

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

Инженерная школа новых производственных технологий

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксидов циркония и алюминия

УДК666.651.5.661.862'022

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Ван Ифань		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Матренин Сергей Вениаминович	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Петухов О.Н.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Т. А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Материаловедение в машиностроении	Овечкин Б.Б	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения
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»**

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) _____ (Дата) С.В. Панин

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6А	Ван Ифань

Тема работы:

Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ № 505/С от 29.01.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(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.).</i></p>	<p>Объектом исследования является керамика на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония. Исследуются методы активирования спекания (механическая активация порошков в планетарной мельнице, добавление нанопорошков (НП) $Al_2O_3 + Y_2O_3$, ZrN и порошков SiO_2), структура и физико-механические свойства рассмотрены вопросы социальной ответственности, проведен экономический анализ производства изделий из исследованной керамики.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с</i></p>	<p>– Аналитический обзор по теме исследования.</p> <p>– Изучение структуры, свойств и применение керамики на основе ZrO_2.</p>

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).	<ul style="list-style-type: none"> – Изучение процессов порошковой технологии. – Активирование процессов спекания керамики на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония. – Заключение по работе
---	--

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	<ul style="list-style-type: none"> – Титульный лист – Актуальность, цель работы – Материалы и методы исследования – Результаты исследований – Заключение
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Штейнле А.В., доцент НИ ТПУ
Социальная ответственность	Раденков Т. А., ассистент НИ ТПУ

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

1. Литературный обзор (русский язык)
2. Экспериментальная часть (русский язык)
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (русский язык)
4. Социальная ответственность (русский язык)
5. Приложение А (английский язык)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	23.09.2017
--	------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Ван Ифань		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 102, страниц, 26 рисунков, 25 таблицы, 43 источников.

Ключевые слова: нанопорошок, механическая активация, активированное спекание, наноиндентирование, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования является керамика на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония.

Цель работы – Исследование закономерностей консолидирования керамики на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония

В результате исследования были определены плотность прессовок, плотность спечённых образцов, модуль упругости, микротвердость и прочность на наноинденторе.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: стабильность и однородность свойств керамики, устойчивость изделий к фазовым превращениям при механических нагрузках, высокий уровень эксплуатационных свойств изделий, снижение энергозатрат при производстве изделий, улучшение экологической чистоты производства.

Степень внедрения - Результаты будут использованы для разработки конструкционных и инструментальных керамических материалов.

Область применения: Авиакосмическая промышленность, химическая промышленность, машиностроение, радиоэлектроника.

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

Экономическая эффективность/значимость работы -этот проект является лишь научным развитием и начала исследования, невозможно рассчитать интегральный показатель финансового развития. В целом, этот проект является перспективным с точки зрения потребления ресурсов, так как в отличие от

аналогов, проект предусматривает снижение затрат на стоимости будущих продуктов за счет использования местных недорогого сырья и возможного достижения требуемого физико-механических характеристики.

ESSAY

Final qualifying work of the master contains 102 pages, 26 figures, 25 tables, 43 sources.

Keywords: nanopowders, mechanical activation, activated sintering, nanoindentation.

The object of the research is based ceramics Al_2O_3 and ZrO_2 . Objective - Investigation of consolidation of ceramics based on zirconium dioxide, activated by the addition of the charge powders Al_2O_3 and Y_2O_3 . The study density compacts were determined density sintered specimens, modulus of elasticity, strength and microhardness nanoindenter.

The basic constructive, technological and technical and operational characteristics: stability and uniformity of the properties of ceramics, product stability to phase transformations during mechanical stress, high level of operational properties of products, reduction of energy consumption in the production of products, improve the ecological purity of production. The degree of introduction - Results are used to develop structural ceramic materials and tools.

Applications: Aerospace, chemical industry, machine building, electronics. In the future we plan to use the results for further studies of activated sintering of oxide ceramics based on ZrO_2 - Al_2O_3 in order to improve the physical and mechanical characteristics of sintered materials.

Cost-effectiveness / value of the work - this project is only the beginning of the scientific development and research, the development of an integrated financial measure calculated is not possible. In general, this project is promising in terms of resource consumption, as opposed to unique in the project provides a lower cost to the cost of future production through the use of local low-cost raw materials and the possible achievement of the required physical and mechanical properties.

Оглавление

Введение	8
1 Литературный обзор	10
1.1 Керамика на основе оксид циркония, их структуры и механические свойства	10
1.2 Материалы ZrN и Zr(ON) _x и их свойства	24
1.3 Современные технологии оксидных керамик	30
1.3.1 Получение исходных порошков	30
1.3.2 Способы формования оксидных порошков	32
1.3.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах	33
1.3.2.2 Горячее прессование	34
1.3.2.3 Гидростатическое прессование	31
1.3.3 Спекание оксидных керамик	38
1.4 Методы активированного спекания	41
1.5 Искровое плазменное спекание	42
1.6 Методы исследования состав материалов	49
2. Экспериментальная часть	55
2.1 Материалы, оборудование, методики исследования	55
2.2 Результаты эксперимента	66
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	81
4. Социальная ответственность	98
Заключение	115
Список использованных источников	117
Приложение А	122

Введение

Техническая керамика – является новым видом материалов, так что это большая часть производства, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных полимерных металлических и остальных материалов. Вместе с тем что роста ее выпуска намного превосходят соответствующие показатели для стали, меди, алюминия и других металлов.

Каменный век и бронзовый век были названы в качестве материалов, которые доминировали в этих крупных исторических периодах. Следовательно, современная эпоха, которая сталкивается с постоянно растущим ассортиментом керамических материалов для промышленного или биомедицинского использования, может быть охарактеризована как «эпоха керамики». Керамические материалы, специально разработанные для медицинского и стоматологического использования, называются биокерамикой. За последнее десятилетие технология циркония способствовала быстрому развитию бессточной стоматологии, которая может обеспечить высокую биосовместимость, улучшенную эстетику и улучшенную прочность.

Развитие в производстве керамических материалов непосредственно связано с использованием и поиском новых видов сырьевых материалов и способов активирования спекания и так далее . Наиболее действенный метод в плане активирования процессов для получения керамических материалов в настоящее время являются введением модифицирующих добавок. Частично или полностью стабилизированная керамика на основе диоксида циркония должна отвечать конкретным требованиям: иметь высокой химической стойкостью к воздействию агрессивных сред, иметь высокие механические свойства и хорошую ударную вязкость, достаточно для предотвращения разрушения изделий в процессе эксплуатации.

В высокой степени свойства материалов керамических зависят от морфологии и химического состава исходных порошковых составов. Особым вниманием представляется монодисперсные нанопорошки. Являются

важнейшими исходными материалами для изготовления керамики с повышенными механическим, электрическим, термическим, оптическим, каталитическим свойствам, радиационной и коррозионной стойкостью.

Циркониевая керамика в самом деле является весьма будущими инструментальным и функциональным материалом. Как известно, что перспективны в качестве добавок к циркониевой керамикой имеется добавки Y_2O_3 , тем более в ультрадисперсном состоянии для повышения механических, трибологических характеристик, и в этом случае дают возможность получить материалы с повышением тепло- и электропроводности. Наиболее распространенными методами для получения высоко-прочной керамики являются методы порошковой технологии. Процесс компактирования составов может как проводиться с помощью различных методов. Тем не менее, ещё препятствие широких практических распространений являются сложностей и низкой производительностей технологий, а также, как правило, полученная изделия имеет не хорошие механические свойства. Поэтому в настоящее время тем не менее существует проблема активирования упрочнения и модификации керамики имеется важное практическое значение.

1 Литературное обозрение

1.1 Керамика на основе оксид циркония, их структуры и механические свойства.

Использование керамики из-за повышенной хрупкости ограничено в конструкционных изделиях, и для преодоления этого недостатка было разработано много исследований. [1]

Цирконий (символ Zr) представляет собой элемент переходного металла, атомный номер 40, атомный вес 91,22, плотность 6,49 г / см³, температуру плавления 2,128 К (1855 ° С или 3371 ° F) и кипение 4 682 К (4409 ° С или 7968 ° F) и блестящей с исключительной коррозионной стойкостью. Чистый цирконий существует в кристаллической форме в виде белого и пластичного металла и в аморфной форме в виде голубого черного порошка. Цирконий занимает 18-е место среди элементов земной коры, однако этот элемент не встречается в природе в чистом состоянии, а только при конъюгации с силикатными оксидами (ZrO₂ и SiO₂) или в виде свободного оксида (ZrO₂), Диоксид циркония (ZrO₂) представляет собой белый кристаллический оксид циркония, обнаруженный в минералах бадделеита (ZrO₂) и циркона (ZrO₂).

ZrO₂ имеет полиморфизм. Диоксид циркония существует в трех кристаллических формах– моноклинной, тетрагональной и кубической.

При атмосферном давлении нелегированный диоксид циркония можно найти в трех кристаллографических формах в зависимости от температуры. При комнатной температуре и при нагревании до 1170 ° С он является моноклинным. При температуре между 1170 и 2370 ° С она является тетрагональной и выше 2370 ° С, а до температуры плавления она является кубической.

При охлаждении переход от тетрагональной (t) фазы к моноклинной (m) фазе характеризуется значительным увеличением объема (около 4,5%), достаточным для катастрофического разрушения, достаточного для

катастрофического разрушения. Это преобразование начинается при 950 °С и обратимо [2].

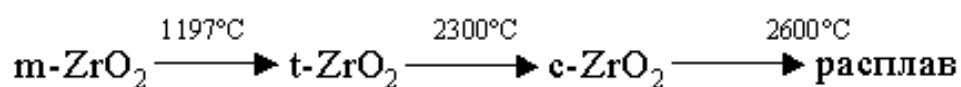


Рисунок 1 – Изменение структуры ZrO_2 при нагревание

Моноклинная модификация ZrO_2 , стабильная при низких температурах, при нагревании до примерно 1200 °С, он становится тетрагональной, устойчивой формой только при высоких температурах. также увеличение объема и уменьшение плотности соответственно.

Модификационное преобразование ZrO_2 связано с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно, и температура перехода точно не фиксируется. В присутствии примесей, которые имеют эффект буфера в перестройке решетки, температурный интервал увеличивается на 50-100 °С в направлении снижения температуры.

Моноклинная ZrO_2 имеет следующие параметры при кристаллической решетке: $a=0,527$ нм, $b=0,527$ нм, $c=0,531$ нм, $\beta=80^\circ$. Плотность ZrO_2 в моноклинной решетке равно $5,56 \text{ г/см}^3$ (пикнометрическая), твердость по минералогической шкале равно 6,6. Плавенная температура ZrO_2 около 2700°C и немного зависит от содержания разных примесей. Температура кипения ZrO_2 почти 4300°C . Упругость паров, определяющая степень летучести вещества, для ZrO_2 невелика: при 2000°C имеет 80 Па, при 3000°C имеет 2,14 кПа. Удельная теплоемкость при нормальных условиях 6 кДж/(кг·°С). Тетрагональной ZrO_2 имеется кристаллическая решетка, близкая к типу флюорита.

Отношение длин осей элементарной ячейки $a:c$ в тетрагональной модификации составляет 1,018, то есть, она близка к кубической, так тетрагональной модификации иногда называют псевдокубической. Параметры решетки тетрагональной ZrO_2 имеются : $a=0,5176$ нм, $c=0,5263$ нм.

Истинная плотность (рентгено-графическая) $6,12 \text{ г/см}^3$. Область существования от $1000\text{-}2300^\circ\text{C}$ [3].

Кубический ZrO_2 образуется при 2300°C без заметных объемных изменений и представляет собой обратимой формой. Кубические формы в охлажденном ZrO_2 не происходят и не имеют практические значения в технологии. Полиморфизм ZrO_2 можно четко наблюдать в экспериментальных дилатометрических кривых (расширения-сжатия), так что температурные области прямого и обратного переходов не совпадают с нагревом и охлаждением (рисунок.2).

Ход теплового расширения чистого диоксида циркония является своим родом петли. Для того что бы сравнить, кривые расширение-сжатие стабилизированного и частично-стабилизированного ZrO_2 представлены. В частично-стабилизированной петле ZrO_2 сужается. По мере того как стабилизация продолжается, петля дополнительно сужается.

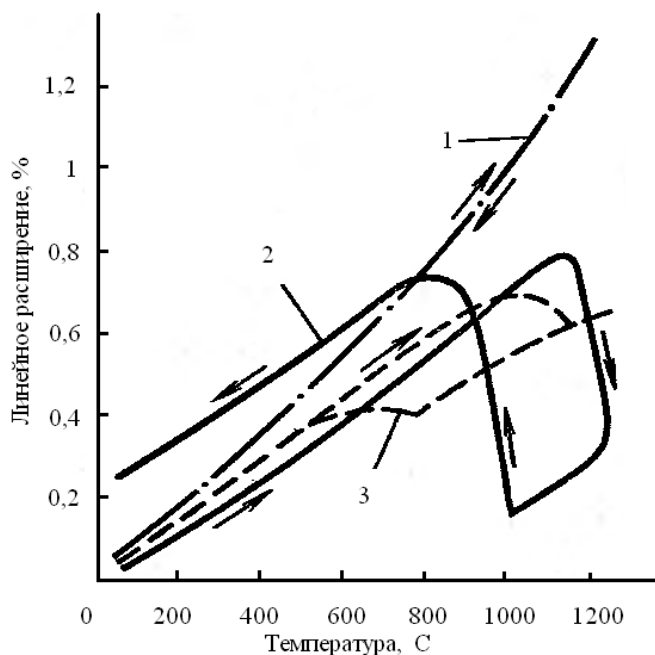


Рисунок 2 - Термическое расширение ZrO_2 : 1 – стабилизированный ZrO_2 , 2 – нестабилизированный ZrO_2 , 3 – частично-стабилизированный ZrO_2

Стабилизация ZrO_2 . У керамики диоксид циркония имеет обратимый характер в процессе модификационного превращения, при

обжиге которое сопровождаются переменными сжатиями и расширениями, а также последующие охлаждения, длительный процесс является препятствием для производства изделий из диоксида циркония. Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллические решетки ZrO_2 приобретают прочные устойчивые связи, которые не могут разрушиться при термообработке вплоть до температуры плавления [3].

Стабилизация ZrO_2 достигается перестройкой тетрагональной решетки в моноклинную при всех температурах. Некоторые оксиды - стабилизаторы ZrO_2 . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют серию оксидов.

В системе ZrO_2 -CaO, один бинарное соединение, цирконат кальция CaO- ZrO_2 , образуется, который плавится при $2300^\circ C$. Это соединение имеет большое значение в технологии изготовления изделий из ZrO_2 . В системе ZrO_2 -MgO образуют твердые растворы (до 40% MgO) в кубической решетке, которые не обладают полиморфными превращениями.

Стабилизированный оксид циркония, который является твердым раствором стабилизирующего оксида ZrO_2 . Тем не менее, следует помнить, что это не чистый оксид циркония. Почти для стабилизации ZrO_2 , используют чистые оксиды CaO, MgO и Y_2O_3 , но это допустимо, чтобы ввести соответствующий катион через соль (CaCO₃, и т.д.).

Зависимости степени стабилизации ZrO_2 от вида стабилизатора, и его количества, температуры стабилизированного обжига, количества примесей, содержание диоксида циркония, и других причин. конечно, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. [3].

Механизмы стабилизации ZrO_2 при введении разных добавок различены. Твердые растворы в системе $ZrO_2 - CaO$ образуются в две стадии. Во-первых, при температуре около $1000^\circ C$ появляется кальций-цирконат. Затем, с дальнейшим повышением температуры, цирконат кальция реагирует с массой ZrO_2 , в результате чего получается твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе ZrO_2-MgO образуются твердые растворы непостепенно.. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при температуре $1000-1250^\circ C$ и на практике заканчивается при температуре $1500^\circ C$. Для того, чтобы завершить процесс стабилизации, независимо от того что тип стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующим обжиг происходит при температуре $1700-1750^\circ C$

Наиболее распространенной стабилизации Y_2O_3 , иногда в сочетании с CaO . Практически полная стабилизация достигается также при электрофорезе ZrO_2 вместе со стабилизатором. Этот метод широко используется для получения стабилизированного ZrO_2 в виде порошков разных размеров зерна, используемых для производства циркониевых огнеупоров гранулированной структуры[3].

Согласно Полингу, устойчивость структуры флюоритового типа CaF_2 , которая соответствует $c-ZrO_2$, По мере снижения температуры происходит диффузионный переход $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру флюоритового типа. При дальнейшем уменьшении температуры, когда диффузия практически прекращается, и ионы кислорода останутся более ограниченными, мартенситное превращение происходит как $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ [4].

Расширение положения кислорода, что способствует созданию стабильной структуры флюорита в широком диапазоне температур, может быть достигнуто либо путем замены части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо путем создания вакансий в анионной подрешетке путем замены Zr^{4+} на меньшие ионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры ионного радиуса, например $0,78\text{\AA}$ для Mg^{2+} , Он менее благоприятен для

стабильности таких твердых растворов. Для стабилизации ZrO_2 оксидами магния и кальция ионов $Mg^{2+}(Ca^{2+})$ занимают место Zr^{4+} в катионной подрешетке, В то же время в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, которая имеет положительный заряд $2+$. Такие комплексы при механической нагрузке материала могут приводить к неупругой релаксации путем диффузии энергосберегающих положений и дополнительной устойчивости структуры флюорита. Это должно быть записано, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами таких комплексов, а также сами-комплексы при повышенных температурах становятся не стабильными.

Таким образом, оптимальные условия для стабилизации ZrO_2 соответствуют комбинации трехвалентного характера введенного катиона и достаточной близости его радиуса к радиусу $Zr^{4+}(0,87\text{Å})$. Это положение оправдано примером стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия($Y^{3+}, 1,06\text{Å}$) и оксидами РЗМ. В дополнение к достижению стабильности структуры флюорита добавки Y_2O_3 и CeO_2 устойчивы к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что дает возможность производить спеченную керамику, имеющую в своем составе более 90% $t-ZrO_2$, которые являются наиболее перспективными из всех циркониевых керамик[4].

На рисунке 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$. Можно отметить, что практический фазовый коэффициент, который соответствует приведенной выше диаграмме, не реализуется из-за очень низкой диффузии ионов Zr^{4+}, Y^{3+}, O^{2-} .Высокотемпературные фазы с некоторыми добавками Y_2O_3 и режимы охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 является геометрическим местом температур, при которых свободных энергий $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ одинаковы. Приведенные интервалы температур условны и сильно зависят от того что скорости охлаждения твердых растворов и размеров зерна.

В дополнение к образованию твердых растворов на основе ZrO_2 в производстве высокопрочной керамики используется еще один способ стабилизации высокотемпературной модификации $t-ZrO_2$. После спекания механической смеси $Al_2O_3 - ZrO_2$ (рис.3.) с объемным содержанием ZrO_2 менее 30% образуются жесткие корундовые матрицы, удерживающие дисперсные включения $t-ZrO_2$. Это связано с высоким модулем упругости корунда, который меньше по сравнению с тепловым расширением ZrO_2 , в результате чего частицы $t-ZrO_2$ находятся в области сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала[4].

Устойчивость частиц $t-ZrO_2$ также зависит от их размера: нелегированные зерна $t-ZrO_2$ в матрице корунда преобразуются в $m-ZrO_2$ при температуре $20^\circ C$, если их размер превышает 0,6 мкм. Большие зерна трансформируются при повышенных температурах по сравнению с небольшими.

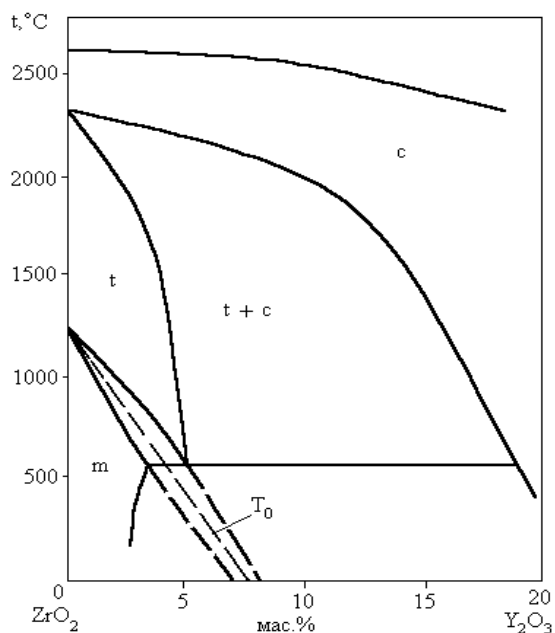


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$: T_0 – температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

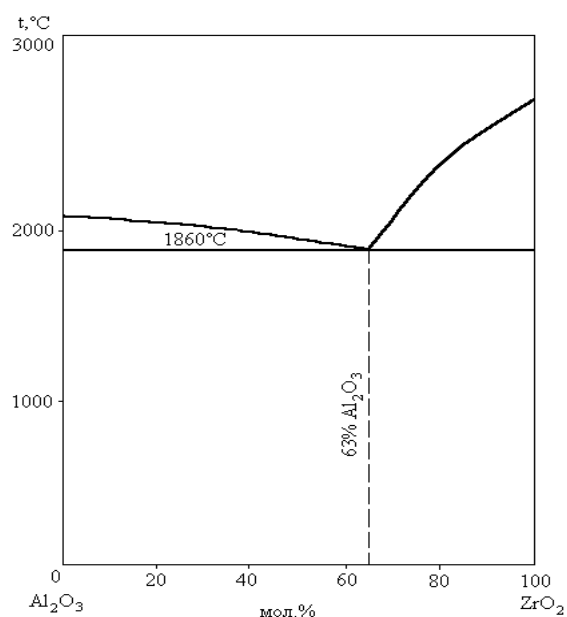


Рисунок 4 - Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

В дополнение к корундовой матрице можно использовать другие материалы. Свойства продуктов спеченного ZrO_2 связаны со степенью стабилизации на величину введенного стабилизатора. Именно по этой причине данные, представленные в литературе, сильно отличаются друг от друга, и, учитывая их, нужно всегда иметь в виду условия и степень стабилизации [4].

Спеченный ZrO_2 имеет очень высокую прочность при нормальных температурах и, самое главное, сохраняет высокую прочность до 1300-1500 °С. Это свойство ZrO_2 дает возможность использовать его в качестве конструкционного материала для работы при высоких температурах.

Прочность на изгиб при обычной температуре составляет 190-240 МПа. Модуль упругости при нормальной температуре 180 ГПа, а при 1200-1400 °С уменьшается до примерно 100 ГПа. С увеличением пористости все механические характеристики восстановления почти линейны.

Теплота вещества ZrO_2 равна 1,08 МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой и показана на таблице 1:

Таблица 1 – Удельная теплоемкость вещества ZrO_2

температура, к	273	873	1273	1473	1673
----------------	-----	-----	------	------	------

удельная теплоемкость, Дж/г	1	0,6	0,71	0,82	0,73
-----------------------------------	---	-----	------	------	------

По сравнению с другими оксидными материалами, теплопроводность ZrO_2 значительно ниже. Низкая теплопроводность является особенностью ZrO_2 . С ростом температуры теплопроводность всех оксидных материалов уменьшается, а теплопроводность ZrO_2 остается почти постоянной, незначительно возрастающей.

Низкая теплопроводность и относительно высокий коэффициент линейного расширения вызывают низкую термостойкость продуктов. Термическая стабильность продуктов циркония может быть значительно увеличена, если добавка (10-15%) добавляется к композиции моноклинного ZrO_2 , который имеет более низкий коэффициент. В этом случае из-за присутствия ZrO_2 различных модификаций, обладающих различными коэффициентами линейного расширения, микротрещины образуют более свободное смещение зерен с изменением температуры. Повышенная термостойкость имеют продукты, изготовленные из электроплавленного циркония.

Температура начальной деформации под нагрузкой изделий ZrO_2 очень высокая. Продуктов плотной спеченной структуры, изготовленной из чрезвычайно чистого ZrO_2 , она составляет 2400-2450 °С, оксид промышленного оксида составляет около 2200 °С.

Цирконий, в отличие от других оксидов (Al_2O_3 , MgO , BeO и др.) не представляет собой хорошим изолятором. Даже при умеренных температурах (1000 - 1200°С) теряются изоляционные свойства ZrO_2 .

Твердыми растворами ZrO_2 со стабилизированными оксидами RO и R_2O_3 обладают ионная (кислородоанионной) проводимость. Благодаря образованию что кислородные вакансии при замещении ионов Zr^{4+} ионами R^{2+} и R^{3+} . По мере того, как нарушения стехиометрии возрастают при повышенных температурах и в вакууме, электропроводность

возрастает. Максимум электропроводности происходит в композиции, при которой достигается полная стабилизация. Проводимость уменьшается с увеличением содержания примесей и в случае дестабилизации[5].

Ионная проводимость твердых растворов ZrO_2 , позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одним из применений являются топливные элементы, в которых температура вырастает до 1000-1200 ° С. Керамика ZrO_2 служит в качестве коллектора тока таких высокотемпературных химических источников тока. Высокотемпературные нагреватели от ZrO_2 разработаны и используются для нагрева в печах до 2200 ° С. Почти полное отсутствие смачиваемости стали ZrO_2 и низкая теплопроводность привели к ее успешному использованию для очистки стальных литейных ковшей и различных огнеупоров в процессе непрерывной разливки. В некоторых случаях диоксид циркония применяется для нанесения защитных покрытий на корунд или огнеупорный материал с высоким содержанием глинозема. Диоксид циркония широко используется для производства тиглей для плавки платины, titanium, niobium, niobium, иттрий, цирконий металлический и т.д..

Некоторые приложения из ZrO_2 было найдено в атомных реакторах. Свойство ZrO_2 для сохранения большой прочности при высоких температурах позволяет использовать его в качестве конструкционного материала..

Возможность получения высокой прочности циркониевой керамики связано с открытием так называемой трансформации упрочнения эффект за счет фазового перехода контролируемой $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. способные превращаться в $m-ZrO_2$. Трещины, возникающие при загрузке распространяются в материале, пока есть частицы в их переднем $t-ZrO_2$ [5].

С открытием усиливающего эффекта фазового $t \rightarrow m$ -перехода циркониевая керамика подвергается многочисленным исследованиям. Циркониевая керамика, из-за их способности образовывать различные оксиды добавками и используемыми режимами отверждения и отжига, часто называют «керамическими сталями». Ниже приведены основные классы

керамики циркония, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

1. CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 4а) Стабилизированный диоксид циркония: кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Чтобы реализовать это материал, добавок имеются MgO , CaO . У стабилизированного диоксида циркония имеются плохие механические характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до $4 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$ и применяются как огнеупорные материалы, или для технологий продукции твердых электролитов.

2. ZTC (Zirconia Toughened Ceramic) упрочненная диоксид циркония: дисперсные частицы $t-ZrO_2$ распределяются в керамической матрице и стабилизируются с помощью сжимающих напряжений. Наибольшее техническое значение имеют состав $Al_2O_3 - ZrO_2$ (ZTA: Zirconia Toughened Alumina рисунок 4б), которые используются, в первую очередь, в качестве инструментальных материалов[5].

3. (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 4в) Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ. Сформированный путем добавления в ZrO_2 оксидов Mg , Ca , Y и т.д. При спекании гомогенностей кубической фазы образуются крупные зерна кубического циркония. После отжига тетрагональные частицы появляются в двухфазной области, когерентно связанной с инкубационной фазой. В системах $ZrO_2 - MgO$ размер кубических частиц должны быть менее чем 0,25 мкм. В случае ограбления частиц когерентность нарушается и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание t -фазы почти около 40 %. PSZ благодаря высокой вязкости (K_{Ic} до $10 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$) и прочности ($\sigma_{изг}$ до 1500 МПа) применяются очень широко в области машиностроения.

4. (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 4г). Тетрагональный диоксид циркония TZP: Этот материал существует в системах $ZrO_2 - Y_2O_3(CeO)$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в части гомогенности t -фазы, и потом следует закалка.

Диссипация энергии при преобразовании фазы упрочнения в ТЗП особенно высока и приводит к оптимальной структуре, к чрезвычайно высоким механическим характеристикам: $\sigma_{изг}$ до 2400 МПа при K_{Ic} 15 МПа \times м^{0,5}. Вследствие этого ТЗП и высокой ионной проводимостью. В разных странах ТЗП уже прошел много испытаний в различных областях машиностроения и применяется для производства изделий конструкционных и инструментальных продукций [5].

