

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

Институт физики высоких технологий

Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов

Кафедра Материаловедение в машиностроении

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка научных и технологических основ активированного спекания керамики на основе оксидов и нитридов алюминия и циркония

УДК 666.3.03:661.86/.88:544.431.122

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Матренин С.В.	К.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры МЕН	Черепанова Н.В.	К.ф.н. доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ	Задорожная Т.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Материаловедение в машиностроении	Панин С.В.	Д.т.н., профессор		

Томск – 2017 г.

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

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

Институт физики высоких технологий

Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов

Кафедра Материаловедение в машиностроении

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ Панин С. В.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5А	Таюкину Роману Викторовичу

Тема работы:

Разработка научных и технологических основ активированного спекания керамики на основе оксидов и нитридов алюминия и циркония

Утверждена приказом директора ИФВТ

Приказ № 9991/с от 03.12.2015

Срок сдачи студентом выполненной работы:

15.06.2017

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объектом исследования является керамика на основе Al_2O_3 и ZrO_2 . Исследуются методы активирования спекания (механическая активация порошков в планетарной мельнице, добавление в шихту нанопорошков (НП) Y_2O_3 , субмикронных порошков MgO и TiO_2 , порошка SiO_2 с размером частиц <40 мкм), структура и физико-механические свойства. Рассмотрены вопросы социальной ответственности, проведен экономический анализ производства изделий из исследованной керамики.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Аналитический обзор по теме исследования. 2. Изучение структуры, свойств и применение керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2. 3. Изучение процессов порошковой технологии. 4. Активирование процессов спекания керамики на основе оксида алюминия и диоксида циркония. 5. Заключение по работе.
---	--

<p>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</p>	
---	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент...	Н.В. Черепанова, доцент кафедры МЕН НИ ТПУ
Социальная ответственность	Т.А. Задорожная, ассистент кафедры ЭБЖ НИ ТПУ
Раздел ВКР на иностранном языке	Ю.Ю. Вебер, доцент НИ ТПУ
Раздел ВКР на иностранном языке	М. В. Бурков, доцент НИ ТПУ

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

1. Обзор литературы (русский язык)
2. Объект и методы исследования (русский язык)
3. Результаты исследований (русский язык)
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (русский язык)
5. Социальная ответственность (русский язык)
6. Приложение А (английский язык)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	23.09.2016
--	------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович		

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

Институт физики высоких технологий
 Направление подготовки (специальность) Материаловедение и технологии материалов
 Уровень образования _____
 Кафедра Материаловедения в машиностроении
 Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2017
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
1.03.2017	1. Подходы к оценке физических и механических свойств спеченной керамики	20
1.04.2017	2. Постановка задач, материалы и методики исследований	30
1.05.2017	3. Анализ и обсуждение результатов исследования	30
9.05.2017	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
9.05.2017	5. Социальная ответственность	10

Составил преподаватель:

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

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Материаловедение в машиностроении	Панин С.В.	Д.т.н., профессор		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа изложена на 140 с., содержит 39 рис., 38 табл., 58 источников, 1 прил.

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

Объектом исследования является керамика на основе Al_2O_3 и ZrO_2 .

Цель работы – исследование закономерностей консолидирования керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , активированного добавлением в шихту порошков MgO , TiO_2 .

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

Результат исследования:

Определены плотность прессовок, плотность спечённых образцов, проведены измерения модуля упругости, микротвердости и прочности на наноинденторе.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики:

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

Степень внедрения:

Результаты НИР будут использованы в ряде учебных дисциплин по направлению ООП 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов.

Область применения:

Авиакосмическая промышленность, химическая промышленность, машиностроение, радиоэлектроника.

Экономическая эффективность/значимость работы:

Данный проект является только научной разработкой и началом исследования, то интегральный финансовый показатель разработки рассчитать не представляется возможным. В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления, так как в отличие от аналогов в проекте предусмотрены меньшие затраты на себестоимость продукции за счет использования недорогих сырьевых материалов и возможное достижение требуемых физико-механических характеристик.

В будущем планируется использовать результаты для дальнейших исследований активированного спекания оксидной керамики на основе оксидов алюминия и циркония с целью повышения физико-механических характеристик спеченных материалов.

Обозначения и сокращения

НП – нанопорошок

УДП – ультрадисперсный порошок

ЭВП – электрический взрыв проводника

ПХС – плазмохимический синтез

ГП – горячее прессование

ХИП – холодное изостатическое прессование

Оглавление

Введение	11
1 Обзор литературы	13
1.1 Свойства и структура керамики на основе оксидов алюминия и циркония	13
1.1.1 Керамика на основе оксида алюминия	13
1.1.2 Керамика на основе диоксида циркония	19
1.2 Методы получения конструкционной и функциональной оксидной керамики	29
1.2.1 Получение и свойства оксидных нанопорошков	29
1.2.2 Прессование НП	35
1.2.3 Спекание	43
1.3 Порошковая металлургия в современных технологических процессах и перспективы её развития	49
2. Экспериментальная часть	58
2.1 Оборудование, материалы и методики исследования	58
2.2 Результаты эксперимента	60
2.2.1 Результаты эксперимента по искровому плазменному спеканию	65
2.2.2 Результаты эксперимента по горячему прессованию $ZrO_2-5\%Y_2O_3$ и AlN	69
2.2.3 Результаты эксперимента по спеканию AlN	72
2.3 Активирование процесса спекания корундовой керамики введением добавок оксидов магния и титана	73
2.3.1 Результаты исследования	79
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	89
4. Социальная ответственность	108

Заключение	126
Список использованных источников	127
Приложение А	132

Введение

Прочная керамика на основе Al_2O_3 и ZrO_2 является перспективным конструкционным и функциональным материалом. Один из наиболее распространенных методов получения прочной керамики является порошковая технология. Компактирование керамических порошков можно проводить холодным и горячим прессованием; горячей экструзией; шликерным литьем, ультразвуковым прессованием. Однако, широкому производству прочной оксидной керамики препятствует низкая производительность технологии горячего прессования [1-2], которая позволяет получать материалы с высокими механическими свойствами [3]. Технология одноосного прессования с последующим спеканием, как правило, не позволяет получать керамику с высоким уровнем механических свойств [4]. Следовательно, разработка методов активирования спекания корундовой керамики имеет важное практическое значение.

Основы теории активированного спекания были заложены авторами [5]. Говоря об активировании процесса спекания, в первую очередь подразумевается, что спекаемые порошки приведены в «активное» состояние. Данное состояние может быть связано либо с предисторией формирования частиц порошка в процессе его получения (высокая поверхность, дефектность строения и структуры), либо с теми активирующими изменениями, которые произошли в процессе прессования (деформация и разрушение частиц, образование напряженного состояния, метастабильных химических соединений в зоне контактов), либо, наконец, с явлениями активирования, происходящими в самом процессе спекания (химические реакции, действие магнитных, электростатических, звуковых полей, облучений). Однако активирование всегда связано с повышенной неравновесностью системы, подвергающейся спеканию, следовательно, с повышением

запаса свободной энергии, сокращение которого и обуславливает экспериментально наблюдаемую интенсификацию процесса в целом.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей консолидирования керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , активированного добавлением в шихту порошков MgO , TiO_2 , SiO_2 .

1 Обзор литературы

1.1 Свойства и структура керамики на основе оксидов алюминия и циркония

1.1.1 Керамика на основе оксида алюминия

Керамику, в большинстве состоящую из оксида алюминия, в соответствии с названием минерала природного происхождения корунд, называют корундовой. Искусственно изготовленная корундовая техническая керамика содержит не только Al_2O_3 , а в ряде случаев добавки и примеси. Корундовой керамикой называют содержащую 95% и более Al_2O_3 и корунд является основной кристаллической фазой [6].

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

В природных условиях встречаются только α - форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. α - Al_2O_3 кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупредомляющим веществам. Оптический знак- минус. Двупреломление слабое, и $N_o - N_e = 0,008$. Спайность у кристаллов отсутствует.

Таблица 1.1 – Свойства кристаллических форм Al_2O_3 [6]

Форма Al_2O_3	Система кристаллов	Оптические свойства		Плотность, $г/см^3$
		N_o	N_e	
α	Тригональная	1,765	1,757	3,99
β	Гексагональная	1,66-1,68	1,63-1,65	2,31
γ	Кубическая	1,73	-	3,65*

* Для хорошо выкристаллизовавшегося γ - Al_2O_3 обычно составляет 3,47-3,5.

При нагревании до температур 1600 – 1700°C β – глинозем переходит в α – Al_2O_3 с выделением оксида в газообразном состоянии. Показатель преломления β – глинозема, кристаллизующегося в гексагональной системе, колеблется $N_o=1,665-1,680$; $N_e=1,63-1,65$; $N_o-N_e=0,025-0,045$. Оптический знак – минус. Присутствие β – глинозема в отожденном корунде понижает механическую прочность, электрофизические свойства и является нежелательным [6].

Технический глинозем (смесь α , β и γ - модификаций Al_2O_3) – один из самых часто применяемых видов сырья для производства корундовой керамики. Породы служат сырьем для получения глинозема, нахождение естественных гидратов Al_2O_3 , среди которых самое большое значение имеется у боксита, состоящего из 3 типов гидратов в разном количестве при более хорошем содержании гидраргиллита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) и бемита ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Способ производства технического глинозема по методу Байера, основывается на разложении исходного сырья в растворе едкой щелочи с образованием нитратом алюмината, который образует раствор, с сопутствующими бокситу примеси (Fe_2O_3 , SiO_2 и др.) остаются в нерастворенном состоянии. Раствор алюмината очищается от примесей, далее путем соответствующей обработки выделяют чистый гидроксид алюминия. Последний прокаливается в специальных вращающихся печах при температуре 1150 – 1200°C, в

результате образуется белый, сыпучий однородный порошок, который и называется техническим глиноземом, а в керамической технологии его называют сырым или неотожженный глиноземом.

В процессе изготовления изделий из технического глинозема производят дополнительный обжиг при высоких температурах для того, что бы осуществить перевод его в α – форму. При этом изменяется гранулометрический состав глинозема. Наблюдается усадка α – Al_2O_3 и частичное спекание мелких фракции, как правило, растет. Степень обжига технического глинозема взаимосвязана с его насыпной массой. Насыпная масса неотожженного глинозема равна 0,85, а обожженного дополнительно при температуре 1500°C – 1,1 – 1,2, а при 1750°C составляет 1,5 – 1,6 г/см³.

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

Промышленность производит два основных вида электрокорунда: нормальный и электрокорунд – белый. Нормальный (черный), получают путем электроплавки боксита, а белый электрокорунд получается путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Количество Al_2O_3 в черном электрокорунде в связи с тем, что в бокситах содержатся много различных примесей, особенно SiO_2 и Fe_2O_3 – от 91 до 95%, а в белом электрокорунде составляет более 98%. По минералогическому составу электрокорунд состоит из α - Al_2O_3 . Как примесь в электрокорунде часто встречается в небольших количествах

щелоч β - глинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающегося плавке.

Хорошо изучены и определены методы формирования структуры и свойства корундовой керамики. Для консолидирования корундовой керамики без введения активирующих добавок с практически отсутствующей пористостью ($3,78 - 3,85 \text{ г/см}^3$, относительная плотность составляет $0,94 - 0,96$) и типичной кристаллизацией зерен корунда характерны средние значения механической прочности (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Механическая прочность спеченного корунда различной кристаллизации (средние значения) [6]

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

Прочность корунда при высоких температурах объясняется крепкой связью между ионами в его кристаллической решетке, при этом тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Влияние температуры на прочностные свойства корунда [6]

Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
20	3000		
400	1500	1200	500
600	1400	1400	250
800	1300	1500	100
1000	900	1600	50

При длительном воздействии на корундовую керамику высокой температуры (более 1300°С) и под постоянной нагрузкой происходит необратимая ползучесть, которая на прямую зависит от ее плотности и пористости, количества и вида добавок. Она так же зависит от температуры, напряжения и размеров кристаллов [6].

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

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

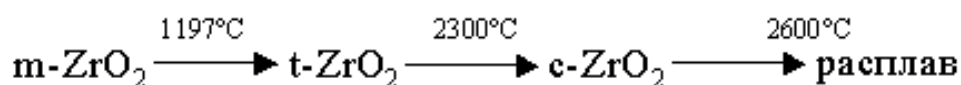
Термическая стойкость корундовых материалов невысока. Корунд с мелкой кристаллизацией в 3-4 раза менее термостоек, чем корунд с крупной кристаллизацией.

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

1.1.2 Керамика на основе диоксида циркония

Высокая хрупкость керамики накладывает ограничения на ее применение в конструкционных изделиях, и на преодоление этого недостатка направлены многочисленные научные разработки. [7]

Цирконий формирует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 . Диоксид циркония имеет полиморфизм. ZrO_2 существует в трех модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической:



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 диоксида циркония – 2700 °С и несколько колеблется, потому что имеются примеси и точное значение зависит от их содержания. Температура кипения оксида циркония – 4300 °С. Упругость паров, которая определяет степень летучести вещества, для ZrO_2 небольшая: 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.

Стабилизация ZrO_2 . 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. 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 [8].

В системе $ZrO_2 - CaO$ образуется одно бинарное соединение – цирконат кальция $CaO - ZrO_2$, плавящийся при $2300^\circ C$. Это соединение имеет 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 диоксид циркония, представляющий собой твердый раствор стабилизирующего оксида в ZrO_2 и имеющий кристаллическую решетку кубической формы, обычно называют кубическим ZrO_2 . Практически для стабилизации ZrO_2 применяют чистые оксиды CaO , MgO , Y_2O_3 , однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ($CaCO_3$ и др.).

Механизм стабилизации ZrO_2 при введении CaO и MgO различен. Твердые растворы в системе $ZrO_2 - CaO$ образуются в две стадии. Сначала при температуре около $1000^\circ C$ появляется цирконат кальция $CaZrO_3$. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO_2 , в результате возникает твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - MgO$ твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO_2 и MgO , минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при $1100-1200^\circ C$ и практически заканчивается при $1500^\circ C$.

Для полной стабилизации технического ZrO_2 требуются повышенные температуры (около $1900^\circ C$), а чистый ZrO_2 , содержащий минимум (0,5 %) примесей и не содержащий HfO_2 , достаточно полно стабилизируется при $1700 - 1750^\circ C$, образуя плотный и прочный материал. В наибольшей степени распад твердых растворов происходит в системе $MgO - ZrO_2$, в меньшей степени – в системе $CaO - ZrO_2$ и практически отсутствует в системе $Y_2O_3 - ZrO_2$. В настоящее время наиболее распространена стабилизация Y_2O_3 , иногда в сочетании с CaO . Практически полная стабилизация достигается также при электроплавке ZrO_2 совместно со стабилизатором. Этим методом широко пользуются для получения стабилизированного ZrO_2 в виде порошков разной зернистости, применяемых при изготовлении циркониевых огнеупоров зернистого строения [8].

Расширение кислородной позиции, способствующее получению устойчивой флюоритовой структуры в большом интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры ионного радиуса, например $0,78\text{Å}$ для Mg^{2+} , менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. При стабилизации ZrO_2 оксидами магния и кальция ион $Mg^{2+}(Ca^{2+})$ занимает место Zr^{4+} 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 ($Mg_{Zr}''V''_O$).

Если оксид-стабилизатор представляет собой Y_2O_3 , то для того, чтобы создать одну кислородную вакансию должно ввести 2 иона Y^{3+} в катионную подрешетку. В этом случае образуется сложный комплекс

($Y'_{Zr}V''_oY'_{Zr}$), 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.

Таким образом, оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом 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% $t-ZrO_2$, которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик [6].

На рисунке 1.1 приведена равновесная диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$. Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, не реализуется вследствие очень низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} . Высокотемпературные фазы при определенных добавках Y_2O_3 и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 представляет собой геометрическое место температур, при которых свободные энергии $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ одинаковы. Приведенные интервалы температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

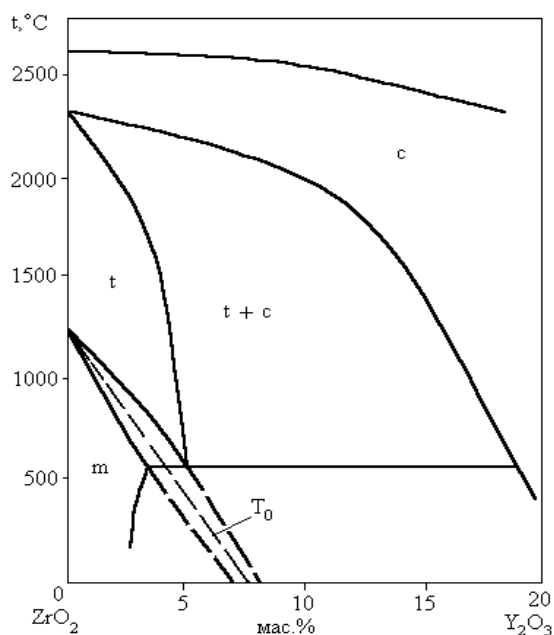


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$: T_0 – температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

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 [6].

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°С 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, °С	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 окисных 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°С до $(11-11,5) \cdot 10^{-6}$. С повышением степени стабилизации и плотности материала этот коэффициент возрастает [9].

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.

Стабилизированный диоксид циркония успешно применяют для высокотемпературной (до 2500°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. Попад 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 [9].

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 1.2а): 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 $\times\text{м}^{0,5}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (ZTA: Zirconia Toughened Alumina рисунок 1.2б), 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 $7 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$ [9].

3. Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 1.2в). Образуется при добавлении в ZrO_2 оксидов Mg, Ca, Y и др. При спекании в области гомогенности кубической фазы образуются крупные зерна $c\text{-}ZrO_2$ (60 мкм). После отжига в двухфазной области появляются тетрагональные частицы, когерентно связанные с кубической фазой. В системах $ZrO_2 - \text{MgO}(\text{CaO})$ 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 1.2г). Данный материал реализуется в системах $ZrO_2 - Y_2O_3(\text{CeO})$ 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 [9].

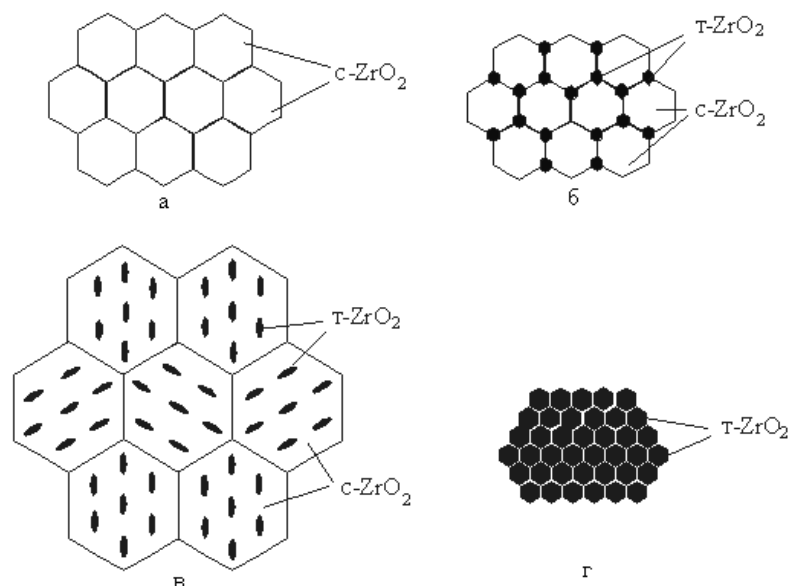


Рисунок 1.2 - Основные типы структур циркониевых керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

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 [9].

1.2 Методы получения конструкционной и функциональной оксидной керамики

1.2.1 Получение и свойства оксидных нанопорошков

Исходными материалами для получения высокопрочных керамических материалов методами порошковой металлургии служат нанопорошки (НП), представляющие собой макроскопические наборы наночастиц (НЧ), размер которых менее 100 нм.

К настоящему времени разработаны различные методы получения НП. Их условно можно разделить на две группы: «снизу вверх» и «сверху вниз» [10]. К первой группе относят методы синтеза НЧ из атомов, ко второй – методы размельчения крупных частиц размером 1-1000 мкм. Методы первой группы базируются в основном на химическом подходе, а второй – на физическом.

Газофазный синтез. Самый известный метод получения НП, его суть заключается в испарении металлов, сплавов и других материалов и последующей конденсации атомов (кластеров) в условиях контролируемых температуры и газовой среды [11]. Для получения НЧ предпочтительной является среда инертного газа, в которой можно увеличить (по сравнению с вакуумом) скорость охлаждения частиц.

Образующиеся частицы имеют сферическую или ограниченную форму. При размерах менее 5 нм частицы склонны к образованию агрегатов, а при размерах частиц более 25 нм почти всегда образуются одиночные частицы. Распределение частиц по размерам (от 5 до 100 нм) обычно широкое (логарифмически-нормальное), зависит от давления газа и паров металла (способа и температуры нагревания).

Методом газофазного синтеза получены аморфные (Al_2O_3 , SiO_2) и кристаллические (Fe_2O_3 , MgO , Y_2O_3 ,) оксидные НП, а также НП металлов (Ag и Pd) со средним размером частиц от 10 до 100 нм [12-14].

Результаты экспериментов по осаждению сплавов Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-V, Fe-Mn-Co, Co-Ni в аргоне при давлении 400 Па показали, что осажденные частицы имеют двухфазную структуру (с ОЦК и ГЦК-решетками), сферическую форму, их средний размер составляет 20-30 нм [15].

Плазмохимический метод . Является одним из самых используемых методов получения ультра- и нанодисперсных порошков, применяемых в промышленности [16-22]. Наиболее простой способ плазмохимического синтеза (ПХС) оксидных НП заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Zr, Al, Y, Ce) в сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха [23]. В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли и одновременное испарение воды через кристаллизирующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер (частично шаров, если капля очень маленькая), состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы [24]. Размер сфер зависит от давления подачи раствора через форсунку в плазму и от температуры и находится 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 [25]. Существенным недостатком оксидных УДП и НП, получаемых указанным способом является характерная сферическая форма частиц, которая обуславливает их крайне низкие технологические свойства.

Осаждение из растворов. Среди наиболее изученных методов получения нанопорошка обычно используется химическое осаждение из растворов солей. Метод основывается на приготовлении растворов солей

соответствующих металлов, создании подходящих термодинамических условий осаждения, добавлении осадителя и отделении осадка гидроксида.

Метод позволяет получать нанопорошки оксидов или после термической обработки в восстановительной среде НП металлов. Основными недостатками метода являются использование больших объемов, значительное содержание примесей, заметный рост частиц в процессе синтеза, значительный разброс частиц по размерам. В литературе [27] отмечается неомогенность порошков в случае получения систем $ZrO_2 - Y_2O_3$, которую объясняют тем, что совместно осаждаемые гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях pH. Приливание раствора аммиака к смешанному раствору сульфатов приводит не к одновременному, а частично к их последовательному выпадению.

Вместе с тем, однако, в литературе указывается [28], что оксидные керамики, полученные из осажденных порошков имеют очень высокие прочностные характеристики.

В [29] описан технологический процесс получения порошка диоксида циркония, основанный на методе химического осаждения, включающий три основные стадии:

- получение гелеобразного осадка гидроксида циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ в результате взаимодействия азотнокислых солей циркония с водным раствором аммиака;
- обезвоживание осадка и дегидроксилизация (удаление OH_групп) гидроксида циркония нагревом до температур 120-350°C с превращением гидроксида в аморфный ZrO_2 ;
- кристаллизация частиц ZrO_2 при температуре 400–800°C.

