175	14,47	74	7,0

During sintering in a vacuum furnace, tungsten samples that do not contain an additive of nickel are practically not compacted. It is obvious that the temperature of 1450 °C ($0.5 T_{\text{pl}}$) is insufficient for solid-phase sintering of tungsten nanopowder. Molybdenum compacts were sintered at the above temperatures, but they had significant porosity. Addition of 1 wt. % Ni in the form of NP in the initial mixture significantly activated the sintering process. This is due to the appearance at the temperature of 1450 °C of the liquid phase - nickel melt,

which dissolves the tungsten nanoparticles in the boundary layer. At isothermal exposure, the liquid phase disappears due to diffusion processes and the dissolution of tungsten in nickel. Liquid-phase sintering, implemented by a similar mechanism, sharply activates the compaction process due to the convergence of the centers of the sintered tungsten nanoparticles .

To explain the activated sintering of NPs, the authors of [11, 12] proposed a fluctuation sintering model, the essence of which is that the initial sintering stage is determined by the fluctuation melting of nanoparticles , whose thermodynamic parameters are subject to fluctuations. In [13], it was shown that this model describes well the initial stage of sintering, provided that the fluctuation- melted particle combines with one neighboring particle of maximum volume.

Thus, the optimal parameters of pressing and sintering samples from electroexplosive NP W and Mo with the addition of 1 wt . % NP Ni : pressing pressure 300 MPa, homologous sintering temperature for W (Ni) $0.5 T_{pl}$, for Mo (Ni) - $0.6 T_m$, the time of isothermal aging at this temperature is 1 hour, the medium is vacuum ($\sim 10^{-4}$ mm . Hg. Art.).

Research Methods

In accordance with the established optimal parameters for pressing and sintering NP W and Mo , for subsequent tests of metallic nanomaterials for long-term strength, impact bending, heat resistance, and for carrying out nanoindentation, a series of samples of a given shape and size were obtained.

Tests for durability

The tests were carried out in accordance with GOST 10145-81. Test method for durability. The standard establishes a test method for the long-term strength of ferrous and non-ferrous metals and alloys at temperatures up to 1200 ° C. The essence of the method is to bring the sample to failure under the action of a constant tensile load at a constant temperature. As a result of the tests, the limit of long-term strength is determined, i.e., the stress that causes the destruction of the metal over a certain test time at a constant temperature.

From NP Ni and NP W and Mo with the addition of 1 wt . % NP Ni , a series of flat specimens with dimensions of 5x5 mm with an initial design length of 25 mm were made , with a smooth transition of the sample • head with its working part. The tests were carried out on the installation for testing the creep and long-term strength type M3.

Samples of sintered NP Ni, heated to 800 C° temperature sintered NP of Mo and W with addition of 1 wt. % NP Ni - up to 1000 ° C, after which loading was performed . Used three levels of load, roughly the

corresponding duration of the test 50, 100, 150 hours. After constructing the dependences of the strength on the time of testing, the 100-hour long-term strength of the studied samples was determined. The test results are shown in table 4.

Table 4 - The results of long-term strength tests

Composition	σ_{100}^{800} , MPa	σ_{100}^{1000} , MPa
Ni	86	-
Mo-Ni	-	73
W-Ni	-	135

The test results correspond to the data obtained by other researchers [14].

Heat Resistance Tests

The tests were carried out in accordance with GOST 6130-71. Methods for determining the heat resistance. The standard applies to steel, alloys and establishes methods for determining the resistance to heat under conditions of exposure to gaseous media and air at high temperatures.

From NP Ni and NP W and Mo with the addition of 1 wt . % NP Ni were made a series of cylindrical samples with a diameter of 10 mm and a height of 10 mm . Tests were conducted in an electric muffle furnace type SNOL at 600 ° C. The weight method was used to reduce the mass of the sample, which consists in determining the thickness of the metal layer that had undergone corrosion during the test, by the difference in mass of the sample before and after the test and the removal of corrosion products from its surface.

To determine the pattern of oxidation, samples were taken after 5, 10, 20, 50, and 100 hours, and the samples were cooled in calm air. Next, corrosion products were completely removed from the surface of the samples by electrochemical treatment and subsequent washing with ethyl alcohol. Purified samples were weighed on an analytical balance with an accuracy $\pm 0,1$ mg.

The depth of penetration of corrosion (μm) was calculated by the formula:

$$h = \frac{\Delta g \cdot 10}{\rho}$$

where Δg is the specific mass loss, mg / cm^2 , ρ is the density of the material, g / cm^3 .