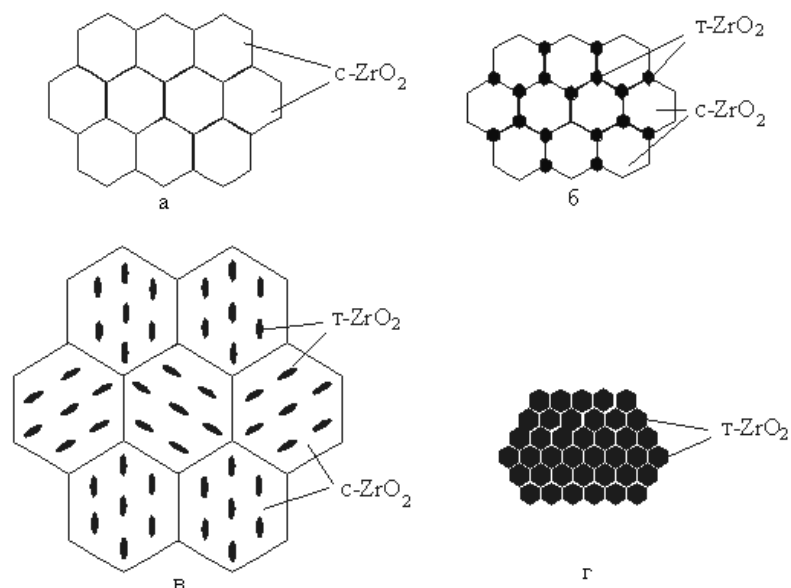


Рисунок 5 – Типичные структуры керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

По традицию керамика на основе ZrO₂ широко применяется в металлургической промышленности для изготовления деталей либа плавки металлов. На сегодняшний день, циркония керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов для конструкционных и инструментальных целей и используется в технологии получения деталей газовых турбин и дизельных двигателей, фрикционных узлов, уплотнительных колец насосов, элементов клапанов, распылительной камеры сопла, проволока Съемник , режущий инструмент.

К расплавом шлака и жидких металлических сплавов нашла применение в различных отраслях техники. Этот огнеупорный материал используется в плавильных агрегатах.

Согласно этим данным единственное соединение, образующееся в системе, – циркон $ZrSiO_4$ – разлагается на составляющие его оксиды при 1676°C . Эвтектика вблизи кремнезема содержит 97 мол. % SiO_2 и имеет температуру плавления 1687°C .

Торопов и Галахов [5] установили в системе $ZrO_2 - SiO_2$ при 2250°C область существования двух расплавов при содержании 58 – 77 мол. % SiO_2 , исчезающую при 2430°C .

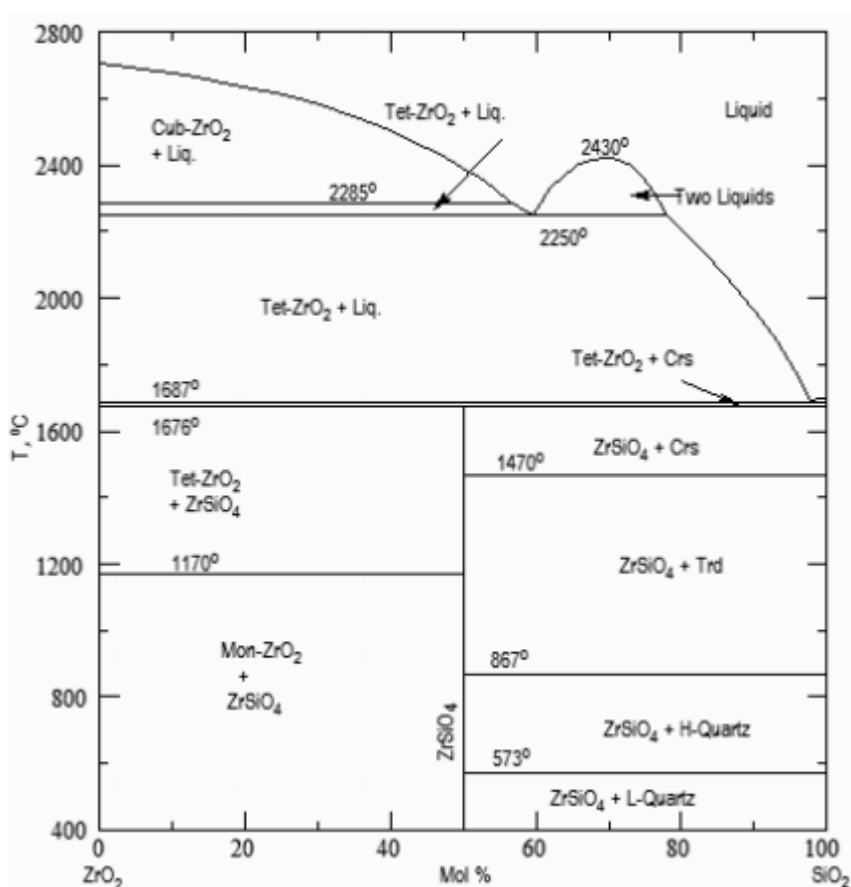


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы ZrO_2 - SiO_2

В системе отсутствуют твердые растворы SiO_2 в ZrO_2 , что согласуется с данными авторов [6], которые сообщают, что количество твердого раствора в фазах ZrO_2 не превышает 0,1 мол. %. Минерал циркон широко распространен в природе, на его долю приходится $>95\%$ мировой добычи циркониевых руд. что

обуславливает координацию между [6] и [8]. Этим, по-видимому, объясняется относительно невысокая температура диссоциации циркона.

Таблица 2 – Инвариантные точки системы ZrO_2-SiO_2

№	Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, мас.%		Температура, °С
			ZrO_2	SiO_2	
1	$ZrO_2 \cdot SiO_2 + ZrO_2$ (тв. раствор) + SiO_2	разложение	67,2	32,8	1540
2	ZrO_2 + две жидкости	ликвация	59,0	41,0	2250
3	ZrO_2 + две жидкости	ликвация	38,0	62,0	2250
4	ZrO_2 (тв. раствор) + SiO_2 + жидкость	эвтектика	5,0	95,0	1675

Единственным кристаллическим соединением является ортосиликатциркония ZrO_2-SiO_2 . Одна из особенностей его диссоциация на составляющие оксиды при нагревании до высоких температур. Форма изменения показана здесь



Рисунок 7 – Единственная кристаллизация соединения

Эта диссоциация является не только обратимой и так происходит при температуре около 1800 °С (нетым последовательных данных о температуре диссоциации ZrO_2-SiO_2), при котором ZrO_2 высвобождается в виде скрытокристаллического и SiO_2 находится в аморфной форме. В связи с тем, что циркон находится в определенном температурном диапазоне, зависит от степени чистоты $ZrSiO_4$, разлагается на составные оксиды, что он не имеет определенную температуру плавления. добавки, такие как CaO , FeO , резко понижают температуру диссоциации циркона. Однако, несмотря на то что диссоциация, циркониевые продукты имеют огнестойкость около 2000 °С

Циркон имеет очень благоприятные теплофизические свойства, Термическая стабильность циркона хорошо и превосходит термостойкость корунда циркония и муллита. Циркон обладает хорошими

электроизоляционными свойствами. Механическая прочность изделий из циркона достаточно высока. До сих пор циркон не был широко использован в технике, главным образом из-за ограниченного производства и высокой стоимости. Однако он широко используется в качестве добавок в массах, например, в специальных видах фарфора, авто- и радиоволн, в глазури, покрытия[7] .

1.2 Материалы ZrN и Zr(ON)_x и их свойства

ZrN, выращенный физическим осаждением из паровой фазы (PVD), представляет собой светло-золотистый цвет, подобный элементарному золоту. ZrN имеет удельное электросопротивление комнатной температуры $12\mu\Omega\cdot\text{см}$, температурный коэффициент удельного сопротивления $5,6\cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{см}/\text{К}$, температуру сверхпроводящего перехода $10,4\text{ К}$ и параметр релаксированной решетки $0,4575\text{ нм}$. Твердость монокристалла ZrN составляет $22,7 \pm 1,7\text{ ГПа}$, а модуль упругости - 450 ГПа .

Нитрид циркония является твердым керамическим материалом, подобным нитрид титана и представляет собой огнеупорный материал цементно-подобные. Таким образом, он используется в огнеупорах, керметах и лабораторных тиглях. При применении с использованием процесса нанесения покрытия методом физического осаждения из паровой фазы он обычно используется для покрытия медицинских изделий [5] промышленных деталей (особенно буровых долот), автомобильных и аэрокосмических компонентов и других деталей, подверженных высоким износостойким и агрессивным средам.

На диаграмме Zr-N (рисунок.8) показаны газовая фаза, жидкая фаза, раствор азота в ВСС-Zr (β -Zr) и раствор азота в НСП-Zr (α -Zr), а также нестехиометрический FCC σ -ZrN_x, где $x < 1$ при N % меньше, чем 50. Сообщение о фазе ZrN₄ в области однофазной σ -ZrN_{1-x}; Система азота циркония состоит из одной нитридной фазы σ -ZrN_{1-x}, аналогичной карбиду, где отношение N / Zr < 1. Gribaudo et al. [8] также указывают, что существует

фаза $\sigma\text{-ZrN}_x$, где $x = 0,5-1$ ниже 50 % N, аналогичная Zr-C система; однако выше 50 % N твердая фаза ZrN и газовая фаза N_2 существуют без высших нитридов.

Фаза ZrN_x на границе богатого Zr была исследована с использованием нескольких методов, таких как металлография, рентгеновская дифракция (XRD), твердость и электросопротивление. Eron'yan et al. [9] использовали давление паров и XRD для определения конгруэнтного плавления фазы ZrN_x при близкой к 3673 К при парциальном давлении N_2 * 6 Мпа.

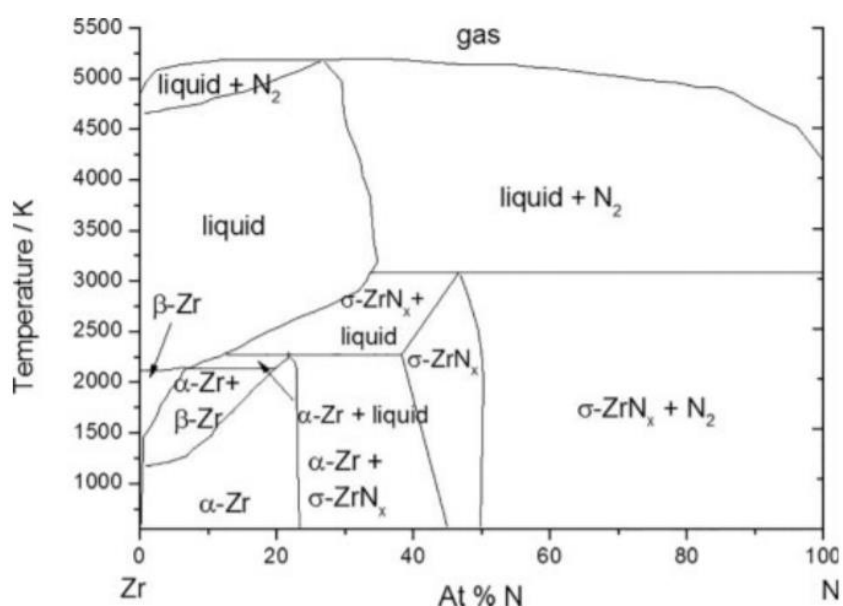


Рисунок 8 – фазовая диаграмма системы Zr – N

Тройные фазы циркония, кислорода и азота представляют интерес для многих применений из-за их необычных тепловых, электрических и механических свойств. [10-12] Однако относительно относительно высоких высокотемпературных фаз известно немного. В частности, не сообщалось о плавлениях в тройных системах Zr-O-N. Для двоичных систем Zr-O и Zr-N отношения плавления известны относительно хорошо.

На рисунке 9 показаны высокотемпературные части соответствующих двоичных фазовых диаграмм. Твердые фазы, богатые цирконием в обеих системах, представляют собой α и β фазы Zr. Высокотемпературные части фазовых диаграмм качественно подобны, и оба показывают существование

расширенных жидких растворов. Высокотемпературная модификация γ -ZrO₂ плавно гомогенна при 2710 °С. В системе Zr-N, твердый ZrN разлагается несогласованно с образованием обогащенного Zr расплава и газовой фазы при 3410 °С.

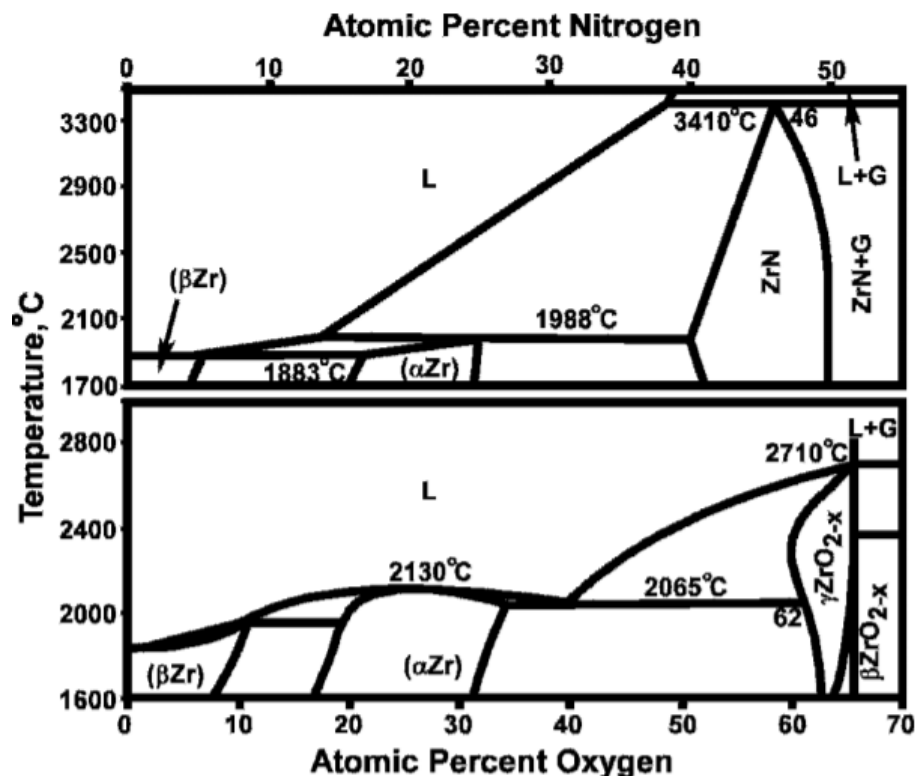


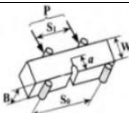

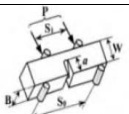
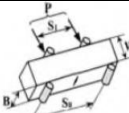
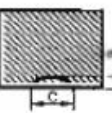
Рисунок 9 –Высокотемпературные части бинарных диаграмм фазы Zr-O и Zr-N.

Псевдобинарная система ZrO₂-ZrN_{4/3} интенсивно изучалась из-за возможности стабилизации циркония путем замещения азота. Тем не менее, тройная система Zr-O-N не исследовано всесторонне. Ряд исследований фаз в системе Zr-O-N был обусловлен интересом к механизму горения частиц Zr в воздухе. В этих экспериментах частицы Zr частично сжигались на воздухе и гасили либо в инертного газа или падением на алюминиевую фольгу. Сочинение история горящих частиц циркония была определяемый методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для многих одинаково произведенных и воспламенившихся частиц закаленных после различных периодов горения. Результаты показали, что скорость растворения азота была первоначально выше, чем кислорода. Однако темпы растворение азота

достигало максимума и уменьшалось, в то время как скорость растворения кислорода оставалась относительно высоко в течение всего процесса сгорания частиц. наблюдаемое уменьшение концентрации растворенного азота указали предел растворимости для азота в расплавленном состоянии Zr-O-N. [13]. Фазовые композиции в закаленном Zr образцы, которые были частично сжиганы на воздухе, В дополнение к оксинитриду $ZrO_2-ZrN_{4/3}$ фазы, богатые Zr включениями наблюдались с составы, рассеянные между ZrN и $ZrO_{0,25}$.

Трещиностойкость керамики долгое время оценивали различными методами, предназначенными для испытания металлов. И лишь в 90-х годах прошлого века начали стандартизировать методы ее испытания на трещиностойкость, а также проводить международные исследования с целью сравнительной оценки этих методов.

Таблица 3 - Традиционные методы испытания керамики на трещиностойкость(объединены этапы 2 и 3 разрушения образца)

Образец	Концентратор напряжения (этап 1 наружения)	Характеристика
	SEPB (Single Edge Precracked Beam)	 Аналогичный используемому при испытаниях металлов. Точность зависит от стурктуры
	CNB (Chervon Notched Beam)	 При испытаниях регистрируют зависимости усилие – прогиб, изготовить точный шевронный надрез в образце технически сложно
	SCF (Surface Crack in Flexure)	 Применим для испытания плотных мелкозернистых материалов

	<p style="text-align: center;">SEVNB (Single Edge V- Notched Beam)</p>	<p>Оптический метод, пригодный для испытания различной керамики, характеризуется разбросом</p>
	<p style="text-align: center;">SENB (Single Edge Notched Beam)</p>	<p>Приближенный метод. Значения трещиностойкости могут быть значительно выше, определяемых по стандартным методам</p>

Для таких испытаний рекомендуется применять разрушаемые при изгибе образцы в виде прямоугольных балок, на которые наносятся концентраторы напряжения различной формы (табл. 4). Интересно, что эти методы не особенно отличаются от метода, основанного на идеях работы, задачей которой была разработка стандарта, предназначенного для испытания металлических материалов. И даже специалисту бывает нелегко выбрать “оптимальный” метод, так как далеко не все они пригодны для оценки различной керамики и не всегда применимы в условиях обычной лаборатории.

Возможно поэтому (если судить по публикациям) технологи часто применяют более простые методы испытаний: метод БЕКВ (табл. 4), упрощенный (трещина заменена пропилом) вариант метода БЕРВ, основанный на анализе трещин, образовавшихся при внедрении индентора в полированную поверхность образца. Следует заметить, что, в отличие от случая металлических материалов, результаты исследования трещиностойкости керамики пока еще редко применяются при конструкторских расчетах сопротивления изделий распространению в них опасных трещин, а лишь используются с целью сравнительной численной оценки ее сопротивления разрушению. Иначе говоря, последнее в какой-то степени напоминает эпоху палеолита, когда для изготовления инструментов и оружия приходилось работать с такими хрупкими материалами, как камни.

1.3 Современные технологии оксидных керамик

1.3.1 Получение исходных порошков

Существуют следующие методы для получения порошков: Физико-химические методы получения порошков понимаются такие технологические процессы, в которых, Полученный порошок может отличаться по химическому составу от исходных продуктов.

Дробление в мельницах. Самым простым аппаратом для шлифования является сферическая вращающаяся мельница, которая представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся шлифовальные тела, часто только из стальных или карбидных шариков. Важную роль играет скорость вращения мельницы, количество шлифовальных тел, их форма, масса материала, загруженное шлифование, продолжительность шлифовальной среды[6].

Дробление в шаровых вибрационных мельницах. Шаровые вибрационные мельницы (рисунок. 10) обеспечивают быстрое и точное шлифование различных материалов, например карбидов титана, вольфрама, кремния, охрома, ванадия, бора и т. д.

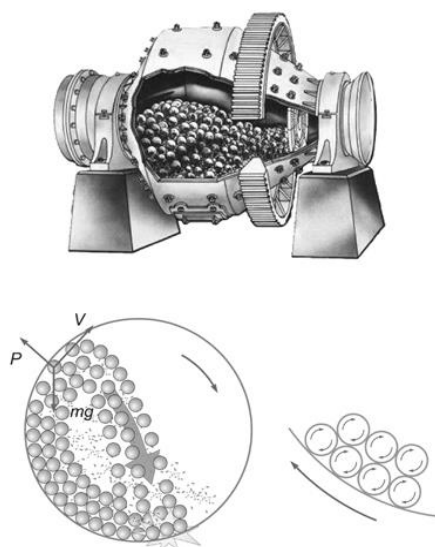


Рисунок 10 – Приборы шаровой мельницы схема перемещения шариков в барабан

Измельчение бронзы и алюминия можно получить путем вибрационного шлифования, а алюминиевое призму-шлифование должно выполняться в жидкой среде, чтобы избежать взрыва.

Основные показатели режима помола, такие как мельницы коэффициента заполнения измельчающей среды и измельчающий материал, массовое соотношение между ними, типа помола (сухой или влажный), обычно устанавливаются эмпирически с учетом свойств материал, подлежащий дроблению и требуемая тонкость помола. Материал для мелющих тел чаще всего стали или твердых сплавов [6].

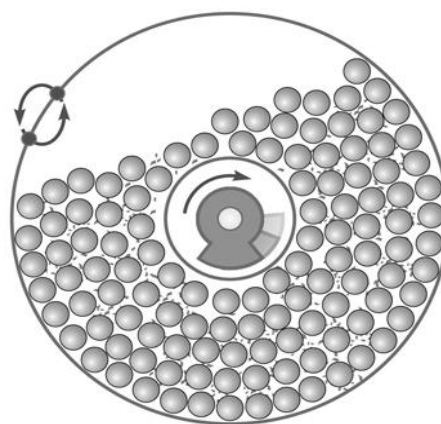


Рисунок 11 – Схема работы вибрационной мельницы

Измельчение в вихревых мельницах. Основной шок и абразивные силы возникают, когда частицы материала наземного сталкиваются в вихревой мельнице (рисунок 12). Полученные частицы могут иметь разные формы: околочную, шелушащуюся, сферическую, пластинчатую (с углублением на поверхности). В результате вихревого помола, очень тонкие и пирофорные порошки могут быть получены, например, порошки железа.

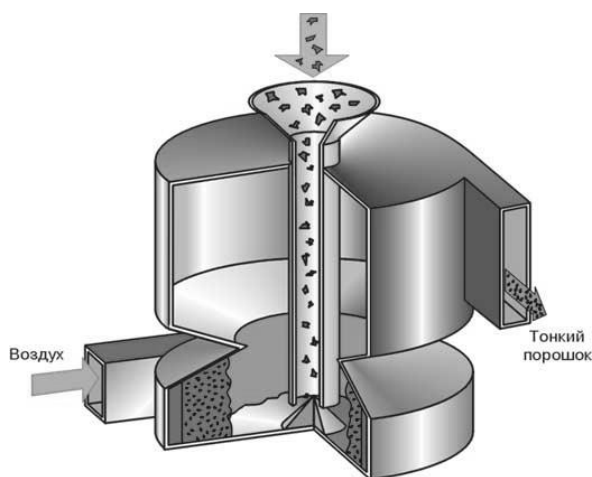


Рисунок 12 – Схема работы вихревой мельницы

Дробление планетарных центробежных и гироскопических мельниц. Планетарные центробежные мельницы (рис.13) позволяют выполнять мелко-измельчение трудноизвлекаемых материалов во много раз быстрее, часто на обычных шаровых, оварияльных и вибрационных мельницах. Каждый из 2 -- вертикально расположенный барабан с шлифовальным материалом вращается вокруг своей собственной продольной оси, так что вокруг оси, общей для диска, на котором он закреплен. Направления вращения противоположны [6].

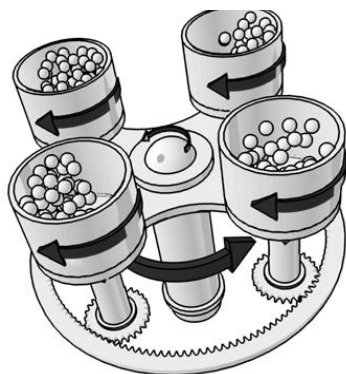


Рисунок 13 – Схема работы планетарной мельницы

Измельчение с помощью ультразвука. Механизм ультразвукового удаления состоит в расклинивающем действии кавитационных воздействий. В течение первых 5 минут ультразвукового воздействия, все голые швы между зернами срабатывают, что приводит к максимальному разрушению материала. Определенный вклад в измельчении твердых частиц производится их столкновении друг с другом и трения по отношению к жидкости, так как под

действием ударной волны, они приобретают очень значительное ускорение, начинает двигаться в жидкости со сверхзвуковой скоростью.

Диспергирование осуществляется в спирте, воде, ацетоне и других жидкостей. Полученные порошки являются достаточно химически чистыми, но частицы содержат больше микроискажений, после того, как измельчение в шаровой мельнице[6].

1.3.2 Способы формования оксидных порошков

Прессование - формирование порошкообразных металлов - одна из трудоемких операций порошковой металлургии, которая приводит к применению приложенной силы из бесформенного свободно текучего порошка для получения относительно сильного прессования тела, близкого по форме и размеру к форму и размеры готового продукта, принимая во внимание изменения размеров в процессе спекания. Прессование порошковых материалов основано на приготовлении смеси порошков данного химического и гранулометрического состава, дозирования и обратной засыпки смеси в пресс-форме, особенно прессования, овипрессовки заготовок и контроля качества. Условиях прессование (давление, схема, холодный, горячий и т.д.) определяет физико-химические и механические свойства готовых изделий, их эксплуатационной цели.

Зависимость давления прессования от плотности уплотнений. Увеличение плотности прессовки за счет увеличения давления является неравномерным. На первом этапе прессования как показано на рисунке 9 (рисунок 9), наибольшее увеличение давления уже вызывается значительными увеличениями плотности прессовок, и с последующим прессованием, наоборот, также очень высокое давление приводится лишь к незначительному увеличению плотности [7].

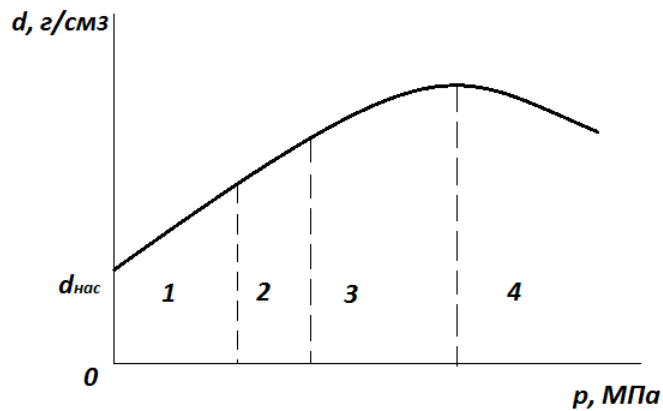


Рисунок 14 – Диаграмма зависимости плотности прессовок от давления прессования: 1 - 4 - стадии прессования

Эта зависимость объясняется рядом последовательных стадий уплотнения, каждый из которых может быть визуально представлен с использованием моделей Зеелига (рисунок 15).

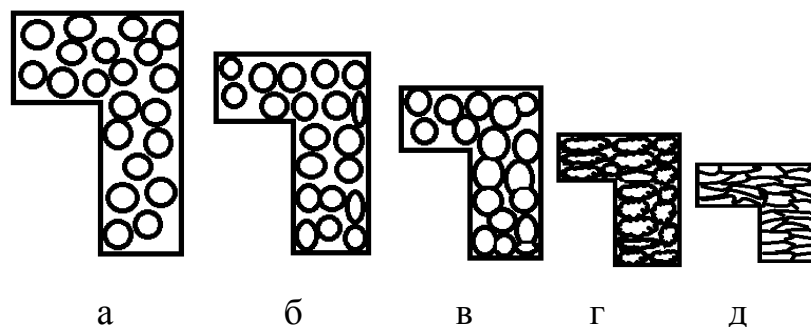


Рисунок 15 –Этапы прессования закрытых форм: а - засыпка порошка; б, в - разрушение лингвистики; г - начало деформации частиц; д - конец прессования

1.3.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах

Холодная статическое прессование применяется для изготовлении конструкционных и инструментальных деталей. Легко автоматизировать и обеспечить закупку заготовок в форме и размере соответствующих готовых изделий. В большинстве случаев продукты, прессованные в закрытые формы, не подвергаются дальнейшей механической обработке, а после спекания они вводятся в действие или подвергаются дополнительной обработке, чтобы улучшить состояние поверхности, увеличить точность по размеру и придать специальные свойства [7].

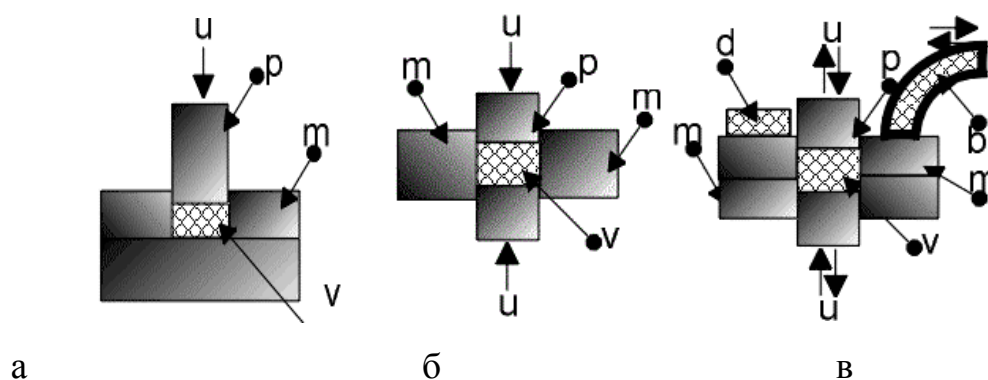


Рисунок 16 – Различные варианты прессования: а – прессование с одним пуансоном; б – прессование с двумя пуансонами; в – прессование с автоматически заполнением пресс-формы и выталкиванием готовой прессовки (u – направление усилия, m – матрица пресс формы, p – пуансон, v – прессуемое вещество (порошок), b - бункер-питатель, d – спрессованная деталь) [7]

1.3.2.2 Горячее прессование

Горячим прессованием (называемое случаем и спеканием под давлением) представляет собой комбинированный процесс прессования и спекания. В зависимости от того что характеристики порошков и ряда других факторов процесс как обычно проводят при температуре 0,5-0,8 от точки плавления формованных материалов и при удельных давлениях от одного до десятка мегапаскалей.