Были получены НП с размерами частиц от 5 до 50 нм, удельной поверхностью в диапазоне 50-200 м²/г, высоким уровнем монодисперсности и мягкими агломератами (рисунок 1.3).

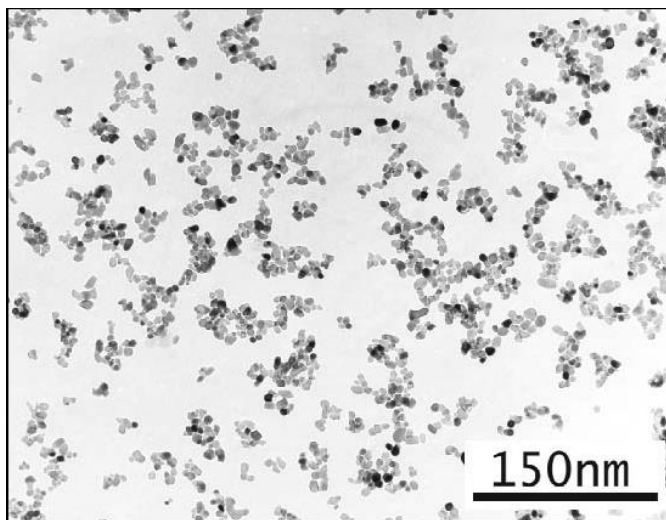


Рисунок 1.3 – Наноразмерные кристаллиты диоксида циркония

Авторы работ [30,31] получили нанокристаллические порошки в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ методом совместного осаждения гидроксидов и последующей гидротермальной обработки.

Метод электрического взрыва проводников. Для получения НП достаточно широко применяется электрический взрыв металлических проволок диаметром 0,1-1,0 мм при прохождении по ним мощного импульса тока длительностью 10^{-5} - 10^{-7} с и плотностью 10^4 - 10^6 А/мм² [32-39]. При этом материал проволоки испаряется и разлетается в виде жидких капель с образованием частиц размером от 5 нм до 1 мм. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а при введении в реактор дополнительных реагентов (воздуха, азота, дистиллированной воды, декана $C_{10}H_{22}$, парафина и др.) можно получать НП оксидов, нитридов, карбидов или их смесей (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Электровзрывные НП, полученные в различных средах

МЕТАЛЛ ПРОВОЛОКИ	СРЕДА					
	Вакуум < $1,3 \cdot 10^{-6}$, Па	Воздух	Азот	Вода	Декан $C_{10}H_{22}$	Парафин
Al	Al	Al, покрытый оксидом	AlN	Al (OH) ₃ или γ -	Al ₄ C,	Карбиды
Fe	Fe	Fe, покрытый		FeO	FeC	Смесь карбидов
Ti	Ti	Ti, покрытый	TiN	Ti ₂ O ₃	TiC	Смесь карбидов
W	W	W, покрытый		WO ₂	WC	WC
Cu	Cu	Cu, покрытый оксидом		Cu ₂ O		

Согласно экспериментальным результатам [4], электровзрывные НП имеют очень большую избыточную энергию.

Принципиальная схема установки для производства НП методом электрического взрыва показана на рисунке 1.4.

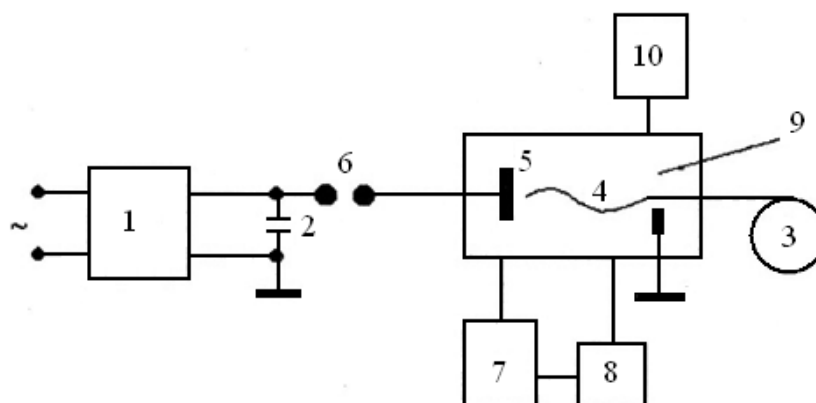


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема установки для производства нанопорошков методом электрического взрыва

Эти функции выполняются системой газового снабжения 10. Разработанная авторами установка ЭВП [7-9] имеет производительность от 50 до 800 г/ч при энергопотреблении не более 50 кВт·ч/кг.

Механическое измельчение порошков и механосинтез. Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходит значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициированием твердофазных химических реакций [10-12].

Если в процессе механического помола порошков изменяется реакционная способность веществ и стимулируются химические реакции с образованием новых соединений, то такой процесс называется механохимическим синтезом или механосинтезом. Результаты последних исследований в области механосинтеза детально освещены в обзоре [13].

Для размолла и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рисунок 1.5); средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 5 до 200 нм. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1. Во время размолла материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки.

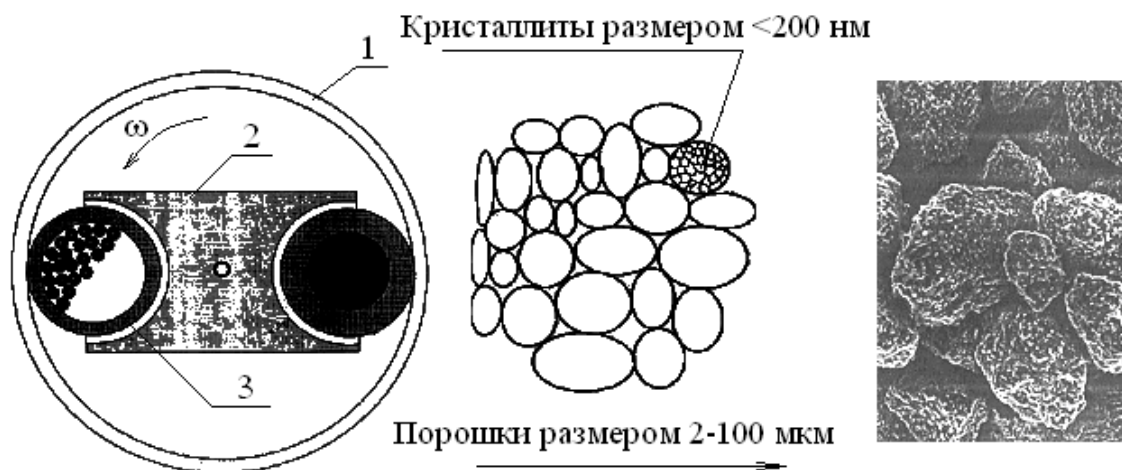


Рисунок 1.5 – Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – размольные стаканы с мелющими телами

Минимально возможный размер зерна, получаемый при помоле можно оценить выражением:

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

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

1.2.2 Прессование НП

Прессование – формирование 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 плотностью прессовок и давлением прессования. Увеличение плотности прессовок с повышением давления происходит неравномерно. На первом этапе прессования (рисунок 1.6) самое максимальное повышение давления уже вызывает значительное увеличение плотности прессовок, а при дальнейшем прессовании, наоборот, даже очень большое давление приводит лишь к незначительному увеличению плотности

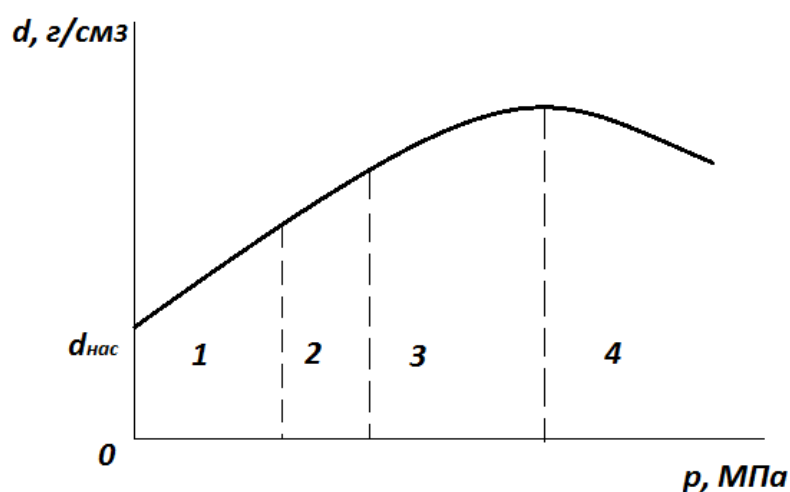


Рисунок 1.6 – График зависимости плотности заготовок от давления прессования: 1 – 4 – этапы прессования

Такая зависимость объясняется рядом последовательных этапов уплотнения, каждый из которых может быть наглядно представлен с помощью моделей Зеелига (рисунок 1.7).

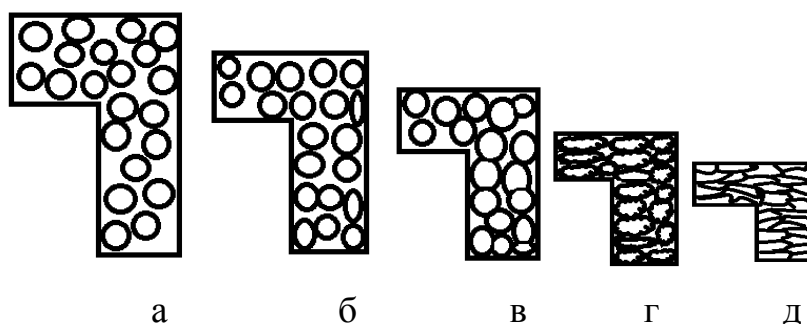


Рисунок 1.7 – Стадии прессования в закрытых пресс-формах: а – засыпка порошка; б, в – разрушение мостиков; г – начало деформации частиц; д – конец прессования

Холодное прессование в закрытых пресс-формах. Используется при изготовлении конструктивных деталей. Легко поддаётся автоматизации и обеспечивает получение прессовок 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 с целью улучшения состояния поверхности, повышения точности по размерам, придания специальных свойств [14].

Горячее прессование. Горячее прессование 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.

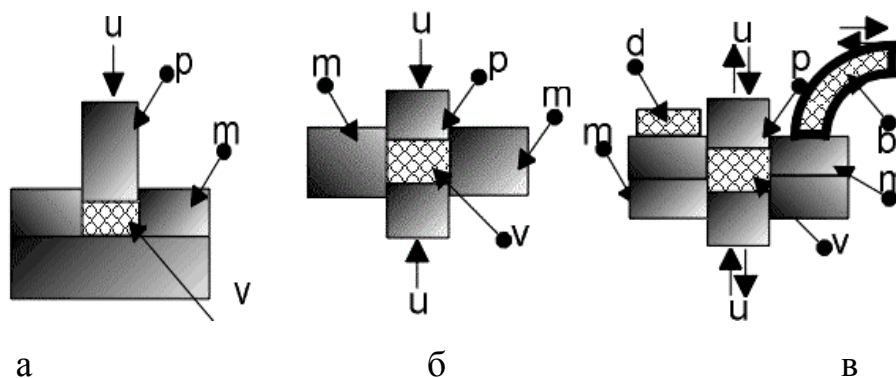


Рисунок 1.8 – Различные варианты прессования: а – прессование с одним пуансоном; б – прессование с двумя пуансонами; в – прессование с автоматически заполнением пресс-формы и выталкиванием готовой прессовки (u – направление усилия, m – матрица пресс формы, p – пуансон, v – прессуемое вещество (порошок), b - бункер-питатель, d – спрессованная деталь) [14].

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 [15].

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 значительную роль. Вместе с тем при этом процессе важную роль (по сравнению с обычным спеканием) играет исходная активность порошков. При горячем прессовании отмечается значительный вклад спекания, связанный с активным состоянием компонентов вследствие меньшей продолжительности процесса. Это позволяет 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. Последнее в случае получения керамики, например типа ЦТС, позволяет исключить испарение PbO , отмечающееся при обычном спекании.

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 различны. На рисунке 1.9 для примера показана схема установок и формы для горячего прессования [16].

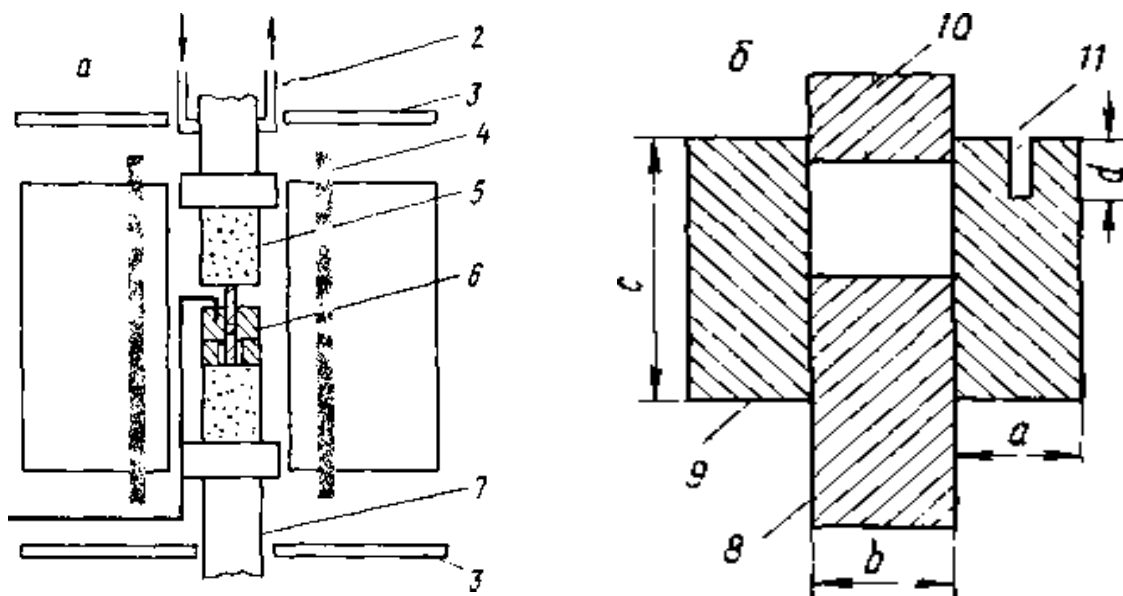


Рисунок 1.9 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силитовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний 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 [16].

Основная сложность метода горячего прессования состоит в выборе материала технологической оснастки (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокими химической и механической стойкостью, термостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в области высоких температур.

При этом наиболее сложным вопросом является обеспечение механической прочности форм при высоких температурах процесса. В большинстве случаев применяют графитовые формы, так как графит обладает необходимыми свойствами. Механическая прочность графита при нагревании 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 воздействие на ряд керамических материалов [16].

Гидростатическое прессование. Процесс изостатического прессования осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под всесторонним сжатием рабочей среды, передающей давление. При этом устраняются как потери давления на трение о металлическую форму, так и различия в задаваемых коэффициентах сжатия на отдельных участках тела фасонного изделия. Особенно полезен этот способ при изготовлении изделий, высота которых намного превышает их поперечный размер (т.е. трудноформуемых обычным прессованием), полых изделий, а также крупногабаритных изделий, прессование которых обычным способом ограничено отсутствием прессов требуемых габаритов и мощности [16].

В некоторых случаях изостатическое прессование применяют и для получения изделий достаточно простой и благоприятной формы, если необходимо обеспечить снятие внутренних напряжений и максимальную их равномерность, предотвратить даже минимальную деформацию в обжиге, вызываемую непостоянством огневой усадки в различных направлениях и на различных участках. Вследствие всестороннего сжатия материала при изостатическом прессовании общая плотность полуфабриката оказывается выше, чем при аналогичном давлении прессования в металлических формах. В связи с этим для достижения равной степени уплотнения при изостатическом прессовании требуется более низкое давление [16].

Гидростатическое прессование, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.10. Данный метод даёт возможность изготовлять из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов достаточно прочные изделия, форма и размер которых не позволяют применить другие способы изготовления изделий [17].

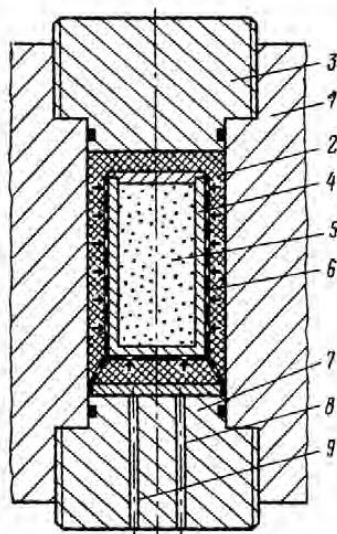


Рисунок 1.10 - Принципиальная схема изостатического прессования: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости.

1.2.3 Спекание

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

В пористых порошковых компактах частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [18] 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 в виде

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

где K_0 – константа, обычно независимая от температуры; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Q_I – энергия активации спекания. После двойного логарифмирования (1) и с учетом (2) получили

$$\ln \ln(V_n/V_{\tau}) = n \ln K_0 - nQ_I/RT + n \ln \tau. \quad (3)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

$$n = d \ln \ln(V_n/V_{\tau}) / d \ln \tau. \quad (4)$$

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

$$Q_I = -(R/n) d \ln \ln(V_n/V_{\tau}) / d T^{-1}. \quad (5)$$

Термодинамическим фактором жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при достаточном 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 [19].

В работах [20-22] 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 главных вопросов в развитии флуктуационной теории

спекания нанопорошков на начальной стадии является определение механизма слияния флуктуационно расплавленной частицы с соседями.

В [23] 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.

Активирование процесса спекания. Основы теории активированного спекания были заложены авторами [24]. В настоящее время разработано множество методов активированного спекания. Кроме влияния температуры и времени спекания, активация достигается и под влиянием ряда иных физических и химических факторов. В связи с этим, целесообразно разделить методы активированного спекания на группы, позволяющие производить более систематическое рассмотрение. Классификация методов по принципу отношения к активированию основного механизма переноса массы может осуществляться следующими способами:

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

Для активирования процесса объемного течения вещества в ходе спекания, необходимо либо повысить коэффициент объемной самодиффузии вакансий, либо уменьшить линейный размер области когерентного рассеивания, то есть повысить плотность дислокаций, образующих стенки блок-мозаики. Когда речь идет о спекании нестехиометрических соединений, увеличение степени нестехиометрии

влияет прямо на увеличение коэффициента объемной самодиффузии. Другой путь интенсификации процесса уплотнения в ходе спекания – использование активных порошков, полученных в неравновесных условиях, при которых перенос массы усиливается за счет большого количества неравновесных дефектов. Активированного спекания, как результата высокой исходной плотности дислокаций, можно достигнуть деформацией порошка (например размолотом в шаровой мельнице). Однако, такая активация является эффективной только при начальных стадиях спекания, вследствие термической неустойчивости и быстрого стабилизирующего отжига данных дефектов, особенно при высоких температурах спекания.

Общая классификация методов активированного спекания.

Физические методы активации.

1. Спекание в ультразвуковом, магнитном и электрическом полях.

2. Спекание в условиях механических напряжений:

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

3. Циклическое спекание.

4. Спекание облученных образцов.

Химические методы активации.

1. Активаторы, которые остаются в спеченных изделиях:

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

2. Активаторы, которые не остаются в спеченных изделиях:

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

- спекание металлических порошков с реактивными поверхностями;

- циклическое окисление – восстановление;

- диссоциация гидридов.

3. Активация процесса спекания в присутствии жидкой фазы.

4. Активация нарушением стехиометрического состава.

Горячая экструзия. Между методом горячей газовой экструзии (ГЭ) [25] и иными методами обработки металлических материалов давлением разница в том, что материал, который обрабатывают, подвергнут интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзии) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа при высокой температуре. В данном методе применяют локальный нагрев обрабатываемого материала в области очага деформации. Процесс регулирует скорость и температуру деформации. При локальном нагреве обрабатываемая заготовка находится в зоне нагрева минимальное необходимое время, что имеет важное значение при консолидации нанопорошка для предотвращения рекристаллизационных процессов. В работе [26] НП Ni и Fe предварительно прессовали в гидростате и спекали, а затем подвергали экструзии. У образцов имелся исходный диаметр 7,5-10,5 мм. Эти образцы деформировались со степенью деформации 92,5-96,0% под давлением газа 220-420 МПа. Температура и скорость ГЭ никелевых образцов составляли 900-1000°C и 0,4-0,5 мм/с, а железных – 700-800°C и 3,0-3,5 мм/с соответственно. Никелевый образец, подвергнутый ГЭ, показан на рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 – Образец, полученный ГЭ НП никеля

Проблема свободного спекания прессовок из НП состоит в сохранении в спеченных НП того же размера зерен, что и в исходных НП. В большинстве спеченных НП размер зерен достигает 200-300 нм, т. е. примерно в 5-10 раз больше, чем в исходных НП. Нанокристаллические материалы имеют избыток свободной энергии за счет значительного вклада поверхности, поэтому рекристаллизация в них протекает достаточно интенсивно и рост кристаллитов и зерен происходит даже при комнатной температуре.

1.3 Порошковая металлургия в современных технологических процессах и перспективы её развития

Значимую роль в развитии технологий создания материалов с заданными свойствами играет порошковая металлургия – метод, при помощи которого в настоящее время изготавливают широкий ассортимент порошковых и композиционных материалов.

Сущность порошковой технологии заключается в применении исходного сырья в виде порошков металлов и неметаллов, которые формуются в изделия заданных размеров и подвергаются термической обработке при температуре ниже точки плавления основного компонента. В условиях массового производства этот метод отличается:

- высокой производительностью,
- экономичностью,
- безотходностью (сокращает потери материала до 5 %),
- позволяет получать изделия высокой размерной точности,
- дает возможность создавать новые материалы с широким диапазоном свойств, в некоторых случаях уникальных, не достижимых другими методами [27].

Смешивание порошков разных компонентов, содержание которых определяют составом металлов, то есть получение порошков и/или приготовление шихты представляют собой первую операцию типовой технологии порошковой металлургии.

Металлический порошок представляет собой совокупность частиц металла, сплава или металлоподобного соединения, находящихся в контакте и не связанных между собой. Лигатурами называются вспомогательные сплавы, применяемые для введения в состав металлических сплавов легирующих элементов для придания сплавам определённых физических, химических или механических свойств [28].

Металлические порошки характеризуются совокупностью физико-химических и технологических свойств.

К химическим свойствам металлических порошков относятся их химический и фазовый состав, газонасыщенность, токсичность, взрывоопасность. Химический состав оценивают содержанием основных металлов, легирующих элементов, загрязнений и газов. Неметаллическими включениями являются преимущественно оксиды основного и примесных элементов. Характерная особенность порошков - их газонасыщенность. Газы могут адсорбироваться как на поверхности, так и находиться внутри пор частиц порошка. С уменьшением размеров частиц увеличивается интенсивность взаимодействия порошка с окружающей средой, что приводит к повышению его газонасыщенности и окисленности металла. Предельное содержание примесей в порошках определяется их допустимым количеством в готовой продукции.

К физическим свойствам порошков относятся: плотность, удельная поверхность, форма, размер и микротвердость частиц, функциональные свойства (электрические, магнитные, оптические и др.). Порошки, используемые в порошковой металлургии, имеют развитую поверхность и высокое содержание поверхностных и объемных дефектов, что во многом определяет их поведение при дальнейшей обработке и отличает от объемных материалов идентичного состава. В большинстве случаев размеры частиц порошков составляют 0,5 – 500 мкм.