The following characteristics of heat resistance were determined: mass loss Δg , mg / cm^2 and corrosion penetration depth h , μm . Thus, samples of sintered NP Ni, were after 100 hours at a temperature of 600 C ° $\Delta g = 1,3 \text{ mg} /$

cm² and $h = 1,6$ mm; The samples sintered from the Mo — Ni and W — Ni NPs had $\Delta g = 17.5$ mg / cm² and $h = 18.6$ μm and $\Delta g = 36.4$ mg / cm² and $h = 21.4$ μm, respectively .

Nanoindentation and impact bending testing

Samples of cylindrical shape with a diameter of 10 mm and a height of 4 mm , sintered from NP W and Mo, were obtained . Flat surfaces were ground and polished, then nanoindentation was carried out on polished surfaces . Indentation was performed using a Nano instrument. Indenter G 200. Berkovich pyramid was used as an indenter, the load was 500 mN (50 g). The design of the device allows you to display a diagram of the indenter penetration on the monitor in real time. Primary data - the load and depth of the pyramid. According to the implementation diagram, the device automatically calculated the modulus of elasticity E_{IT} and microhardness H_{IT} in accordance with ISO 14577. Indentation of the indenter into the material causes local elastic and plastic deformation and leads to the formation of a corresponding imprint at a certain depth h . After removal of the load, the elastic deformation is restored, which allows determining the elastic properties of the material.

The experimental primary load – introduction curve (implementation diagram), continuously obtained in the process of indentation, is shown in Fig. 23. The following values are determined from the diagram: peak load and penetration depth of the indenter P_{max} and h_{max} , residual depth after unloading h_f , and slope of the initial part of the unloading curve $S = dP / dh$, which characterizes the elastic rigidity of the contact. When using the trihedral Berkovich pyramid as an indenter, the hardness of the investigated surface H is determined by the following formula:

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

where P is the load applied to the test surface, H, A is the footprint area under load, mm² , h_{max} is the depth of the indenter, mm.

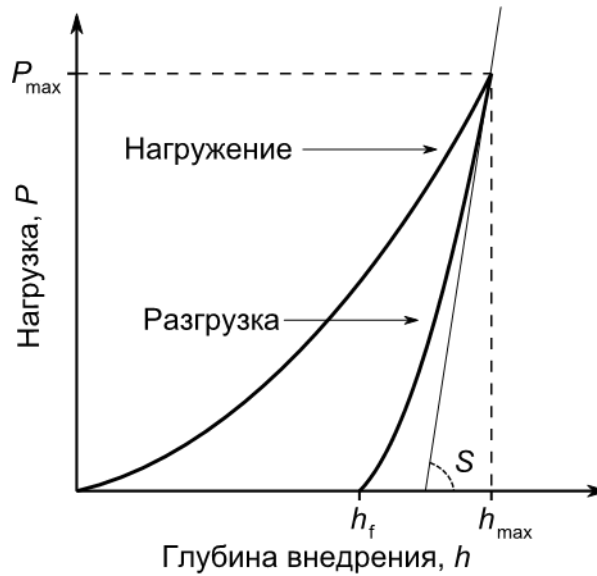


Figure 23 - curve "load - implementation", obtained in the process of indentation

The modulus of elasticity of the sample under study E is determined from the reduced modulus E_r , which is calculated by the formula:

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

Here β is a constant that depends on the geometry of the indenter. For an axisymmetric indenter $\beta = 1$, for an indenter with a square section (Vickers pyramid) $\beta = 1.012$, for an indenter with a triangular section (Berkovich pyramid) $\beta = 1.034$. Finally, the elastic modulus of the material under study E is calculated using the expression:

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

where ν is the Poisson's ratio of the material under study, E_i and ν_i is the modulus of elasticity and the Poisson's ratio of the material of the indenter. For diamond, $E_i = 1141$ GPa and $\nu_i = 0.07$.

For impact tests, Ni, W, and Mo NPs were used to obtain sintered samples with a V-notch 50 mm long, 5 mm wide, 10 mm high, and a working section height of 8 mm. The tests were carried out on a pendulum scraper type KM at room temperature.

The test results are shown in table 5.