Горячее прессование позволяет реализовать увеличение текучести материалов, наблюдаемых с повышением температуры, и в ряде случаев получить практически непроницаемые продукты. Благодаря того что более низким температурам и меньшей длительности процесса, по сравнению с обычным спеканием, кристаллы роста ограничены, и мелкозернистая структура материала достигается. В то же время этот способ обещает даже тогда, когда полное спекание материала не требуется. Выбор режимов процесса, можно стимулировать увеличение роста кристаллов, необходимого для производства керамики [8]. Процесс горячего прессования является менее чувствительным к определенным физическим свойствам и технологическим характеристикам сырья (в частности, диффузионная подвижности и

распределении зерна), который играет исключительную роль во время нормального погружения. В то же время в ходе этого процесса начальная активность порошков играет важную роль (по сравнению с обычным спеканием). При горячем прессовании большой вклад в спекание, связанный с активным состоянием исходных компонентов, в связи с самой короткой продолжительностью процесса. Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей степени переходного равновесия структуры порошков в область температурного завершения процесса.

Поскольку во время горячего прессования временная технологическая связь обычно не требуется

В отличие от холодного прессования, давление значительно увеличивается, что необходимо для прохождения процесса спекания, который, в свою очередь, при внешнем давлении, в свою очередь, значительно уменьшается (по сравнению с обычным спеканием). Давление прессования в этом процессе, может быть уменьшена на порядок или больше по сравнению с обычным прессованием. В то же время, с горячим прессованием, температура процесса, как правило, 100 - 400 ° C ниже, чем при обычном спекании, что в некоторых случаях может исключить нежелательные процессы, связанные с высокой температурой. Последние в случае получения керамики, например тип ЦТС, позволяют исключить испарение Ий, отмечающееся при обычном спекании [9].

Технология получения продуктов горячим прессованием состоит из следующих основных операций: подготовка порошков, подготовка пресс-форм.

Макеты установок для процесса горячего прессования чрезвычайно разнообразны. На рисунке 17 показано, например, схема установок и форм для горячего прессования в соответствии с данными [9].

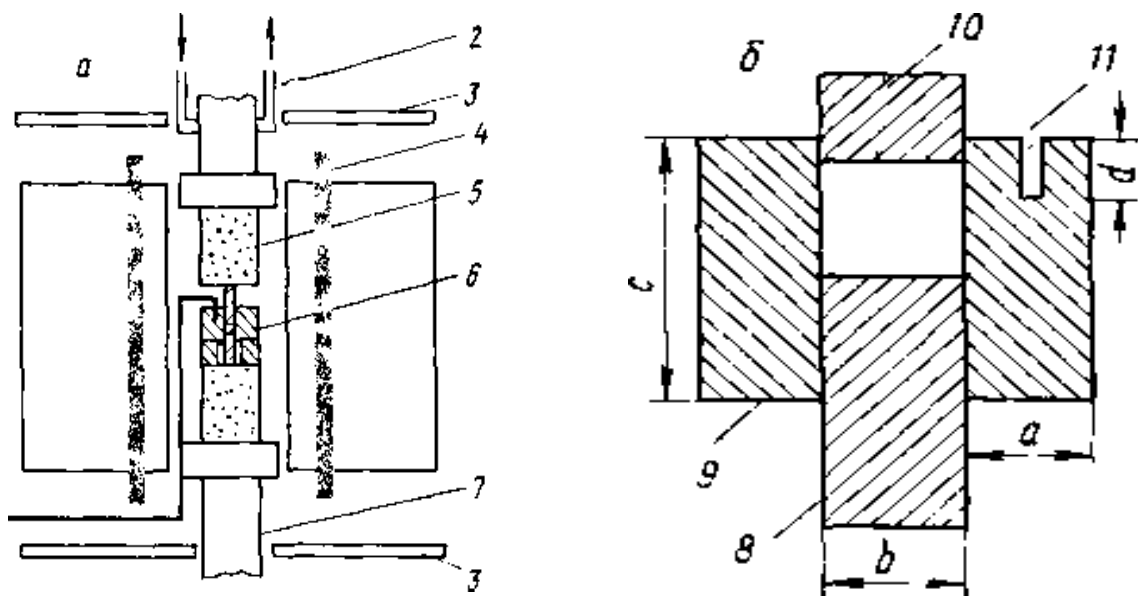


Рисунок 17 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силитовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний пуансон; 9 — корпус формы; 10 — верхний пуансон; 11 — щель для термопары

Установка состоит из печи и механизма прессования под высоким давлением. Печь имеет кольцевую форму и нагревается нагреванием силикатных стержней. Формовочный механизм снабжен регулирующим устройством, которое позволяет поддерживать постоянное давление [9].

Основная трудность метода горячего прессования заключается в выборе материала технологического оборудования (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокой механической и химической стойкостью, теплостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в температурном диапазоне горячего прессования. Наиболее сложный вопрос заключается в обеспечении механической прочности форм при температурах процесса. В большинстве случаев используются графитовые формы. В зависимости от типа и размера продуктов при горячем прессовании в графитовых формах температуры от 2000 — 2500 °С при $P_{\text{уд}} = 50 \div 100$ МПа. Однако части графита в воздушной среде постепенно сжигаются и, кроме того, могут оказывать восстанавливающее воздействие [9].

1.3.2.3 Гидростатическое прессование

Процесс прессования осуществляется резиновыми оболочками, которые подвергаются всестороннему сжатию давления передачи рабочей среды. В этом случае исключаются как потеря фрикционного давления на металлическую форму, так и различия в установленных коэффициентах сжатия в отдельных частях формованного тела. Особенно эффективен этот способ при получении изделий, которых намного превышает [9].

В ряде случаев, изостатическое прессование также используется для производства изделий из относительно простой и благоприятной конфигурации, если это необходимо, чтобы обеспечить устранение внутренних напряжений и максимальные их однородности, предотвращают даже небольшую деформацию при стрельбе, вызванную непостоянством усадки огня в разных направлениях и на разных участках.[9].

У гидростатического прессования принципиальная схема которая приведена на рисунке 18 Этот метод даёт возможность изготавливать из порошковых, пластичных, малопластичных и непластичных образных материалов высокопрочных изделий, формы и размеры которых не позволяют применить для других способов изготовления изделий [10].

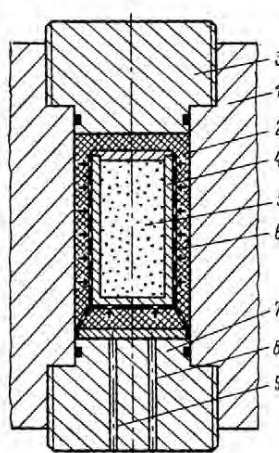


Рисунок 18 - Основная схема изостатического прессования: 01 - сосуд высокого давления; 2 - жидкость под высоким давлением; 3-верхний затвор; 4 - эластичная форма; 5-прессовый порошок; 6 - перфорированная корзина; 7- нижние ворота; 8 - высокое давление; 9 - сточные воды

1.3.3 Спекание оксидных керамик

Спекание порошковых материалов проводится при $0,7 \dots 0,9$ абсолютной температуре плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основных металлов в многокомпонентных системах порошков. Спекание состоит из нагревания изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этих температурах и охлаждения до комнатных температур.

В металловедении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами. [11].

С термодинамической точки зрения спекание можно рассматривать как процесс восстановления атомно-кристаллической структуры металла частиц, а также как процесс перемещения атомов из энергетически «невыгодных» мест в такие места, где свободная энергия системы минимальна. Спекание – кинетический процесс освобождения порошковой системы от неравновесных дефектов.

Поры и их роль в процессе спекания. При холодном прессовании металлических порошков получить беспористые заготовки практически невозможно, в результате чего они содержат межчастичные поры, исходное состояние которых оказывает влияние на кинетику спекания за счёт изменения формы пор, их залечивания и полного исчезновения. Помимо пор, связанных с прессованием, частицы порошков содержат большое число микропор, рыхлостей и т.п., которые при спекании могут перераспределяться внутри частиц, залечиваться, коалесцировать и оказывать влияние на процессы, происходящие при спекании, как на поверхности частиц, так и внутри них [11].

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

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

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

Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [12] разработана методика определения кинетики спекания НП.

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц. При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке их формы и коалесценции за счет растворения и осаждения. Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы [13].

В работах [14-16] 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 с диффузионным механизмом спеканий. Там же была выдвинута гипотеза о том, что начальная стадия спекания НП определяется флуктуационным плавлением НЧ, термодинамические параметры которых подвержены флуктуациям. Во время нахождения частицы в жидком состоянии, флуктуационно расплавившаяся частица заполняет собой пустоты между соседними частицами и объединяется с ними. Одним из ключевых вопросов в развитии флуктуационной теории спекания нанопорошков на начальной стадии является определение механизма объединения (слияния) флуктуационно расплавленной частицы с соседями.

В работе [17] было показано, что волнистая модель спекания НП хорошо описывает начальную стадию спекания при низкой температуре (близко к температуре начала спекания). В предположении, что волнистая расплавленная частица объединяется с одной соседней частицей максимального объема, результаты расчетов были лучше всего согласуются с экспериментом.

1.4 Методы активированного спекания

Цель разработки методов активированного спекания представляется собой созданием оптимальных условий для процесса спекания. В то же время, они имеют тенденцию к увеличению степени уплотнения а также снижения температуры спекания. В технологии механической активации наиболее широко используется. Наряду с этим что существуют способы горячего прессования, всплеска давления и кратковременного спекания (термическая активация процессов спекания из-за увеличения скорости и температуры нагрева).

Активированное спекание порошков - спекание активных порошков - порошки с неупорядоченной кристаллической структурой, высокой дисперсностью, неоднородностью, неустойчивостью фазы, то есть порошки с структурной и термодинамической неустойчивостью атомов.

В процессе спекания, более активный порошок считается тот, чье нажатие клейкого равновесий становится более плотной на более высокой скорости, а активность однозначно связаны с наличием дефектов в кристаллической структуре порошка. Дефекты, определяющие активность, должны быть постоянными при температурах определения активности; это означает, что в разных температурных диапазонах активность определяется различными типами дефектов[19].

Каждой скорости нагревания соответствует определенная температура T_{\max} , при которой наблюдается максимальная скорость уплотнения.

Активированное спекание – это не так просто интенсивная усадка активны порошков, а прежде всего процесса, при котором максимум дефекты структуры порошков реализуется в уплотнении образца (изделия) либо в увеличении межчастичных контактов.

Активирование спекаемого вещества может происходить различными физико-механическими механическими, физическими и химическими методами.

Механические методы: измельчение порошков в различных аппаратах или их деформация под нагрузкой, например, под воздействием ударных волн. В первом случае активация обусловлена главным образом увеличением поверхности, а во втором – образованием дефектов структуры.

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

К химическим методам активирования порошков тугоплавких соединений можно отнести все способы, обеспечивающие получение дисперсных частиц, например, осаждение из растворов, синтез в плазме, синтез нестехиометрических соединений, а к химическим методам активирования процесса спекания – легирование металлами и соединениями, воздействие сублимации газовых сред[20].

1.5 Искровое плазменное спекание

В последнее время эффективным методом консолидации порошковых материалов с образованием наноматериалов относящихся к классу конструкционных керамик[20]. Метод ИПС является инновационной

технологией для получения материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, представляющими собой как керамические, так и смешанные металлокерамические матрицы [21].

Теория искрового плазменного спекания (ИПС) основана на явлении электрического искрового разряда, когда импульс тока высокой энергии мгновенно порождает искровую плазму при высоких локальных температурах между частицами. Энергия искры испаряет загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Тепло концентрируется на поверхности частиц, вызывая пластическую деформацию, которая способствует достижения высокой плотности.

Прибор Plasma Sintering производства японской фирмы Sinter land INC. Он направлен на проведение научных исследований и экспериментов, чтобы создать широкий спектр новых материалов серийного производства. Основным принципом системы является отсутствие использования оборудования, даже если неподготовленный персонал может обеспечить эффективное и качественное спекание.

Технология ИПС даёт возможность работать на переднем крае порошковой металлургии: широчайшие возможности спекания различных неорганических материалов, включая чёрные и цветные металлы.

Процесс искрового плазменного спекания начинается с прессования порошкового материала под большим давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, формируемого с помощью уникального генератора постоянного тока, в участках образования контактных перешейков между частицами спекаемого материала концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает пространственную точность прессовки и однородность компактного материала.



Рисунок 19 – Установка искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering - Labox 650, Sinter Land, Япония) [22]

По сравнению с обычными методами система спекания искровой плазмы позволяет получать высококачественные спеченные материалы при более низких температурах и в течение более короткого времени. Например, возможно так получение аморфных материалов, за короткое время при температуре которая ниже чем температуры кристаллизации. Таким образом, становится возможным контролировать полученную микроструктуру, контролировать рост кристаллов, сохранять исходные свойства материалов. В зависимости от проблемы спекание может проводиться под давлением, в присутствии инертных газов или также в вакууме. Система работает в диапазоне температур до 2400°C [23]. Контроль температуры осуществляется с использованием термопары или пирометра. Все системы ИПСoThermal Technology позволяют вам программировать параметры давления, мощности и данных[21].

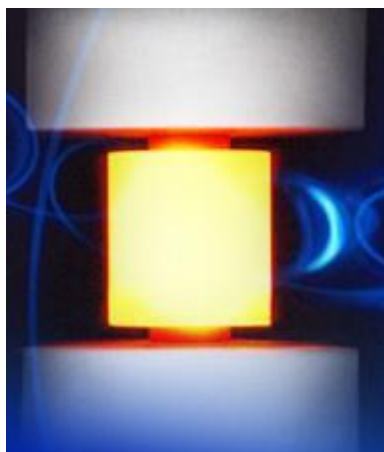


Рисунок 20 – Процесс искрового плазменного спекания

Технология ИПС была разработана и внедрения самых сложных исследований новых материалов. Специально разработанное водяное охлаждение вакуумной камеры - «вертикальный цилиндр», позволило увеличить размеры спеченного образца. Высокоэффективная тепловая защита системы повысит удобство и безопасность обработки спеченных материалов. Кроме того, для повышения безопасности система имеет встроенные модули для визуального контроля и предупредительных сигналов, а также возможность автоматических управлений[23].

Преимущества технологии ИПС:

- Общая плотность и пористость контролируемая
- Равномерное спекание не только однородных и разнородных материалов
- Удобность для использования
- Высокая коэффициент КПД
- Испарение существующих примесей
- Производства деталей сразу в окончательной виде и получение профиля.
- Минимальный размер зерна
- Минимальное влияние на структуру продукции
- Низкие себестоимости

Конкурентные преимущества технологии ИПС:

- Удаленное компьютерное программирование системы с выходом полной графической информации
- Сбор данных – входит в стандартную комплектацию
- Гидравлическая система с цифровым сервоприводом для ультратонкого контроля силы
- Независимости точного усилия поддерживаются от расширения или уплотнения материала
- Передняя нагрузка
- Увеличенная рамка жесткости
- Малый импеданс, чтобы обеспечить чистую текущую волну
- Открытый и гибкий дизайн системы
- Гидравлический и вакуумный пост может быть расположены сбоку либо сзади системы
- Все системы агломерационных компаний с искровой плазмой ThermalTechnology включают:
 - Сбор рабочих времени
 - Современные источники питания высокой производительности с четкой прямоугольной формой
 - Полностью программируемых источников питания с возможностью регулировки сигнала в ходе рабочего процесса
 - Гидравлическая система управляется сервоклапаном, для того, чтобы гарантировать, что точное управление
 - Передняя загрузка — открывающая передняя стенка камеры [25]

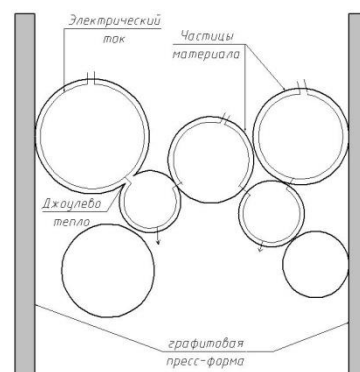
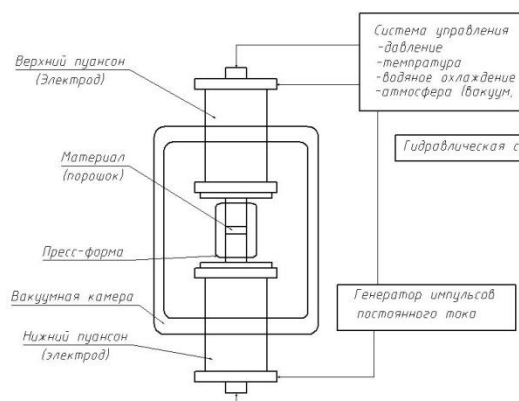
В настоящее время промышленные модели ИПС используются в производственном процессе ведущих современных автомобильных компаний, машиностроительных предприятий, производители электронных и оптических приборов и т.д.

Таблица 4 – Технические применения ИПС [23]

Материалы для электроники	термоэлектрические полупроводники,
---------------------------	------------------------------------

	мишени, магнетики и диэлектрики и др.
Нанофазные материалы	сплавы типа Al-Si
Твердосплавные инструментальные материалы	вольфрамокобальтовые с кобальтовой связующей фазой (WC/Co), керамические или металлокерамические режущие инструменты, коррозионно- и износостойкие материалы.
Алмазные инструментальные материалы	соединение кобальта и бронзы, дроблёного и цельного камня, крошащие резцы и резервуары, режущие лезвия и пр.
Пористые материалы	керамические и металлические биореакторы, фильтры, материалы аккумуляторных батарей.
Материалы для литья и прессования	материалы для прессования, волочения, пресс-формы и т.п.

Основным отличием ИПС от ГП является способамс нагревания, осуществляемый электрическим потоком, который пропускается непосредственно через пресс-форму и размещенный в ней. В этом случае, искровой разряд (эффект плазма) возникает на границе контакта частиц материала, что облегчает перенос вещества с искровым плазмы и образование мостиков между частицами, их дальнейшими расширениями и пластической переориентацию частиц под влияниями внешнего давления (рисунке 16Б).



А

Б

Рисунок 21 – Технология спекания искровой плазмы: А - базовая схема синтеза ИПС Б —общая схема нагрева методом ИПС

Также, в процессе классического горячего прессования, тепловая энергия эффекта Джоуля сообщается материалу извне (от индукционного или резистивного нагревателя), в результате этого между центром и периферией (поверхностью) заготовки существует значительный градиент температур (пространственная неоднородность температуры) особенно при большом объеме заготовок. В связи с этим возможностям горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены из-за того что риск получения неоднородного материала и, соответственно, свойства. Кроме того, цикл горячего прессования занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной выдержки, необходимой для выравнивания температуры заготовки. Технология ИПС позволяет решить оба этих недостатка ГП: риск неоднородности изделия и большая длительность цикла [25].

1.6 Методы исследования состав материалов

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) представляет собой тип электронного микроскопа, который создает изображения образца, сканируя поверхность сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, создавая различные сигналы, которые содержат информацию о рельефе и составе поверхности образца. Электронный луч сканируется в шаблоне растрового сканирования, а положение луча объединяется с обнаруженным сигналом для создания изображения. SEM может достичь разрешения лучше, чем на 1 нм. Образцы можно наблюдать в высоком вакууме в обычном СЭМ или в условиях низкого вакуума или влажности в переменном давлении или в окружающей среде SEM и в широком диапазоне криогенных или повышенных температур со специальными инструментами. [26]

Наиболее распространенным СЭМ режимом является обнаружение вторичных электронов, испускаемых атомами, возбуждаемыми электронным пучком. Количество вторичных электронов, которое может быть обнаружено, зависит от топографии образца. Сканируя образец и собирая вторичные электроны, которые испускаются с помощью специального детектора, создается изображение, отображающее топографию поверхности.

Чтобы использовать традиционные сканирующие электронные микроскопия, необходимо, эти исследования вынуждено проводятся в высоком вакууме в камере для образца. Поэтому образцы, которые способны проводить газ, пар и так талее подвергаются предварительной сушке или замораживанию. С другой стороны, при исследовании диэлектрических веществ электронный пучок приводит к зарядке поверхности образца, для того что бы в свою очередь снижает качество получаемых изображений.



Рисунок 22 – Общий вид цифрового сканирующего электронного микроскопия типа EI Tecnai G² Spirit Twin 120 kV Cryo-TEM

Процесс индуцированного тока в сканирующей электронной микроскопии используется для изучения р-п переходов, дефектов и свойства неосновных носителей в полупроводниках. Суть метода индуцированного тока является создание электронно-дырочных пар в полупроводнике с помощью электронов микроскопа пучка.

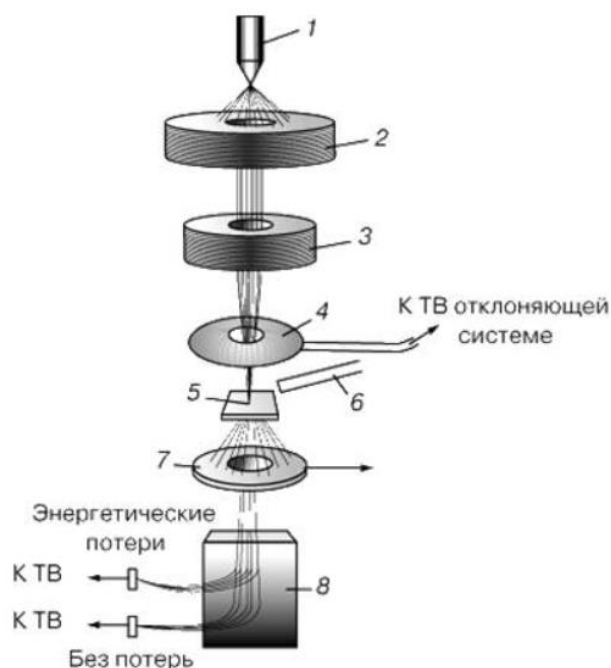


Рисунок 23 –Схема работы растрового электронного микроскопа. 1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза; 4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов; 7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор.

Обычная СЭМ требует, чтобы образцы отображались под вакуумом, поскольку газовая атмосфера быстро распространяется и ослабляет электронные пучки. Как следствие, образцы, которые производят значительное количество пара, например, мокрые биологические образцы или нефтеносные породы, должны быть либо высушены, либо криогенно заморожены. Процессов, связанных с фазовыми переходами, таких как сушка адгезивов или плавление сплавов, транспортировка жидкости, химические реакции и системы с твердым воздухом-газом, вообще не наблюдается. Однако некоторые наблюдения живых насекомых были возможны.

Первая коммерческая разработка ESEM в конце 1980-х годов позволила наблюдать образцы в газовых средах низкого давления (например, 1-50 торр или 0,1-6,7 кПа) и высокой относительной влажности (до 100%), , Это стало возможным благодаря созданию детектора вторичных электронов, способного работать в присутствии водяного пара и с помощью ограничивающих давление апертур с дифференциальной накачкой на пути электронного пучка для разделения вакуумной области (вокруг пушки и линз) из камеры пробы.

Первые коммерческие ESEM были выпущены ElectroScan Corporation в США в 1988 году. Electroscan был захвачен компанией Philips (которая позже продала свое подразделение электроники в FEI Company) в 1996 году.

ESEM особенно полезен для неметаллических и биологических материалов, потому что покрытие углеродом или золотом не является необходимым. Незапланированные пластмассы и эластомеры могут быть подвергнуты регулярному исследованию, так как могут быть нанесены необработанные биологические образцы. Покрытие может быть трудно отменить, может скрывать небольшие признаки на поверхности образца и может уменьшить ценность полученных результатов. Рентгеновский анализ затруднен с покрытием из тяжелого металла, поэтому углеродные покрытия обычно используются в обычных СЭМ, но ESEM позволяет выполнять рентгеновский микроанализ на непокрытых непроводящих образцах; однако некоторые специфические для ESEM артефакты вводятся в рентгеновский анализ. ESEM может быть предпочтительным для электронной микроскопии уникальных образцов из криминальных или гражданских действий, где судебный анализ может потребоваться повторить несколькими экспертами.

Можно исследовать образцы в жидкости с помощью ESEM или с помощью других методов жидкостной фазовой электронной микроскопии. [27]

Матричный метод, в котором свободный ZrO_2 считался распределенным в матрице (кубическая фаза), дал приблизительно равные коэффициенты массового поглощения для моноклинной и кубической фаз. Полиморфная техника, в которой кубическая фаза считалась полиморфом ZrO_2 и в которой использовались интегральные интенсивности, дала лучшие результаты.

Поэтому вынужден использовать метод рентгенофазового анализа (РФА), Матричный метод, в котором свободный ZrO_2 считался распределенным в матрице (кубическая фаза), дал приблизительно равные коэффициенты массового поглощения для моноклинной и кубической фаз. Полиморфная техника, в которой кубическая фаза считалась полиморфом ZrO_2

и в которой использовались интегральные интенсивности, дала лучшие результаты.

Целью рентгенофазового анализа представляется собой идентификация вещества в смеси совокупностью его межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, в соответствии с законом Брэгга- Вульфа, необходимо определить углы отражения θ .

Качественный фазовый анализ осуществляется путем сравнения экспериментальных значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с поскольку у каждого вещества есть своя «картина», расположение линий на рентгенограмме. Объектами исследования фазового анализа являются металлы, сплавы, химические соединения, минералы и руды. Используя рентгенофазовый анализ, можно определить фазовый состав неметаллических включений в металлах (например оксиды, , нитриды, карбиды и сульфиды так далее), также распределения легирующих элементов внутри многофазных сплавах. Широко применяется рентгенофазовый анализ объяснение хорошо развитой теорией, простотой непосредственностью получения качественных результатов, получение образцов без нарушения и изменений после исследования[28]

Широко используются самые совершенные способы регистрации (ионизация и сцинтилляция счетчики) и улучшение фотографического метода (монохроматоры) расширили границы чувствительных Фазовый анализ и повышенная надежность в самых сложных случаях.

Порошок также может быть использован для определения параметр решетки. Это возможно для основного кристалла кубические, тетрагональные и гексагональные сингонии.

Несмотря на широкое распространение дифракции рентгеновских лучей лизис в неорганической химии в настоящее время не является преимуществом, программы, подготовленные химиками-неорганическими в фазовый рентгенофазовый анализ. Большинство учебников и арендных ставок Ген-

фазовый анализ был написан для металлографии и металлофитов. В руководящих принципах и структурном анализе метода порошка На это мало внимания. И это побудило нас написать учебное пособие Рентгенофазовый анализ для химиков неорганических соединений.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы, оборудование, методики исследования

2.1.1 Используемые порошки и методы получения

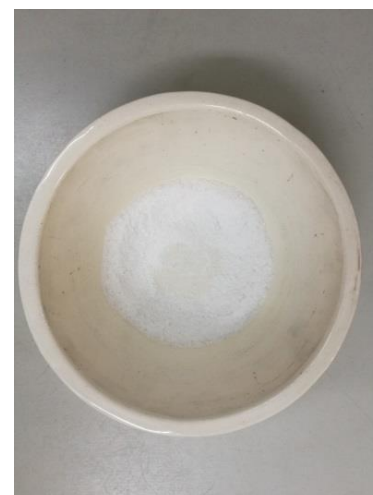
Используемый промышленный нанокристаллический оксидный порошок (НП) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, - ZrN , полученный методом плазмохимического синтеза марки УДПО ВТУ 4-25-90. Плазменно-химический синтез имеет характерную форму полых сфер, состоящие из нанокристаллитов и с аморфизованной межзеренной фазой. Размер сфер варьируется в пределах 100-1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу, составляет 50-100 нм.

Порошок $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ отжигали в атмосфере высокотемпературной печи сопротивления при 1450°C (время выдержки 1 час) для перевода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Порошки SiO_2 получали путем дробления в корундовой ступке и последующим помолом в планетарной мельнице. Исходным сырьем служило кварцевое стекло.