К основным технологическим свойствам порошков относятся: насыпная плотность, угол естественного откоса, текучесть, прессуемость и спекаемость [29].

Применение порошковой металлургии

Порошковые металлические материалы используются практически в любой области техники, и объем их применения непрерывно расширяется. Антифрикционные материалы позволили повысить

надежность и долговечность узлов трения, снизить потери на трение, существенно уменьшить стоимость. Разработка таких материалов, состоящих из пористой металлической матрицы, заполненной твердыми смазками, сделала возможным их применение в устройствах, где использование жидких смазок вообще недопустимо, например, в пищевой промышленности, при высоких температурах. Пористые порошковые материалы широко используются в узлах трения, фильтрах, тепловых трубах и уплотнениях. Электротехнические материалы, контакты, магнитомягкие и магнитотвердые материалы, инструменты для электроэрозионной обработки, точечной и роликовой сварки находят все более широкое применение в электротехнике, энерго- и аппаратостроении, автоматике и телемеханике, радиоэлектронике и других отраслях. Порошковые конструкционные материалы являются наиболее распространенной продукцией порошковой металлургии, которая применяется не только в технике, но и, например, в медицине при изготовлении имплантатов для стоматологии и ортопедии [30].

Жаропрочные, жаростойкие и композиционные материалы определяют развитие современной техники, где без обеспечения необходимых свойств невозможна эксплуатация машин и агрегатов: авиационной, ракетно-космической техники, химического машиностроения. Для их нужд были созданы тугоплавкие металлы и сплавы, тугоплавкие соединения, получаемые в большинстве случаев только методами порошковой металлургии. Тугоплавкие, твердые бескислородные соединения и материалы на их основе - карбиды, бориды, нитриды, силициды и другие - находят применение благодаря своим уникальным свойствам во многих отраслях промышленности, например инструментальной. Твердые сплавы - важнейшие широко распространенные порошковые материалы, при получении которых в полной мере реализуются возможности порошковой металлургии:

получение композиционных материалов из компонентов с резко различной температурой плавления, достижение уникального комплекса физико-механических свойств, безотходная технология. Применяются твердые сплавы в инструментальной промышленности, буровой технике, при обработке давлением.

Материалы для современной атомной энергетики должны выдерживать наряду с радиационным воздействием экстремальные механические и термические нагрузки. Они используются в качестве конструкционных, поглощающих и замедляющих элементов, а также топлива. Определенную их часть составляют порошковые материалы [31].

Производство порошка

Производство порошка является основной технологической операцией в методе порошковой металлургии. Существующие методы получения порошков весьма разнообразны. Это делает возможным придание изделиям из порошка требуемых физических, механических и других свойств. Также метод изготовления порошка определяет его качество и себестоимость [32].

Все методы производства металлических порошков можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся так называемые механические методы, а ко второй - физико-химические методы.

Под механическими методами получения порошков понимают 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 процессы, в которых в результате глубоких физических и химических превращений металл или сплав превращается в порошок.

Основные методы производства порошков.

Твердофазное восстановление. Это наиболее частоиспользуемый метод получения железного порошка. Отобранную руду измельчают, смешивают с углеродом, и пропускают через проходную печь, где происходит реакция, оставляя брикет из губчатого железа, который затем дополнительно обрабатывают путем дробления, выделения из неметаллического материала, и просеиванием полученного порошка.

Так как никакой операции переработки не используется, чистота порошка зависит от сырья. Нерегулярные губчатые частицы мягкие и легко сжимаемые, что придаёт компактам хорошую прочность. Тугоплавкие металлы, обычно, делают водородным восстановлением оксидов, этот же процесс может быть использован для меди [33].

Электролиз. Путём выбора подходящих условий - состава и прочность электролита, температуры, плотности тока и т.д., многие металлы могут быть осаждены в губчатом или порошкообразном состоянии. Может потребоваться обширная дальнейшая обработка - промывка, сушка, измельчение, отжиг и дробление. Медь является основным металлом, получаемым таким методом, но порошки хрома и марганца также получают путем электролиза. В этих случаях, однако, формируется плотный и, как правило, хрупкий осадок и требующий дробления в порошок. Электролитическое железо когда-то производили в больших масштабах, но оно было в значительной степени заменено порошками, полученными путём менее дорогостоящих процессов. Две отличительные особенности - очень высокая чистота и высокая плотность - [34].

Распыление. Расплавленный металл разбивается на мелкие капли и быстро охлаждается до того, как капли вступают в контакт друг с другом или с твердой поверхностью. Основным методом является распыление тонкой струйки расплавленного металла, подвергая его воздействию

высокой энергии струи газа или жидкости. Воздух, азот и аргон широко используемые газы, а вода - наиболее широко используемая жидкость. Изменяя несколько параметров: конструкцию и конфигурацию струй, давление и объем распыляемой жидкости, толщину струи металла и т.д. - можно контролировать распределение частиц по размерам в широком диапазоне. Форма частиц в значительной степени определяется скоростью затвердевания и варьируется от сферической, если используется газ с низкой теплоемкостью, и весьма нерегулярную, если используется вода. В принципе методика применима ко всем металлам, которые могут быть расплавлены, коммерчески используется для производства железа, меди, в том числе инструментальных сталей, легированных сталей, латуни, бронзы и металлов с низкой температурой плавления, таких как алюминий, олово, свинец, цинк и кадмий. Легко окисляющиеся металлы, например хромсодержащие сплавы, в настоящее время распыляются в возрастающих масштабах с помощью инертного газа, в особенности аргона. Кроме того, существует ряд других процессов, которые находят все более широкое применение, важнейшим из которых является центробежное распыление, в которой капельки расплавленного металла выгружаются из вращающегося источника [35].

Механическое измельчение. Хрупкие материалы, такие как интерметаллические соединения, ферросплавы - железо-хром, железо-кремний и др. механически дробят в шаровых мельницах, и этот процесс находит все более широкое применение для производства очень тонких порошков, таких, которые необходимы для литья под давлением.

Химические процессы. Термическое разложение химических соединений используется в некоторых случаях, самым заметным из которых является карбонил никеля. Этот карбонильный процесс был изначально разработан как средство переработки никеля, сырой металл

избирательно реагирует с окисью углерода под давлением с образованием карбонила, который является газообразным при температуре реакции и который разлагается при повышении температуры и понижении давления. Этот же процесс используется для железа, и порошок карбонильного железа находит применение в небольших масштабах, где полезна очень высокая чистота. В последнее время спрос на очень тонкие порошки для литья под давлением дал значительный импульс карбонильному процессу. Как правило, размер частиц порошка карбонильного железа 1 - 5 мкм, но, как и в случае никеля, он может быть адаптирован к конкретным требованиям. Иным случаем термического разложения является порошок платины, который делают из губки, производимой путем нагревания соли - хлорида аммония платины. В процессе Шерритта-Гордона, никелевый порошок производится путём водородного восстановления раствора соли никеля под давлением. Химическое осаждение металла из раствора соли используется и в других случаях - например, серебро, порошок которого получают добавлением восстанавливающего агента к раствору нитрата серебра. Это основной процесс, который используется для производства черно-белых фотографий [36].

Механическое легирование

Механическое измельчение в высокоэнергонапряженных мельницах – самый эффективный метод, в котором получают нанокристаллические и аморфные порошки разных материалов: керамики, сплавов, металлов, композитов, интерметаллидов. При этом происходят не только размол и пластическая деформация веществ, а также их перемешивание на уровне атома, когда активируются химическое взаимодействие и массоперенос твердых реагентов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута высокая растворимость в твердом состоянии даже таких элементов, не имеющих

взаимной растворимости в равновесных условиях. Средний размер кристаллитов получаемых порошков составляет от 200 до 5 – 10 нм. Для измельчения и механохимического синтеза пользуются планетарными, шаровыми, вибрационными мельницами [37].

Механическое легирование представляет собой процесс производства соединений разнородных составляющих в виде порошка.

Концепция механического легирования была предложена в 70-х годах. Этот процесс заключается в смешивании элементов или основных составляющих сплавов в форме порошка, а также, при необходимости, с требуемой дисперсной фазой при применении специальных мельниц с высоким относительным содержанием измельчающих шаров. Продукт данного процесса – это композиционный порошок, который состоит из однородной гомогенной смеси компонентов, причем внутреннюю структуру полученных составных частиц различают только на уровне субзерна.

При помощи механического легирования можно получить соединения типа металл - металл (даже несмешивающиеся комбинации), металл (сплав) – оксиды, металл (сплав) – неметалл.

Повышаются площадь контактов и количество контактов между реагентами, потому что оказывают механическое воздействие на смесь. Напряжения сдвига, которые возникают между частицами, способствуют удалению продукта из приконтактной области и возобновлению непосредственного взаимодействия между реагентами. Выделение тепла в приконтактной зоне приводит к контактному плавлению, что в случае металлических систем может интенсифицировать процесс.

В основе механического легирования лежит явление, которое является повторяющимся расслаиванием частиц шихты и их межчастичным свариванием («холодная сварка») вблизи поверхностей

сталкивающихся шаров до тех пор, пока не будет достигнуто стабильное состояние, характеризующееся максимальным уровнем твердости композиционных частиц и узким диапазоном их распределения по размерам [31].

Механическое легирование применяют для получения широкого спектра многофазных сплавов. Можно привести многочисленные примеры использования порошковой металлургии и механохимического синтеза в металлических системах, когда в результате механического легирования из смеси порошков получены твердые растворы с аномальным содержанием компонентов и интерметаллиды, композиты с металлической матрицей, дисперсно-упрочненные сплавы, жаропрочные суперсплавы [38].

2 Экспериментальная часть

2.1. Материалы, оборудование и методики исследования

1. Термическое оборудование: высокотемпературная печь сопротивления.

2. Оборудование для отсева и смешивания: виброанализатор с набором сит, планетарная мельница «Активатор 2SL».

3. Прессовое оборудование и оснастка: гидравлический пресс с усилием не менее 20 кН (20 т), набор стальных пресс-форм для одноосного статического прессования.

4. Измерительное оборудование и инструменты: весы с погрешностью не более 0,001 г, штангенциркуль, микрометр.

5. Исследовательское оборудование: наноиндентор G200, металлографический микроскоп.

6. Материалы: порошок глинозема ГК5, ультрадисперсные порошки Al_2O_3 и ZrO_2 , субмикронный порошок MgO и TiO_2 , порошок AlN .

7. Установка искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering - Labox 650, Sinter Land, Япония).

8. Установка для горячего прессования порошков в графитовых пресс-формах (ИФПМ СО РАН).

Механическая активация. Механическая обработка порошков была проведена в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» по режиму: частота – 20 Гц, время обработки – 20 мин.

Подготовка пластифицированных смесей. Для улучшения прессуемости порошков был разработан метод пластифицирования. В качестве пластификатора использовали раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в воде из расчета 5% по сухой массе.

Холодное статическое одноосное прессование в закрытой жесткой пресс-форме. Является наиболее простым для технической

реализации и перспективным для дальнейшего совершенствования способом формования порошков. Этот технологический вариант формования деталей из порошков представляет собой прерывистый процесс, при котором гидравлическая площадь прессуемого изделия остается постоянной в течение всего процесса прессования, плотность увеличивается за счёт уменьшения высоты, а давление непрерывно возрастает до определенной заданной максимальной величины или по достижении заданной высоты или плотности изделия. Процесс протекает в закрытой со всех сторон пресс-форме при комнатной температуре и атмосферном давлении (рисунок 2.1). При этом происходит уплотнение порошка за счет уменьшения объема пор, повышения удельной поверхности соприкосновения частиц, увеличения текучести порошка, происходят упруго-пластические деформации или хрупкое разрушение частиц и их агломератов на поверхностях контакта. Вследствие чего, деформируемое порошковое тело упрочняется. В общем случае процесс холодного прессования состоит из трёх стадий (рисунок 2.2). На первой стадии в полость матрицы засыпается необходимое количество порошка, затем в зависимости от выбранного метода прессования (одностороннее или двухстороннее), к пуансоном прикладывается давление, последней стадией холодного прессования является выпрессовка [5].

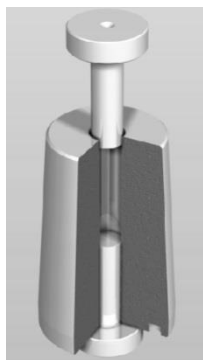


Рисунок 2.1 – Пресс – форма для одноосного прессования

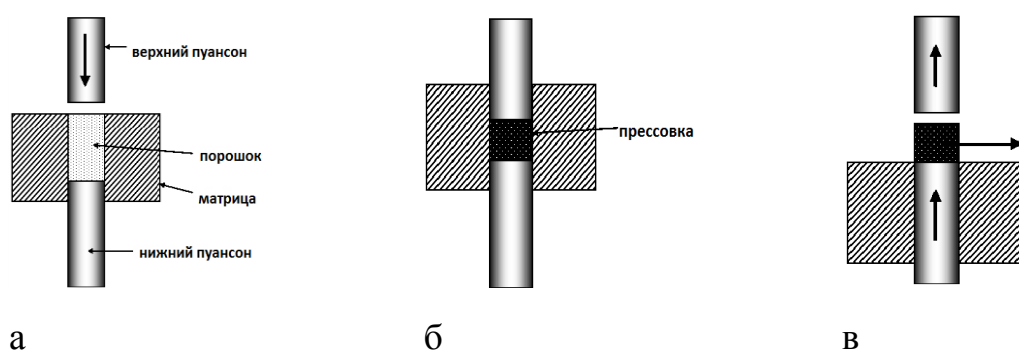


Рисунок 2.2 – Стадии холодного прессования: а - засыпка порошка, б - прессование, в - выпрессовка

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

2.2 Результаты эксперимента

1. Сделали навески порошка в соответствии с таблицей 2.1.

Таблица 2.1 - Составы порошков

№ п/п	Состав, %			
	ГК-5	НП Al_2O_3	НП $ZrO_2(Y_2O_3)$	TiO_2
1	-	80	19	-
2	98	-	-	2
3	-	-	100	-

2. Смешали шихты с пластификатором, высушили при $60^{\circ}C$.
3. Спрессовали образцы при давлениях 100, 200, 300, 400 МПа, измерили их высоту и диаметр.
4. Провели спекание прессовок в высокотемпературной печи сопротивления при $1600^{\circ}C$ в течение 7 часов, с изотермической выдержкой 1,5 часа и охлаждением с печью.
5. После измерения и взвешивания определили усадку, плотность,

твердость спеченных образцов (таблица 2.2, 2.3).

6. Изготовили микрошлифы на поверхности спеченных образцов, исследовали характер пористости, исследовали микроструктуру.
7. Измерили микротвердость на наноинденторе G200. Результаты измерений представлены в таблице 2.4.
8. Построили графики зависимости относительной плотности от давления прессования.

Таблица 2.2 - Плотность прессовок

Состав	P _{пр} , МПа			
	100	200	300	400
Al ₂ O ₃ (80%)- ZrO ₂ (19%)- Y ₂ O ₃ (1%)	1,28 30%	1,49 35%	1,6 37%	1,67 39%
ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ (5%)	2,3 38%	2,6 43%	3,02 50%	2,99 40%
Al ₂ O ₃ (98%)- TiO ₂ (2%)	1,57 39%	1,67 42%	1,73 43%	1,79 45%

Таблица 2.3 - Плотность образцов после спекания

Состав	P _{пр} , МПа			
	100	200	300	400
Al ₂ O ₃ (80%)- ZrO ₂ (19%)- Y ₂ O ₃ (1%)	2,96 69%	3,09 72%	3,06 72%	3,03 71%
ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ (5%)	5,02 83%	4,96 82%	4,95 82%	4,89 81%
Al ₂ O ₃ (98%)-	3,59	3,63	3,55	3,61

TiO ₂ (2%)	90%	91%	89%	91%
-----------------------	-----	-----	-----	-----

Таблица 2.4 - Значения модуля Юнга и микротвердости

Состав	<i>E</i> , ГПа	<i>H</i> , ГПа
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	349,8	9,2
	229,5	4,7
	-*	-
	150,8	2,0
Среднее значение	243,4	5,321
НП ZrO ₂ - (5%)Y ₂ O ₃	238,7	10,1
	216,8	11,5
	202,9	12,1
	208,8	10,8
Среднее значение	216,8	11,1
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	413,5	15,2
	340,0	8,8
	621,7	14,9
	306,8	13,5
Среднее значение	420,5	13,1

*- Индентор попал в пору

По данным таблиц 2.2, 2.3 построили графики зависимости относительной плотности от давления прессования.

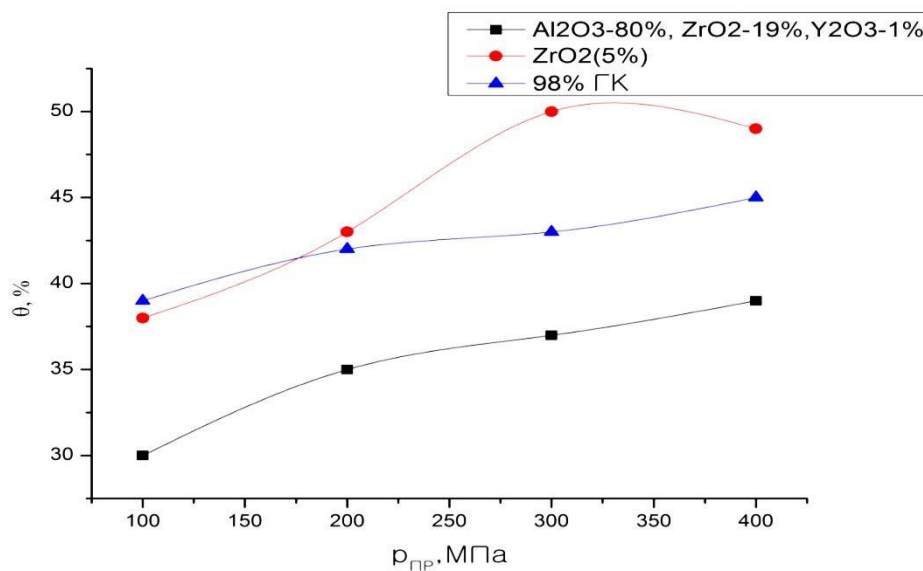


Рисунок 2.3 - Зависимость относительной плотности от давления прессования образцов до спекания.

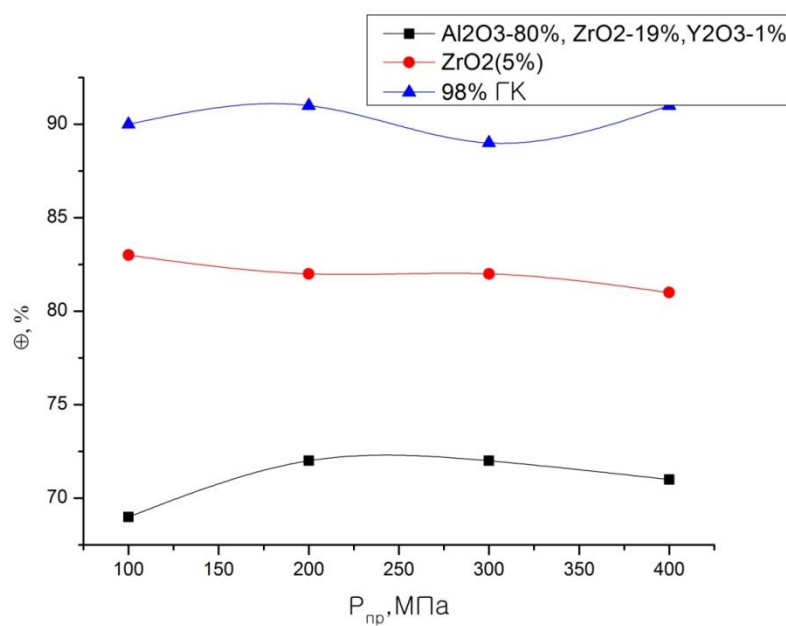
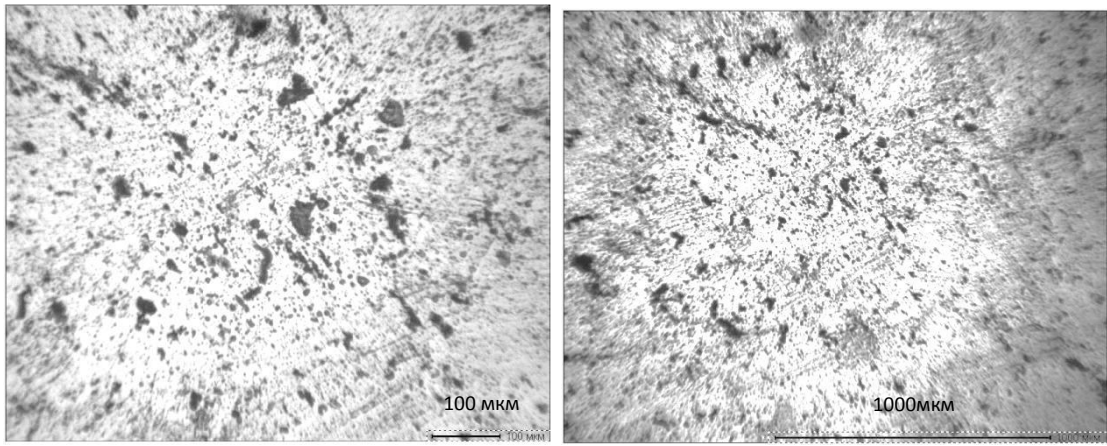


Рисунок 2.4 - Зависимость относительной плотности от давления прессования образцов после спекания.