Table 5 - Characteristics of the samples obtained by nanoindentation and tests for impact bending

Composition	θ , %	E_{IT} , GPa	H_{IT} , MPa	KCV , J/cm ²
Mo	80	203,2	2315	20
Mo – Ni	92	264,4	3178	32
W – Ni	88	322,1	3426	20

It is seen that all sintered materials with sufficiently high values of the modulus of normal elasticity E_{IT} and microhardness H_{IT} , have a very low level of toughness C_{OPV} .

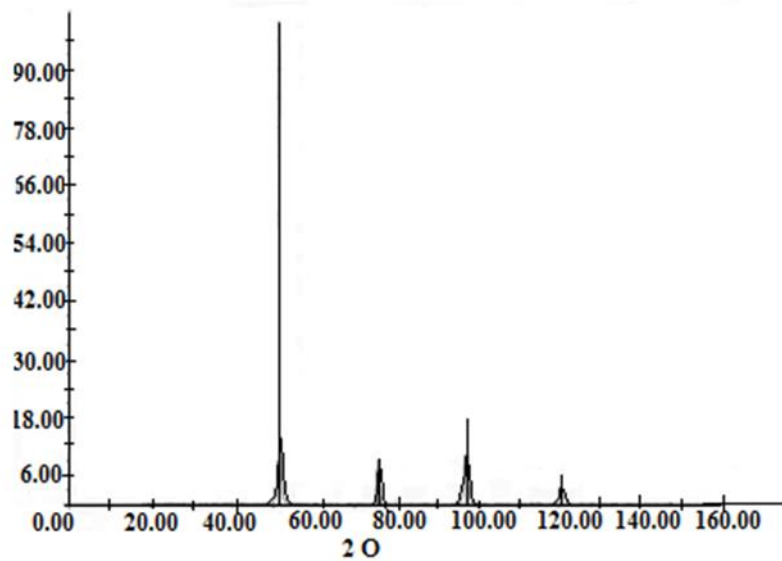


Figure 24 - Diffractogram of sintered nanopowder W with the addition of 1% Ni

Table 6 - Data of X-ray phase analysis (NP W - 1% NP Ni)

Sample			1 (PDF-40806) Tungsten W		
2θ	d, (nm)	I, %	2θ	d, (nm)	I, %
51,74	2,218	100	51,26	2,238	100
75,83	1,575	9	75,45	1,582	15
97,62	1,286	18	97,05	1,292	23
120,94	1,113	6	119,82	1,119	8
-	-	-	150,59	1,001	11

Figure 25 - Diffractogram of sintered nanopowder W with the addition of 2% Ni

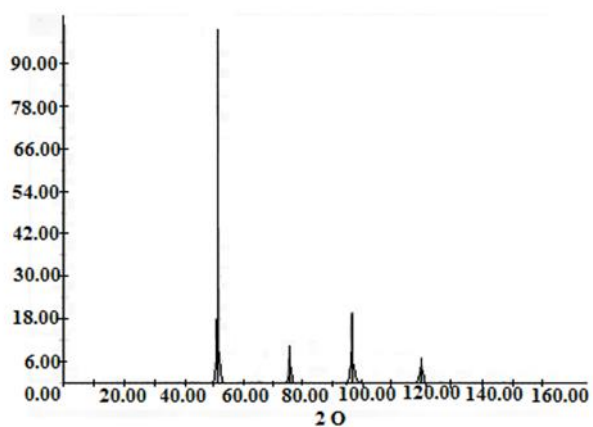


Table 7 - Data of X-ray phase analysis (NP W - 2% NP Ni)

Sample			1 (PDF-40806) Tungsten W		
2θ	d , nm	I , %	2θ	d , nm	I , %
51.46	2,230	100	51.26	2,238	100
75.53	1,581	11	75.45	1,582	15
96,89	1.294	24	97.05	1,292	23
119.96	1,118	7	119.82	1,119	8
-	-	-	150,59	1,001	11

Figures 26 - 28 show photographs of microsections of sintered specimens (scanning and optical microscopy).