а



б

Рисунок 24 – Кварцевое стекло а) и полученные порошки б)

Чтобы получить порошковую смесь определенного состава, улучшить ее технические свойства и повысить ее активность, отожженные порошки и добавки обрабатывают в энергоемкой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» (Рисунок 25) в течение 20 минут при скорости вращения 20-

Гц шлифовального контейнера. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Весовое соотношение порошка к шару составляет 1: 3.



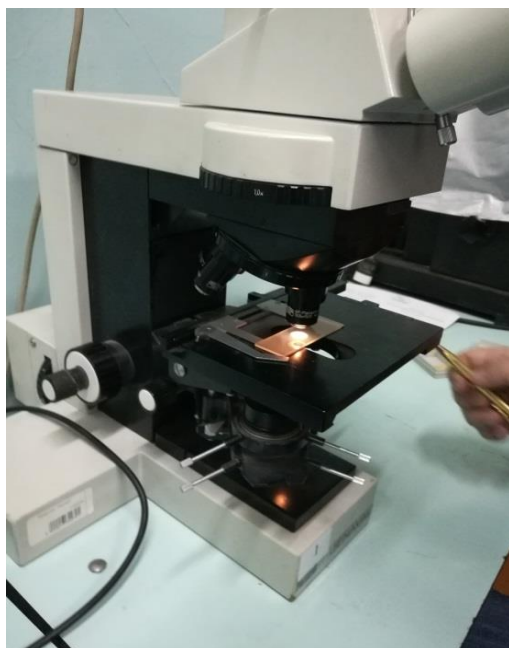
Рисунок 25 – Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL »

Смешивание смесей в планетарной мельнице.

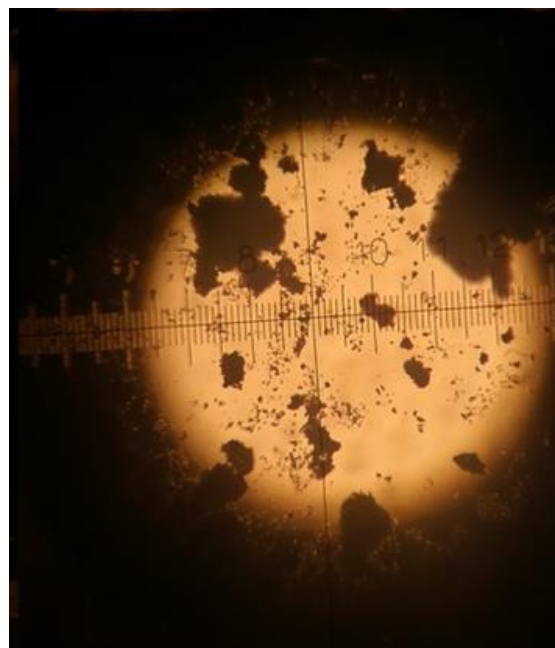
Использовали планетарную шаровую мельницу «Активатор 2SL» для смешивания в течение 20 минут с частотой вращения шлифовального сосуда 20 Гц с параметром распределения 1: 2.

Определение гранулометрического состава порошков микроскопическим методом

Анализ гранулометрического состава порошков путем непосредственного измерения размеров частиц представляет собой весьма кропотливым и трудоемким методом. В связи с тем что часто используют ускоренный микроскопический метод, так называемый метод «секущих». По этому методу мы можем определить размеры лишь только тех частиц, которые пересекаются линейкой окуляр-микрометра, при этом только линейные размеры «сечения» частицы записываются.



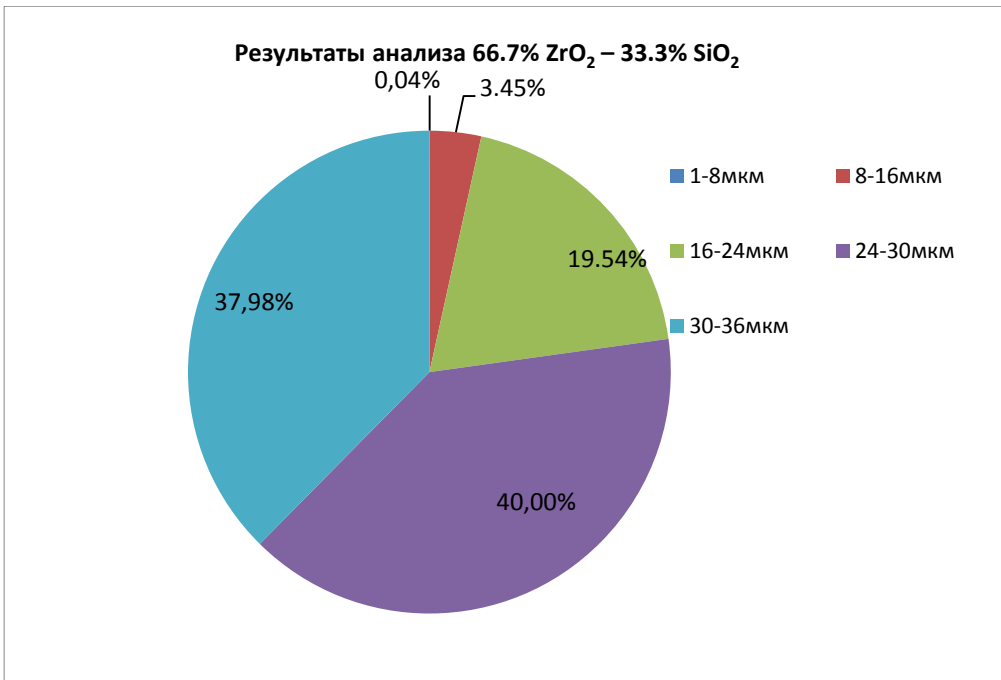
а



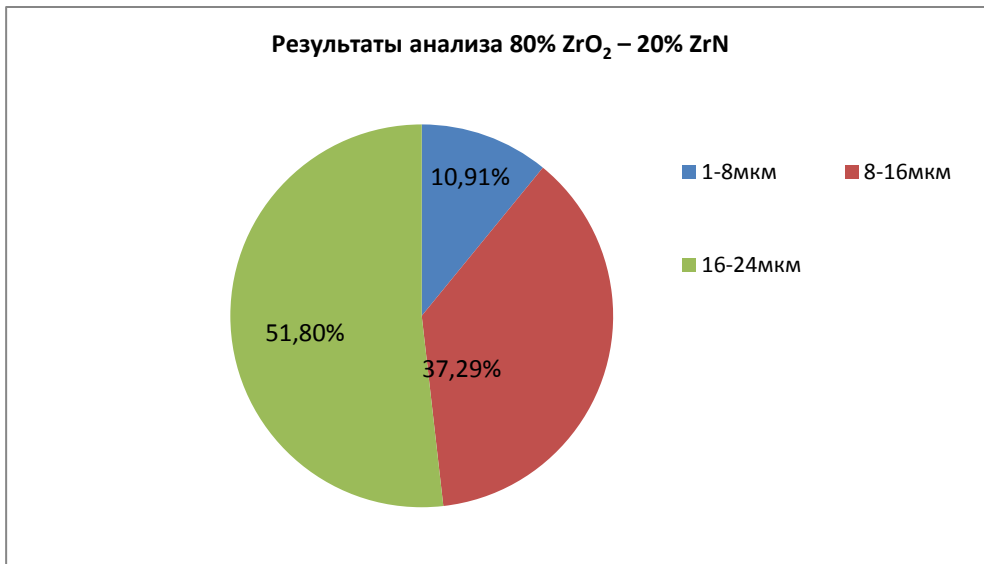
б

Рисунок 26 –а) Оптический микроскоп «Carl Zeiss–Jena» б) Форма и размер частиц порошка

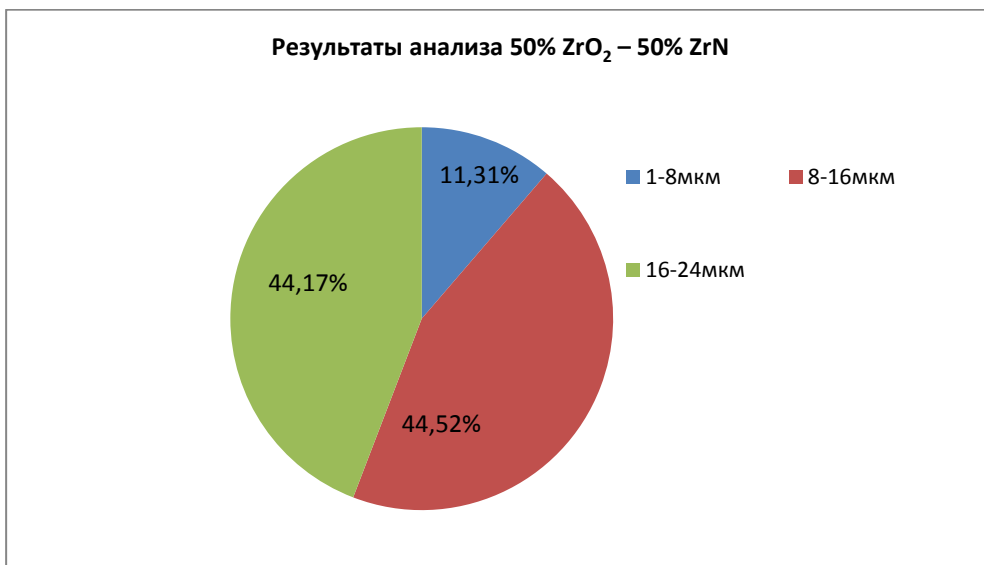
Результаты определения гранулометрического состава показаны на рисунке 27.



a)



Б)



В)

Рисунок 27 – Грануломерический состав трёх вида смесей а) 66.7% ZrO_2 – 33.3% SiO_2 б) 80% ZrO_2 – 20% ZrN и в) 50% ZrO_2 – 50% ZrN

Содержание компонентов в системе $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ варьировали так, чтобы получить доэвтектический, эвтектический и заэвтектический составы в соответствии с диаграммой состояния $Al_2O_3 - ZrO_2$, представленной на рисунке 27.

В системе $ZrO_2 - SiO_2$ при 2250 °С область существования двух расплавов при содержании 58 – 77 мол. % SiO_2 , исчезающую при 2430 °С. Содержание смеси $ZrO_2 - SiO_2$ соответственно с диаграммой (Рисунок 29).

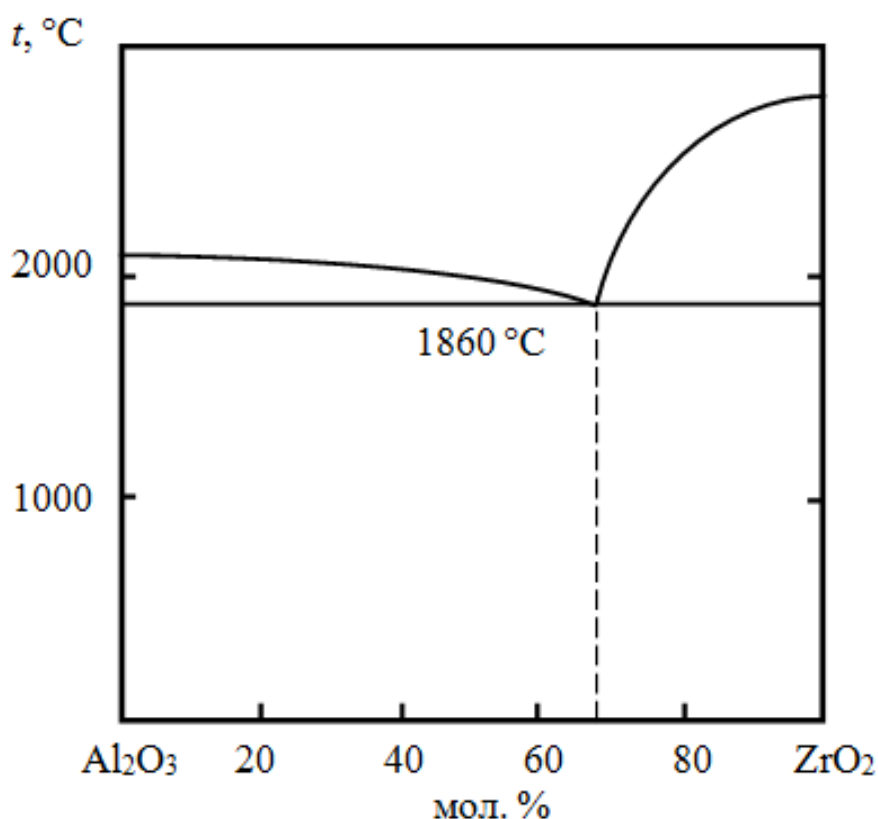


Рисунок 28 – Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - ZrO_2$

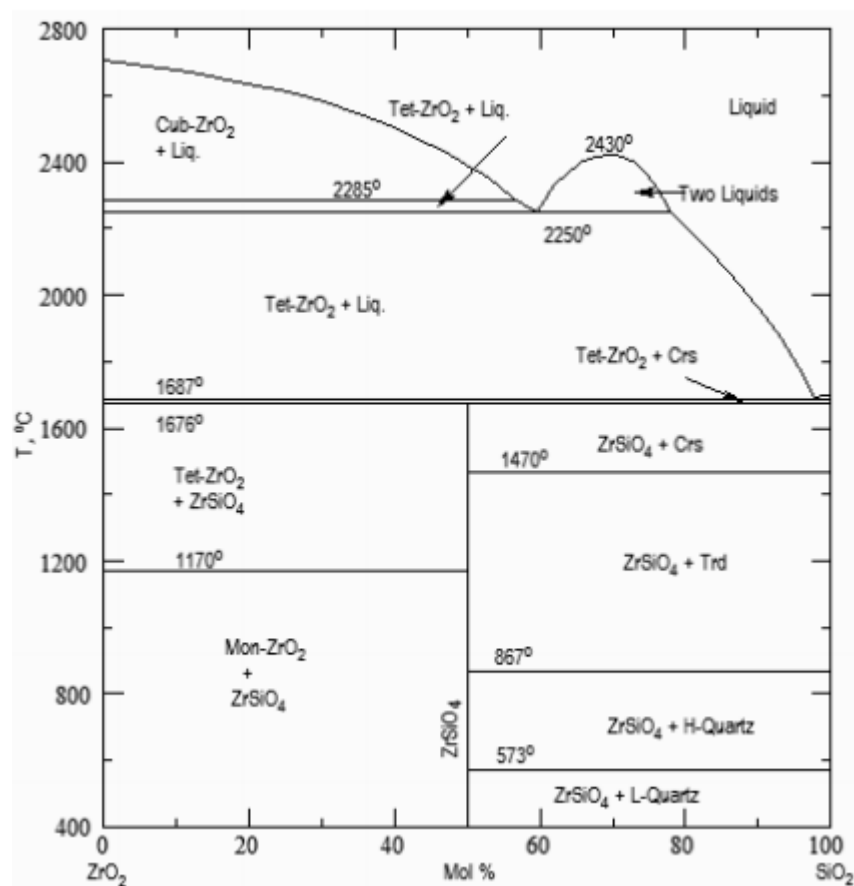


Рисунок 29 – Диаграмма состояния системы ZrO_2 - SiO_2

В результате изготовили 4 партии порошковых смесей, которые указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Составы порошковых смесей

№	Содержание, мас. %
1	76,1% Al_2O_3 – 21,8% ZrO_2 – 2,1% Y_2O_3
2	31,7% Al_2O_3 – 62,2% ZrO_2 – 6,1% Y_2O_3
3	16,6% Al_2O_3 – 76% ZrO_2 – 7,4% Y_2O_3
4	92,9% ZrO_2 – 7,1% Y_2O_3
5	66.7% ZrO_2 – 33.3% SiO_2
6	80% ZrO_2 – 20% ZrN
7	50% ZrO_2 – 50% ZrN

Обработанные порошки Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции < 40 мкм

и пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка.

Обработанные порошки $ZrO_2 - SiO_2$ просеивали через сито № 0900 для получения фракции < 0,9 мм и пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 20 мас. % КМЦ – 80 % порошка.

Пластифицированные порошки $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrO_2 - SiO_2$ формовали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме

Порошки $ZrO_2 - ZrN$ формовалт методом горячего прессованиям.

Таблица 6 – Параметры прессований трёх вида смеси

Состав смесей	Методы прессования	Давления прессований, МПа.	Размеры цилиндров
$Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$	Холодное прессование	300 МПа	Диаметр $25 \pm 0,01$ мм высота $5 \pm 0,01$ мм
$ZrO_2 - SiO_2$	Холодное прессование	160 МПа	Диаметр $26,3 \pm 0,01$ мм высота $4,8 \pm 0,01$ мм
$ZrO_2 - ZrN$	Hot pressing	16 МПа	Диаметр $\pm 0,01$ мм высота $\pm 0,01$ мм

Спекание прессовок

Спекание прессовок $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrO_2 - SiO_2$ проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму, приведенному на рисунке 30 и 31.

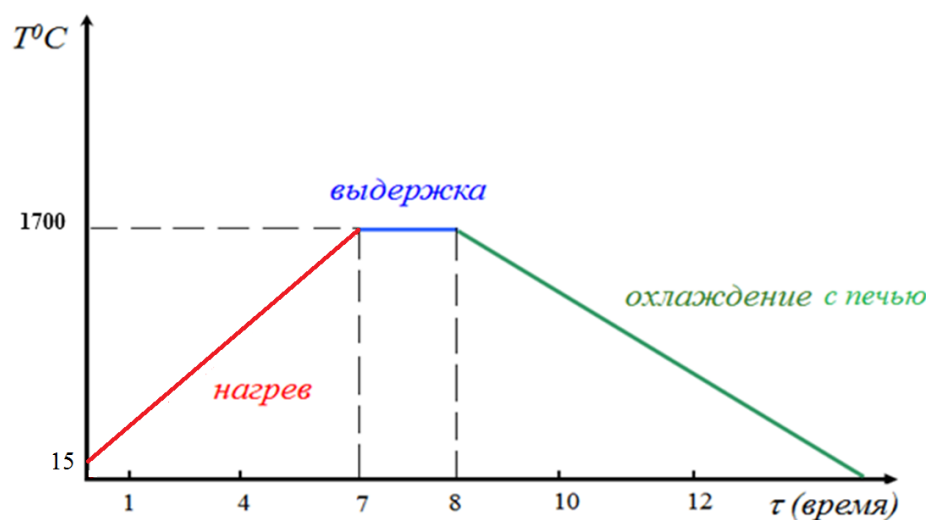


Рисунок 30 – Термический режим спекания керамических прессовок в высокотемпературной печи сопротивления

Спекание прессовок $ZrO_2 - SiO_2$ проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму, приведенному на рисунке 30.

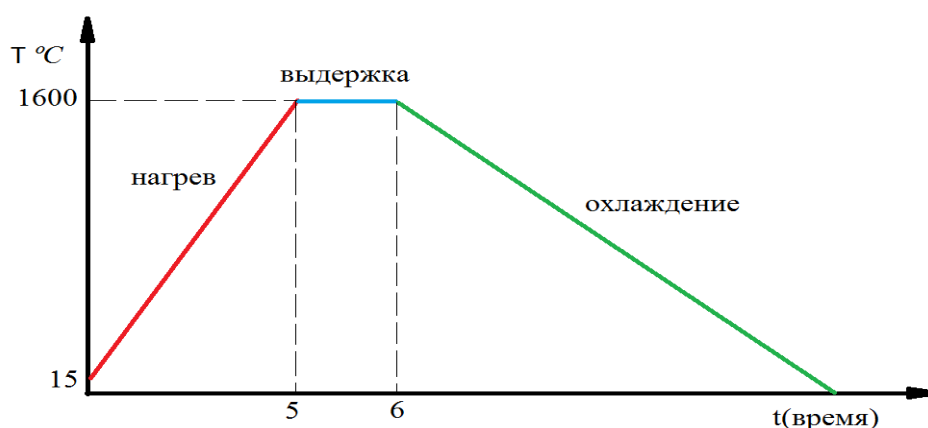


Рисунок 31 – Термический режим спекания керамических прессовок в высокотемпературной печи сопротивления

Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ($\rho_{сп}=0,807\text{г/см}^3$ 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.

Шлифование, полирование. Шлифование осуществляется путем истирания поверхности образца при последовательном переходе к всё более и более мелкозернистому абразивному материалу. При каждой смене шкурки шлиф поворачивают на 90° . Шлифование предпринимается с целью уменьшить глубину деформированного металла до такой степени, чтобы последние его следы можно было удалить полированием.

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

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200 (рисунок 31). 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 32 – Nano Indenter G200

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 33. 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, H , A – площадь отпечатка под нагрузкой, мм^2 , h_{\max} – глубина внедрения индентора, мм .

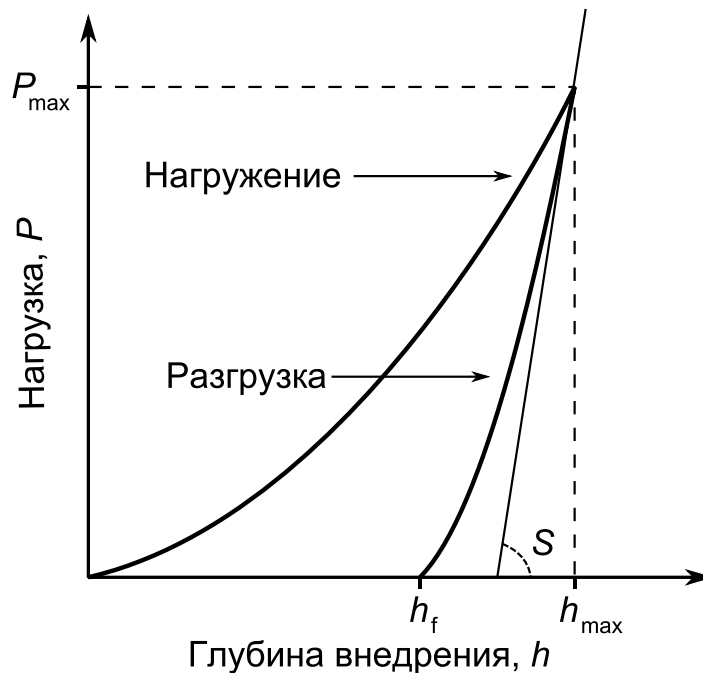


Рисунок 33 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

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. 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° .

Керамика и оценки трещиностойкости. В эпоху технического прогресса интерес к современной технической керамике непрерывно возрастает. И хотя на разработку этих материалов тратятся значительные силы и средства, они все еще не способны конкурировать с металлами при интенсивных силовых нагрузках. Например, широко разрекламированная диоксид-циркониевая “керамическая сталь” ($K_{Ic} \sim 15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) [1], как и ламинарные (слоистые) композиты из оксида алюминия с диоксидом циркония ($K_{Ic} \sim 30 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) [2], при практическом применении оказалась значительно хуже сопротивляющейся

разрушению, чем предполагалось на основании результатов лабораторных исследований ее трещиностойкости.

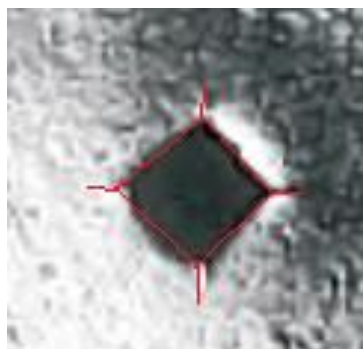


Рисунок 34 - Отпечаток индентора Виккерса на полированной поверхности образца диоксида циркония

Таблица 7 – формулы для расчета трещиностойкости

№ п/п	Тип трещины	Расчетная формула для K _{Ic}
1	М	$0.016(E/H)^{1/2}(F/c)^{1/2}$
2	М	$0.16Ha^{1/2}(c/a)^{1/2}(c/a)^{-3/2}$
3	М	$0.203Ha^{1/2}(c/a)^{1/2}(c/a)^{-3/2}$
4	М	$0.067 Ha^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a)^{-3/2}$
5	Р	$0.018 Ha^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a-1)^{-1/2}$
6	Р	$0.073a^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a)^{-1.56}$
7	Р	$0.0889(H F/4L)^{0.5}$
8	Р	$0.015(l/a)^{-0.5}(E/H)^{2/3}(F/c^{3/2})$
9	М	$0.01(E/H)^{2/3}F/c^{3/2}$
10	М	$0.028(Ha^{1/2})(E/H)^{1/2}(c/a)^{-1/2}$

Трещиностойкость спеченных образцов определяли с помощью метода отпечатков.

2.2 Результаты эксперимента

В таблице 8 приведены значения плотности образцов, спрессованных при холодное прессование. Следует отметить, что все образцы имели правильную цилиндрическую форму, расслоя и осыпания кромок не наблюдалось.

Таблица 8 – Плотность прессовок

№	Состав, мас. %	$\rho_{пр}$, Г/см ³	$\rho_{т}$, Г/см ³	$\Theta_{пр}$, %
---	----------------	---------------------------------	--------------------------------	-------------------

1	76,1% Al ₂ O ₃ – 21,8% ZrO ₂ – 2,1% Y ₂ O ₃	2,22	4,29	51,75
2	31,7% Al ₂ O ₃ – 62,2% ZrO ₂ – 6,1% Y ₂ O ₃	1,96	5,04	38,89
3	16,6% Al ₂ O ₃ – 76% ZrO ₂ – 7,4% Y ₂ O ₃	1,31	5,36	24,44
4	92,9% ZrO ₂ – 7,1% Y ₂ O ₃	2,84	5,78	49,13
5	66.7% ZrO ₂ –33.3% SiO ₂	2,26	4,25	53,17
6	80% ZrO ₂ – 20% ZrN	-	5,94	-
7	50% ZrO ₂ – 50% ZrN	-	6,41	-

В таблице 9 показаны значения плотности спеченных образцов.

Таблица 9 – Плотность спеченных образцов

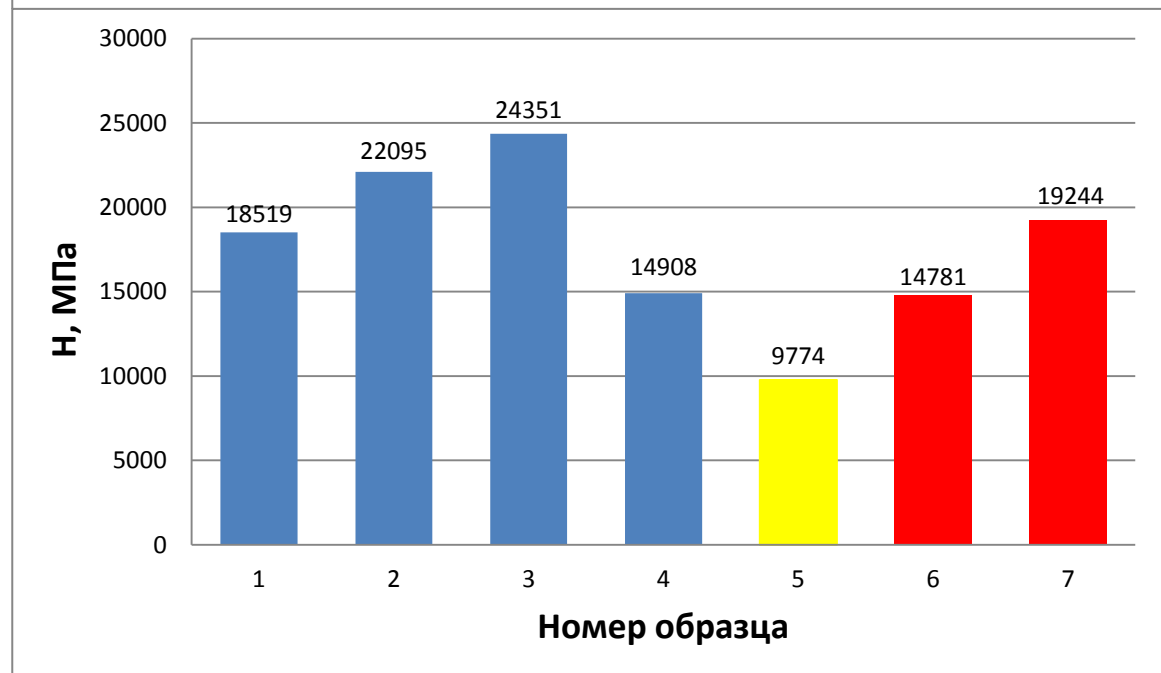
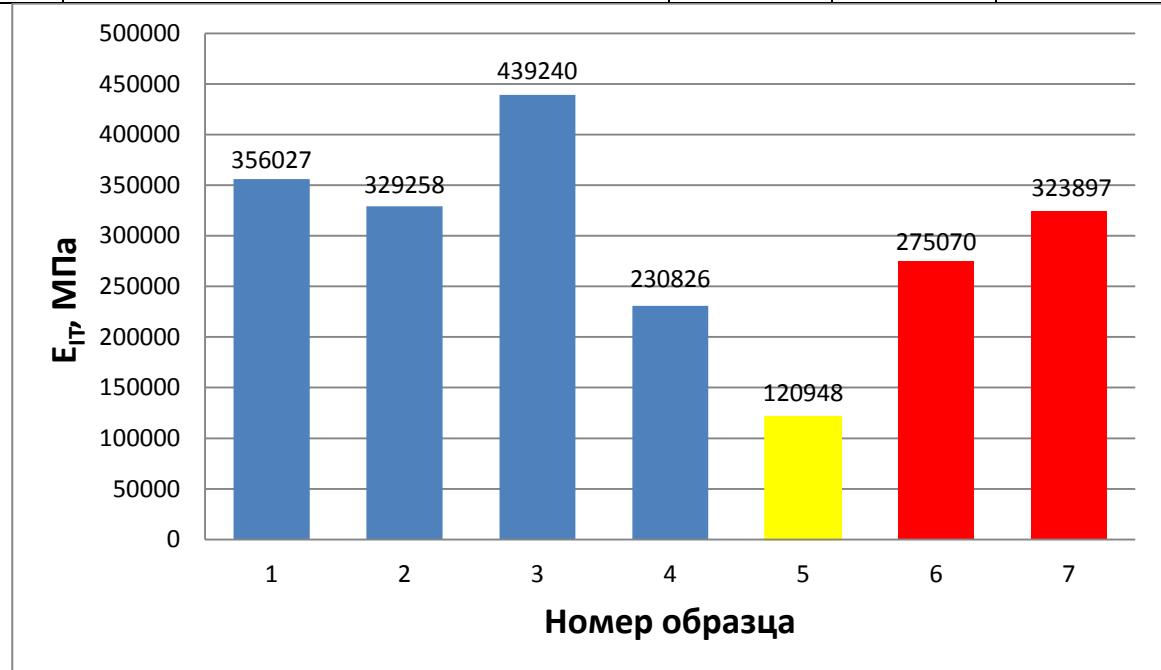
№	Состав, мас. %	ρ , г/см ³	ρ_T , г/см ³	Θ , %
1	76,1% Al ₂ O ₃ – 21,8% ZrO ₂ – 2,1% Y ₂ O ₃	3,25	4,29	75,76
2	31,7% Al ₂ O ₃ – 62,2% ZrO ₂ – 6,1% Y ₂ O ₃	3,39	5,04	67,26
3	16,6% Al ₂ O ₃ – 76% ZrO ₂ – 7,4% Y ₂ O ₃	3,31	5,22	64,02
4	92,9% ZrO ₂ – 7,1% Y ₂ O ₃	5,16	5,78	89,27
5	66.7% ZrO ₂ – 33.3% SiO ₂	2,82	4,25	66,40
6	80% ZrO ₂ – 20% ZrN	-	5,94	-
7	50% ZrO ₂ – 50% ZrN	-	6,41	-

Из образцов керамической системы Al₂O₃ – ZrO₂ – Y₂O₃ исследованных составов повышенную плотность после спекания имел образец заэвтектического состава 76,1% Al₂O₃ – 21,8% ZrO₂ – 2,1% Y₂O₃. Наибольшую плотность имел образец № 4 состава 92,9% ZrO₂ – 7,1% Y₂O₃. Данный состав соответствует частично-стабилизированному диоксиду циркония (рис. 3. 4). Плотность образец № 4 66.7% ZrO₂ – 33.3% SiO₂ немного повышалась после спекания.