а)

б)

Рисунок 2.5 - Микроструктура образца $ZrO_2-Y_2O_3$ при увеличении:

а) 100 б) 1000

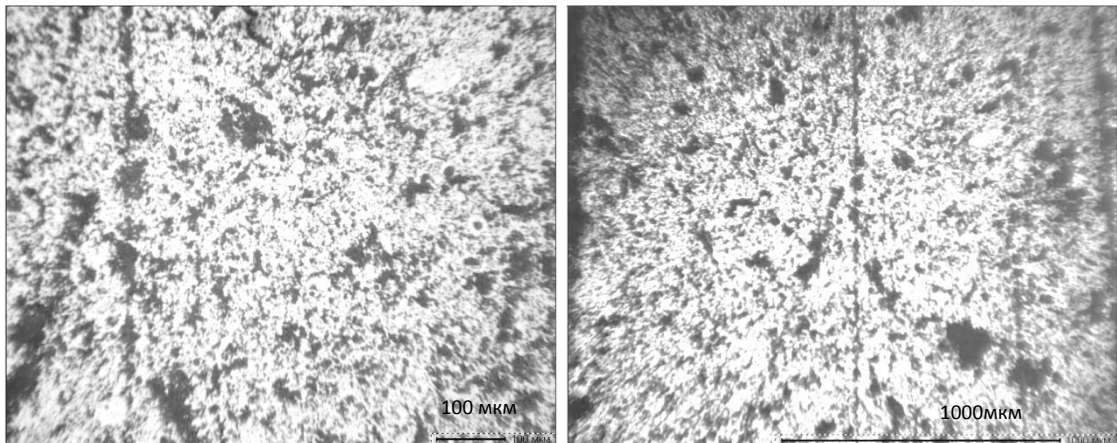


Рисунок 2.6 - Микроструктура образца $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$

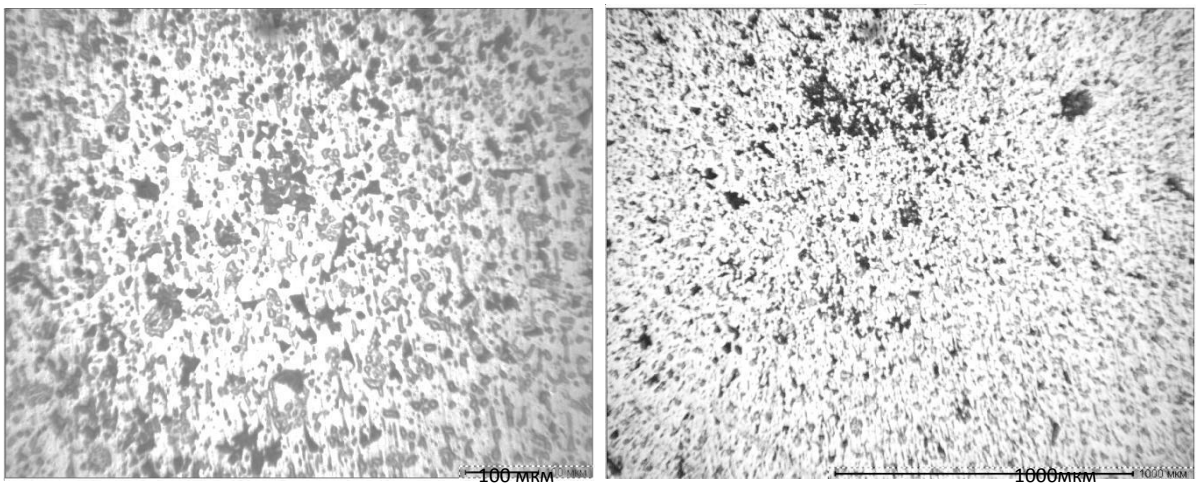


Рисунок 2.7 - Микроструктура образца $Al_2O_3-TiO_2$

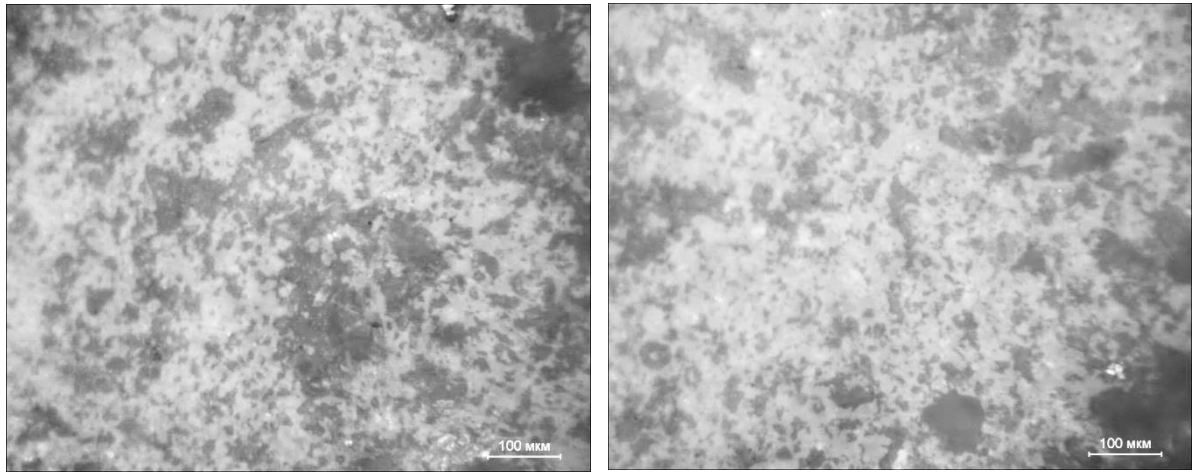


Рисунок 2.8 - Микроструктура $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

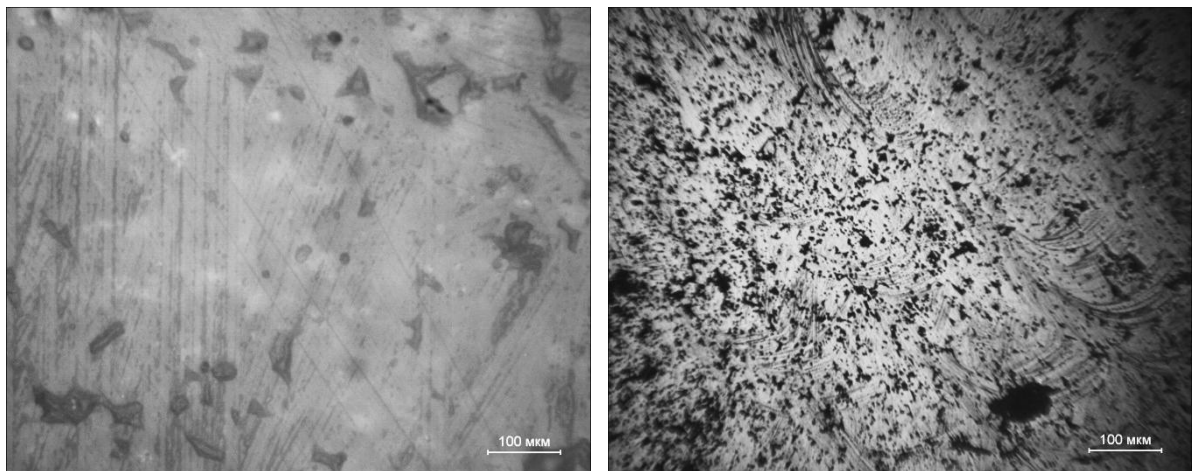


Рисунок 2.9 - Микроструктура $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

2.2.1 Результаты эксперимента по искровому плазменному спеканию

Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S (Sumitomo), расположенной в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ. Режимы спекания указаны в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °С
Al ₂ O ₃	40	5	1400
AlN-Al ₂ O ₃	40	5	1850

В качестве исходных материалов использовали промышленные ультрадисперсные порошки Al₂O₃, полученные методом плазмохимического синтеза. Размер частиц данных порошков составлял 100...500 нм. Порошок состава AlN-Al₂O₃ был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия. Данный метод синтеза оксинитридов разработан профессором Ильиным А.П. (ТПУ, кафедра общей неорганической химии) [7]. Основным продуктом при сгорании нанопорошка алюминия является AlN. В продуктах сжигания присутствует остаточный алюминий, а также α - Al₂O₃ и оксинитрид алюминия.

Для определения пористости необходимо знать теоретическую плотность каждой прессовки, приготовленной из различных составов смеси:

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,96 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}}=3,61 \text{ г/см}^3$$

Относительная плотность равна:

$$\theta = \frac{\rho_{\text{сп}}}{\rho_{\text{теор}}} * 100 \%$$

Пористость равна:

$$\Pi = 100 - \theta, \%$$

В таблице 2.5 приведены физико-механические характеристики керамических образцов, спеченных в высокотемпературной печи сопротивления.

Таблица 2.5 – Свойства керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа
Al ₂ O ₃	3,232	82	389538	18662
AlN-Al ₂ O ₃	2,177	67	-	-

Данные показывают, что печное спекание в окислительной атмосфере по вышеприведенному термическому режиму не позволяет получить высокоплотную керамику. Прессовки из оксинитрида алюминия практически не спеклись. Это обусловлено окислением AlN при обжиге. Модуль нормальной упругости и твердость оксидной керамики несколько ниже табличных значений. Физико-механические характеристики оксинитридной керамики не определяли, поскольку данные образцы имели высокую остаточную пористость

В таблице 2.6 приведены физико-механические характеристики образцов, спеченных методом ИПС. На рисунках 2.10-2.12 показаны сравнительные диаграммы, иллюстрирующие уровень физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией печным спеканием и методом ИПС.

Таблица 2.6 – Свойства керамики, спеченной методом ИПС

Состав	ρ , г/см ³	Θ , %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа
Al ₂ O ₃	3,629	92	405616	20058
AlN-Al ₂ O ₃	3,063	94	290663	20269

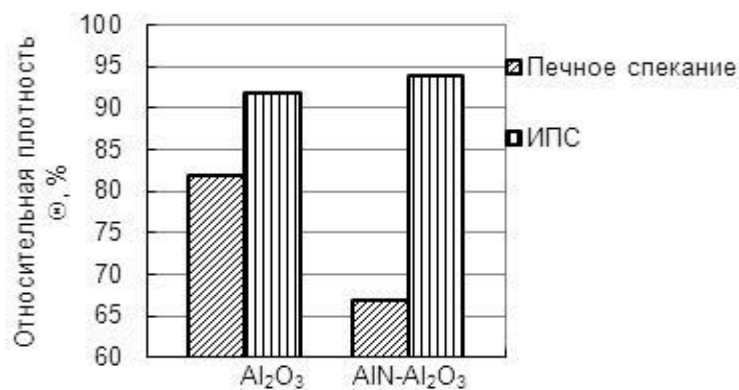


Рисунок 2.10 – Относительная плотность спеченной керамики

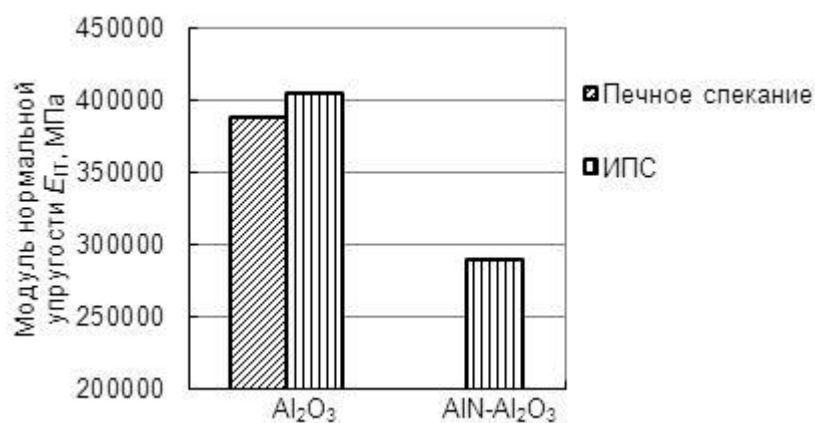


Рисунок 2.11 – Модуль нормальной упругости спеченной керамики

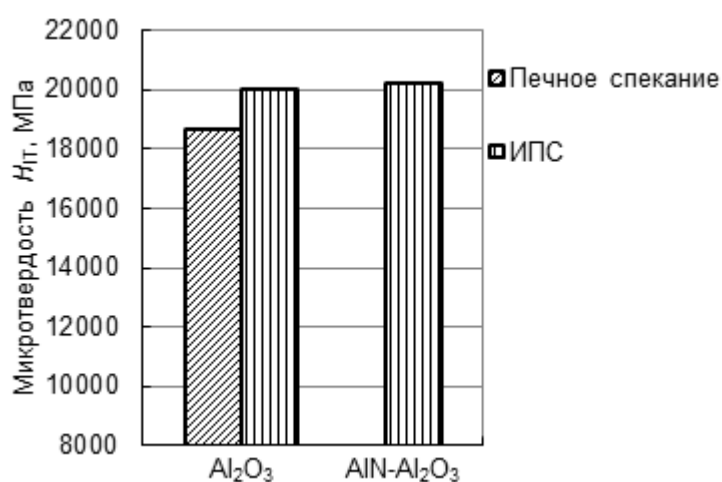


Рисунок 2.12 – Микротвердость спеченной керамики

Керамические материалы, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень исследованных свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков, полученных из продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$, имеющую микротвердость, превышающую твердость корундовой керамики.

2.2.2 Результаты эксперимента по горячему прессованию $\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и AlN

В таблице 2.7 представлены вычисленные значения плотности прессовки, полученные методом горячего прессования.

Таблица 2.7 – Параметры прессовки после горячего прессования

Соединение	m , г	d , мм	h , мм	$\rho_{\text{сп}}$, г/см ³	Θ , %
$\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$	2,78	15,25	2,62	5,815	96,75

Для дальнейшего определения пористости необходимо знать теоретическую плотность прессовки, приготовленной из различной состава смеси:

$$\rho_{\text{ZrO}_2} = 6,01 \text{ г/см}^3$$

В выполняемом эксперименте относительная плотность равна:

$$\theta = \frac{\rho_{\text{сп}}}{\rho_{\text{теор}}} * 100, \%$$

Пористость равна:

$$\Pi = 100 - \theta, \%$$

Таблица 2.8 – Пористость прессовки после спекания

Образец	П, %
ZrO ₂ – 5% Y ₂ O ₃	3,25

Из приведенных результатов видно, что при данном методе обеспечена высокая плотность. В образце достигнута пористость < 4%.

Образец подвергли наноиндентированию (прибор Nano Indenter G200). В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Было сделано 4 отпечатка, прибор автоматически рассчитал модуль упругости E_{IT} , микротвердость H_{IT} , результат приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты индентирования, керамический образец ZrO₂ – 5% Y₂O₃ прессованный методом горячего прессования

Отпечаток	E_{IT} , ГПа	H_{IT} , ГПа
1	268,8	17,2
2	256,2	16,3
3	249,7	16,4
4	255,7	16,7
Ср.	257,6	16,7

Из таблицы видно, что ZrO₂ – 5% Y₂O₃ имеет высокие физико-механические характеристики, очень близкие к теоретическим.

Горячее прессование происходило в области гомогенности t -фазы. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в тетрагональный диоксид циркония особенно высока и приводит, при оптимальной структуре, к экстремально высоким механическим характеристикам.

На рисунке 2.13 представлены фотографии микроструктуры керамики, полученные с помощью микроскопа ЛабоМет – И с системой визуализацией.

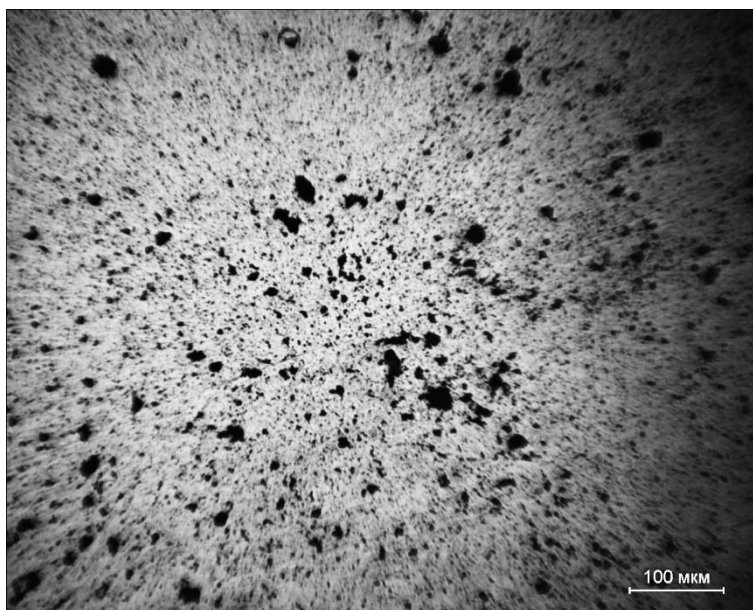


Рисунок 2.13 – Фотография шлифа керамики $ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$

По данным микроскопических исследований было установлено, что в результате горячего прессования формируется плотный образец, имеющий структуру с мелкими зёрнами (рисунок 2.13). Темная составляющая представляет собой включения ZrC , образующиеся в результате карбидизации ZrO_2 в процессе горячего прессования в графитовой пресс-форме.

2.2.3 Результаты эксперимента по спеканию AlN

В таблице 2.12 представлены результаты исследования керамики на основе AlN, консолидированной методом горячего прессования при температуре 1600°C с приложенным давлением 40 МПа в течение 30 минут.

Таблица 2.12 – Результаты исследования керамики AlN

Состав	$\rho_{\text{сп}}$, гр/см ³	Θ , %	E , ГПа	H , ГПа
AlN	1,061	32,55	68,162	1,046

Низкие показатели физико-механических характеристик керамики на основе AlN, консолидированной методом горячего прессования объясняются тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованной керамике, в результате чего процесс залечивания пор затормаживается.

2.3 Активирование процесса спекания корундовой керамики введением добавок оксидов магния и титана

Использовали промышленные нанокристаллические оксидные порошки (НП) Al_2O_3 , $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$, полученные методом плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90. ПХС имеют характерную форму полых сфер, состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы. Размер сфер варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу – 50-100 нм.

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

С целью получения порошковых шихт заданных составов, улучшения технологических их характеристик и повышения активности отожженные порошки и добавки обрабатывали в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» (рисунок 2.14) в течение 20 минут при частоте вращения размольных сосудов 20 Гц.



Рисунок 2.14 – Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL »

Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Соотношение масс порошка и шаров составляло 1:3.

В результате изготовили 4 партии порошковых смесей, которые указаны в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Составы порошковых смесей

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

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

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму, приведенному на рисунке 2.15.

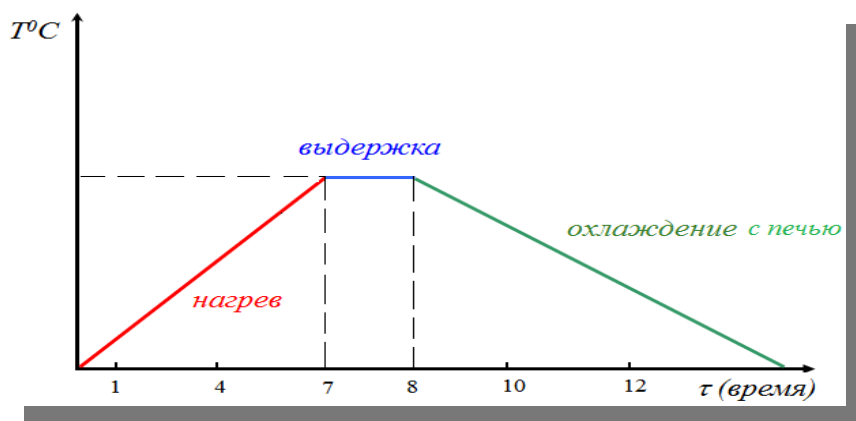


Рисунок 2.15 – Термический режим спекания керамических прессовок в высокотемпературной печи сопротивления

Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ($\rho_{\text{сп}}=0,807\text{г/см}^3$ при 20°C) с погрешностью $\pm 0,001$ г. Также рассчитывали относительную плотность образцов Θ в соответствии с выражением:

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

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

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200 (рисунок 2.16). В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577.



Рисунок 2.16 – Nano Indenter G200

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 2.17. 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, мм^2 , h_{\max} – глубина внедрения индентора, мм.

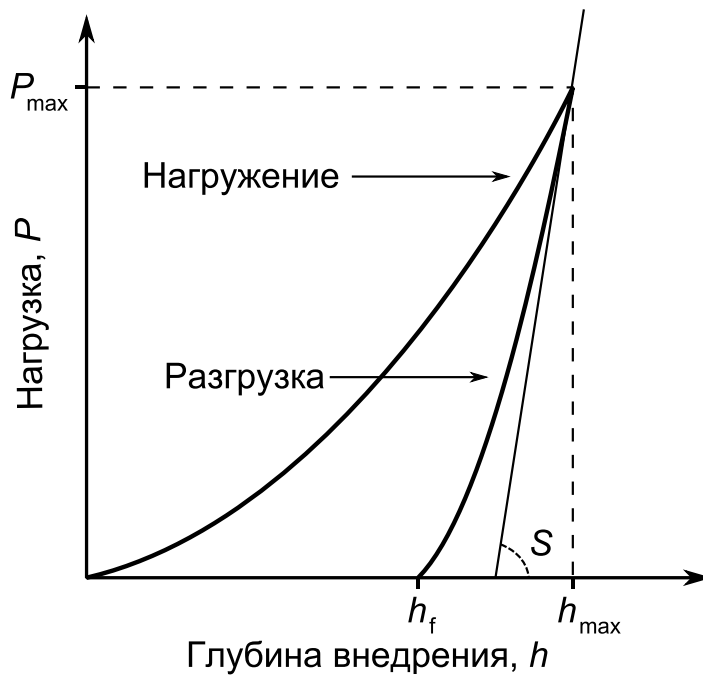


Рисунок 2.17 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.1 Результаты исследований

В таблице 2.14 приведены значения плотности образцов, спрессованных под давлением 300 МПа. Следует отметить, что все образцы имели правильную цилиндрическую форму, расслоя и осыпания кромок не наблюдалось.

Таблица 2.14 – Плотность прессовок

№	Состав, мас. %	$\rho_{\text{пр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{т}}$, г/см ³	$\Theta_{\text{пр}}$, %
1	99,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO	2,13	3,97	53,65
2	98,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 1% TiO ₂	2,18	3,97	54,91
3	97,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 2% TiO ₂	2,19	3,97	55,16
4	95,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 4% TiO ₂	2,24	3,97	56,42

В таблице 2.15 показаны значения плотности спеченных образцов.

Таблица 2.15 – Плотность спеченных образцов

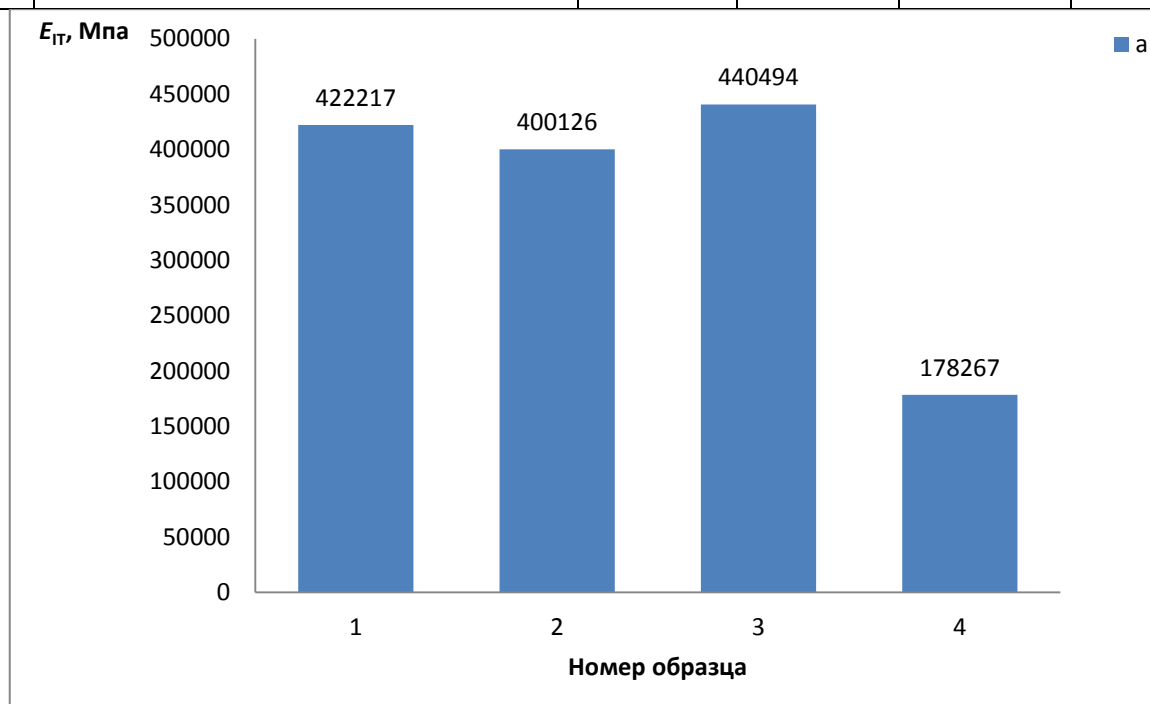
№	Состав, мас. %	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{т}}$, г/см ³	Θ , %
1	99,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO	3,60	3,97	90,68
2	98,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 1% TiO ₂	3,66	3,97	92,07
3	97,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 2% TiO ₂	3,57	3,97	89,92
4	95,6% Al ₂ O ₃ – 0,4% MgO – 4% TiO ₂	3,67	3,97	92,44

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

В таблице 2.16 и на диаграммах (рисунок 2.18) приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике нанопрофилирования.