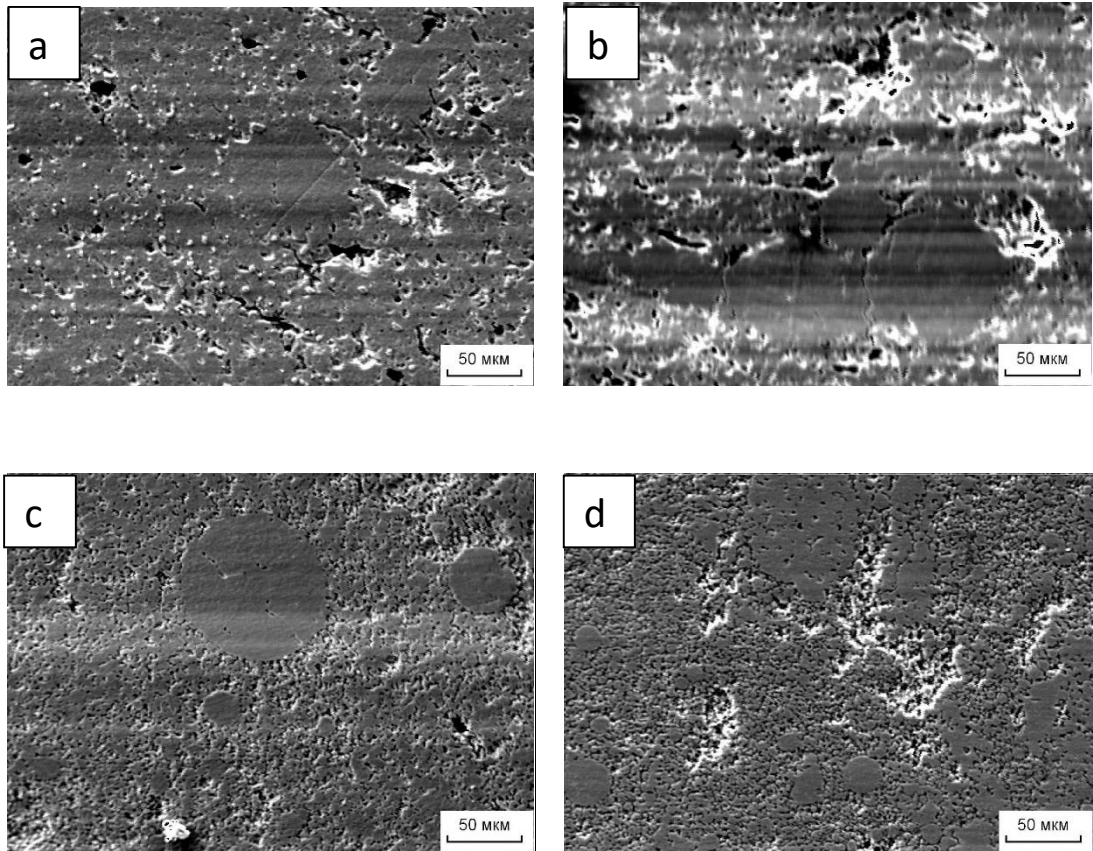


Figure 26 - Microstructure of samples sintered from Mo NP with NP additive oxides: a - Mo - 5 vol. % Al_2O_3 , b - Mo - 10 vol. % Al_2O_3 , in - Mo - 5 vol% ZrO_2 - 1 mass. % Ni, g - Mo - 10 vol. % ZrO_2 - 1 mass. % Ni

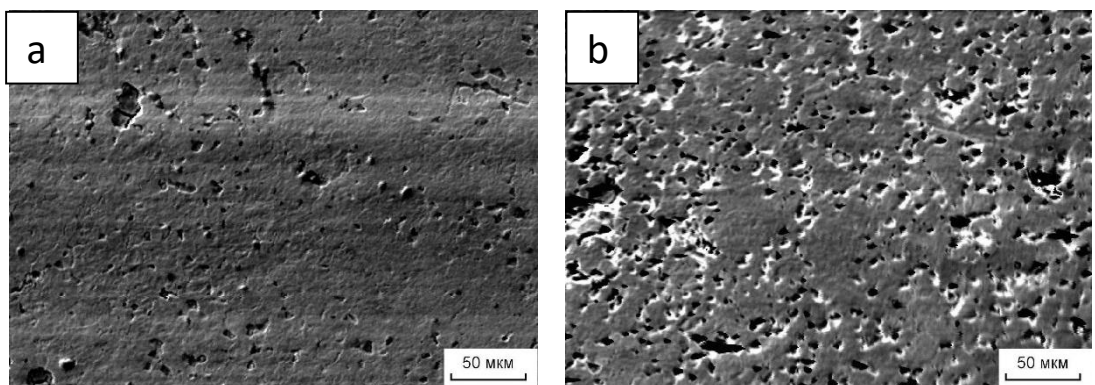


Figure 27 - Microstructure of samples sintered from NP W with NP addition

oxides: a - W - 5 vol. % ZrO_2 - 1 mass. % Ni , b - W - 10 vol. % ZrO_2 - 1 mass. % Ni