В таблице 10 и на диаграммах (рисунки 35...3) приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике наноиндентирования.

Таблица 10 – Физико-механические свойства спеченной керамики

№	Содержание, мас. %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа	H_{MS} , МПа	σ , МПа
1	76,1% Al_2O_3 – 21,8% ZrO_2 – 2,1% Y_2O_3	356027	18519	11288	71
2	31,7% Al_2O_3 – 62,2% ZrO_2 – 6,1% Y_2O_3	329258	22095	12550	193
3	16,6% Al_2O_3 – 76% ZrO_2 – 7,4% Y_2O_3	439240	24351	13779	274
4	92,9% ZrO_2 – 7,1% Y_2O_3	230826	14908	8314	93
5	66.7% ZrO_2 – 33.3% SiO_2	120948	9774	5232	48.32
6	80% ZrO_2 – 20% ZrN	275070	14781	9282	39
7	50% ZrO_2 – 50% ZrN	323897	19244	11233	42



б)

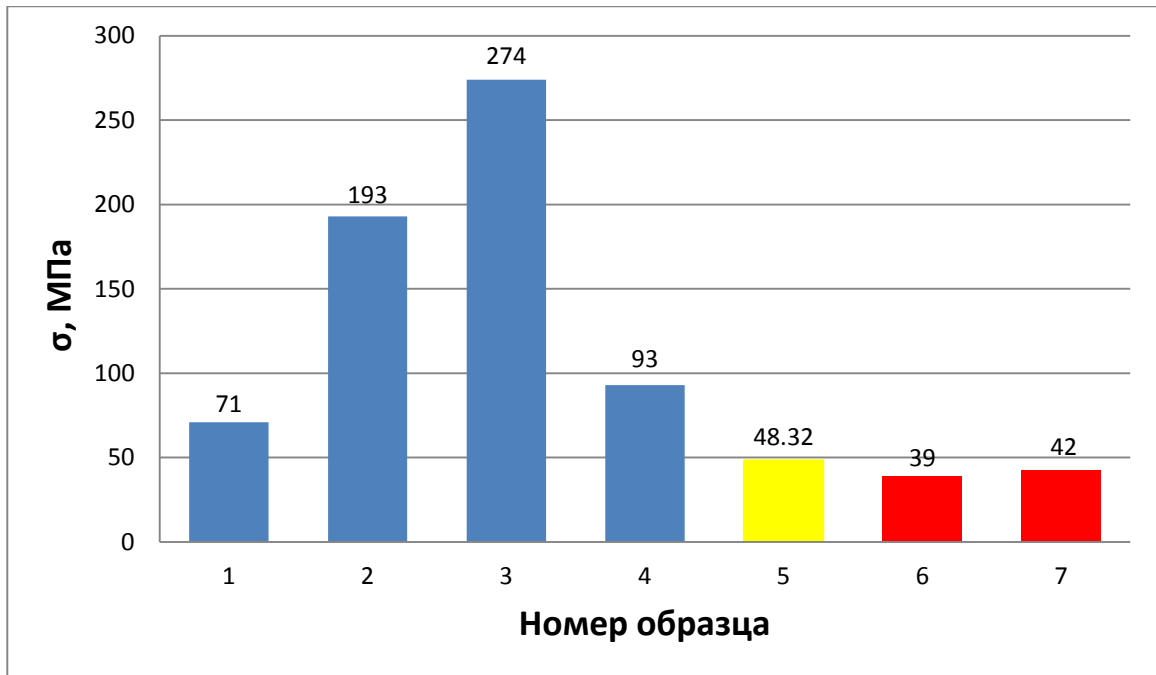
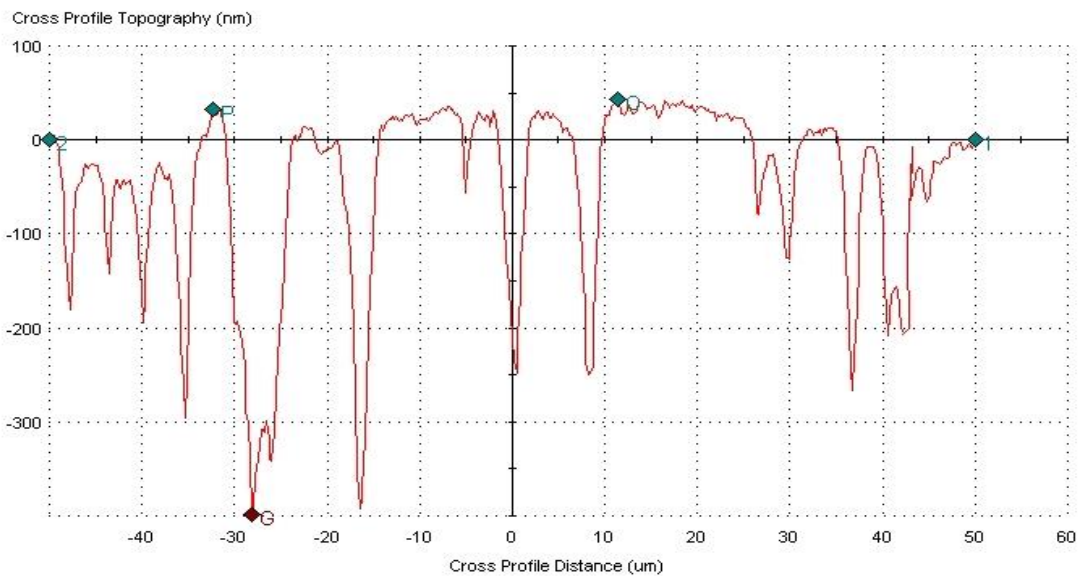
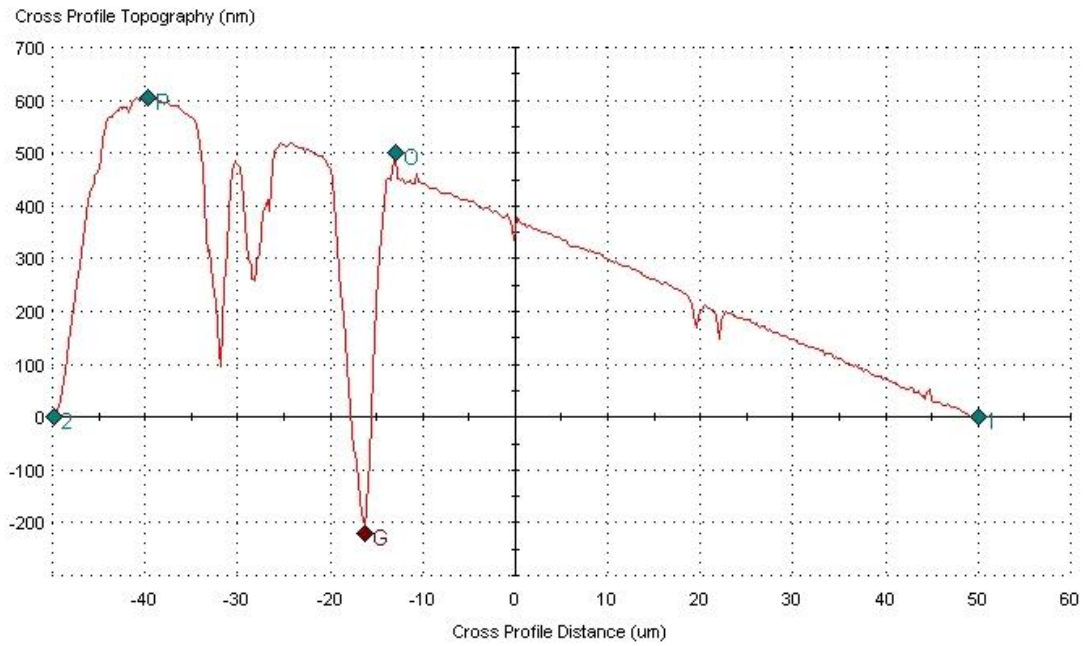


Рисунок 35 – Модуль нормальной упругости (а), нанотвердость (б) и прочность (в) спеченной керамики

На рисунке 36 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.

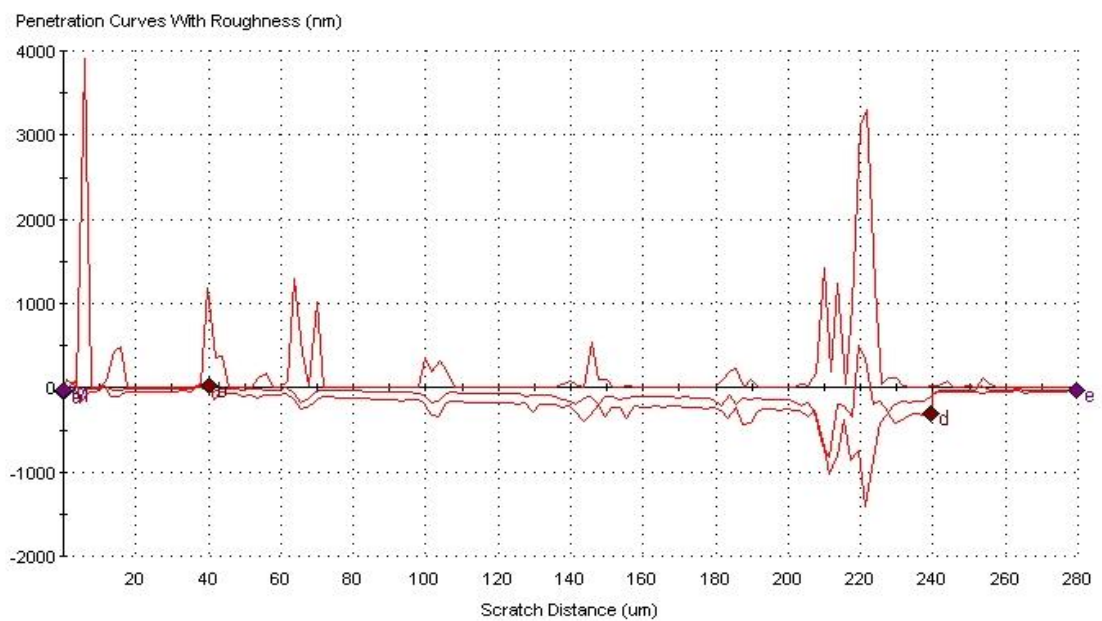


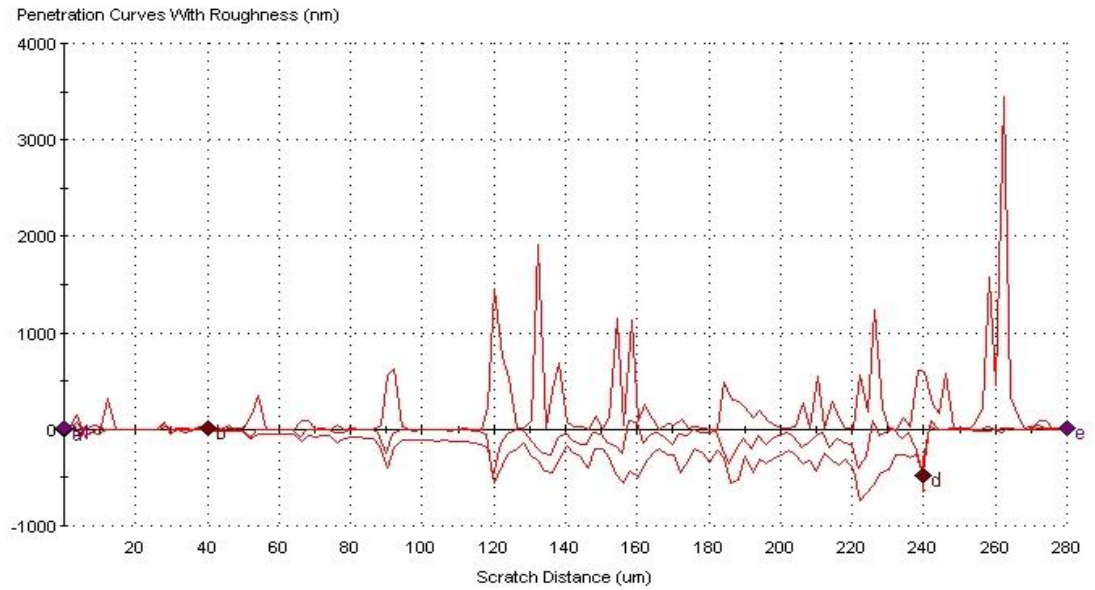


a₁)

б₁)

Рисунок 36 – Профиль (a₁) и длина царапины (б₁) на поверхности образца1; Профиль (a₂) и длина царапины (б₂) на поверхности образца2; Профиль (a₃) и длина царапины (б₃) на поверхности образца3; Профиль (a₄) и длина царапины (б₄) на поверхности образца4.(a₁, б₁)

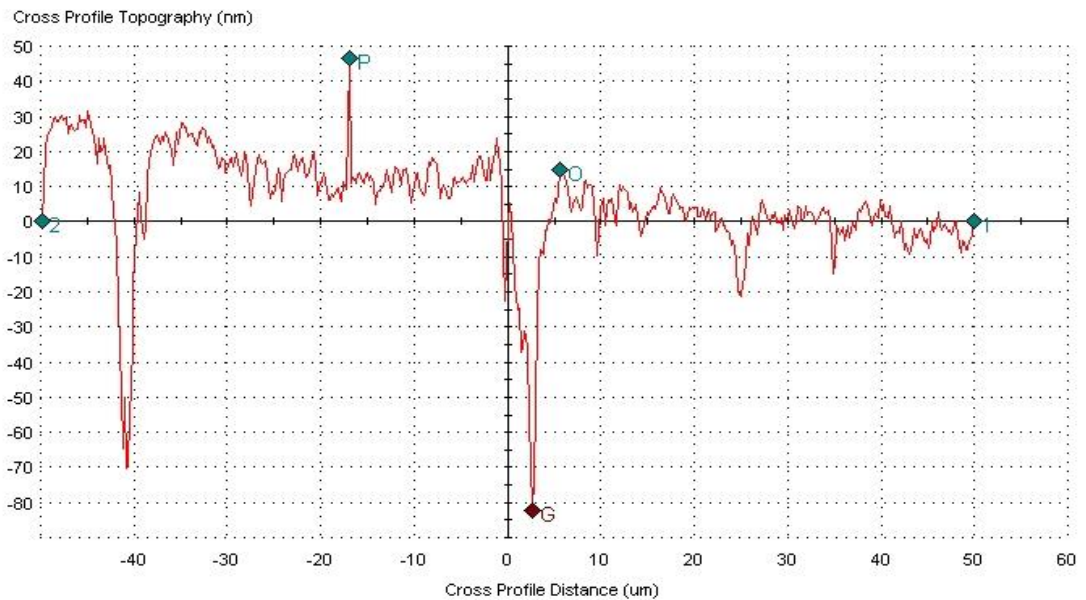


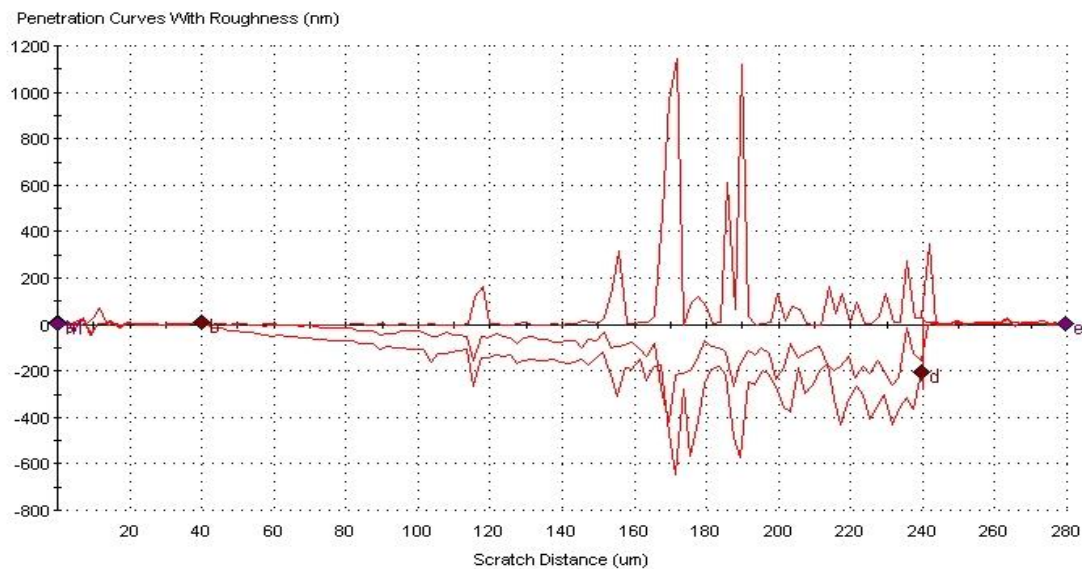


a₂)

б₂)

Рисунок 36(продложение) – Профиль (a₁) и длина царапины (б₁) на поверхности образца1; Профиль (a₂) и длина царапины (б₂) на поверхности образца2; Профиль (a₃) и длина царапины (б₃) на поверхности образца3; Профиль (a₄) и длина царапины (б₄) на поверхности образца4(a₂, б₂)

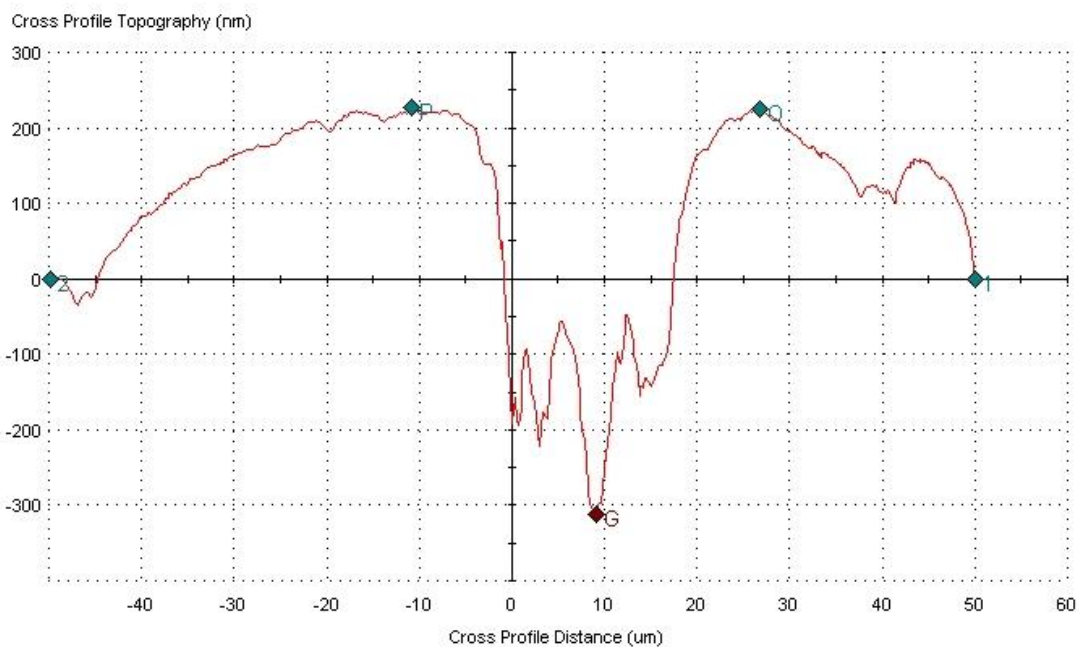




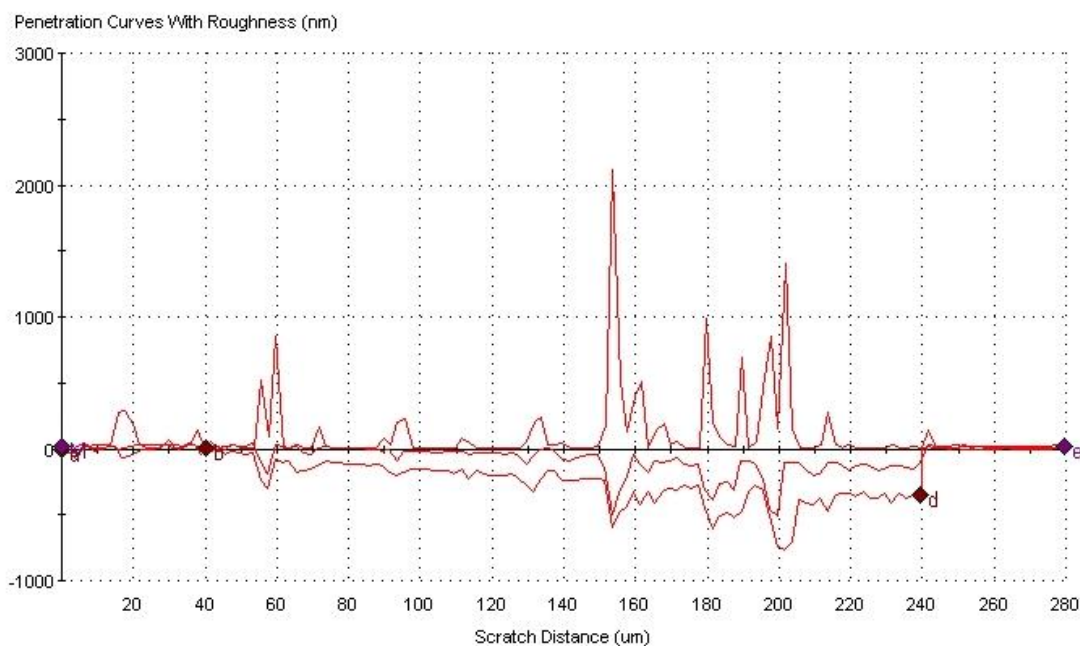
a₃)

б₃)

Рисунок 3б(продложение) – Профиль (а₁) и длина царапины (б₁) на поверхности образца1; Профиль (а₂) и длина царапины (б₂) на поверхности образца2; Профиль (а₃) и длина царапины (б₃) на поверхности образца3; Профиль (а₄) и длина царапины (б₄) на поверхности образца4(а₃,б₃)



a₄)



б₄)

Рисунок 36(продложение) – Профиль (а₁) и длина царапины (б₁) на поверхности образца1; Профиль (а₂) и длина царапины (б₂) на поверхности образца2; Профиль (а₃) и длина царапины (б₃) на поверхности образца3; Профиль (а₄) и длина царапины (б₄) на поверхности образца4.(а₄.б₄)

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. Наиболее высокий уровень механических характеристик имел спеченный образец №3 состава 16,6% Al₂O₃ – 76% ZrO₂ – 7,4% Y₂O₃.

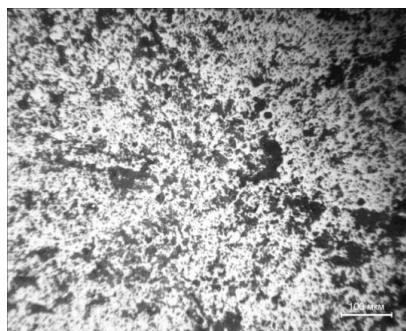
На рисунке 36 показана микроструктура поверхности спеченных образцов после травления.

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

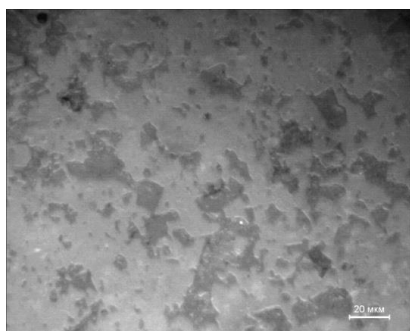
Видно, что наименьшую пористость имели спеченные образцы № 3 и № 4 (составы 16,6% Al_2O_3 – 76% ZrO_2 – 7,4% Y_2O_3 и 92,9% ZrO_2 – 7,1% Y_2O_3). Эти данные коррелируют результатами определения плотности, твердости и прочности спеченных образцов (табл. 5 и 6).



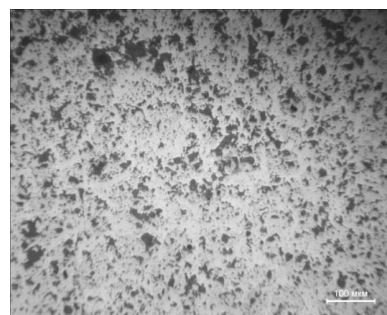
a₁



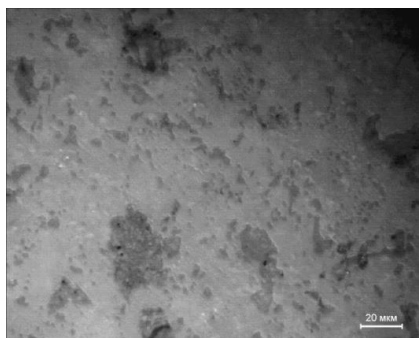
б₁



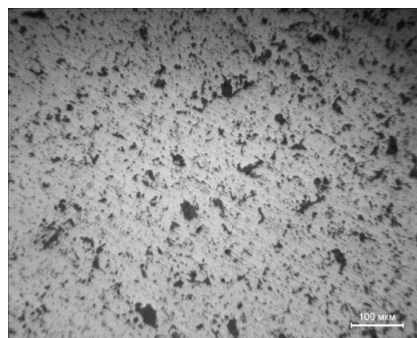
a₂



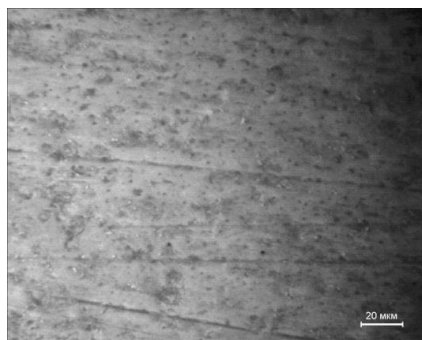
б₂



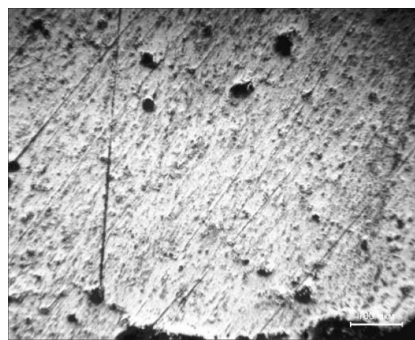
a₃



б₃



а₄



б₄

Рисунок 37 – Структура на поверхности спеченных образцов до и после травления № 1–4

Из за низкой относительной плотности, внутри образцов много пор и разрушений, поэтому под микроскопом трудно найти гладкую поверхность. Например, на рисунке 38 показана поперностная структура образца №5.