Таблица 2.16 – Физико-механические свойства спеченной керамики

№	Содержание, мас. %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа	H_{MS} , МПа	σ , МПа
1	99,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO	422217	19870	12204	18
2	98,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 1% TiO_2	400126	23286	12916	272
3	97,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 2% TiO_2	440494	22658	14021	78
4	95,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 4% TiO_2	178267	9913	6437	38



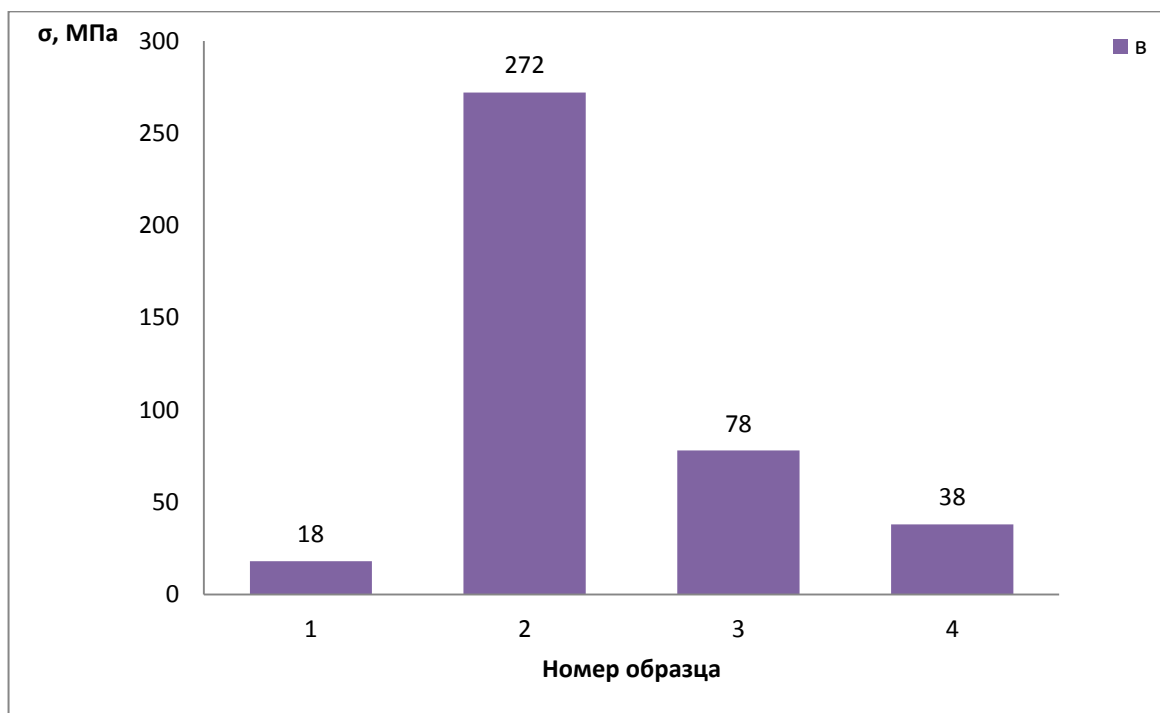
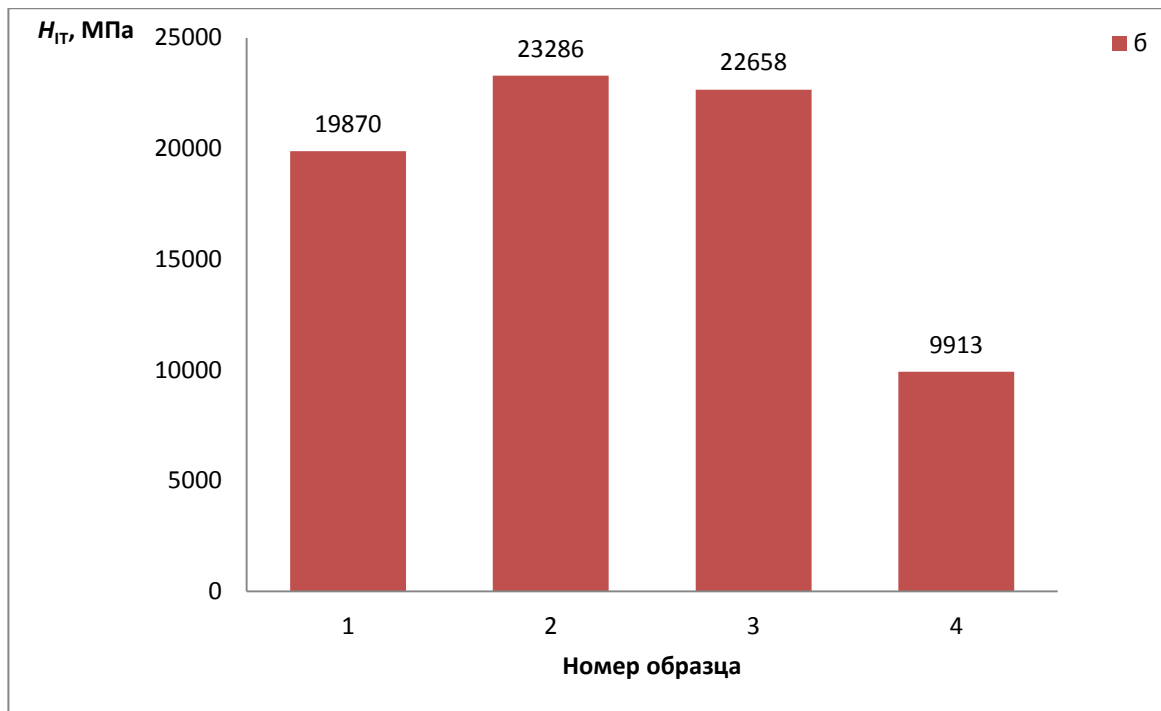
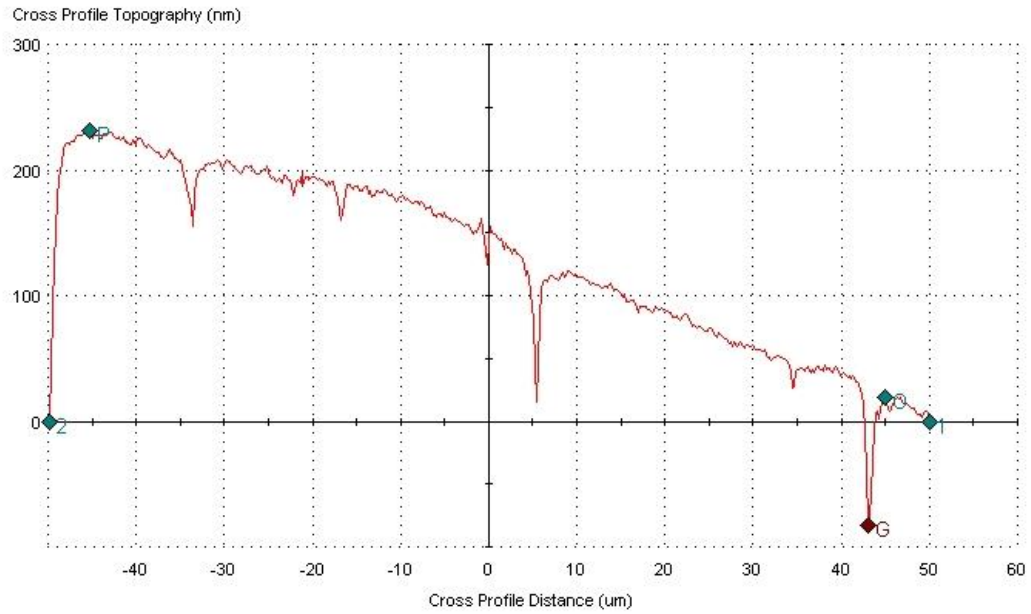


Рисунок 2.18 – Модуль нормальной упругости (а), нанотвердость (б) и прочность (в) спеченной керамики

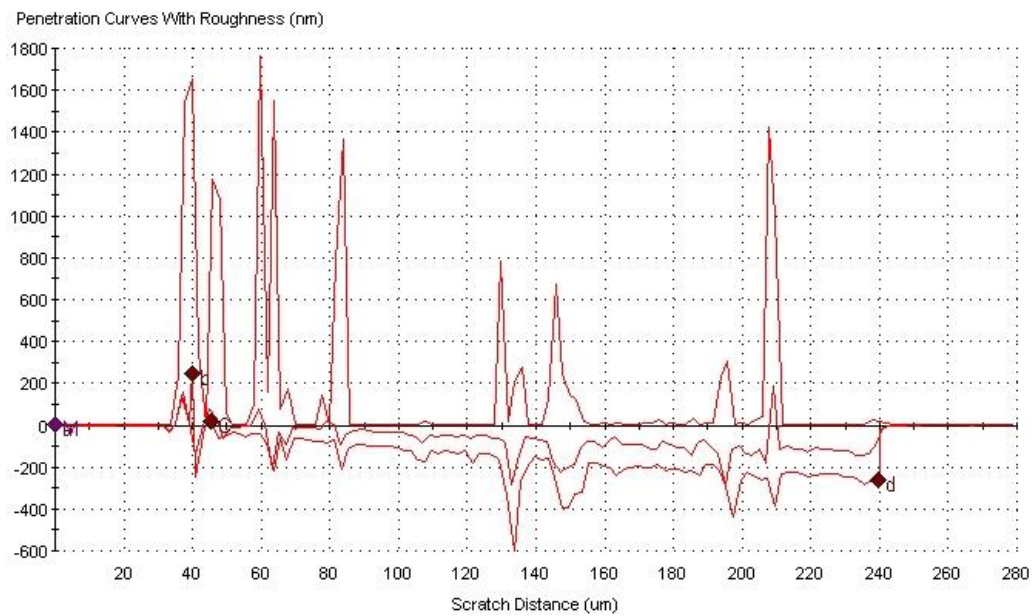
Видно, что значения модуля нормальной упругости твердости керамики на основе корунда в целом соответствуют табличным (19-21 ГПа), в то время, как разброс значений прочности, определенной по методике царапания значителен. Это объясняется особенностью

скрэч-метода: дистанция царапания составляла 200 мкм, глубина варьировалась в пределах 100-800 нм, индентор часто останавливался на разупрочненных межзеренных границах. В целом, следует отметить, что методика скрэч-тестирования требует весьма качественную подготовку поверхности образцов. При этом они должны иметь минимальную остаточную пористость.

На рисунках 2.19-2.22 показаны первичные графики, полученные во время проведения испытаний спеченных образцов по методике «Scratch Testing». По критическим точкам на полученных графиках, используя вышеприведенные формулы, были определены значения прочности образцов.

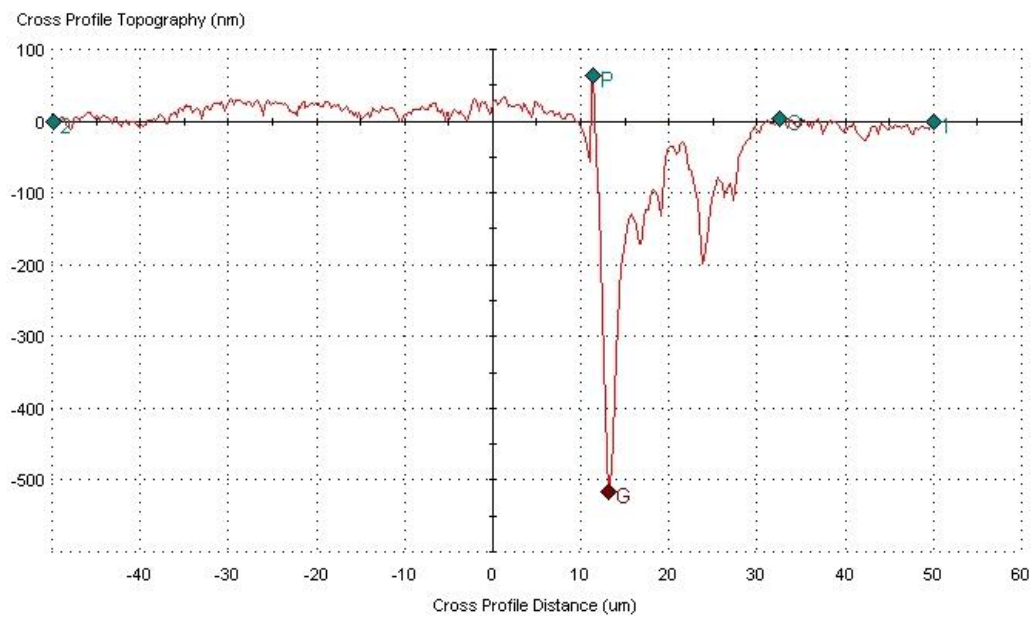


a)

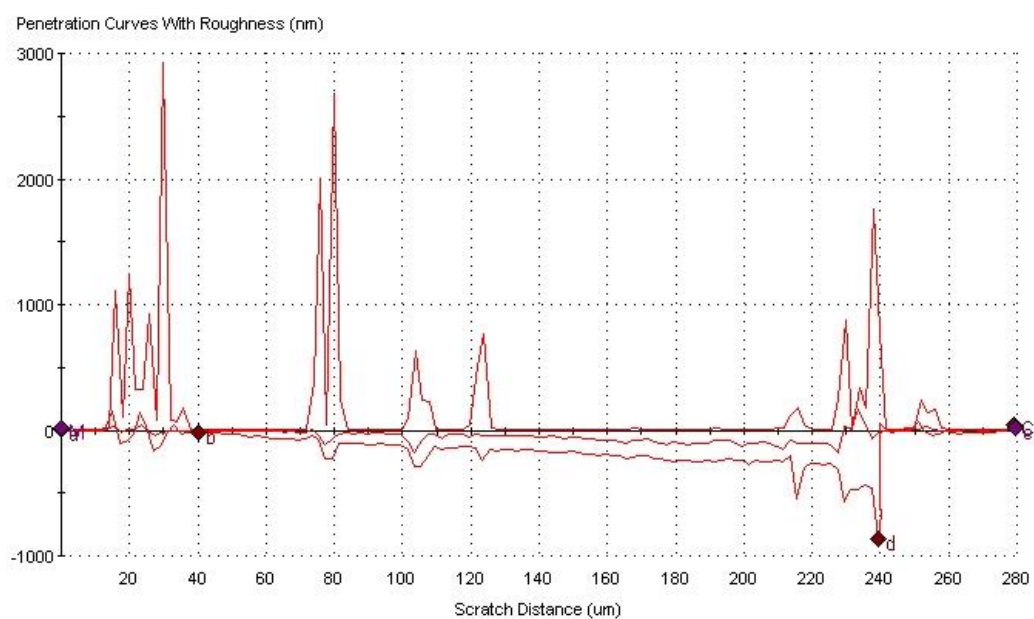


б)

Рисунок 2.19 – Профиль (а) и длина царапины (б) на поверхности образца № 1

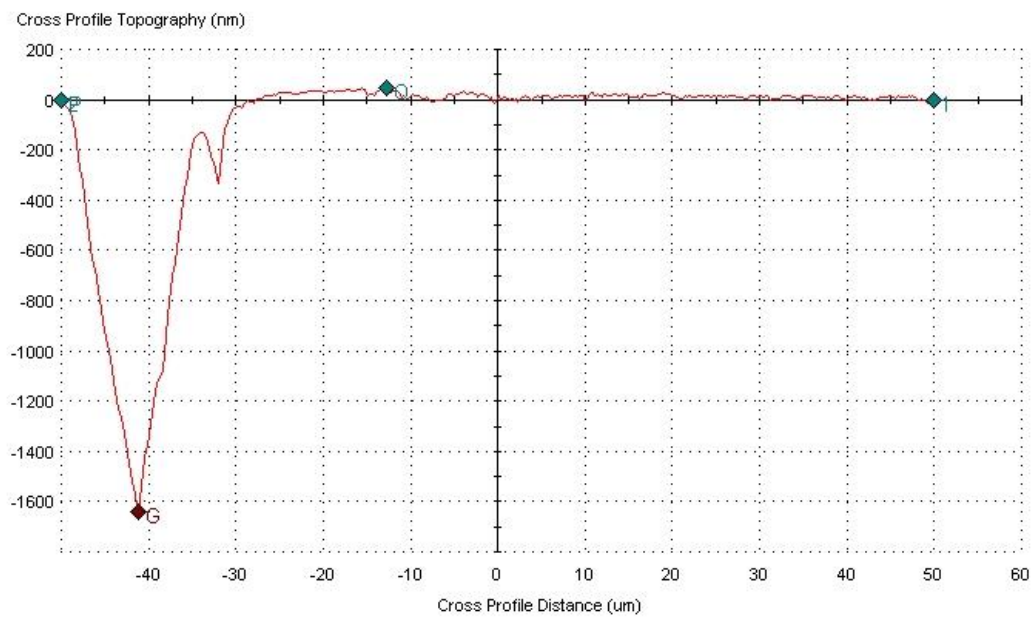


В)

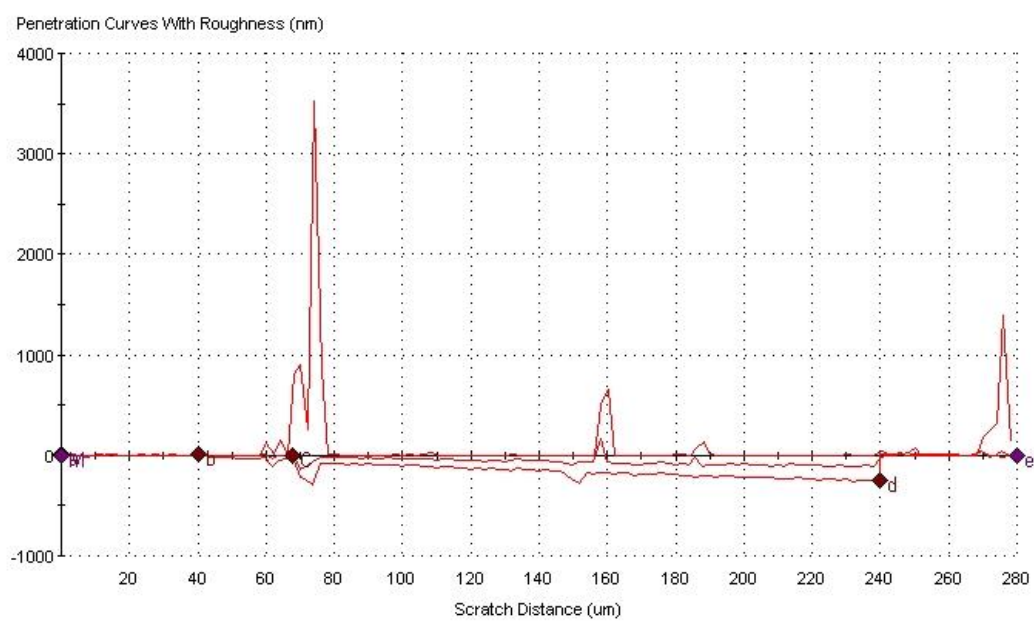


Г)

Рисунок 2.20 – Профиль (в) и длина царапины (г) на поверхности образца № 2

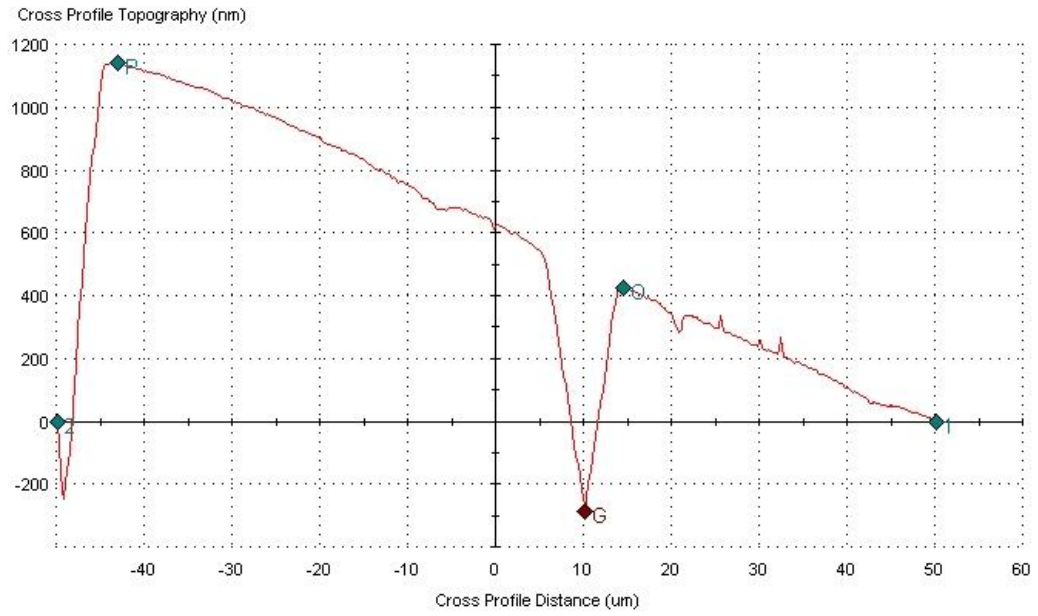


д)

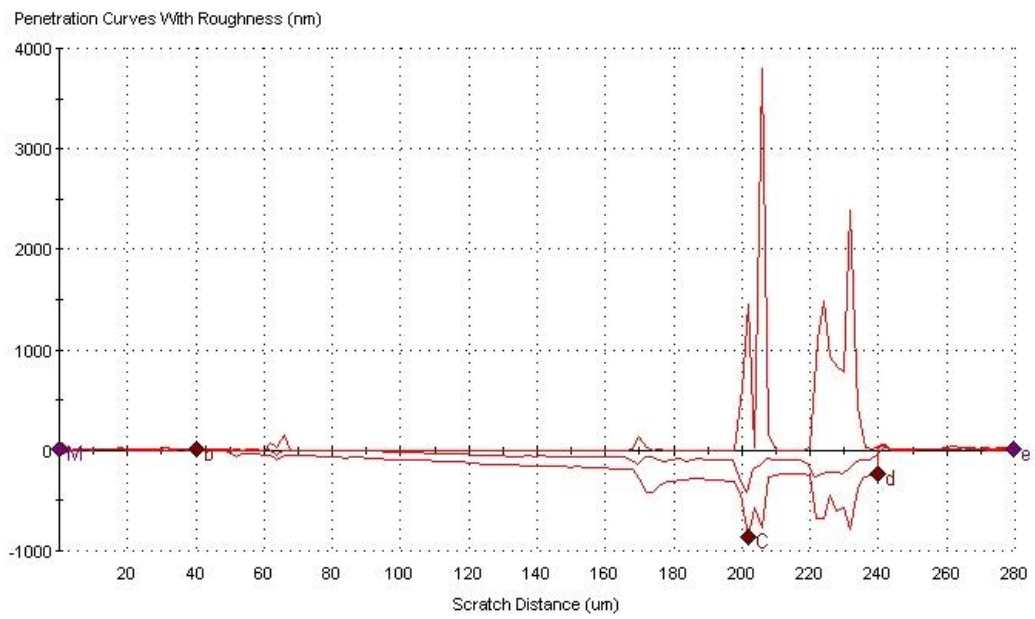


е)

Рисунок 2.21 – Профиль (д) и длина царапины (е) на поверхности образца № 3



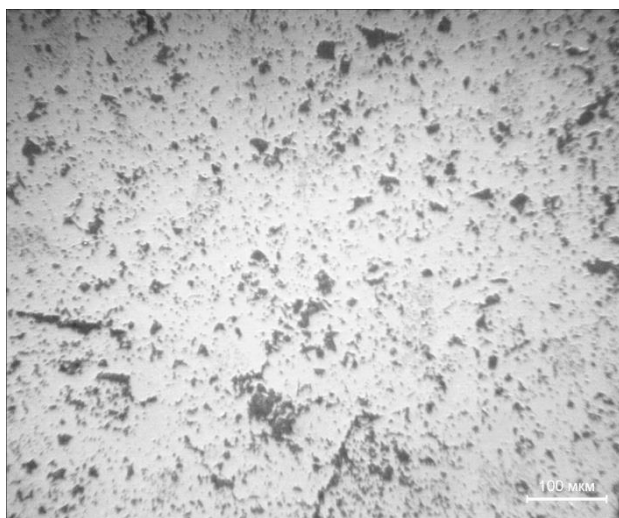
ж)



з)

Рисунок 2.22 – Профиль (ж) и длина царапины (з) на поверхности образца № 4

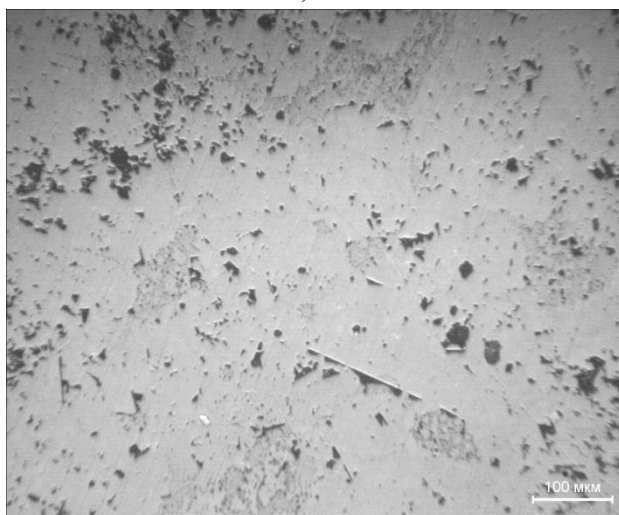
На рисунке 2.23 показана микроструктура поверхности спеченных образцов после травления.