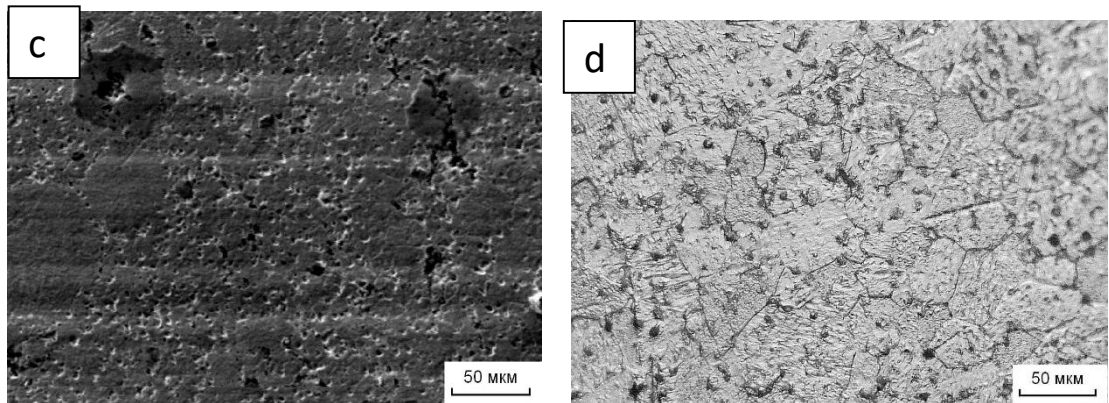


Figure 28 - Microstructure of samples sintered from NP W with NP addition oxides: a - W - 5 vol. % Al_2O_3 , b - W - 1 mass. % Ni (optical microscopy, pickled)

Figure 29 shows the implantation diagrams obtained on sintered specimens. From the slope of the discharge curve, it can be seen that the most rigid are samples containing nickel additives. Imprints with a minimum indenter penetration depth, which determines the contact area and the hardness of the material, are also obtained on samples containing nickel. The test results of tungsten samples that do not contain nickel additive are not indicated, since these samples had a high porosity after sintering at a temperature of 1450 ° C.

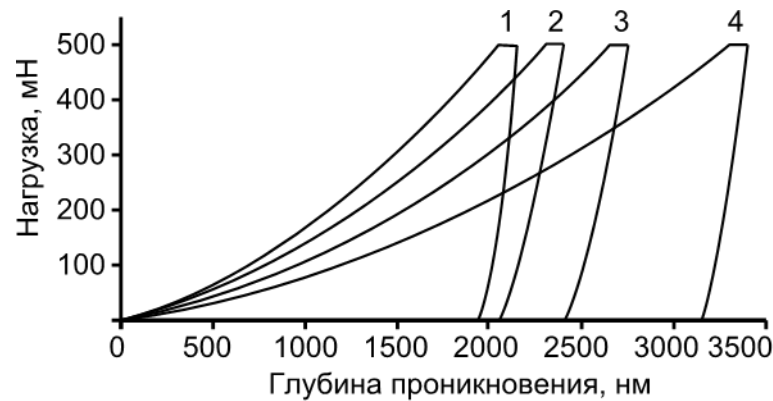


Figure 29 - Sample introduction diagrams: 1 - W - Ni , plasma sintering; 2 - W - Ni , vacuum sintering; 3 - Mo - Ni , plasma sintering; 4 - Mo ,plasma sintering

findings

The processes of molding and sintering nanopowders of tungsten and molybdenum with additives of nickel nanopowder were investigated , the density, shrinkage, elastic modulus and microhardness of the sintered samples were determined . The

positive effect of nickel nanopowder additive on the compacting process during sintering has been established, which leads to an increase in the mechanical properties of sintered refractory metals.

It is shown that the samples obtained by pressing a tungsten nanopowder with the addition of nickel nanopowder and sintering a glow discharge in the plasma have higher values of the elastic modulus and hardness (394.1 GPa and 4131 MPa) compared with samples sintered in a vacuum furnace (322.1 GPa and 3426 MPa).

The study of the microstructure of the sintered samples showed that samples containing nickel in an amount of 1 mass. %, have significantly lower porosity compared to samples without nickel additives. It is also shown that the addition of tungsten and molybdenum nanopowders to powders Al_2O_3 and ZrO_2 in an amount of more than 5 vol. % increases the porosity of sintered from the specified materials.