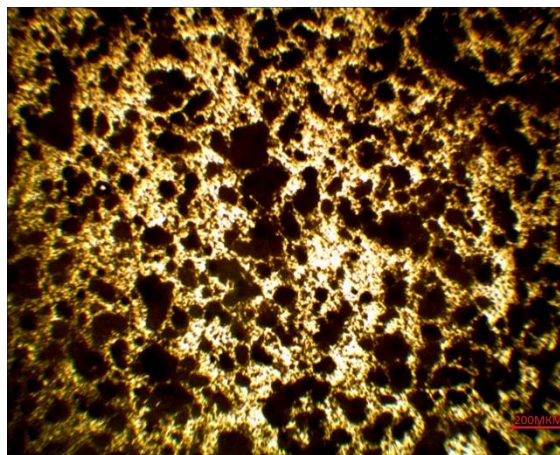


Рисунок 38 – Структура образца №5 под микроскопом

Из за механической смеси, на поверхности образцов разных цветов. Например, на рисунке 39 показана поперностная структура образца №6 и №7.

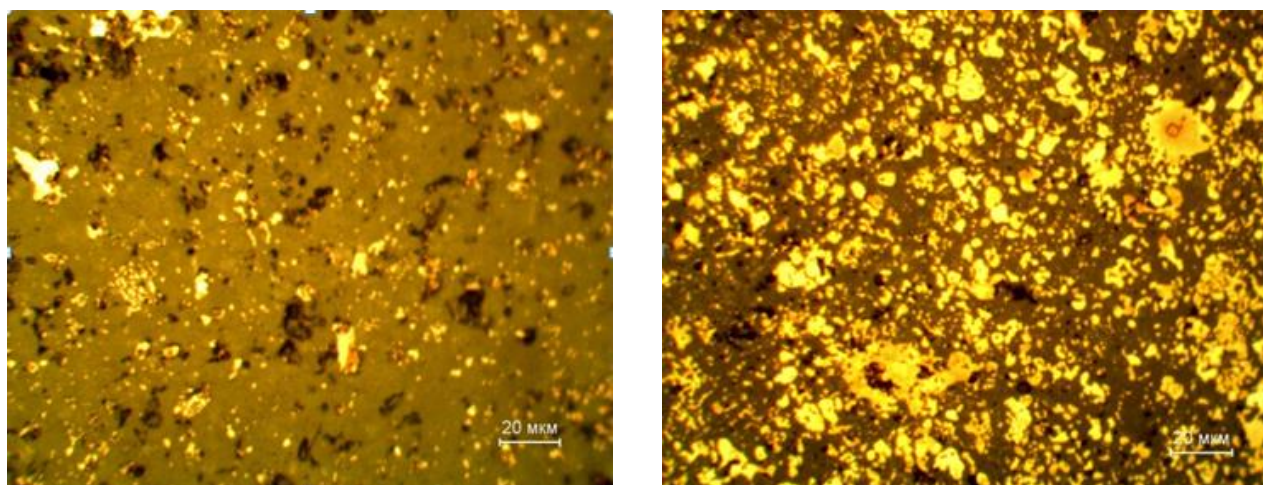


Рисунок 39 – Микроструктура спеченных образцов №1 (слева) и №2 (справа)

Темная составляющая является графитом, его присутствие обусловлено частичной графитизацией керамики в процессе горячего прессования в графитовой пресс-форме. Светлая составляющая является нитридом циркония ZrN , серая – оксидом ZrO_2 .

Рентгеноструктурный анализ образцов и параметры их структуры

Объектом исследования являлись образцы, состава $ZrO_2 80\% - ZrN 20\%$, $ZrO_2 50\% - ZrN 50\%$, полученные методом ГП. Для исследования структуры лабораторных образцов керамики $ZrO_2 80\% - ZrN 20\%$ и $ZrO_2 50\% - ZrN 50\%$ проводились рентгеноструктурные исследования на рентгеновском дифрактометре модели.

На рисунке 40 и 41 и таблице представлены результаты рентгенофазового анализа образцов $ZrO_2 80\% - ZrN 20\%$ и $ZrO_2 50\% - ZrN 50\%$.

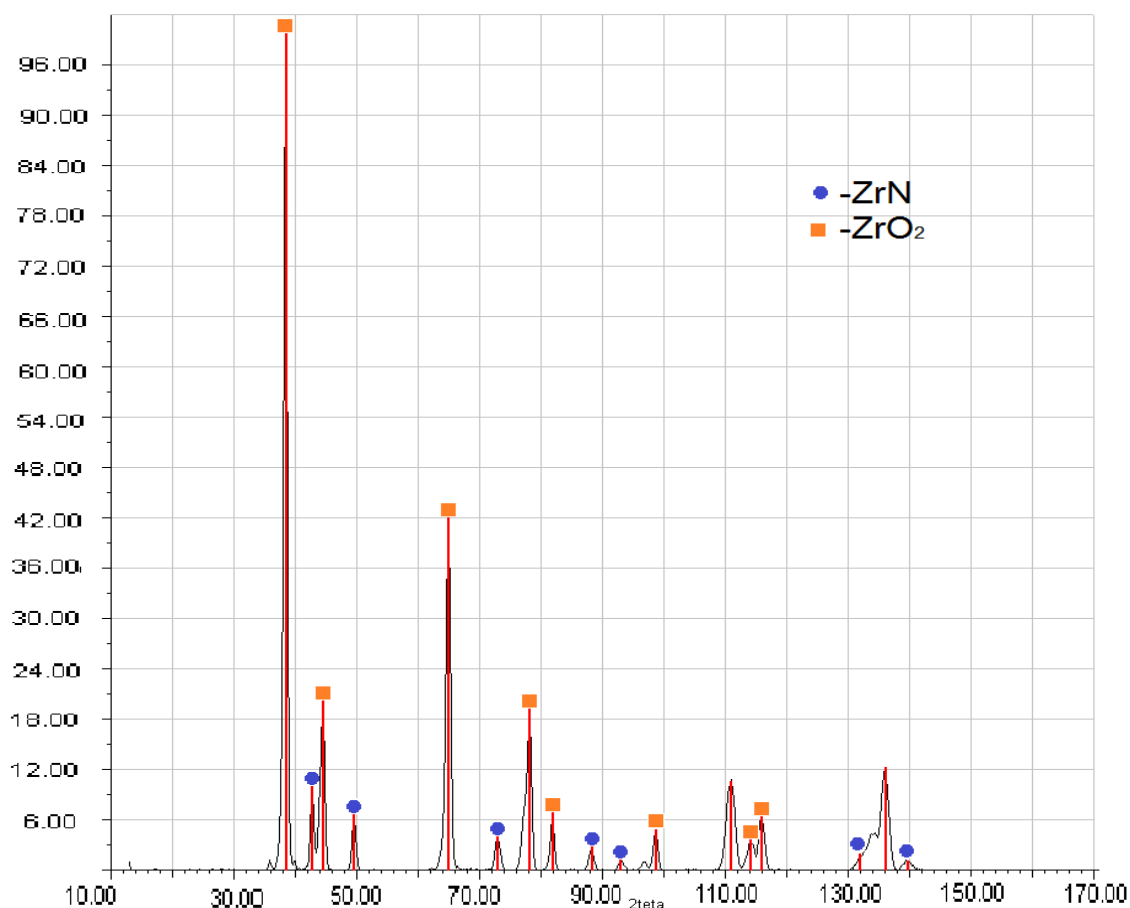


Рисунок 39 – Дифрактограмма образца ZrO_2 80% - ZrN 20%

Таблица 11 – Результаты рентгеновского анализа образца ZrO_2 80% - ZrN 20%

Образец			ZrN			ZrO2		
2teta	d (нм)	I %	2teta	d (нм)	I %	2teta	d (нм)	I %
38.64	2.926	100	-	-	-	38.58	2.930	100
42.94	2.645	10	42.97	2.643	100	-	-	-
44.69	2.546	20	-	-	-	44.62	2.550	25
49.73	2.302	7	50.03	2.289	74	-	-	-
65.10	1.799	42	-	-	-	65.03	1.801	50
73.07	1.626	4	73.46	1.619	36	-	-	-
78.34	1.533	19	-	-	-	78.25	1.534	20
82.03	1.475	7	-	-	-	82.31	1.471	5
88.45	1.388	3	89.08	1.380	24	-	-	-
93.17	1.333	1	94.20	1.321	9	-	-	-
98.89	1.274	5	-	-	-	99.32	1.270	5
111.06	1.174	11	-	-	-	112.09	1.167	5
114.30	1.152	4	115.53	1.144	2	-	-	-
116.02	1.141	6	115.53	1.144	2	117.05	1.135	5
132.09	1.059	2	134,38	1,05	5			
136.24	1.043	12	-	-	-	-	-	-

139.93	1.030	1	142,04	1,02	6			
--------	-------	---	--------	------	---	--	--	--

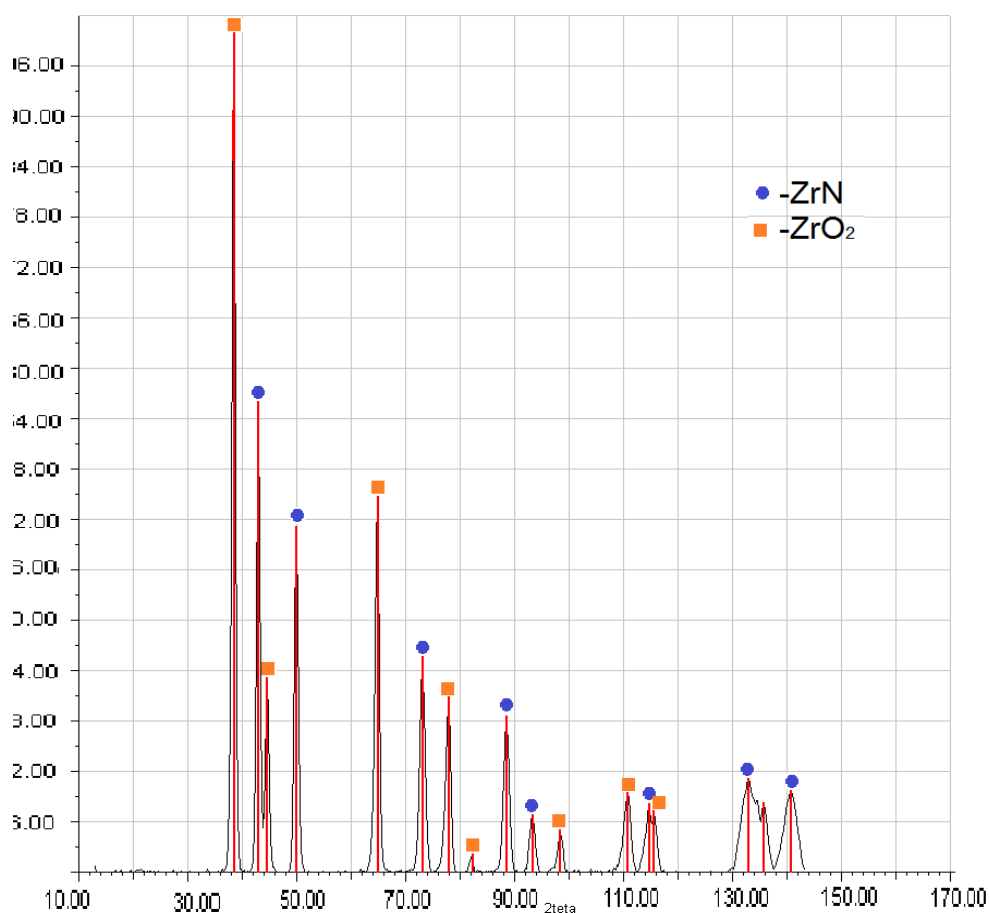


Рисунок 40 – Дифрактограмма образца ZrO_2 50% - ZrN 50%

Таблица 12 – Результаты рентгеновского анализа образца ZrO_2 50% - ZrN 50%

Образец			Zr N			Zr O ₂		
2teta	d (нм)	I %	2teta	d (нм)	I %	2teta	d (нм)	I %
38.68	2.923	100	-	-	-	38.58	2.930	100
43.15	2.633	56	42.97	2.643	100			
44.75	2.543	23				44.62	2.550	25
50.09	2.287	41	50.03	2.289	74	-	-	-
65.01	1.801	45	-	-	-	65.03	1.801	50
73.23	1.623	26	73.46	1.619	36	-	-	-
78.10	1.537	21	-	-	-	78.25	1.534	20
82.48	1.468	2	-	-	-	82.31	1.471	5
88.66	1.385	19	89.08	1.380	24	-	-	-
93.47	1.329	7	94.20	1.321	9	-	-	-

98.57	1.277	5	-	-	-	99.32	1.270	5
110.96	1.175	10	-	-	-	112.09	1.167	5
114.82	1.149	8	115.53	1.144	2	-	-	-
115.72	1.143	7				117.05	1.135	5
133.09	1.055	11	134.38	1.050	5	-	-	-
135.89	1.044	8						
140.86	1.027	10	142.04	1.024	6	-	-	-

По данным РФА, состав двух образцов представлен следующими основными фазами: ZrN и ZrO₂.

Для удобства фазового анализа штрихрентгенограммы построены в одном масштабе. Видно что в керамике состава 20% ZrN сохраняется структура ZrO₂ и исчезли слабые рефлексы.

На рентгенограмме составе ZrO₂50% - ZrN50% видно что одновременно существуют две рентгеновские фазы ZrO₂ и ZrN и в общем количества фазов равны.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6А	Ван Ифань

Инженерная школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение	Материаловедения
Уровень образования	магистрант	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*
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 НИИ*
2. *Разработка устава научно-технического проекта*
3. *Планирование и формирование бюджета научных исследований*
4. *Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности*

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. *Разработка устава НИИР*
2. *Иерархическая структура работ*
3. *Календарный план проведения исследования*
4. *Сетевой график проведения исследования*
5. *Бюджет проекта*
6. *Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	1.03.2018
---	-----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Петухов О.Н.	к.э.н.		1.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Ван Ифань		1.03.2018

Разработка устава НИР

Цели и результаты проекта

Таблица 7 – Заинтересованные стороны проекта

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

Таблица 8 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Целью работы являлось исследование закономерностей консолидирования керамики на основе диоксида циркония с различным содержанием оксидов алюминия и кремния и изучение физико-механических свойств спеченной керамики в срок с сентября 2017 г по июнь 2018 г. Защитить магистерскую диссертацию в ТПУ 23.06.2018 г.
Ожидаемые результаты проекта:	магистерскую диссертация
Критерии приемки результата проекта:	Публикация результатов работы в индексируемых отечественных и зарубежных журналах. Участие в конференциях.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Успешная защита магистерской диссертации в ТПУ

Организационная структура проекта

Таблица 9 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
1	Матренин Сергей Вениаминович, ТПУ, ИФВТ, ММС, Старший преподаватель.	Руководитель	Отвечает за реализацию проекта, координирует деятельность участников проекта.	380
2	Ван Ифань, ТПУ, магистрант	Ответственный исполнитель	Выполняет работы по проекту. Проводит исследования, пишет статьи и Магистерскую диссертацию.	500
ИТОГО:				880

2.3 Ограничения и допущения проекта

Таблица 10 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	400000р
3.1.1. Источник финансирования	Российский научный фонд (РНФ)
3.2. Сроки проекта:	Сентябрь 2017 г – июнь 2018 г.
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	23.09.2017
3.2.2. Дата завершения проекта	22.06.2018
3.3. Прочие ограничения и допущения	Ограничение по времени использования научного оборудования (1 раз в месяц на оптическом микроскопе, микроскопе сканированной ручей). Ограничение времени работы участников проекта (не более 16 часов в неделю)

Планирование и график НИР

Иерархическая структура работы



Рисунок 25 – Иерархическая структура НИР

Календарный план проекта

Таблица 11 – Календарный план проекта

Название работы	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
Получение нанокристаллических циркониевых порошков с разными добавками, (субмикронных)	36	01.09.2017	06.10.2017	Матренин С. В. (ст.преп.)
Изучение литературы по теме НИР исследования	40	01.09.2017	10.10.2017	Ван Ифань (сту.)
Составление рабочего плана	7	10.10.2017	17.10.2017	Матренин С. В. (ст.преп.)
Постановка целей и задач	1	28.10.2017	29.10.2017	Ван Ифань (сту.), Матренин С. В. (ст.преп.)
Разработка составов смесей из порошков	9	03.11.2017	12.11.2017	Матренин С. В. (ст.преп.)
Отжиг смесей при 1450°с	4	19.11.2015	22.11.2015	Матренин С. В. (ст.преп.)
Помол в планетарной мельнице	3	02.12.2017	05.12.2017	Ван Ифань (сту.)
Пластифицирование смесей (5 масс. % КМЦ)	3	15.12.2017	18.12.2017	Ван Ифань (сту.)
Прессование при 300 МПа	1	20.12.2017	21.12.2017	Ван Ифань (сту.)
Горячее прессование	1	21.12.2017	22.12.2017	Ван Ифань (сту.)
Спекание в печи при 1700°С, время выдержки 1 час	3	24.12.2017	27.12.2017	Матренин С. В. (ст.преп.), Ван Ифань (сту.)
Определение плотности образцов после спекания	1	12.01.2018	13.01.2018	Ван Ифань (сту.)
Изготовление микрошлифов спеченных образцов, изучение пористости	3	14.02.2018	17.02.2018	Ван Ифань (сту.)
Наноиндентирование и исследование свойств спеченных образцов	3	03.03.2018	06.03.2018	Ван Ифань (сту.)
Определение прочности по результатам, полученным на наноиндентировании	4	10.03.2018	14.03.2018	Ван Ифань (сту.)
Фазовый анализ спеченных образцов	3	25.04.2018	28.04.2018	Ван Ифань (сту.)

Травление, изучение микроструктуры с помощью оптического микроскопа	3	04.05.2018	07.05.2018	Ван Ифань (сту.)
Построение графиков, диаграмм, таблиц	1	08.05.2018	09.05.2018	Ван Ифань (сту.)
Сравнительный анализ изображений	2	09.05.2018	10.05.2018	Ван Ифань (сту.)
Научное обоснование результатов	6	11.05.2018	17.05.2018	Ван Ифань (сту.), Матренин С. В. (ст.преп.)
Нахождение взаимосвязей в результатах	3	12.05.2018	14.05.2018	Ван Ифань (сту.), Матренин С. В. (ст.преп.)
Формулировка выводов	2	16.05.2018	17.05.2018	Матренин С. В. (ст.преп.)
Составление отчета	15	17.05.2018	03.06.2018	Ван Ифань (сту.)
Защита отчета (ВКР)	1	13.06.2018	13.06.2018	Ван Ифань (сту.)

Сетевой график выполнения НИР

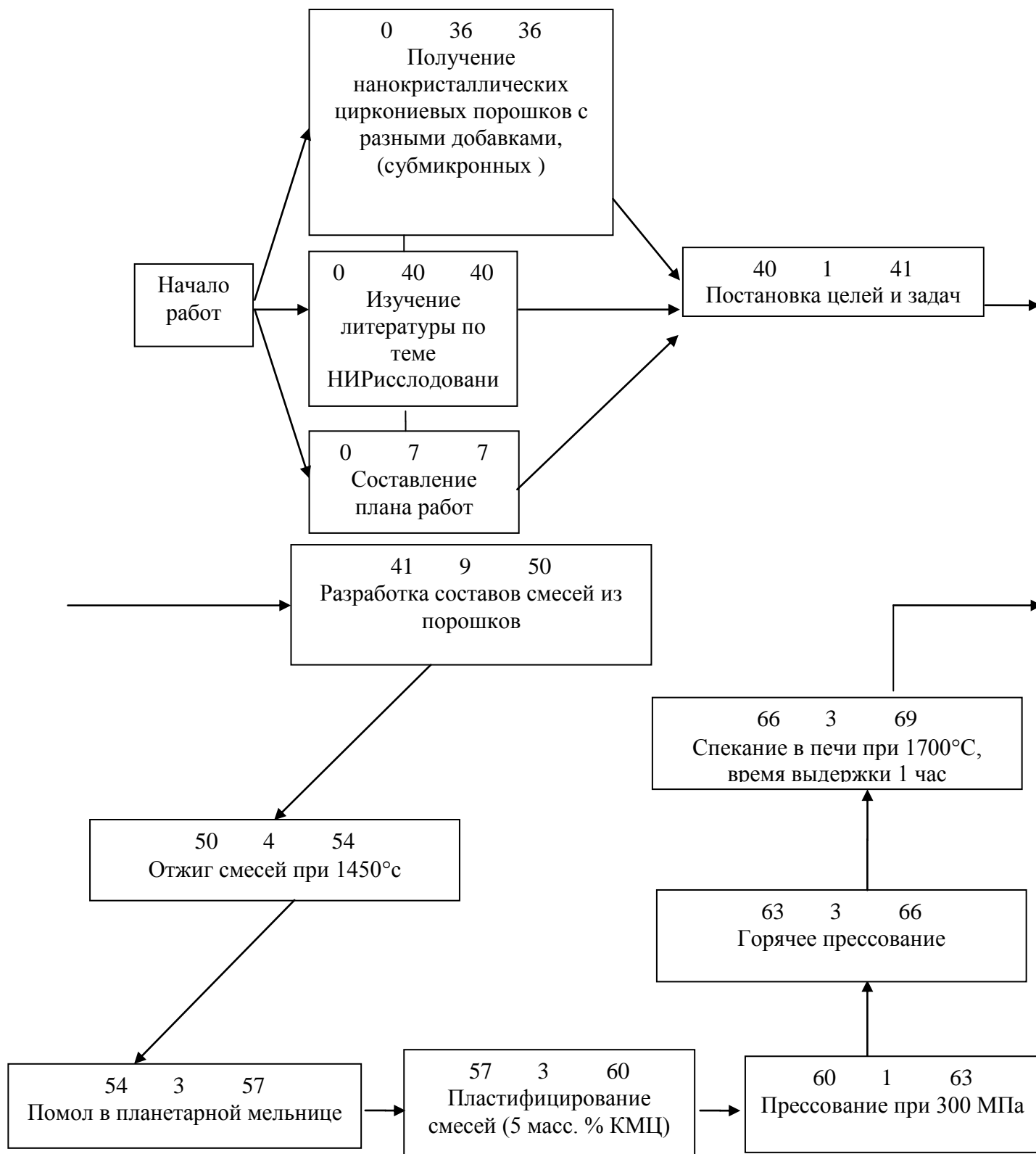


Рисунок26 – Сетевой план-график выполнения НИР

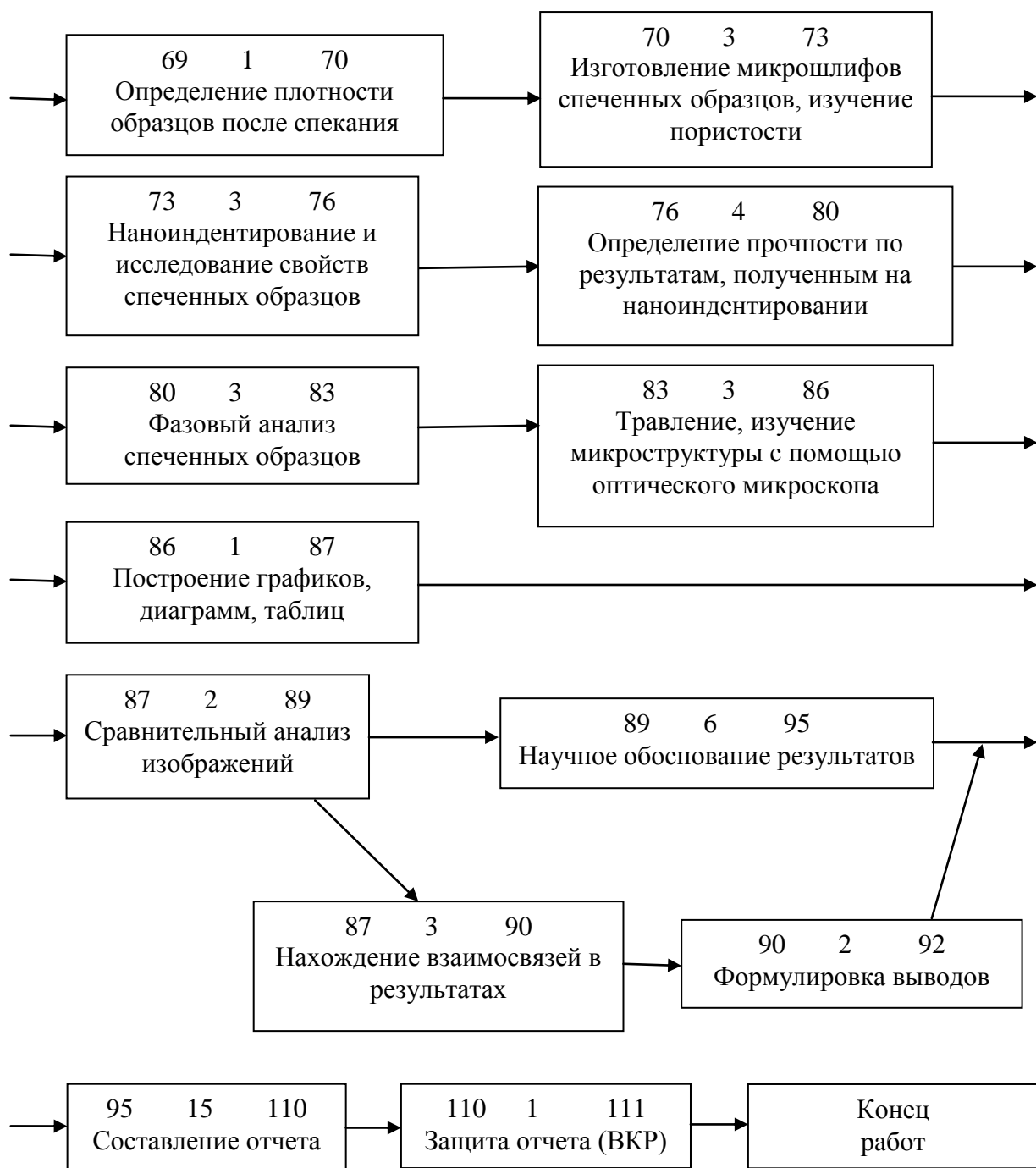


Рисунок 26(предложение) – Сетевой план-график выполнения НИР

Составление сметы затрат

Расчет сметы затрат на исследование структуры и свойств керамики, полученной консолидацией наноразмерных циркониевых порошков с разными добавками. (субмикронных)

Состав затрат на проведение экспериментов включает стоимость всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данных исследований. 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

Расчет затрат на материалы является стоимостью материалов с учетом транспортно-заготовительных расходов (5% от стоимости материалов), используемых при разработке программного обеспечения.

Таблица 12 – Расходные материалы

Наименование материалов	Цена ед., (руб.)	Количество	Сумма, (руб.)
Порошки в ассортименте	1000	1000 гр.	1000
Флеш-карта 8 GB	500	1 шт.	500
Бумага формата А4	200	1 пач.	200
Картридж для принтера	500	1 шт.	500
Канцтовары(ручка, пакет)	200	1 шт.	200
Тетрадь	50	1 шт.	50
Итого			2450

Согласно таблице 7 расход на материалы составляет $C_{\text{мат}}=1000+500+200+500+200+50=2450$ рублей. $C_{\text{тра}}=2450*5\%=123$ рубля

Расчет заработной платы

Для выполнения данной работы требуется 2 исполнителя –руководитель Матренин С.В. (ст.п) и студент Ван Ифань (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 11).

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:

$$L_{\text{доп}} = 0,12 \cdot L_{\text{осн}}$$

Вычисленные затраты на заработную плату представлены в таблице 8.

Таблица 13 – Затраты на заработную плату

№	Статьи	Старший преподаватель	Студент
1	T_c , р./день	1200	600
2	T_{pi} , дн	71	97
3	L_o , р.	85200	58200
4	$0,3 * L_o$, р.	25560	17460

5	L _{осн} , р.	110760	75660
6	L _{доп} , р.	13291	9079
7	Σ (L _{осн} + L _{доп}), р.	131051	84739

Основная заработная плата составит: 110760 + 75660 = 186420 р.