а)



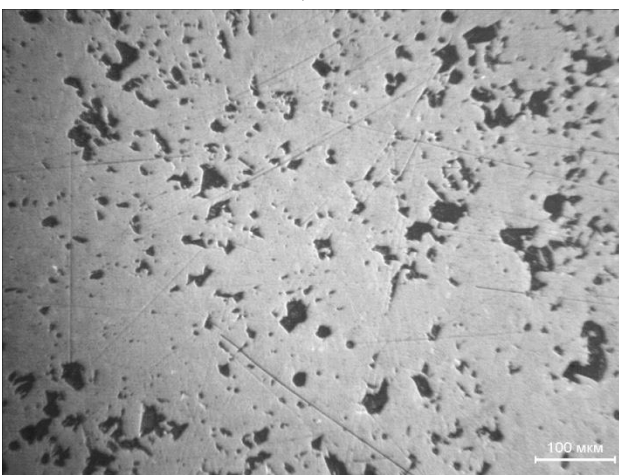
б)



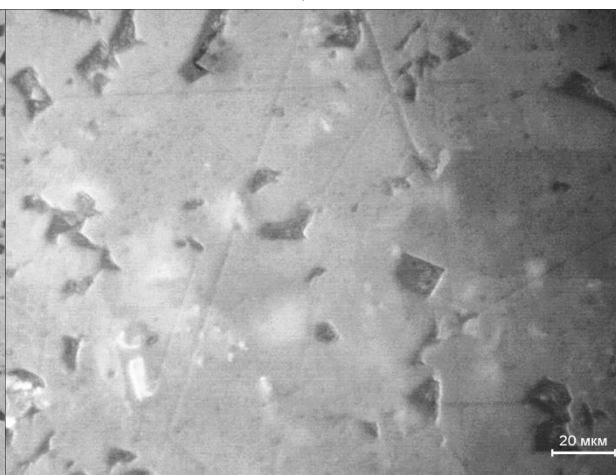
в)



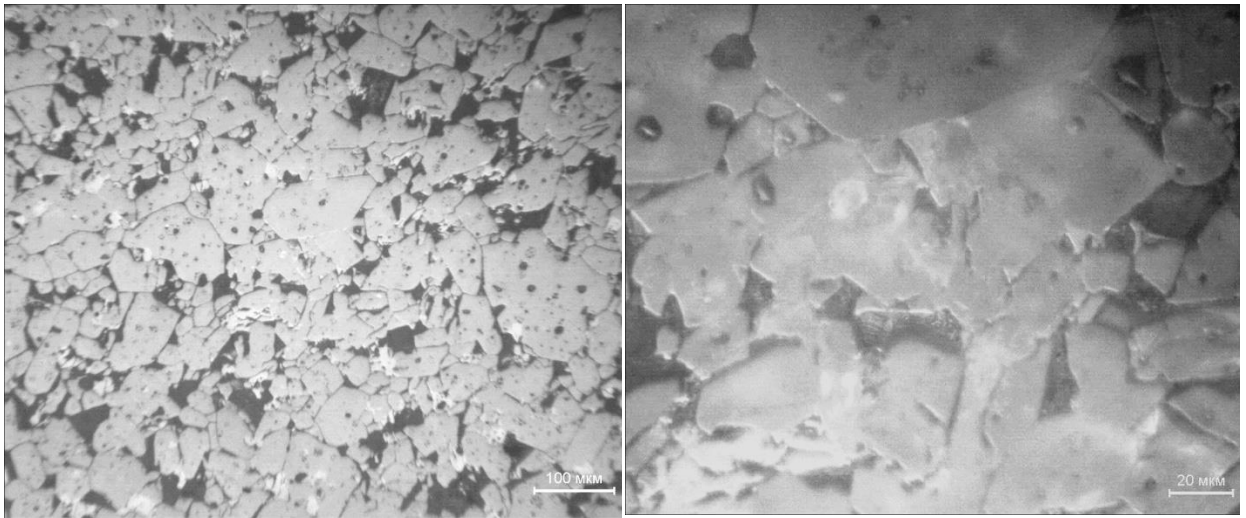
г)



д)



е)



ж)

з)

Рисунок 2.23 – Структура на поверхности спеченных образцов после травления № 1,2,3,4: x100 (а, в, д, ж); x400 (б, г, е, ж).

Видно, что наименьшую пористость имеет спеченный образец № 2 (состав 98,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 1% TiO_2). Эти данные коррелируют результатами определения плотности, твердости и прочности спеченных образцов. Обращает внимание структура образца № 4 (состав 95,6% Al_2O_3 – 0,4% MgO – 4% TiO_2), представленная крупными зернами (~100 мкм). Рост зерен при спекании керамики данного состава обусловлен добавкой 4% TiO_2 , которая резко интенсифицирует рекристаллизационные процессы.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович

Институт	ИФВТ	Кафедра	ММС
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Потенциальные потребители результатов исследования
2. Разработка устава научно-технического проекта	1. Цели и результаты проекта 2. Организационная структура проекта 3. Ограничения и допущения проекта 4. Иерархическая структура работ 5. Календарный план проекта 6. Сетевой график проекта
3. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Бюджет научно – технического исследования (НТИ) 1. Затраты на материалы и покупные изделия 2. Затраты на заработную плату 3. Отчисления в социальные фонды 4. Затраты на электроэнергию 5. Амортизационные отчисления на оборудование 6. Прочие накладные расходы
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Расчет фактической рентабельности проекта

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Потенциальные потребители результатов исследования
2. Иерархическая структура работ
3. Календарный план проведения исследования
4. Сетевой график проведения исследования
5. Бюджет проекта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры МЕН	Черепанова Н.В.	К.ф.н. доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович		

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Потенциальные потребители результатов исследования

В таблице 3.1 представлены основные потребители результатов исследований в зависимости от их вида.

Таблица 3.1 – Классификация потребителей результатов НИР

Вид исследований	Потребители	Цели приобретения
Фундаментальные и поисковые исследования	Государство, общество	Развитие науки, общественный прогресс, пополнение существующей базы знаний, создание заделов для прикладных исследований
Прикладные исследования	Государство, региональные структуры	Удовлетворение общественных нужд (оборона, образование, экология и т.п.), поддержание престижа и авторитета на международном уровне
	Корпорации, промышленные предприятия, фирмы	Разработка новых продуктов, повышение конкурентоспособности, максимизация прибыли
Разработки	Государство, региональные структуры	Обеспечение общественных нужд, поддержание национальных интересов
	Корпорации, промышленные предприятия, средний и малый бизнес	Производство новых продуктов, повышение конкурентоспособности, получение экономического эффекта

Поскольку данная работа относится к фундаментальным, то потребителями являются государство и общество.

Разработка устава НИР

Цели и результаты проекта

Таблица 3.2 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Российский научный фонд (РНФ)	Выполнение условий договора по НИР, получение отчета по НИР
Выпускник	Оплачиваемая работа по НИР, Возможность написать и защитить магистерскую диссертацию. Публикации.
ТПУ	Публикации, аффилированные с ТПУ. Защита магистерской диссертации.

В данной таблице представлены заинтересованные стороны проекта и их ожидания.

Таблица 3.3 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование закономерностей консолидирования керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , активированного добавлением в шихту порошков MgO , TiO_2 , SiO_2 в срок с сентября 2016 г по июнь 2017 г. Защитить магистерскую диссертацию в ТПУ 22.06.2017 г.
Ожидаемые результаты проекта:	Магистерская диссертация
Критерии приемки результата проекта:	Публикации результатов работы в индексируемых отечественных и зарубежных журналах. Участие в конференциях.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Успешная защита магистерской диссертации в ТПУ

Организационная структура, ограничения и допущения проекта

Таблица 3.4 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Матренин Сергей Вениаминович, ТПУ, ИФВТ, ММС, доцент.	Руководитель	Отвечает за реализацию проекта, координирует деятельность участников проекта.	280
2	Таюкин Роман Викторович, ТПУ, магистрант	Ответственный исполнитель	Выполнение работы по проекту. Проведение исследований, написание статей и магистерской диссертации.	568
ИТОГО:				848

Рабочая группа проекта состоит из руководителя и ответственного исполнителя, где за каждым закреплены определенные функции по выполнению проекта.

Таблица 3.5 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	300000р
3.1.1. Источник финансирования	Российский научный фонд (РНФ)
3.2. Сроки проекта:	Сентябрь 2016 г – июнь 2017 г.
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	23.09.2016
3.2.2. Дата завершения проекта	22.06.2017
3.3. Прочие ограничения и допущения	Ограничение по времени использования научного оборудования (1 раз в месяц на оптическом микроскопе). Ограничение времени работы участников проекта (не более 12 часов в неделю)

В данной таблице представлены факторы, которые могут послужить ограничениями степени свободы участников проекта. Ограничениями являются бюджет и сроки выполнения проекта.

Планирование и график НИР

Иерархическая структура работы



Рисунок 3.1 – Иерархическая структура НИР

Таблица 3.6 – Календарный план проекта

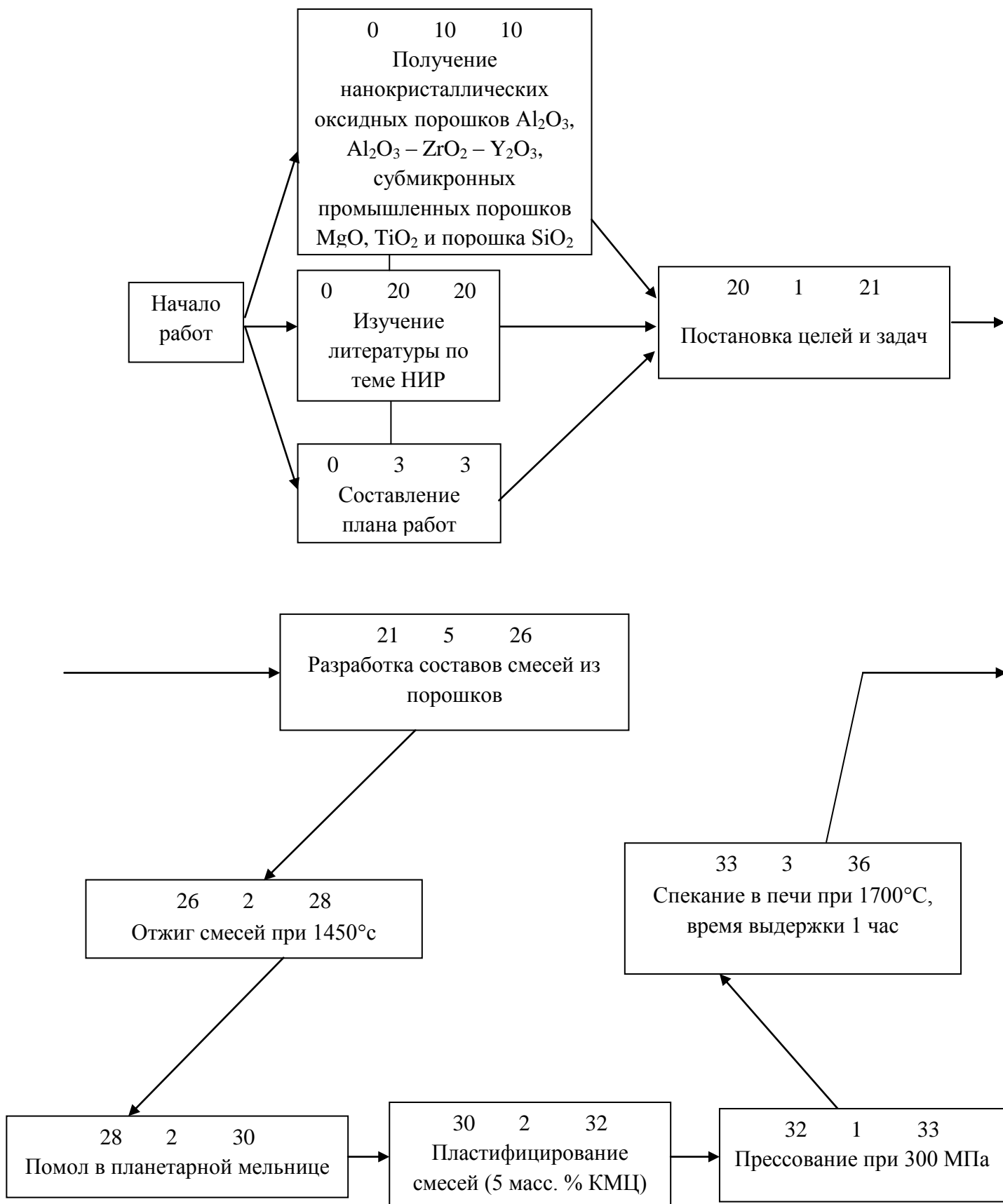
Название работы	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
Получение нанокристаллических оксидных порошков Al_2O_3 , $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$, субмикронных промышленных порошков MgO , TiO_2 и порошка SiO_2	10	23.09.2016	03.10.2016	Матренин С. В. (доц.)
Изучение литературы по теме НИР	20	23.09.2016	15.10.2016	Таюкин Р.В. (инж.)
Составление плана работ	3	23.09.2016	26.09.2016	Матренин С. В. (доц.)
Постановка целей и задач	1	27.10.2016	28.10.2016	Таюкин Р.В. (инж.), Матренин С. В. (доц.)
Разработка составов смесей из порошков	5	07.11.2016	12.11.2016	Матренин С. В. (доц.)
Отжиг смесей при 1450°С	2	20.11.2016	22.11.2016	Матренин С. В. (доц.)
Помол в планетарной мельнице	2	02.12.2016	04.12.2016	Таюкин Р.В. (инж.)
Пластифицирование смесей (5 масс. % КМЦ)	2	15.12.2016	17.12.2016	Таюкин Р.В. (инж.)
Прессование при 300 МПа	1	21.12.2016	22.12.2016	Таюкин Р.В. (инж.)
Спекание в печи при 1700°С, время выдержки 1 час	3	24.12.2016	27.12.2016	Матренин С. В. (доц.), Таюкин Р.В.

				(инж.)
Определение плотности образцов после спекания	1	10.01.2017	11.01.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Изготовление микрошлифов спеченных образцов, изучение пористости	3	15.02.2017	18.02.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Наноиндентирование и исследование свойств спеченных образцов	3	01.03.2017	04.03.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Определение прочности по результатам, полученным на наноиндентировании	1	05.03.2017	06.03.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Фазовый анализ спеченных образцов	3	25.04.2017	28.04.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Травление, изучение микроструктуры с помощью оптического микроскопа	3	04.05.2017	07.05.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Построение графиков, диаграмм, таблиц	1	08.05.2017	09.05.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Сравнительный анализ изображений	2	09.05.2017	10.05.2017	Таюкин Р.В. (инж.)
Научное обоснование результатов	6	11.05.2017	17.05.2017	Таюкин Р.В. (инж.), Матренин С. В. (доц.)
Нахождение взаимосвязей в результатах	3	11.05.2017	14.05.2017	Таюкин Р.В. (инж.), Матренин С. В. (доц.)
Формулировка	2	15.05.2017	16.05.2017	Матренин С.

ВЫВОДОВ		017	7	В. (доц.)
Составление отчета	15	17.05.2 017	01.06.201 7	Таюкин Р.В. (инж.)
Защита отчета (ВКР)	1	22.06.2 017	22.06.201 7	Таюкин Р.В. (инж.)

В данной таблице описан процесс выполнения работы, назначены ответственные лица, определены сроки выполнения проекта.

Сетевой график выполнения НИР



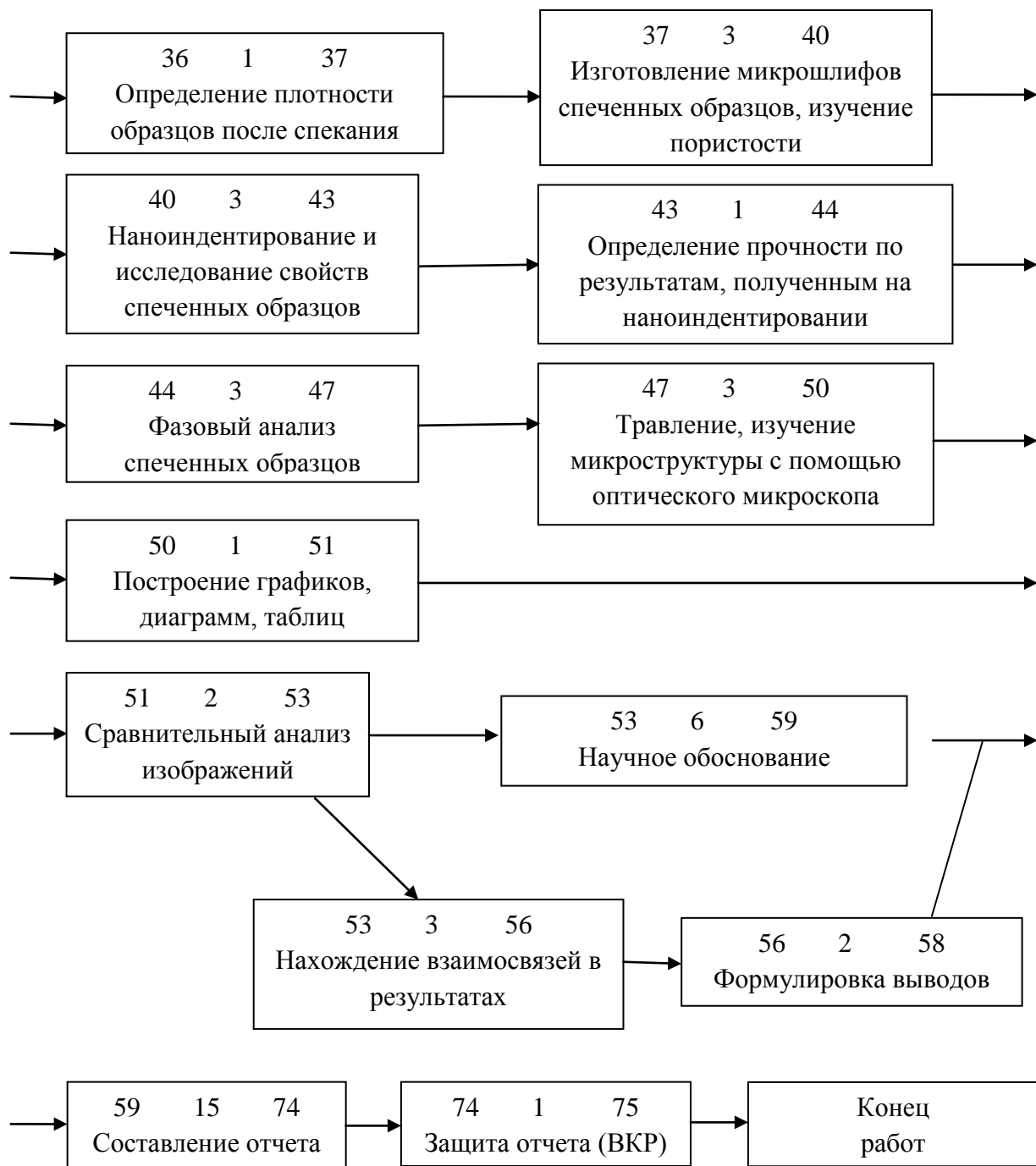


Рисунок 3.2 – Сетевой план-график выполнения НИР

Составление сметы затрат

Расчет сметы затрат на исследование структуры и свойств керамики, полученной консолидацией наноразмерных порошков оксидов циркония и алюминия

В состав затрат на проведение эксперимента включается стоимость всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данного исследования. Расчет сметной стоимости на выполнение данной разработки производится по следующим статьям затрат:

- материалы и покупные изделия;
- заработная плата;
- отчисления в социальные фонды;
- расходы на электроэнергию;
- амортизационные отчисления на оборудование;
- прочие расходы.

Расчет затрат на материалы

Отражает стоимость материалов с учетом транспортно-заготовительных расходов (1% от стоимости материалов), используемых при разработке программного обеспечения.

Таблица 3.7 – Расходные материалы

Наименование материалов	Цена ед., (руб.)	Количество	Сумма, (руб.)
Порошки в ассортименте	500	500 гр.	500
Флеш-карта 4 GB	300	1 шт.	300
Бумага формата А4	180	1 пач.	180
Картридж для принтера	500	1 шт.	500
Канцтовары	30	1 шт.	30
Тетрадь	20	1 шт.	20
Итого			1530

Согласно таблице 15 расход на материалы составляет $C_{\text{мат}}=500+300+180+500+30+20=1530$ рублей.

Расчет заработной платы

Для выполнения данной работы требуется 2 исполнителя – руководитель (доцент) и инженер лаборатории (инж).