Дополнительная заработная плата составит: 13291 + 9079 = 22370 р.

Итого фонд оплаты труда: 186420 + 22370 = 208790 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 – 30% от фонда оплаты труда.

Таким образом, затраты на страховые отчисления составят:

$$208790 \cdot 0.3 = 62637 \text{ р.}$$

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 в Томске, $C_э = 2.57$ руб.;

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

Затраты на электроэнергию для технологических целей приведены в таблице 9.

Таблица 14 – Затраты на электроэнергию для технологических целей

Наименование оборудования	Время работы оборудования, час, $t_{об}$	Потребляемая мощность, $P_{об}$, кВт	Цена, руб.	Σ , руб.	Затраты, $\Sigma_{об}$, руб.
Персональный компьютер	600	0,3	2,57		463
Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»	60	2	2,57		308
Прессы горячего прессования	10	18	2,57		463
Микроскоп ЛабоМет - И	240	1	2,57		616
Гидравлический пресс «Р-20»	240	7	2,57		4312
Лабораторные весы типа Вул-250	120	0.5	2,57		154
Наноиндентор G200	72	1	2,57		185
Электрическая печь сопротивления	60	6	2,57		925
Атомно-силовые микроскопы (Park Systems)	20	5	2,57		257
Итого					7683

Расчет амортизационных расходов

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$\Sigma_{об} = (\Sigma \cdot F_{\phi}) / (F_n \cdot F_{cc}),$$

где $\mathbf{Ц}$ – цена оборудования, р.; $\mathbf{F}_н$ – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч; $\mathbf{F}_{сс}$ – срок службы оборудования, год; $\mathbf{F}_ф$ – фактическое время занятости оборудования в НИР, ч. $\mathbf{F}_н = 247 \text{ дней} = 2000 \text{ ч}$.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 10. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 15 – Затраты на амортизацию оборудования

Наименование оборудования	Цена, Ц, руб.	Срок службы, $F_{сс}$, год	Время эксплуатации, $F_ф$, ч.	Затраты, $Z_{об}$, руб.
Микроскоп ЛабоМет - И	88000	10	240	1056
Гидравлический пресс «Р-20»	20000	15	240	160
Электрическая печь сопротивления	2697000	15	60	539
Персональный компьютер	30000	8	600	1125
Наноиндентор G200	2978000	10	72	10720,8
Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»	400000	15	60	800
Лабораторные весы типа Вул-250	1450	6	120	14,5
Атомно-силовые микроскопы (Park Systems)	5868000	15	20	3912
Итого				18327

Смета затрат на НИР

Теперь сложим все прямые затраты на исследование (Таблица 16).

Таблица 16 – Прямые затраты

№	Затраты	Сумма, р.
1	Основные и вспомогательные материалы	2573
2	Основная заработная плата	186420

3	Дополнительная заработная плата	22370
4	Страховые отчисления	62637
Итого:		274000

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

$$0,5 \times 186420 = 93210 \text{ р.}$$

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

$$274000 + 93210 = 367210 \text{ р.}$$

Значит, при проведении НИР необходимо затратить 367210р.

Расчет общей себестоимости разработки

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

Таблица 17 – Смета затрат на НИР.

№	Статья затрат	Сумма, руб.
1	Материалы и покупные изделия	2573
2	Основная заработная плата	186420
3	Дополнительная заработная плата	22370
4	Отчисления на социальные нужды	62637
5	Расходы на электроэнергию	7683
6	Амортизационные отчисления	18327
7	Прочие накладные	67200
Итого		367210

В целом по главе можно сделать следующие выводы:

1) Рассчитана длительность этапов проектирования и построен сетевой график. Время проведения НИР – 40 дней.

2) Рассчитана смета затрат на НИР. Расходы на данную НИР составляют 367210 рублей.

3) Учитывая, что размер гранта составляет 400000 р, фактическая рентабельность НИР $P_{\phi} = (400000 - 376210) \cdot 100 / 376210 = 5.9 \%$

Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности основано на расчете интегрального показателя эффективности научных исследований. Его местоположение связано с определением двух взвешенных средних: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{Финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}},$$

, где $I_{\text{Финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}} = 1$, – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Анализ и оценка научно-технического уровня проекта

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

$$НТУ = \sum_{i=1}^n k_i \cdot П_i$$

где k_i – весовой коэффициент i – го признака;

$П_i$ – количественная оценка i – го признака.

Таблица 18 – Весовые коэффициенты НТУ

Признаки НТУ	Весовой коэффициент
Уровень новизны	0.5
Теоретический уровень	0.4
Возможность реализации	0.2

Таблица 19 – Шкала оценки новизны

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

Таблица 20 – Значимость теоретических уровней

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

Таблица 21 - Возможность реализации по времени и масштабам

Время реализации	Баллы
В течение первых лет	10
От 5 до 10 лет	4
Свыше 10 лет	2
Масштабы реализации	Баллы
Одно или несколько предприятий	2
Отрасль	4
Народное хозяйство	10

$$k_1 = 0.5, P_1 = 6, k_2 = 0.4, P_2 = 7,$$

$$k_3 = 0.2, P_3 = 10, k_4 = 0.2, P_4 = 4.$$

$$НГУ = 0,5 \cdot 2 + 0,4 \cdot 7 + 0,2 \cdot 10 + 0,2 \cdot 4 = 6,6$$

По полученным результатам расчета коэффициента научно-технического уровня можно сделать вывод, что данный проект имеет среднюю значимость теоретического и практического уровня, и при этом используется в широком спектре отраслей.

Выводы: в экономическом разделе выпускной квалификационной работе подробно приведен «портрет» потребителя. Было проведено планирование и составлены графики научно технического исследования. Всего требуется 75 рабочих дней на реализацию научно технического исследования. Составлена смета затрат на научно техническое исследование. Проведен расчет амортизационных вложений, расчет заработной платы, эксплуатационные и накладные расходы. Величина затрат на реализацию НТИ составила 240691 рублей.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6А	Ван Ифань

Инженерная школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение	Материаловедение
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Работа выполнялась на кафедре ММС Национального исследовательского Томского Политехнического Университета. Рабочей зоной являлись 6 лаборатории общей площадью 180 м², включающее 6 персональных компьютеров, оптический микроскоп, микротвердомер ПМТ-3, установка «Смеситель С 2.0», мельница «Активатор-2SL».</i>
<i>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</i>	
<p style="text-align: center;">1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; действие фактора на организм человека; приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); предлагаемые средства защиты; (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).</p> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: механические опасности (источники, средства защиты); термические опасности (источники, средства защиты); электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</p>	<p>1. Основные факторы, характеризующие микроклимат производственной среды: температура; влажность воздуха. Для поддержания нормальных параметров микроклимата в рабочей зоне применяются следующие мероприятия: устройство систем вентиляции; кондиционирование воздуха и отопление.</p> <p>2. Недостаточная освещенность способствует возрастанию нагрузки на органы зрения и приводит к утомляемости организма. Необходимо обеспечить оптимальное сочетание общего и местного освещения.</p> <p>3. Электромагнитное излучение пагубно влияет на костные ткани, ухудшает зрение, повышает утомляемость, а также способствует ослаблению памяти и возникновению онкологических заболеваний. С целью снижения вредного влияния электромагнитного излучения при работе с ПК необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:</p>

	<p>- продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч;</p> <p>Основными причинами воздействия тока на человека являются: случайное прикосновение к токоведущим частям; появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции или ошибочных действий персонала.</p> <p>С точки зрения электробезопасности (ГОСТ 12.1.030-81) оборудование, запитываемое напряжением выше 42 В, 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: защита селитебной зоны анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</p>	<p>Защита селитебной зоны. Обосновать необходимость применения следующих средств защиты селитебной зоны: санитарно-защитная зона, установление требований защиты к проектируемому зданию, технологическому процессу, оборудованию.</p> <p>Защита атмосферы. Указать источники загрязнения атмосферы и основные загрязнители. Нормирование загрязнителей. Методы защиты от выбросов в атмосферу.</p> <p>Защита гидросферы. Указать источники загрязнения гидросферы и основные загрязнители. Нормирование загрязнителей. Методы средства очистки воды.</p> <p>Защита литосферы. Виды отходов, образующихся при разработке и эксплуатации технического решения. Планирование сбора отходов. Обращение с образующимися отходами (переработка, захоронение).</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; выбор наиболее типичной ЧС; разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>	<p>Возможные ЧС на объекте: техногенного характера - производственные аварии и пожары;</p> <p>Наиболее типичной ЧС для лабораторий являются пожары на производстве. В целях предотвращения возгорания необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электрооборудованием.</p> <p>Для повышения устойчивости объекта</p>

	<p>к пожарам необходимо использовать огнеупорные материалы, а также ознакомить персонал с режимом работы объекта в случае возникновения ЧС и обучить выполнению конкретных работ по ликвидации очагов поражения. Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности СНиП 2.01.02-85): огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и ящик с песком (в коридоре). Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации.</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<p>Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78. В соответствии с СН-245-71 в помещении должен быть организован воздухообмен В соответствии с СН-181-70 рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок - белый или светлый цветной; стены - сплошные, светло-голубые; пол - темно-серый, темно-красный или коричневый.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Т. А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Ван Ифань		

Социальная ответственность

Введение

Данная ВКР основана на проведение научных исследований структуры и свойства керамики на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония. Работы проводились в лаборатории отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий томского политехнического университета. В процесс исследований входили следующие операции – подготовка образцов (отжиг, помол, прессование, полировка, шлифование термическая обработка, анализ наноиндентором, рентгеновский анализ).

Участок подготовительных работ включает в себя следующие оборудование – энергонапряжённая планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL», гидравлический пресс (номинальное усилие 20 тонн), вибропривод с набором сит, печь сопротивления.

На участке испытательных работ использовалось оборудование – металлографический микроскоп «ЛабoМет», микротвердомер ПМТ – 3, Nano Indenter G200, печь сопротивления, ДРОН-3.

Техногенная безопасность

По характеру физической нагрузки работа инженера относится к разряду легких, но она сопряжена с большой умственной и нервно-психологической нагрузкой. Длительная работа в помещении при плохой вентиляции, повышенной или пониженной температуре и влажности воздуха, плохом освещении неблагоприятно сказывается на здоровье работающего, что неизбежно влечет за собой снижение производительности труда.

На производительность труда инженера-разработчика, находящегося на рабочем месте, влияют следующие опасные и вредные производственные факторы (О и В ПФ ГОСТ 12.0.003-74):

Анализ вредных факторов производственной среды

К вредным факторам на производстве относятся: физические факторы (наличие пыли в воздухе рабочей зоны, недостаточное освещение рабочего места, слишком высокая или низкая температура воздуха, производственный шум).

Наличие пыли в воздухе рабочей зоны может привести к ухудшению состояния здоровья работника. В лаборатории, где проводятся работы с порошковыми материалами, необходимо соблюдать предельно допустимую концентрацию вредных веществ в воздухе (ПДК). В случае превышения ПДК у работников лаборатории может случиться головокружение, потеря сознания, нарушение памяти и пр. Исходя из этого, следует внимательно контролировать ПДК веществ в лаборатории.

Основными порошковыми материалами во время работы являются ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ПДК этих веществ в воздухе рабочей зоны приведены в таблице 21.

Таблица 22 – Гигиенические нормативы

Наименование вещества	Величина ПДК, (mg/m^3) *	Класс опасности
ZrO_2	0,5	4
Al_2O_3	0,5	4
Y_2O_3	6	4
SiO_2	5	4

4 - вещества мало опасные, в соответствии с классификацией [27].

*Предельно допустимая концентрация порошка в воздухе рабочей зоны не должна превышать $10 mg/m^3$ [28].

Для предотвращения попадания вредных веществ в организм работника рекомендуется использовать средства индивидуальной защиты. К средствам индивидуальной защиты относятся:

- респираторы, противогазы;
- очки;
- перчатки;
- специальная противопылевая одежда;
- защитные пасты и мази.

Контролем содержания вредных примесей в воздухе и на рабочих местах занимается санитарная лаборатория. Рабочая зона должна быть снабжена вытяжной вентиляцией, обеспечивающей содержание веществ в воздухе в пределах ПДК по ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ [29].

Так же лаборатория должна быть хорошо освещена. Помещения закрытого типа могут освещаться односторонним боковым естественным, совмещенным, общим искусственным или местным освещением.

Недостаточная освещенность увеличивает зрительную нагрузку и повышает зрительную усталость. Так же приводит к развитию офтальмологических заболеваний.

Нормативные показатели освещенности лабораторий в соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 и СНиП 23–05–95 представлены в таблице 22 [30,31].

Таблица 23 - Нормируемые показатели естественного, искусственного и совмещенного освещения основных помещений общественного здания

Помещение	Естественное боковое освещение КЕО, %	Совмещенное освещение КЕО, %	Искусственное освещение	
			Освещенность при общем освещении, лк	Коэффициент пульсации, % не более
Лаборатории научно-технические	1,2	2,1	500	10

Комфортные условия микроклимата в лаборатории обеспечивают высокую производственную эффективность и профилактику заболеваний. При нарушении норм микроклимата у работников лаборатории появляется чувство усталости, снижается работоспособность и увеличивается риск возникновения заболеваний.

Для создания оптимальных значений микроклимата в помещения необходимо, чтобы системы отопления, вентиляции и кондиционирования соответствовали СНиП 41-01-2003 [32].

Оптимальные условия микроклимата в лаборатории приведены в таблице 3, согласно СанПиН 2.2.4.548–96 [33].

Таблица 24 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей °С	Отн. влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Хол.	IIa (175-232)	19-21	18-22	60-40	0,2
Тепл.		20-22	19-23	60-40	0,2

Во время работы в лаборатории должен соблюдаться определенный уровень шума, не превышающий нормы [34]. Длительное влияние шума на работника приводит к подавлению психического состояния и снижению работоспособности. Так же может возникнуть развитие неврита слухового нерва. Снижения воздействия шума осуществляется путем применения звукоизолирующих кожухов на рабочей установке. Средствами индивидуальной защиты работника от шума являются звукоизоляционные наушники и беруши.

Одним из приборов в лаборатории, издающих шум, является шлифовальный станок, предназначенный для шлифовки/полировки образцов. На станке при типовых условиях эксплуатации на рабочем месте оператора уровень звука не превышает 70 дБА. При работе станка на холостом ходу при частоте вращения диска 1000 об/мин уровень звука на рабочем месте составляет 66 дБА. Корректированный уровень звуковой мощности составляет 77 дБА. Неопределенность измерения звуковой мощности соответствует стандарту ИСО 3746 и при доверительной вероятности 95% равна $\pm 1,96 \sigma_R$ от измеренного значения, где $\sigma_R = 3$ дБА.

Таблица 25 - Предельно допустимые уровни звука и эквивалентные уровни звука на рабочих местах для трудовой деятельности разных категорий тяжести и напряженности в дБА

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса				
	Легкая физ. нагрузка	Средняя физ. нагрузка	Тяжелый труд 1 степени	Тяжелый труд 2 степени	Тяжелый труд степени
Напряженность легкой степени	80	80	75	75	75

Данный прибор во время работы производит количество шума, не превышающее нормы, согласно СН 2.2.4/2.1.8.562-96.

Анализ опасных факторов производственной среды

Опасный производственный фактор - производственный фактор, воздействие которого на работника может привести к его травме (огонь, электрический ток, движущиеся предметы, взрыв и т.д.).

Во время компактирования порошковых материалов, при несоблюдении техники безопасности, указанной в ГОСТ 10480-88, может произойти разрушение пресс формы [36]. Разрушение пресс-формы может привести к механическим повреждениям работников лаборатории и остановить рабочий процесс.

Спекание компактов производится в термических печах при температурах выше 600 °С. Поэтому работнику, перед работой необходимо ознакомиться с инструкцией и соблюдать технику безопасности согласно ГОСТ 27209.1-89. В случае несоблюдения требований работник может получить термические ожоги, вплоть до 4 степени.

Так же в лаборатории при работе за приборами имеет большое значение электробезопасность. Контроль и исполнение норм электробезопасности выполняется в соответствии ГОСТ 12.1.019-2009 ССБТ. На всех приборах предусмотрена: изоляция, зануление металлического корпуса в соответствии с ГОСТ 12.1.030–81 [37,38].

Помещение лаборатории относится к 1-ой категории по условиям опасности поражения электрическим током, без опасности поражения

электрическим током, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность [37].

Региональная безопасность

Защита атмосферы

В настоящий момент в нормативно-правовой базе РФ отсутствуют утвержденные Госсанэпиднадзором санитарные нормы и показатели, требования и правила безопасности при производстве различных видов порошковых материалов, соблюдение которых обеспечило бы промышленную безопасность и охрану труда. На работе в лаборатории работникам следует придерживаться ряду определенных правил безопасности, что позволит избежать контакта с частицами. В основе данных правил лежат два положения:

- агломераты частиц достигают размеров в десятки или сотни микрометров, поэтому их поведение подобно микрометровым пылевидным частицам;

Технический контроль на производстве осуществляется с помощью устройств, предотвращающих попадание дисперсных частиц в воздух рабочей зоны, а также забирающих эти частицы из воздуха рабочей зоны. Методы контроля должны иметь чувствительность не ниже нижней границы диапазона (~5 мкм) [39].

Удерживание или предотвращение попадания наночастиц в воздух должно является основным методом на производстве. Для предотвращения попадания наночастиц, размеры которых находятся у нижней границы диапазона нужно использовать устройства, работающие с газами (вакуумно-плотные сосуды).

Применение систем местной вытяжной вентиляции с использование встроенных вентиляторов вытяжных шкафов. Эффективность улавливания должна быть достаточно высокой.

Защита гидросферы

Работы в лаборатории проходят с использованием сухих порошков без жидких примесей. Утилизация отходов путем слива в канализацию не проводят. В случае попадания наночастиц в воду, его концентрация будет незначительна и не повлияет на здоровье человека.

Защита литосферы

Попадая в литосферу, порошковые материалы могут менять микробиологическую и ферментативную активность почв, активно вступая во взаимодействие с живыми организмами, обитающими в этой среде.

Основными положениями по защите литосферы являются:

- утилизация одноразовых средств индивидуальной защиты должна проходить в специальные герметичные контейнеры;
- попадание наночастиц в почву может происходить при помощи воздуха и воды, поэтому следует учитывать меры безопасности из пунктов по защите литосферы и гидросферы.

Организационные мероприятия обеспечения безопасности.

Лаборатория должна соответствовать санитарным правилам и гигиеническим нормативам, требованиям пожарной и радиационной безопасности.

При организации работ по обеспечению безопасности в медицинских лабораториях следует руководствоваться ГОСТ Р 52905-2007 "Лаборатории. Требования безопасности", утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27.12.2007 N 531-ст. Указанный стандарт устанавливает требования по формированию и поддержанию безопасной рабочей среды в научных лабораториях.

К выполнению работ в лаборатории должны допускаться лица:

- с соответствующей профессиональной подготовкой и квалификацией согласно действующим нормативно-правовым актам;
- прошедшие в установленном порядке обучение, инструктаж, проверку знаний по вопросам охраны труда;

Работники лабораторий могут подвергаться воздействию опасных и вредных производственных факторов, основными из которых являются:

- физические факторы: аэрозоли, шум, микроклимат, освещенность, опасность поражения электрическим током, опасность травмирования осколками разрушенной пресс-форм, используемой в процессе работы;

- психофизиологические факторы, включая повышенное напряжение органов зрения;

- пожаро- и взрывоопасные факторы.

Уровни концентрации и другие параметры опасных и вредных производственных факторов, и трудового процесса, возникающие при работе в лабораториях, не должны превышать допустимых значений, предусмотренных в действующих санитарно-гигиенических нормах и иных нормативно-правовых актах. Обеспечение пожаро- и взрывобезопасности осуществляется в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами в области пожарной безопасности. Электробезопасность обеспечивается в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами в этой области.

В лаборатории должны быть разработаны и утверждены подробные инструкции по охране труда для персонала по отдельным участкам работ лаборатории, учитывая специфику участков. Утвержденные инструкции должны быть вывешены на видном месте каждого участка работы.

Персонал лаборатории должен быть обеспечен рабочей одеждой и средствами индивидуальной защиты в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами. В случае выявления в процессе работы недостатков в эксплуатации или неисправности аппаратов, приборов и оборудования работники должны известить об этом заведующего лабораторией. Ответственность за охрану труда в лаборатории возлагается на ее заведующего (руководителя).

Одежда и средства индивидуальной защиты

В лаборатории должно быть достаточное количество чистой защитной одежды (например, курток и халатов), соответственно уровню риска, для обеспечения персонала и посетителей лаборатории.

Неиспользуемая защитная одежда должна быть размещена в предназначенном для этого месте, находящемся вдали от радиаторов, труб парового отопления, нагревателей и открытого пламени. Загрязненная защитная одежда должна быть помещена в специально маркированные непроницаемые мешки для транспортировки и должна быть тщательно обеззаражена после химического и биологического загрязнения.

Защитную одежду следует менять через соответствующие интервалы времени с целью обеспечить ее чистоту. В случае загрязнения опасными материалами защитную одежду следует менять немедленно.

Защитную одежду следует снимать, покидая лабораторную зону.

Надежные защитные очки, экраны для защиты лица и другие средства защиты глаз и лица должны быть применены при шлифовки материалов.

При всех лабораторных операциях для обеспечения защиты от загрязнения продуктов, предметов с острыми краями и абразивов должны быть предоставлены перчатки.

Перчатки должны удовлетворять требованиям комфортности, соответствия размерам руки, гибкости, способности захватывать, устойчивости против стирания, прокалывания и разрезания при проводимых манипуляциях и должны полноценно защищать от присутствующих опасностей. Лаборатории должны предоставлять перчатки, не посыпанные порошком и/или другими альтернативными материалами, для сотрудников, страдающих аллергией или другими реакциями, например, на натуральный латекс, тальк, крахмал или винил.

Обувь должна быть удобной, с нескользящей подошвой. Открытые сандалии не используют в качестве лабораторной обуви. Рекомендуется кожаная или синтетическая непромокаемая обувь. Если при работе неизбежно расплескивание жидкостей, следует использовать одноразовые непромокаемые

бахилы. Для повседневной работы в лаборатории рекомендуются удобные эргономичные туфли без каблучков.

При необходимости применения во время технической деятельности индивидуальных средств защиты органов дыхания (например, масок, индивидуальных респираторов) в описание методик безопасной работы должны быть включены инструкции по их использованию и содержанию в порядке. Респираторы следует применять только в соответствии с инструкциями и умениями, приобретенными в результате обучения.

Сотрудники лаборатории должны мыть руки после работы с порошками или компактами даже если при этом были надеты перчатки.

Заведующий лабораторией должен обеспечить наличие в лаборатории, по меньшей мере, следующих средств оказания первой помощи и проведения экстренных процедур:

- а) аптечки первой помощи;
- б) оборудования для первой помощи.

Так же работники лаборатории должны проводить технологический перерыв каждые 1,5 – 2 час продолжительностью не менее 15 минут. Проветривание помещения проводится после влажной уборки в конце рабочего дня.

В лаборатории должны присутствовать следующие средства пожаротушения:

- порошковый огнетушитель;
- ящик с сухим песком;
- лопата.

Данная зона должна обозначаться красным цветом, согласно ГОСТ Р 12.4.026-2001 [40].

Рабочее место и его компоновка являются одной из важных частей обеспечения безопасности работников в лаборатории. Во избежание аварийной ситуации необходимо тщательно выполнить планировку рабочего места.

Доступ к приборам и электрощитам должен быть свободным. Выход из помещения не должен быть заблокирован.

Особенности законодательного регулирования проектных решений.

В лаборатории, работающими с порошковыми материалами необходимо предусмотреть специальный режим работы, т.к. рабочий процесс подразумевает собой длительное воздействие с частицами порошка растворенными в воздухе. Данное исполнение законодательной базы контролирует федеральная инспекция труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации [41].

В лаборатории должен осуществляться контроль надо охраной труда специальной комиссией. Комиссия должна наблюдать за рабочей обстановкой и докладывать о нарушениях заведующему лаборатории.

Также необходимо, чтобы в лаборатории осуществлялся контроль выполнения санитарных правил и санитарно-противоэпидемических мероприятий. Данную обязанность должны осуществлять сотрудники службы производственного контроля.

Государственное управление в условиях чрезвычайных ситуаций осуществляется на базе Единой государственной системы предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций. Территориальная подсистема предназначена для предупреждения и ликвидации ЧС на подведомственной территории и включает в себя координационный орган – комиссию по чрезвычайным ситуациям на подведомственной территории обогатительного предприятия. Также эта комиссия решает финансовые, медицинские, информационные и продовольственные проблемы, связанные с возникновением ЧС.

Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

Помещение лаборатории по степени пожароопасности относится к классу П-2, так как в нем присутствует выделение пыли и волокон во взвешенном состоянии [42].

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 (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня);
- самовоспламенение и самовозгорание веществ.

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

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

- а) сотрудники лаборатории должны пройти противопожарный инструктаж;
- б) сотрудники обязаны знать расположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться;
- в) необходимо обеспечить правильный тепловой и электрический режим работы оборудования;
- г) пожарный инвентарь и первичные средства пожаротушения должны содержаться в исправном состоянии и находиться на видном и легко доступном месте.

В лаборатории имеются 2 огнетушителя марки ОУ-2 предназначены для тушения загорания различных веществ и материалов, за исключением щелочноземельных элементов, а также электроустановок под напряжением до 1000В. При тушении электроустановок, находящихся под напряжением, не допускается подходить раструб ближе 1 метра до электроустановки и пламени.

Наиболее вероятными источниками ЧС природного характера на территории Томской области являются:

- сильный ветер и ураганы;
- наводнение;
- лесные пожары;
- эрозия почвы;
- обильные осадки (град, сильный туман).

Предупреждение о возможных ЧС, а также ликвидации их последствий их последствий занимается ГУ МЧС по Томской области [43].

Заключение

В данной работе изучены структура и свойства спеченной керамики из циркония. Плотность прессовок, плотность спеченных образцов были определены, модуль упругости и микротвердости были измерены с помощью методика наноиндентирования. Чтобы определить прочность спеченной керамики, метод «Scratch Testing» применялся с использованием уникального устройства Nanoindenter G200. Получены оптические фотографии микрошлифов, В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Из образцов керамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ исследованных составов повышенную плотность после спекания имел образец заэвтектического состава 76,1% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 21,8\% \text{ZrO}_2 - 2,1\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

2. Наибольшую плотность имел образец № 4 состава 92,9% $\text{ZrO}_2 - 7,1\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Данный состав соответствует частично-стабилизированному диоксиду циркония.

3. Из исследованных составов керамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ наиболее высокий уровень физико-механических свойств имела композиция заэвтектического состава 16,6% $\text{Al}_2\text{O}_3 - 76\% \text{ZrO}_2 - 7,4\% \text{Y}_2\text{O}_3$. В данной композиции одновременно реализованы два механизма упрочнения: трансформационное упрочнение за счет $t-m$ – перехода в ZrO_2 (переход тетрагональной модификации в моноклинную) и дисперсное упрочнение высокомолекулярными частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. При выполнении работы, была получена керамическая композиция, содержащая 66,7% ZrO_2 -33,3% SiO_2 – циркон. Спеченная цирконовая керамика имела повышенный уровень физико-механических свойств: $E_{\text{IT}}=121$ ГПа, $H_{\text{IT}}=10,3$ ГПа, $\sigma_{\text{в}}=274$ МПа.

5. Образец состава 50% ZrO_2 - 50% ZrN имеет более высокие механические характеристики, чем образец состава 80% ZrO_2 - 20% ZrN .

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

Список используемых источников

1. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия.-1987.-№1.-с.98-102.
2. J. Chevalier, S. Deville, E. MÜnch, R. Jullian, F. Lair Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis *Biomaterials*, 25 (24) (2004), pp. 5539-5545
3. Балкевич В. Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с
4. Матренин С.В, Слосман А.И. // Техническая керамика: Учебное пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.
5. 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.
6. Анциферов В.Н., Бобров Г.В. и др. / Под ред. Митина Б.С. Порошковая металлургия и напылённые покрытия. Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
7. Балкевич В. Л. / Техническая керамика. Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. I. A. Khan, S. Jabbar, T. Hussain, M. Hassan, R. Ahmad, M. Zakaullah and R. S. Rawat: ‘Deposition of zirconium carbonitride composite films using ion and electron beams emitted from plasma focus device’, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2010, 268, (13), 2228–2234.
9. 9. М. А. Ерон’ян, R. G. Avarbeh and T. A. Nikol’skaya: ‘Temperature dependence of zirconium nitride congruent melting’, *Zh. Prikl. Khim.*, 1973, 46, (2), 428.
10. 10M. Ohashi, H. Yamamoto, S. Yamanaka, and M. Hattori: Preparation

and properties of zirconium oxynitrides by the reaction of zirconia with layer structured zirconium nitrochloride. Mater. Res. Bull. 28, 513 (1993).