Исходными нормативами заработной платы данных категорий работающих является оклад, определяющий уровень месячной заработной платы в зависимости от объема и ответственности работ.

Оклад рассчитывают по следующему выражению:

$$L_o = T_c \cdot T_{pi},$$

где T_c – тарифная ставка;

T_{pi} — фактически отработанное время (таблица 14).

Основную заработную плату рассчитывают следующим образом:

$$L_{\text{осн}} = L_o + 0,3 \cdot L_o$$

где L_o - оклад;

$0,3 \cdot L_o$ - районный коэффициент (30% L_o).

Дополнительную заработную плату рассчитываются по формуле:

$$L_{\text{доп}} = 0,2 \cdot L_{\text{осн}}$$

Расчет затрат на заработную плату доцента:

Расчет оклада:

$$T_c = 1300;$$

$$T_{pi} = 35$$

$$L_o = 1300 \cdot 35$$

$$L_o = 45500$$

Расчет основной заработной платы:

$$L_{\text{осн}} = 45500 + 0,3 \cdot 45500$$

$$L_{\text{осн}} = 59150$$

Расчет дополнительной заработной платы:

$$L_{\text{доп}} = 0,2 \cdot 59150$$

$$L_{\text{доп}} = 11830$$

Расчет затрат на заработную плату инженера:

Расчет оклада:

$$T_c = 570;$$

$$T_{pi} = 71$$

$$L_o = 570 * 71$$

$$L_o = 40470$$

Расчет основной заработной платы:

$$L_{осн} = 40470 + 0,3 * 40470$$

$$L_{осн} = 52611$$

Расчет дополнительной заработной платы:

$$L_{доп} = 0,2 * 52611$$

$$L_{доп} = 10522,2$$

Вычисленные затраты на заработную плату представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Затраты на заработную плату

№	Статьи	Доцент	Инженер
1	T_c , р./день	1300	570
2	T_{pi} , дн	35	71
3	L_o , р.	45500	40470
4	$0,3 * L_o$, р.	13650	12141
5	$L_{осн}$, р.	59150	52611
6	$L_{доп}$, р.	11830	10522,2
7	$\Sigma (L_{осн} + L_{доп})$, р.	70980	63133,2

Основная заработная плата составит: $59150 + 52611 = 111761$ р.

Дополнительная заработная плата составит: $11830 + 10522,2 = 22352,2$ р.

Итого фонд оплаты труда: $70980 + 63133,2 = 134113,2$ р.

Расчет отчислений на социальные нужды

На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году вводится пониженная ставка для расчета отчислений во внебюджетные фонды – 27,1% от фонда оплаты труда.

Таким образом, затраты на страховые отчисления составят:

$$134113,2 * 0,271 = 36344,68 \text{ р.}$$

Расчет затрат на электроэнергию

Затраты на электроэнергию состоят из затрат на электроэнергию при работе оборудования во время разработки проекта, и из затрат на электроэнергию, потраченную на освещение.

Затраты на электроэнергию при работе оборудования для технологических целей рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E}_{об} = P_{об} \cdot C_э \cdot t_{об},$$

где $\mathcal{E}_{об}$ – затраты на электроэнергию потребляемую оборудованием, руб.;

$P_{об}$ – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$C_э$ – тарифная цена за 1кВт·час, $C_э = 4,63$ руб.;

$t_{об}$ – время работы оборудования, час.

Затраты на электроэнергию для технологических целей приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Затраты на электроэнергию для технологических целей

Наименование оборудования	Время работы оборудования, час, $t_{об}$	Потребляемая мощность, $P_{об}$, кВт	Цена, $Ц$, руб.	Затраты, $\mathcal{E}_{об}$, руб.
Персональный компьютер	500	0,3	4,63	694,5
Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»	120	2	4,63	1111,2
Камерная вакуумная печь типа СНВЭ	72	5	4,63	1666,8
Микроскоп ЛабоМет - И	120	1	4,63	555,6
Гидравлический пресс «Р-20»	240	7	4,63	7778,4
Лабораторные весы типа Вул-250	120	0.5	4,63	277,8
Наноиндентор G200	72	1	4,63	333,4
Итого				12417,7

В данной таблице сведены такие показатели как : время работы оборудования, потребляемая мощность и затраты. Приведены итоговые затраты на электроэнергию.

Расчет амортизационных расходов

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{об} = (Ц * F_{\phi}) / (F_{н} * F_{сc}),$$

где $Ц$ – цена оборудования, р.; $F_{н}$ – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч; $F_{сc}$ – срок службы оборудования, год; F_{ϕ} –

фактическое время занятости оборудования в НИР, ч. $F_n = 365 - 104 - 11 = 250$ дней = 2000 ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 3.10. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 3.10 – Затраты на амортизацию оборудования

Наименование оборудования	Цена, Ц, руб.	Срок службы, F_{cc} , год	Время эксплуатации, F_{ϕ} , ч.	Затраты, $Z_{об}$, руб.
Микроскоп ЛабоМет - И	98000	15	120	392
Камерная вакуумная печь типа СНВЭ	3697000	10	72	13309,2
Наноиндентор G200	2978000	10	72	10720,8
Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»	400000	10	120	2400
Итого				28014

Амортизация рассчитана на оборудование стоимостью более 40 тысяч рублей. Итоговые затраты на амортизацию оборудования составили 28014 рублей.

Смета затрат на НИР

Теперь сложим все прямые затраты на исследование (Таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Прямые затраты

№	Затраты	Сумма, р.
1	Основные и вспомогательные материалы	1530
2	Основная заработная плата	111761
3	Дополнительная заработная плата	22352,2
4	Страховые отчисления	36344,68
Итого:		171987,88

Расшифровка накладных расходов представлена в таблице 3.12.

Прочие накладные расходы составят 50% от основной заработной платы, т.е.

$$0,5 * 111761 = 55880,5 \text{ р.}$$

Таблица 3.12 – Накладные расходы

№	Затраты	Сумма, р.
1	Амортизация оборудования	28014
2	Электроэнергия	12417,7
3	Прочие	55880,5
Итого:		96312,2

Общие затраты на исследование будут равны сумме прямых и накладных затрат:

$$171987,88 + 96312,2 = 268300,08 \text{ р.}$$

Значит, при проведении НИР необходимо затратить 268300,08 р.

Расчет общей себестоимости разработки

Проведя расчет сметы затрат на НИР, можно определить общую стоимость.

Таблица 3.13 – Смета затрат на НИР.

№	Статья затрат	Сумма, руб.
1	Материалы и покупные изделия	1530
2	Основная заработная плата	111761
3	Дополнительная заработная плата	22352,2
4	Отчисления на социальные нужды	36344,68
5	Расходы на электроэнергию	12417,7
6	Амортизационные отчисления	28014
7	Прочие накладные	55880,5
Итог		268300,08

В целом по главе можно сделать следующие выводы:

1) Рассчитана длительность этапов проектирования и построен сетевой график. Время проведения НИР – 75 дней.

2) Рассчитана смета затрат на НИР. Расходы на данную НИР составляют 268300,08 рублей.

3) Учитывая, что размер гранта составляет 300000 р, фактическая рентабельность НИР $P_{\phi} = (300000 - 268300,08) \cdot 100 / 268300,08 = 11,82 \%$

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5А	Таюкину Роману Викторовичу

Институт	Неразрушающего контроля	Кафедра	Физических методов и приборов контроля качества
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объектом исследования является керамика на основе Al_2O_3 и ZrO_2, активированная добавлением в шихту порошков MgO, TiO_2, SiO_2. Авиакосмическая промышленность, химическая промышленность, машиностроение, радиоэлектроника</p>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1 Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения</p> <p>1.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения</p>	<p>1.1. Основные факторы, характеризующие микроклимат производственной среды: температура; подвижность и влажность воздуха. Для поддержания оптимальных параметров микроклимата в рабочей зоне применяются следующие мероприятия: устройство системы индикации; кондиционирование воздуха и отопление. Недостаточная освещенность способствует возрастанию нагрузки на органы зрения и приводит к утомляемости организма. Необходимо обеспечить оптимальное сочетание общего и местного освещения.</p> <p>1.2. Основными причинами воздействия тока на человека являются: случайные прикосновения к токоведущим частям; появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции или ошибочные действия персонала.</p> <p>С точки зрения электробезопасности (ГОСТ 12.1.030) оборудование, запитываемое напряжением выше 42В, должно быть заземлено. При приближении грозы необходимо оперативно закончить работу на компьютере и отключить его от сети. Кроме того, обязательно должна быть предусмотрена возможность быстрого отключения напряжения с разделительного щита.</p> <p>Источниками термической опасности в лаборатории являются печи. Защита от термических ожогов осуществляется изоляцией нагретых поверхностей материалами, плохо проводящими тепло (защитные кожухи)</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p>	<p>В помещении предусмотрена система вентиляции воздуха в соответствии с СП 60.13330.2012.</p> <p>Израсходованный порошок утилизируется без нанесения вреда здоровью и окружающей среде.</p>

<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p>Разработан ряд действий на случай возникновения пожара. Помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации. В электрическую цепь установлены автоматические выключатели, имеющие все необходимые механизмы разрыва цепи, а также в помещении имеется 2 огнетушителя ОУ-2 (огнетушитель углекислотный, переносной). Вся электрическая цепь оснащена заземлительным контуром, выполненным в соответствии ГОСТ 12.1.013-78 пункт 1.3.</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p>	<p>Для возможности работы в лаборатории персонал должен соответствовать следующим требованиям: возраст не менее 18 лет; прохождение мед. освидетельствования, инструктажа по ТБ; знание и соблюдение правил внутреннего распорядка отдела.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭБЖ НИ ТПУ	Задорожная Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович		

4 Социальная ответственность

Введение

В данном разделе рассмотрена безопасность технологического процесса исследования структуры и свойств керамики, полученной консолидацией наноразмерных порошков оксидов циркония и алюминия. Для осуществления этого технологического процесса применяется следующее оборудование: энергонапряжённая планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL», гидравлический пресс, камерная вакуумная печь типа СНВЭ, установка для спекания в тлеющем разряде, высокотемпературная печь сопротивления, вибропривод с набором сит, установка искрового плазменного спекания, прибор для измерения микротвердости и модуля упругости Nano Indenter G 200. Технологический процесс исследования включает в себя следующие виды работ: работу с ручным инструментом, настройку работы оборудования, работу с оборудованием.

Опасные и вредные факторы, характерные для данной работы представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Этапы работ	Наименование видов работ	Факторы (ГОСТ 12.0.003)		Нормативные документы
		Опасные	Вредные	
Лабораторный и камеральный этап	1. Приготовление прессовок 2. Изучение свойств полученных прессовок 3. Написание отчета с использованием ЭВМ	1. Электрический ток	1. Превышение уровней шума и вибрации 2. Отклонение показателей микроклимата в помещении 3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	ГОСТ 12.1.030-81 [41] ГОСТ 12.1.038-82 [42] ГОСТ 12.1.006-84 [43] ГОСТ 12. 1.019-2009 [44] ГОСТ 12.1.004-91 [45] СанПин 2.2.4.548-96 [46] СанПин 2.2.1/2.1.1.1278-03 [47] СанПин 2.2.2/2.4.1340-03 [48] СанПин 2.2.4.1191-03 [49]

4.1 Производственная безопасность

4.1.1 Анализ выявленных вредных факторов, возникающих в процессе проведения исследований.

Отклонение показателей микроклимата в помещении

Большое значение для охраны здоровья и труда человека имеет качество воздуха в производственных помещениях, в частности в рабочих зонах. Рабочей зоной называется пространство, высотой до 2-х метров над уровнем пола или площадки, на которых находятся места постоянного или временного пребывания работающих (более 2-х часов непрерывно).

Техпроцесс исследования структуры и свойств керамики, полученной консолидацией наноразмерных порошков оксидов циркония и алюминия относится к категории работ легкой тяжести 1Б с

энергозатратами 121-150 ккал/час, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и некоторым физическим напряжением.

Для удаления вредных веществ из воздуха рабочей зоны используется вытяжная вентиляция. Вентиляция производственных помещений предназначена для уменьшения запыленности, задымленности и очистки воздуха от вредных выделений производства, а также для сохранности оборудования. Она служит одним из главных средств оздоровления условий труда, повышения производительности и предотвращения опасности профессиональных заболеваний. Система вентиляции обеспечивает снижение содержания в воздухе помещения пыли, газов до концентрации не превышающей ПДК. Проветривание помещения проводят, открывая форточки. Проветривание помещений в холодный период года допускается не более однократного в час, при этом нужно следить, чтобы не было снижения температуры внутри помещения ниже допустимой. Воздухообмен в помещении можно значительно сократить, если улавливать вредные вещества в местах их выделения, не допуская их распространения по помещению. Для этого используют приточно-вытяжную вентиляцию. Очистка от вредных примесей в воздухе, осуществляется с помощью фильтров, установленных в вентиляции.

Значения перечисленных параметров приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оптимальные метеорологические условия для рабочей зоны в лабораториях.

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхности, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Iб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый	Iб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1

Температура в рабочей зоне поддерживается отоплением в холодный период года и вентиляцией в теплый период.

Периодический контроль содержания в воздухе рабочей зоны вредных веществ осуществляется силами лаборатории или санитарно-гигиенической станции.

Повышенный уровень шума на рабочем месте

Предельно допустимый уровень (ПДУ) шума - это уровень фактора, который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Соблюдение ПДУ шума не исключает нарушения здоровья у сверхчувствительных лиц.

В данной работе источником шума является разрывная машина Р-20.

Допустимый уровень шума ограничен ГОСТ 12.1.003-83 [43].

Таблица 4.3 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука [45]

Вид трудовой деятельности	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука (в дБА)
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Измерительные и аналитические работы в лаборатории	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной защиты и средства индивидуальной защиты.

Средства коллективной защиты

-изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения (повышение точности центровки и балансировки для снижения динамических нагрузок; использование прокладочных материалов, затрудняющих передачу колебаний от одних деталей к другим)

-применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения (акустические экраны).

Средства индивидуальной защиты

применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

Недостаточная освещенность рабочей зоны

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой [46,47].

В рабочем помещении подвального типа нет источников естественного освещения, поэтому все основное освещение является искусственным. В рабочем помещении в качестве источников искусственного освещения используются люминесцентные лампы Philips TL-D 36W/54-765-G13, обеспечивающие освещенность помещения не менее 300 люкс в соответствии с нормированием освещенности по СНиП 23-05-95 (таблица 4.4)[47].

Таблица 4.4 Нормы общей освещенности [47]

Уровень зрительной работы	Наименьший размер объекта различения, мм	Разряд зрительной работы	Контраст	Характеристика фона	Общая освещенность, лк
Средняя точность	0,5	IV г	Большой	Светлый	300

4.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения.

Электрический ток

Электробезопасность представляет собой систему организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статистического электричества.

Источниками опасности являются электрические печи, разрывная машина. Отсутствие заземления может стать причиной поражения электрическим током.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82 [49] предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов, воздействию которых человек может подвергаться в процессе работы с электрооборудованием: для постоянного тока – не более 0,8 В и 1 мА соответственно, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА соответственно.

ПУЭ (7-е изд.) в разд. 1.1.13 [53] определяют в отношении опасности поражения людей электрическим током следующие классы помещений:

1. Помещения без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность.

2. Помещения с повышенной опасностью, которые характеризуются наличием в них одного из следующих условий, создающих повышенную опасность: сырость, токопроводящая пыль, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.), высокая температура, возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей металлоконструкциям, технологическим аппаратам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой.

3. Особо опасные помещения, которые характеризуются наличием одного из следующих условий, создающих особую опасность:

особой сырости, химически активной или органической среды, одновременно двух или более условий повышенной опасности. Территории размещения наружных электроустановок в отношении опасности поражения людей электрическим током приравниваются к особо опасным помещениям.

Лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности, т.к. отсутствуют условия, создающие особую или повышенную опасность. Влажность воздуха в пределах допустимой, температура окружающего воздуха 25 °С, полы бетонные, покрытые линолеумом, токопроводящая пыль отсутствует.

В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током.

Недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Все питающие части должны быть заземлены. Сопротивление заземления должно не превышать 4 Ом.

При приближении грозы необходимо оперативно закончить работу на компьютере и отключить его от сети во избежание повреждения последовательного порта и исключения сбоев при возможных скачках напряжения в сети, характерных в подобных случаях.

Должна быть предусмотрена возможность быстрого отключения напряжения с разделительного щита.

Средства коллективной защиты

-заземление;

-система автоматического отключения (выключатель автоматический Legrand 1 полюс 32 А)

Средства индивидуальной защиты

Основные изолирующие электрозащитные средства для электроустановок напряжением до 1000В:

- указатели напряжения;
- диэлектрические перчатки;
- инструмент с изолирующими (резиновыми) ручками (пассатижи, клещи, кусачки).

4.2. Экологическая безопасность:

Основными источниками загрязнения окружающей среды могут быть частицы порошков. Однако учитывая тот факт, что навески порошков имеют малую массу, то можно считать данное производство безопасным.

Для защиты атмосферы используются вентиляционные системы, улавливающие частицы. На сегодняшний день не существует нормативных данных по фильтрам для мелкодисперсных частиц. При этом учитывают, что частицы с размерами порядка 10^{-7} – 10^{-8} м ведут себя как молекулы газа, а частицы с большими размерами, как частицы пыли. Для фильтрации воздуха применяют комбинированные газопылезащитные системы, которые улавливают частицы всех размеров [50].

Таблица 4.5 – Предельно-допустимые концентрации[41]

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³ [1]	Преимущественное агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Диоксид циркония	6	A	IV	Ф
Оксид алюминия	6	A	IV	Ф

Поскольку работы ведутся с сухими порошками без жидких примесей, то утилизацию отходов путем слива в канализацию не проводят. Если все-таки косвенно произойдет попадание наночастиц в воду, то концентрация будет незначительной и не нанесет вреда.

Попадание мелкодисперсных частиц порошков в литосферу может происходить в случае неправильной утилизации твердых отходов производства. Все лабораторные эксперименты исследовательский характер, и навески порошка для изготовления образцов имеют незначительную малую массу. Доля отходов в лаборатории мала, поэтому допускается утилизация в мусорные контейнеры. Если частицы рабочих порошков попали в литосферу, особой опасности они нести не станут за счет своей малой концентрации [50].

4.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:

Чрезвычайная ситуация — это обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которая может повлечь или повлекла за собой человеческие смерти, а также ущерб здоровью людей или окружающей среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей

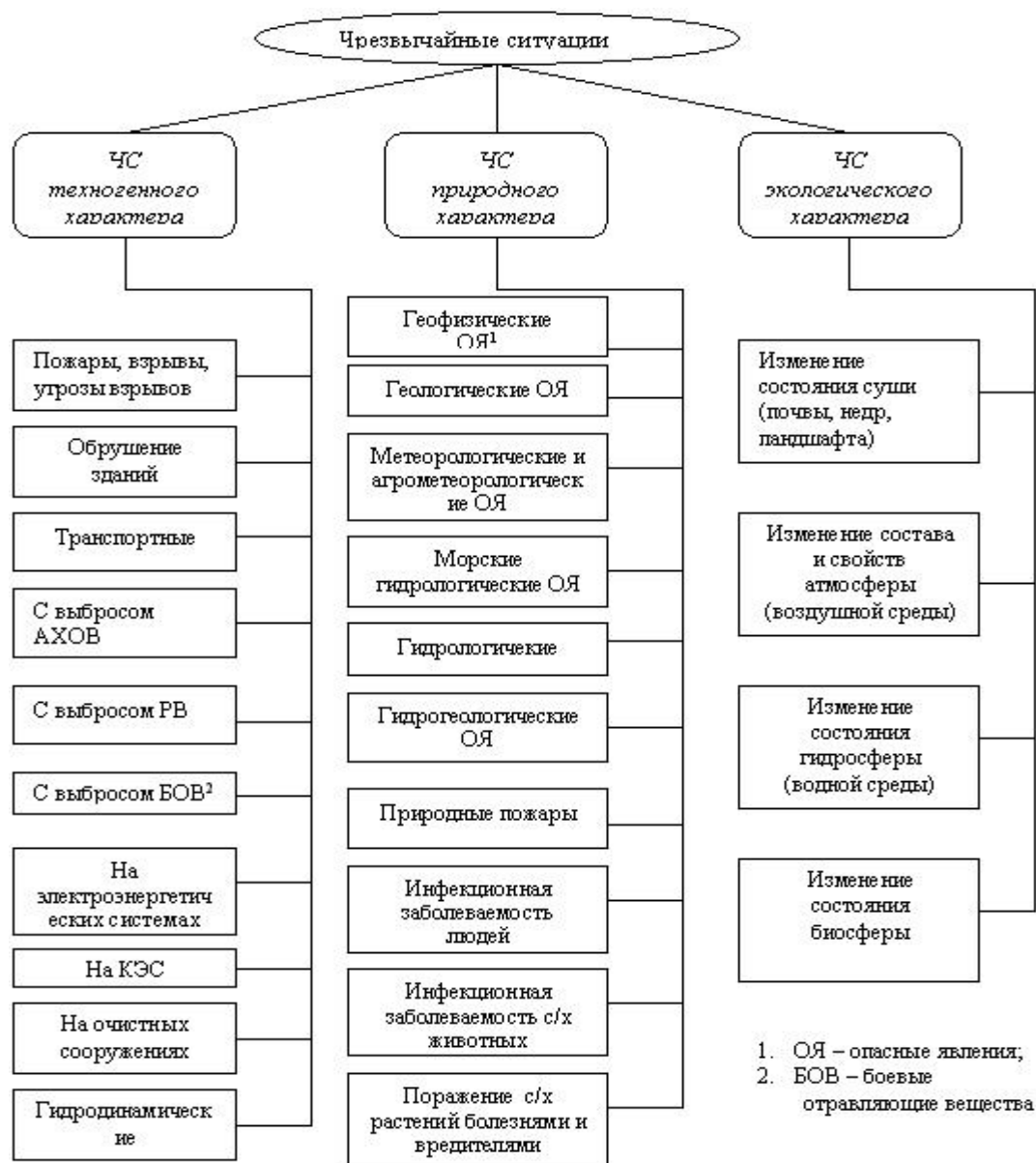


Рисунок 4.1 – Классификация чрезвычайных ситуаций

В соответствии с НПБ 105-03 [52] по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д. По пожарной опасности наружные установки подразделяются на категории A_n , B_n , B_{n1} , Γ_n и D_n .

Лаборатория по взрывопожарной и пожарной опасности относится к категории В1 - В4, поскольку в рабочем помещении присутствует деревянная мебель, рабочие столы, канцелярские принадлежности

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 2.01.02-85 [54] (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера:

халатное неосторожное обращение с огнем (оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня).

Причины возникновения пожара электрического характера:

короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

а) использование только исправного оборудования;

б) проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;

д) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;

е) курение в строго отведенном месте;

ж) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии [51].

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Кроме того, порошковые применяют для тушения документов.

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу .

Рабочие лаборатории под номерами 021, 029.

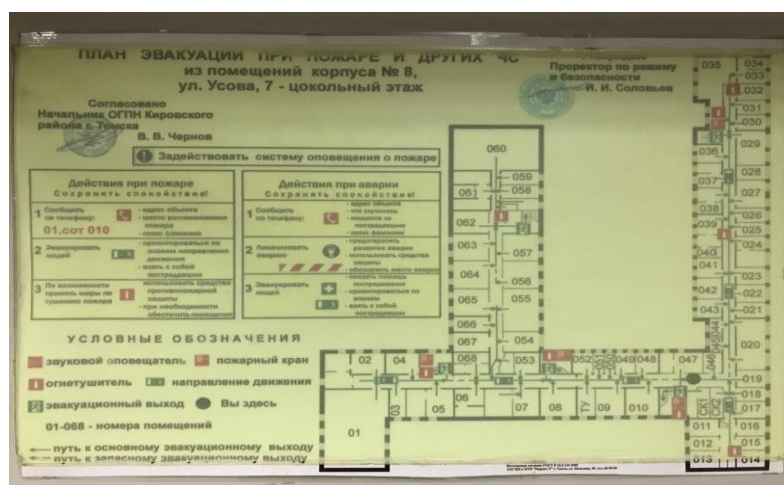


Рисунок 4.2 – Пути эвакуации

План эвакуации в лаборатории показан на рисунке 4.3.

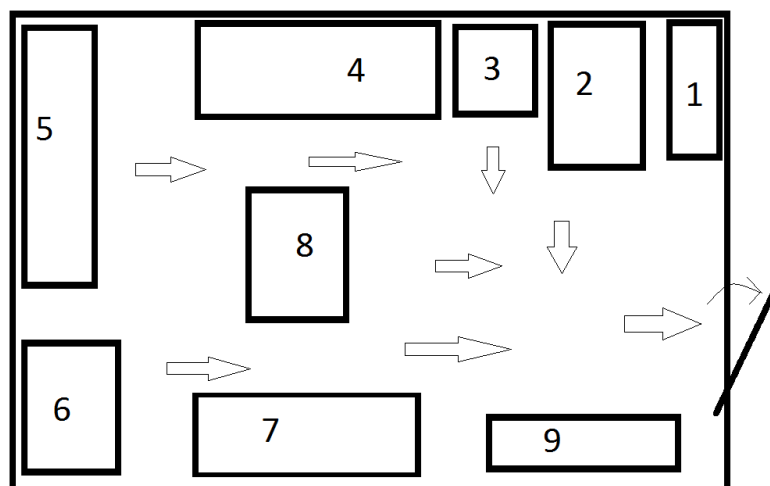


Рисунок 4.3 – План эвакуации в лаборатории
1 - раковина, 2 - планетарная мельница, 3 – гидравлический пресс, 4 - рабочий стол, 5 - стеллаж, 6 – печь, 7 – вибросито, 8 , 9 – стеллажи

4.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:

Перед началом работы каждый сотрудник должен пройти инструктаж по технике безопасности. Инструктаж по ТБ должен включать особенности работы с порошками, которые способны легко всплываться и путем переноса по воздуху попадать в организм и окружающую среду. В процессе работы с нанопорошками нельзя трясти емкость, делать навески необходимо медленными движениями и только чистым совком. При этом особенно важно работать в спецодежде: перчатках, халате, респираторе. Перчатки и респиратор необходимо менять каждые 1,5-2 часа [55].

В лаборатории рабочее место около каждой установки должно быть обеспечено возможностью свободного доступа для эксплуатации и ремонта. При этом установки не должны загораживать проход в случае ЧС. Рычаг аварийного отключения электроэнергии должен быть легко достигаем при работе у любой части установки.

В помещении должно быть обеспечено равномерное освещение, достаточное для нормальной трудовой деятельности. Регулярно через определенные интервалы времени проводится вентиляция помещения. Также должны быть соблюдены нормы по микроклимату. Уровень шума не должен превышать допустимого значения. В случае превышения допустимых норм необходимо использовать средства индивидуальной защиты, к примеру, наушники или беруши.

В ходе работы у технологов предусматриваются перерывы на отдых, частота и длительность которых утверждаются руководством и органами здравоохранения. Рабочее место технолога также должно либо проветриваться (при малых размерах цеха), либо снабжаться воздушной вытяжкой с подачей свежего и чистого воздуха. При этом следует контролировать скорость подачи воздуха во избежание сквозняков и резких перепадов температуры, иначе велик риск простудных заболеваний.

В лаборатории по производству керамических изделий должны быть предусмотрены специальные режимы работы, поскольку данная сфера производства относится к трудоемкой и монотонной, а иногда даже может нанести вред здоровью. С учетом особенностей работы следует применять режимы сокращенного дня с перерывами, аспекты которых регламентируются руководством.

По трудовому кодексу работникам лаборатории предоставляются гарантии и компенсации в случаях:

- направления в служебные командировки;
- переезда на работу в другую местность;
- исполнения государственных или общественных обязанностей;
- совмещения работы с получением образования;
- вынужденного прекращения работы не по вине работника;
- предоставления ежегодного оплачиваемого отпуска;
- прекращения трудового договора;
- в связи с задержкой по вине работодателя выдачи трудовой книжки

при увольнении работника [56].

На предприятие должен проходить контроль специальными инспекторами охраны труда и службы производственного контроля с целью обеспечения должного уровня режима работы сотрудников, проверки работоспособности оборудования и экологической чистоты предприятия. В случае нарушения каких-либо условий информация поступает к управляющему предприятия.

Исполнение законодательной базы контролирует Федеральная инспекция труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации. Территориальная подсистема предназначена для предупреждения и ликвидации ЧС на подведомственной территории и включает в себя координационный орган – комиссию по чрезвычайным ситуациям[57].

Заключение

Установлено положительное влияние добавления MgO и TiO₂ в количестве не более 1 мас. % на спекаемость и физико-механические характеристики корундовой керамики. Введение в порошки корунда добавок субмикронного порошка TiO₂ приводит при последующем спекании к образованию твёрдого раствора вычитания TiO₂ в α-Al₂O₃, решётка которого имеет повышенную диффузионную способность и активирует процесс спекания.

Обращает внимание структура образца состава 95,6% Al₂O₃ – 0,4% MgO – 4% TiO₂, представленная крупными зёрнами (~100 мкм). Рост зёрен при спекании керамики данного состава обусловлен добавкой 4% TiO₂, которая резко интенсифицирует рекристаллизационные процессы.

Добавление 5 % по массе SiO₂ к Al₂O₃ реализует механизм жидкофазного спекания керамики, что приводит к повышению ее плотности и прочности до 480 МПа (табличное значение прочности при изгибе высокоплотной корундовой керамики не превышает 400 МПа). Данный состав соответствует муллито-корундовой керамике.

Наименьшую пористость имели спеченные образцы составов 98,6% Al₂O₃ – 0,4% MgO – 1% TiO₂ и 94,6 % Al₂O₃ – 0,4% MgO – 5% SiO₂. Эти данные коррелируют с результатами определения плотности, твердости и прочности спеченных образцов .

Из исследованных составов керамической системы Al₂O₃ – ZrO₂ – Y₂O₃ наиболее высокий уровень физико-механических свойств имела композиция заэвтектического состава 16,6% Al₂O₃ – 76% ZrO₂ – 7,4% Y₂O₃. В данной композиции одновременно реализованы два механизма упрочнения: трансформационное упрочнение за счет *t-m* – перехода в ZrO₂ (переход тетрагональной модификации в моноклинную) и дисперсное упрочнение высокомолекулярными частицами α-Al₂O₃.

Список использованных источников

1. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988. 448 с.
2. Hunold K., Kempton. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics // *Inter-ceram*. 1985. V.39, No2. P.38, 40-43
3. Лукин Е.С., Макаров Н.А. и др. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 9. С. 32–34.
4. Смирнов А.И. Конструкционная керамика // *Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Порошковая металлургия*. – 1990. – С. 64–106.
5. Ускокович Д.П., Самсонов Г.В., Ристич М.М. Активированное спекание. – Белград: Факультет электроники. НИШ и Международный институт науки о спекании, 1974. 395 с.
6. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.–75 с.
7. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // *Порошковая металлургия*.-1987.-№1.- с.98-102.
8. Балкевич В. Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с
9. 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.
10. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. Т.76, №5. С.474-500
11. Kohlschutter V., Ehlers C. // *Zs. Elektrochem*. 1912. Bd.18, No.18. S.373

12. Gunter B., Kampman A. // Nanostruct. Mater. 1992. V.1, No.1. P.27
13. Hahn H., Averback R.S. // J. Appl. Phys. 1990. V.67, No.2. P.1113
14. Skandan G., Hahn H., Parker J.C. // Scr. Metall. Mater. 1991. V.25, No.10. P.2389
15. Petrov Yu.I., Shafranovsky E.A., Krupyanskiy Yu.F., Essine S.V. // J. Appl. Phys. 2002. V.91, No.2. P.352
16. Троицкий В.И., Гуров В.С, Берестенко В.И. // Химия высоких энергий. 1979. Т.13, №3. С 267
17. Миллер Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т.15, №4. С. 557
18. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Зяткевич Д. П. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т.24, №3. С.228
19. Миллер Т.Н., Грабис Я.П. // Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига. 1980. С.5
20. Миллер Т.Н. // Нитриды – методы получения, свойства и области применения. В 2 т. Рига. 1984. Т.1. С.8
21. Chorley R.W., Lednor P.W. //Advanced Mater. 1991. V.3, No.10. P.474
22. Uyeda R. // Progr. Mater. Sci. 1991. V.35, No.1. P.1.
23. Schubert H. // Diss. Doct. Naturwiss. Fak. Chem.. Univ. Stuttgart. 1987. S.138
24. Апаров Н. А., Апарова Л. С., Слосман А.И., Матренин С.В. Влияние предварительной обработки на технологические свойства плазмохимических оксидных порошков //Огнеупоры. 1994. №2. С.4-7
25. Schubert H. // Diss. Dokt. Naturwiss., fak. chem. Univ. Stuttgart. 1987. S.138
26. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4 №1-2. С.27-39
27. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М., 1977. 303 с.

28. Калинович Д.Ф., Кузнецова М.Л., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия. 1987. №11. С.98-109
29. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий, В.В, Глазунова В.А. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации. Наука та інновації. 2005. Т.1, № 3. С.76-87
30. Дудник Е.В., Шевченко А.В. Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М. Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90 мас. % ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2) – 10 мас.% Al_2O_3 // Неорганические материалы. 2008. Т.44, №4. С.477-481
31. Дудник Е.В., Шевченко А.В. Рубан А.К., Зайцева З.А., Лопато Л.М. Влияние термической обработки на свойства нанокристаллического порошка состава 80 мас.% Al_2O_3 - 20 мас. % ZrO_2 (CeO_2 , Y_2O_3) // Неорганические материалы. 2008. Т.44, №5. С.586-591
32. Котов Ю. А., Яворский Н. А. // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С.24.
33. Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 289 с.
34. Ильин А. П.//Физика и химия обработки материалов. 1994. №3. С.94.
35. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т.306, №1. С.133-139
36. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J. of Nanoparticle Research. 2003. V.5
37. Котов Ю.А., Багазеев А.В., Медведев А.М. и др. Характеристики нанопорошков оксида алюминия, полученных методом электрического взрыва проволоки // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2, №9-10

38. Котов Ю.А., Багазеев А.В., Бекетов И.В. и др. Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки // ЖТФ. 2005. Т.75. Вып. 10
39. Котов Ю.А., Иванов В.В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики // Вестник Российской Академии Наук. 2008. Т.78, №9. С.777-791
40. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988.
41. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
42. ГОСТ Р 54578-2011. Воздух рабочей зоны. Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия. Общие принципы гигиенического контроля и оценки воздействия.
43. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
44. СНиП 23-03-2003. Защита от шума.
45. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой, застройки.
46. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
47. СНиП 23–05–95. Естественное и искусственное освещение.
48. СанПин 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
49. ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ Электробезопасность. Предельно-допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
50. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов – М.: Бином, 2012. – 272 с.
51. ГОСТ 12.1.033 – 81. ССБТ Пожарная безопасность.

52. ГОСТ 12.1.013-78 ССБТ. Строительство. Электробезопасность.

Общие требования

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

54. СНиП 2.01.02-85. Противопожарные нормы.

55. Трудовой кодекс РФ от 30.12.2001 N 197-ФЗ / [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.consultant.ru/popular/tkrf/> свободный.

56. Министерство труда и социальной защиты Российской Федерации / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rosmintrud.ru/> свободный.

57. Федеральный закон от 21 декабря 1994 г. N 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера».

58. СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха.

**Форма титульного листа приложения для раздела ВКР,
выполненного на иностранном языке**

**Приложение А
(обязательное)**

Раздел 1.3
Порошковая металлургия в современных технологических процессах и
перспективы её развития

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5А	Таюкин Роман Викторович		

Консультант кафедры ММС:

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

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Вебер Ю.Ю.	к.пед.н.		

1.3 Powder metallurgy in modern technological processes and its future development

An important role in the development and creation of materials having tailored properties belongs to the powder metallurgy. This method is nowadays used for the production of a wide range of the powder and composite materials. The idea of powder technology is the usage of initial raw materials in the form of powders (metallic and non-metallic). These powders are formed into metal parts having predetermined sizes and exposed to the thermal treatment at the temperature lower than the main component melting point. In the case of mass production this method is notable for:

- high output;
- economic efficiency;
- its wasteless process (reduces the material losses down to 5 %);
- possibility to obtain items having high accuracy of sizes;
- possibility to create new materials having a wide range of properties

which are in some cases unique and cannot be obtained by other methods [27].

The first operation in the powder metallurgy standard technology is the production of powders and/or the preparation of the charge, i.e. mixing of the different powder components of the required content.

Metallic powders represent the assemblage of metal, alloy, or metal-like compound particles contacting each other but not connected to each other. Alloying compositions (ligatures) are auxiliary alloys used to introduce the alloying elements into the composition of main metallic alloys to provide them with particular physical, chemical, or mechanical properties [28].

Metallic powders are characterized by the complex of physic-chemical and technological properties.

Chemical properties of a metallic powder include its chemical and phase composition, gas saturation, pyrophoricity, toxicity, explosion hazard. The chemical composition is estimated by the content of the major metals, alloying

elements, admixtures, and gases. Non-metallic inclusions are mainly the oxides of major and impurity elements. Powder characteristic feature is their gas saturation. Gases can be adsorbed both on the surface and in the pores of powder particles. As the particle size decreases the intensity of the powder interaction with the ambient medium increases. This leads to the increase of gas saturation and metal oxidation degree. The mixtures limit content in powders depends on their acceptable maximal quantity in the final product.

Important physical properties of powders include density, specific surface, shape, size and micro-hardness of the particles, functional properties (electrical, magnetic, optical, and others). Powders used in the powder metallurgy field have high surface area and high content of surface and bulk defects. This feature determines their behaviour during the following treatment and distinguishes them from the bulk materials of the identical composition. The powder's particle size is mainly in the range from 0,5 to 500 μm .

The main technological properties of powders are the following: packed density (bulk specific density), the angle of natural slope, fluidity, compactibility, and sinterability [29].

Application of the powder metallurgy

Metallic powder materials are used practically in every technical field and the sphere of their application expands continuously. Anti-friction materials allowed one to increase the reliability and the life cycle of the friction units, and to decrease the costs substantially. The development of such materials consisting of the porous metallic matrix filled with solid lubricants made possible their usage in facilities where liquid lubricants are inadmissible, for instance in the food processing industry and at high temperatures. The porous powdered materials are widely used in the friction assemblies, filters, heat pipes, seals. Electro-technical materials, contacts, soft magnetic materials, hard-magnetic materials, instruments for electro-erosion treatment, spot welding, stitch welding are nowadays more and more widely used in electrotechnology, power generation, scientific instruments manufacturing, automatics, telemechanics,

radio electronics and other fields. Powdered constructional materials are the most widespread products of the powder metallurgy. These products are used not only in technics but for instance in medical applications such as implants for dentistry and orthopaedics [30].

Thermally stable, heat-resistant and composite alloys are responsible for the development in such modern technical fields as aviation, rocket and space technology, chemical machine-building, where the exploitation of machines and aggregates is impossible without ensuring special properties. For the needs of these fields, the refractory alloys and compounds were created. The powder metallurgy methods are in many cases the only suitable methods to obtain such materials. The refractory solid oxygen-free compounds and materials based on these compounds (carbides, borides, nitrides, silicides, and others) are in use in many industrial fields, for instance in tool-making industry owing to their unique properties. Hard metals are among the most important wide-spread powder materials. During the production of such materials the possibilities of the powder metallurgy are completely used. These possibilities include production of composite materials from the components having extremely different melting points, attainment of the unique complex of physical-mechanical properties, wasteless technology. Hard metals are used in tool-making industry, drilling, and during the shaping with the use of pressure.

Materials used in the modern nuclear power generation are exposed to extreme mechanical and thermal loads along with the radiation exposure. They are used as constructional and absorber materials, as delaying elements and also as fuel. They include materials obtained by powder metallurgy along with other kinds of materials [31].

The production of powder

Production of powder - the first technological operation of the method of powder metallurgy. Methods for producing powders are very diverse, which allows their properties to change. This, in turn, makes possible the giving of the powder products required physical, mechanical and other special features. In

addition, the method of manufacturing the powder to a large extent determines the quality and cost [32].

All methods of production metal powders can be divided into two large groups. The first group includes the so-called mechanical methods, and the second - physic-chemical methods.

Mechanical methods of obtaining powders are processes, in which as a result of external mechanical forces, the source metal is crushed into powder without changing its chemical composition.

Physical-chemical methods of obtaining powders are processes, in which as a result of deep physical and chemical transformations of metal or alloy transforms into a powder. In this case, the powder may vary in chemical composition of raw materials.

Basic ways of powder manufacture

Solid state reduction. This has been the most widely used method for the production of iron powder for a long time. Selected ore is crushed, mixed with carbon, and passed through a continuous furnace where reaction takes place leaving a cake of sponge iron which is then further treated by crushing, separation of non-metallic material, and sieving to produce powder.

Since no refining operation is involved, the purity of the powder is dependent on that of the raw materials. The irregular sponge-like particles are soft, and readily compressible, and give compacts of good strength.

Refractory metals are normally made by hydrogen reduction of oxides, and the same process can be used for copper [33].

Electrolysis. By choosing suitable conditions - composition and strength of the electrolyte, temperature, current density, etc., many metals can be deposited in a spongy or powdery state. Extensive further processing - washing, drying, reducing, annealing and crushing may be required. Copper is the main metal to be produced in this way but chromium and manganese powders are also produced, by electrolysis. In these cases, however, a dense and normally brittle deposit is formed and requires to be crushed to powder. Electrolytic iron was at

one time produced on a substantial scale but it has been largely superseded by powders made by less costly processes. Very high purity and high density are two distinguishing features [34].

Atomization. In this process molten metal is broken up into small droplets and rapidly frozen before the drops come into contact with each other or with a solid surface. The principal method is to disintegrate a thin stream of molten metal by subjecting it to the impact of high energy jets of gas or liquid. Air, nitrogen and argon are commonly used gases. Water is the most widely used liquid. By varying the several parameters: design and configurations of the jets, pressure and volume of the atomizing fluid, thickness of the stream of metal etc, it is possible to control the particle size distribution over a wide range. The particle shape is determined largely by the rate of solidification and varies from spherical, if a low heat capacity gas is employed, to highly irregular if water is used. In principle, the technique is applicable to all metals that can be melted, and is commercially used for the production of iron, copper, including tool steels, alloy steels, brass, bronze and the low-melting-point metals, such as aluminium, tin, lead, zinc, and cadmium. The readily oxidisable metals, for example chromium-bearing alloys, are being atomized on an increasing scale by means of inert gas, especially argon. In addition, there are several other processes that are widely applied. One of the most important of them is centrifugal atomization in which droplets of molten metal are discharged from a rotating source [35].

Mechanical comminution. Brittle materials such as inter-metallic compounds, ferro-alloys - ferro-chromium, ferro-silicon, etc. are pulverised mechanically in ball mills, and this process is finding increasing application for the production of very fine powders such as are required for injection molding.

Chemical processes. Thermal decomposition of a chemical compound is used in some cases, a notable one being nickel carbonyl. This carbonyl process was originally developed as a means of refining nickel, crude metal being caused selectively to react with carbon monoxide under pressure to form the

carbonyl which is gaseous at the reaction temperature and which decomposes on raising the temperature and lowering the pressure. The same process is used for iron. Carbonyl iron powder finds a small-scale application where high purity is required. Recently, the demand for very fine powders for the injection moulding process has given a considerable impetus to the carbonyl process. Typically the particle size of carbonyl iron powder is 1 - 5 μm , but, as in the case of nickel, it can be tailored to suit particular requirements. Another case of thermal decomposition is platinum powder which is made from sponge produced by heating salt - platinum ammonium chloride. In the Sherritt-Gordon process, nickel powder is made by hydrogen reduction of a solution of a nickel salt under pressure. Chemical precipitation of metal from a solution of soluble salt is used in other cases, e.g. silver, powder of which is produced by adding a reducing agent to a solution of silver nitrate. This is the basic process which is used to produce black-and-white photographs [36].

Mechanical alloying

Mechanical milling in the high-energy mills is the most productive way to obtain nanocrystalline and amorphous powders of different materials such as metals, alloys, intermetallics, ceramics and composite materials. Particle size reduction and plastic deformation of substances are not the only processes which take place. They are accompanied by mixing of substances on the atomic level when chemical interaction and mass transfer of solid reagents are activated. As a result of mechanical attrition and mechanical alloying, the high solubility in the solid state can be achieved even for those elements which do not have mutual solubility in the equilibrium conditions. The average crystallite size in the powders obtained is in the range from 200 to 5 – 10 nm. Ball mills, planetary mills, and vibratory mills are used for milling and mechanochemical synthesis [67].

Mechanical alloying is a unique process for mixing of heterogeneous components in the form of powders. The conception of mechanical alloying was proposed in the 1970s. This process represents the mixing of elements or of the

principal constituent alloys (ligatures, master alloys) in the form of powder using special mills with a relatively high content of milling balls. If necessary, particles of a hard phase can be dispersed in metal. The process product is a composite powder consisting of a homogeneous mixture of the components, the internal structure of the obtained composite particles differing only on a subgrain level.

Mechanical alloying allows obtaining compounds of the following types: metal-metal (even for the immiscible combinations), metal (alloy) – oxides, metal (alloy) – nonmetal.

At the heart of mechanical alloying lies a phenomenon which is a recurring delamination of the particles of the charge and the interparticle welding ("cold welding") near the surfaces of the colliding balls up until it reaches a stable state, which is characterized by the highest level of hardness of composite particles and a narrow range of distribution size [31].

Cold welding is a commonly known method of joining metals. It provides a metallic bond, quality of which depends mainly on the ratio of welding temperature (supplied energy) to the melting temperature metals. Therefore, cold welding of metals with high melting point such as nickel or iron, realized harder than metals with low melting point such as aluminum or lead. The quantity of supplied energy must be much greater than for the welding of aluminum or lead. The main feature of mechanical alloying are the high energy supplied to the unit of grinding powder particles. Supply of such high energies, typically can't be done in conventional ball mills. Therefore, the mechanical alloying with a high melting point there is a need in high-energy type of planetary mills. The success of the process necessary to optimize parameters such as the material of balls and drums, the weight and diameter of the balls, the mass ratio of balls and powder particle size distribution of starting powders, milling media, and the processing mode in the grinding unit. Mechanical alloying is used to produce a wide range of multi-phase alloys.

Numerous examples can use powder metallurgy and metal mechanochemical synthesis systems as a result of mechanical alloying of the powder mixture obtained a solid solution with abnormal contents and components intermetallics, metal matrix composites, dispersion-strengthened alloys, heat-resistant superalloys [38].