11. J. Wrba, M. Lerch, and G. Müller: Toughening of alumina ceramics by yttrium containing zirconium oxynitride. J. Mater. Sci. Lett. 19, 107 (2000).

12. F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, and J.P. Rivière: Property change in ZrN_xO_y thin films: Effect of the oxygen fraction and bias voltage. Thin Solid Films 469–470, 11 (2004).

13. I.E. Molodetsky, E.L. Dreizin, and C.K. Law: Evolution of particle temperature and internal composition for zirconium burning in air, in Twenty-Sixth Symposium (Int'l) on Combustion (The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1997), pp. 1919–1927

14. Окадзаки К. / Технология керамических диэлектриков: Пер. с японского. М: Энергия, 1976. - 336с

15. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. / Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. - 176 с.

16. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева / Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.

17. Центральный металлический портал: // Полезные статьи / Порошковая металлургия / Спекание порошковых материалов и их свойства. 2012 - 2014. URL: http://metallicheckiy-portal.ru/articles/porochmet/spekanie_porochk_materialov_i_svoistva. (Дата обращения: 24.04.2015).

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

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

20. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / под ред. Э.В. Козлова. Новосибирск : Наука, 1991. 184 с.
21. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчет скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // ФХОМ. 2001. №6. с.76-78
22. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Евстратов Е.И. Влияние температуры на скорость усадки компактов из наночастиц // Физика и химия стекла. 2005. Т.31. №3. С.452-455
23. Опыт обобщенной теории спекания. / Под ред. Г.В. Самсонова и М.М. Ристича. – Белград: Международная группа по изучению спекания, 1974. – 285 с.
24. K.S. Hwang, R.M. German, F.V. Lenel, Capillary forces between spheres during agglomeration and liquid phase sintering, Metall. Trans. 18A (1987) 11 – 17.
25. Хермель В., Кийбак Б., и др. / Под ред. Скорохода В.В. Процессы массопереноса при спекании. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 152 с.
26. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // Materials Science and Engineering. — 2009. — R 63. — P. 127—287.
27. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — V. 393. — P. 108—113
28. Сайт НИТУ "МИСиС", раздел оборудование. 2015. URL: <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>. (Дата обращения: 24.02.2015).
23. Сайт компании Tokyo Boeki Technology, раздел научное оборудование. 1959—2015. URL: http://tokyoboekei.ru/?page_id=548. (Дата обращения: 24.12.2014).

24. Наука в Сибири /Еженедельная газета сибирского отделения российской академии наук. URL: <http://www-sbras.nsc.ru/HBC/article.phtml?nid=620&id=12>. (Дата обращения: 24.12.2014).

25. Сайт компании Техноинфо Лтд , раздел Thermal Technology. 2007 - 2008. URL: <http://www.technoinfo.ru/catalog/138.html>. (Дата обращения: 24.12.2014).

26. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. — 2004. — V. 5, № 45. — P. 78—82.

27. de Jonge, N.; Ross, F.M. (2011). "Electron microscopy of specimens in liquid". Nature Nanotechnology. 6: 695–704.

28. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Российская академия наук, Институт физики микроструктур г. Нижний Новгород, 2004 г. 110 с.

28. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

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

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

29. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

30. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий

31. СНиП 23–05–95. Нормы проектирования. Естественное и искусственное освещение

32. СНиП 41-01-2003. Отопление, вентиляция и кондиционирование
33. СНиП 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
34. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки
35. ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования
36. ГОСТ 10480-88. Автоматы механические для прессования изделий из металлических порошков. Параметры и размеры. Нормы точности
37. ГОСТ 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
38. ГОСТ 12.1.030–81. Защитное заземление, зануление
39. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов – М. : Бином, 2012. – 272 с.
40. ГОСТ Р 12.4.026-2001. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная назначения и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний
41. Министерство труда и социальной защиты Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rosmintrud.ru/> – 2015
42. Федеральный закон от 10.07.2012 N 117-ФЗ
43. Главное Управление МЧС по Томской области [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://70.mchs.gov.ru/>

Приложение П
(справочное)

Приложение А

Раздел 4
На иностранном языке

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Ван Ифань		

Консультант кафедры _____ (аббревиатура кафедры) _____:

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

Консультант – лингвист кафедры _____ (аббревиатура кафедры) _____:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преп.	Ажель Ю. П.	Ст. преп.		

2 Experimental part

2.1 Materials, equipment, methods of research

2.1.1 Powders to be used and methods of preparation

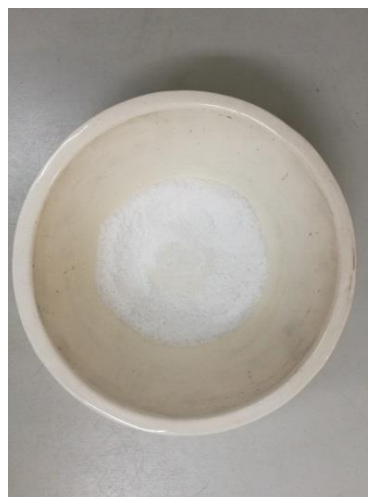
As used industrial nano crystalline oxide powder $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, - ZrN , produced by the method of plasma chemical synthesis grade 4-25-90. Plasma-chemical synthesis has the characteristic form of hollow spheres, consisting of nano crystallites and with an amorphized intergranular phase. The size of the spheres varies between 100-1000 nm, the crystallite size constituting a sphere of 50-100 nm.

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ powder was annealed in an atmosphere in a high-temperature resistance furnace at 1450 °C (holding time 1 hour) to convert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

SiO_2 powders were prepared by crushing in the crucible and then followed by milling in a planetary mill. The starting material was quartz glass.



a



b

Figure 1 - Quartz glass a) crucible b)

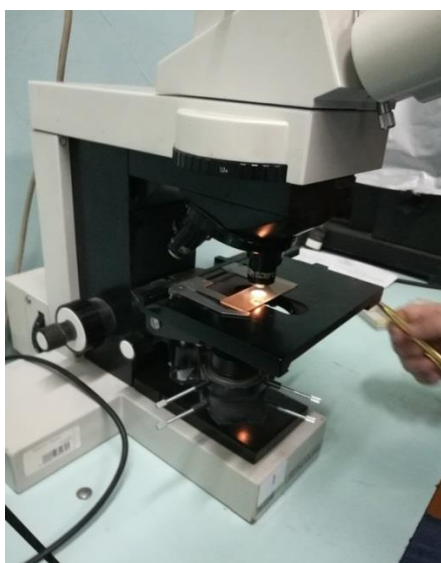
To obtain a powder mixture of a certain composition, improve its technical properties and increase its activity, the annealed powders and additives are processed in the energy-intensive planetary ball mill "Activator 2SL" (Figure 2) for 20 minutes at a rotational speed of 20 Hz in the grinding container. The grinding bodies were zirconia zirconium. The weight ratio of powder to ball is 1: 3.



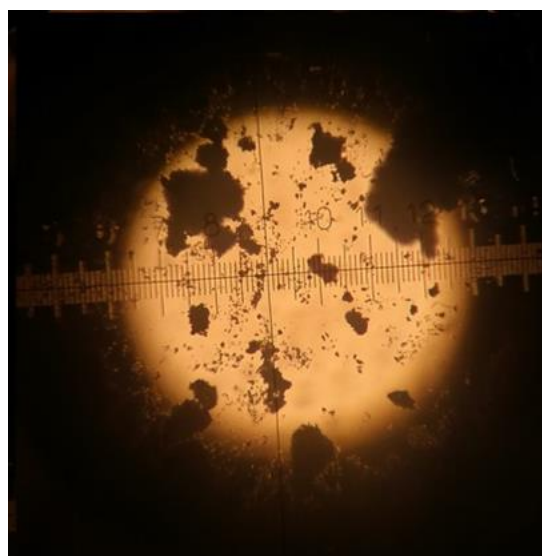
Figure 2 - Planetary ball mill "Activator 2SL"

Mixing of mixtures in a planetary mill

The planetary ball mill "Activator 2SL" was used for mixing for 20 minutes with the rotational speed in the grinding vessel 20 Hz with a distribution parameter of 1: 2.



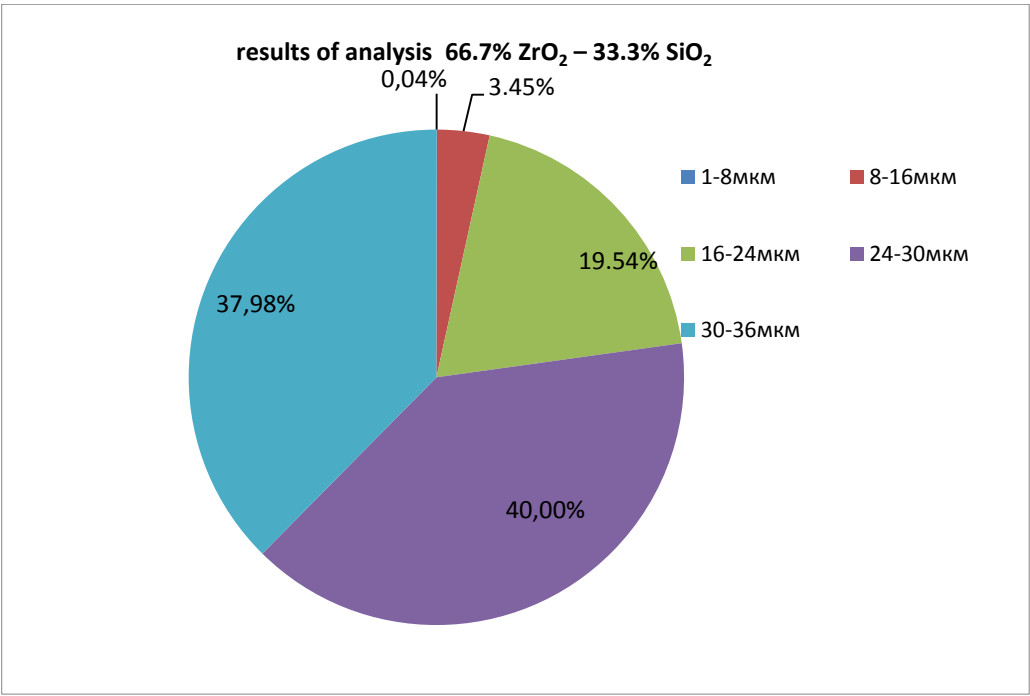
a



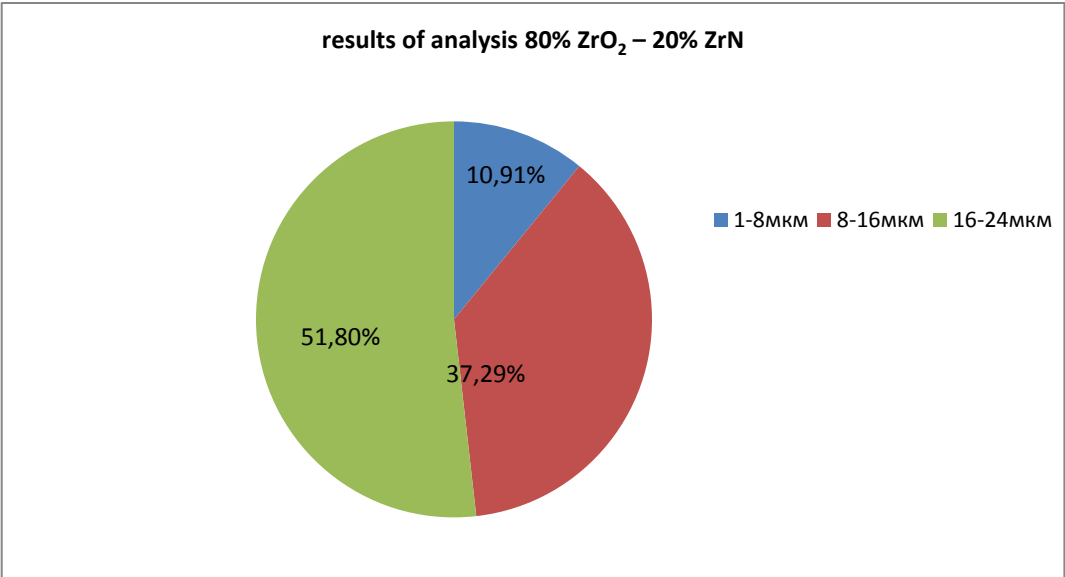
b

Figure 3-a) Optical microscope "Carl Zeiss-Jenaval" b) The shape and size of the powder particles

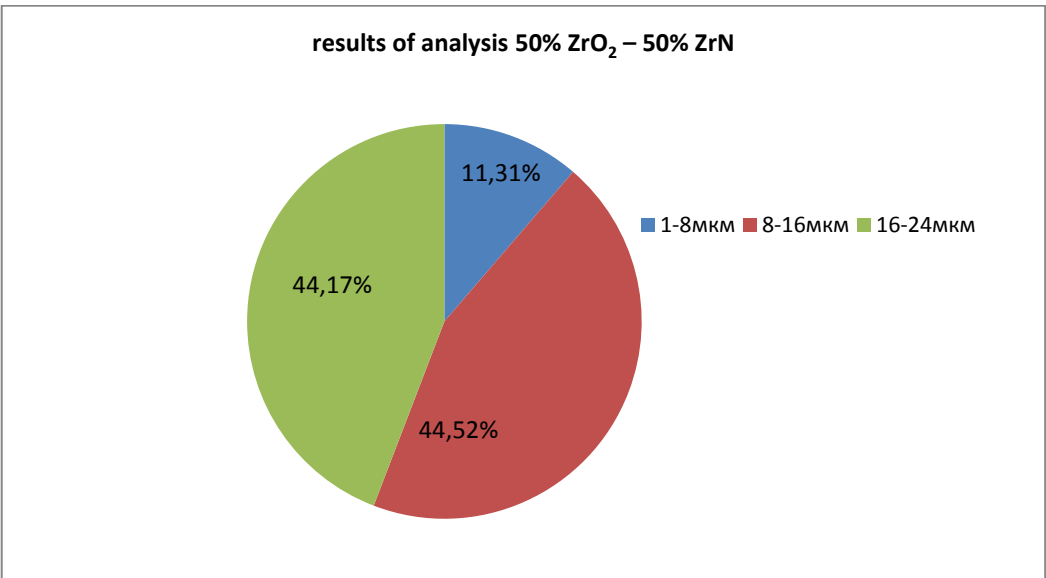
The results of the determination of the granulometric composition are shown in the figure 4.



a)



b)



c)

Figure 4 - Granulometric composition of three types of mixtures: a) 66.7% ZrO_2 - 33.3% SiO_2 B) 80% ZrO_2 - 20% ZrN and C) 50% ZrO_2 - 50% ZrN

The content of components in the system Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 was varied so as to obtain a hypoeutectic, eutectic and hypereutectic compositions in according to with the state diagram of Al_2O_3 - ZrO_2 , showed in Figure 5.

In the ZrO_2 - SiO_2 system at 2250 °C, the region of existence of two melts with a content of 58- 77 mol. % SiO_2 , which disappears at 2430 °C. The content of the mixture ZrO_2 - SiO_2 , in the diagram (Figure 6).

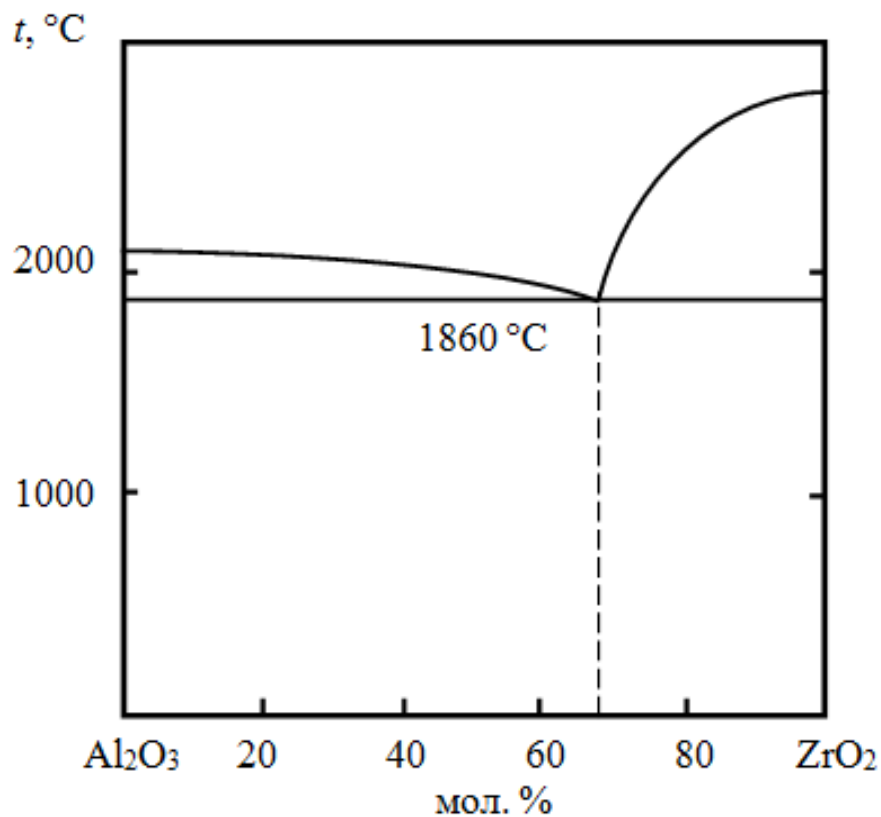


Figure 5 - Diagram of the system Al_2O_3 - ZrO_2

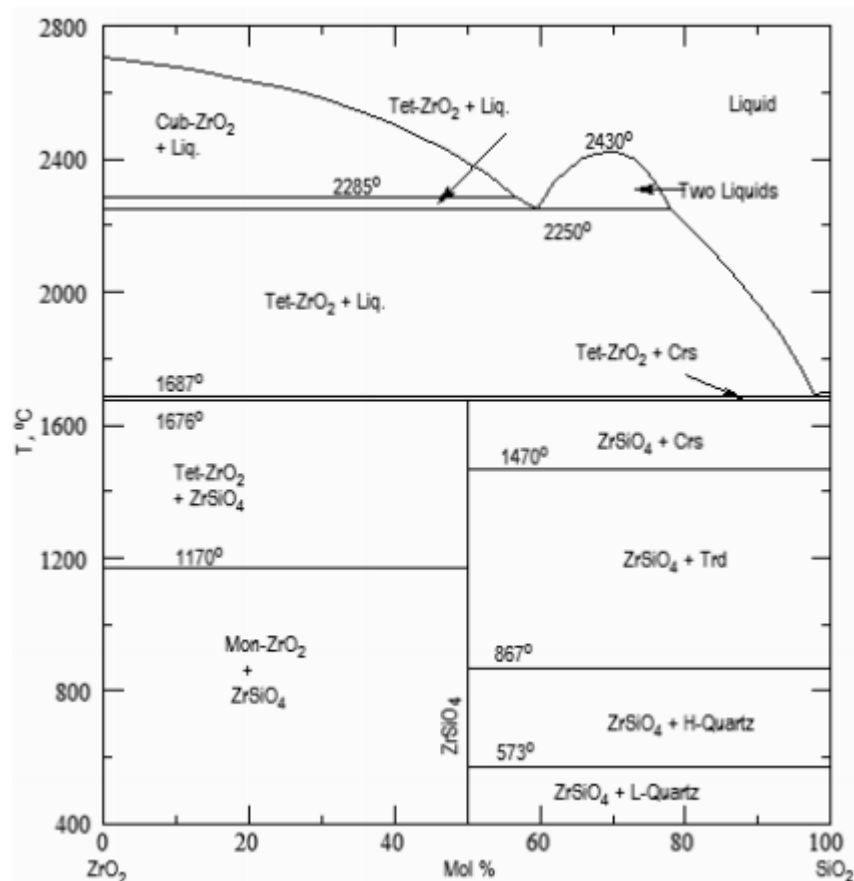


Figure 6 -Diagram of the system ZrO_2 - SiO_2

As a result, 4 manufactured batch of powder mixtures, which are indicated in Table 1.

Table 1 - Formulations of powder mixtures

Nº	Content, mass. %
1	76,1% Al_2O_3 – 21,8% ZrO_2 – 2,1% Y_2O_3
2	31,7% Al_2O_3 – 62,2% ZrO_2 – 6,1% Y_2O_3
3	16,6% Al_2O_3 – 76% ZrO_2 – 7,4% Y_2O_3
4	92,9% ZrO_2 – 7,1% Y_2O_3
5	66.7% ZrO_2 – 33.3% SiO_2
6	80% ZrO_2 – 20% ZrN
7	50% ZrO_2 – 50% ZrN

The processed Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 powders were sieved through a No. 0040 sieve for 10 minutes to obtain a $<40 \mu m$ fraction and plasticized with an aqueous

solution of carboxymethyl cellulose (CMC) at a rate of 5% by mass. % CMC - 95% of the powder.

The treated ZrO_2 - SiO_2 powders were sieved to obtain a fraction of <0.9 mm and were plasticized with an aqueous solution of carboxymethyl cellulose (CMC), calculated as: 20 wt. % CMC - 80% of the powder.

The plasticized Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 - SiO_2 powders were formed by uniaxial pressing in a steel mold.

ZrO_2 - ZrN powders were formed by hot pressing.

Table 2 - Pressing parameters of three types of mixture

Composition of mixtures	Methods of Pressing	Pressing pressures, MPa.	Cylinder sizes
Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3	Cold pressing	300 MPa.	Diameter $25 \pm 0,01$ mm height $5 \pm 0,01$ mm
ZrO_2 - SiO_2	Cold pressing	160 MPa.	Diameter $26,3 \pm 0,01$ mm height $4,8 \pm 0,01$ mm
ZrO_2 - ZrN	Hot pressing	16 MPa.	Diameter $\pm 0,01$ mm height $\pm 0,01$ mm

Sintering of compacts

Sintering of Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 - SiO_2 compacts was carried out in a high - temperature resistance furnace according to the figure shown in Figures 7 and 30.

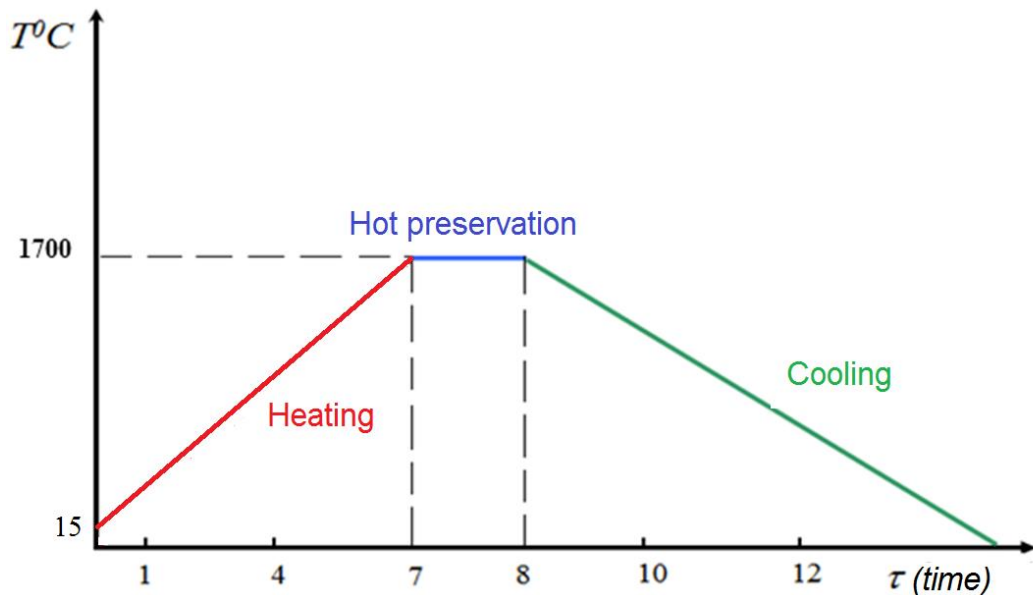


Figure 7 - Thermal mode of sintering of ceramic compacts in a high-temperature resistance furnace

Sintering of ZrO_2-SiO_2 compacts was carried out in a high-temperature resistance furnace according to the regime shown in Fig. 8.

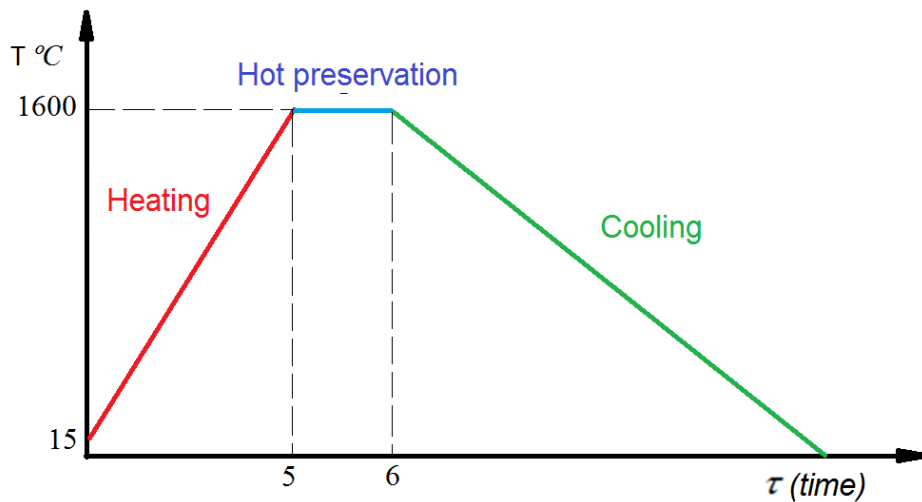


Figure 8 - Thermal mode of sintering of ceramic compacts in a high-temperature resistance furnace

The density of the sintered samples ρ was determined by hydrostatic weighing in 96% ethyl alcohol ($\rho_c = 0.807 \text{ g/cm}^3$ at 20°C) with an error of $\pm 0.001 \text{ g}$.

Grinding, polishing. Grinding is carried out by abrasion of the surface of the sample with a gradual transition to an increasingly fine-grained abrasive material. With each change of the surface, the section is rotated by 90° . Grinding is undertaken

to reduce the depth of the deformed metal to such an extent that its last traces can be removed by polishing.

The samples were polished with diamond pastes, the microsections obtained were examined with the help of the "Labomet-M" microscopic complex.

The indentation was performed using a Nano Indenter G 200 instrument (Figure 9). The indenter used the Berkovich pyramid, the load was 500 mN (50 g). The device design allows to display the diagram of the introduction of indenter on the monitor in real time. Primary data - the load and depth of the introduction of the pyramid. According to the implementation diagram, the device automatically calculated the elasticity modulus E_{IT} and the microhardness of H_{IT} in accordance with the ISO 14577 standard.



Figure 9 - Nano Indenter G200

The experimental primary load-introduction curve (embedding diagram), continuously obtained in the indentation process, which is shown in Figure 10. The following values are determined from the diagram: peak load and the depth of penetration of the indenter, the residual depth after unloading h_f , and the inclination of the initial part of the unloading curve $S = dP / dh$, which characterizes the elastic

stiffness of the contact. When using the triangular pyramid berkovich as an indenter, the hardness of the surface H to be studied is determined by the following formula:

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

where P – the load applied to the test surface, A – the area of the imprint under load, mm^2 , h_{\max} is the penetration depth of the indenter, mm .

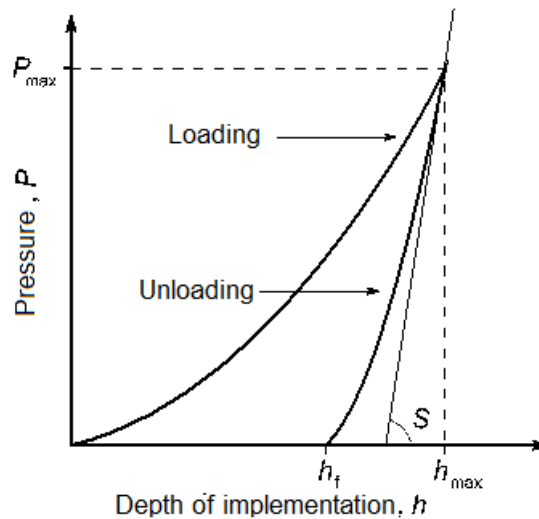


Figure 10 - Load-Imagene curve obtained during indentation

Ceramics and fracture toughness evaluation. In the era of technological progress, interest in modern technical ceramics is continuously increasing. Although considerable efforts are being made to develop these materials, they are still not able to compete with metals under intense power loads. hey are still not able to compete with metals under intense power loads. in practical application proved to be much worse than resisting fracture than was assumed on the basis of the results of laboratory studies of its crack resistance.

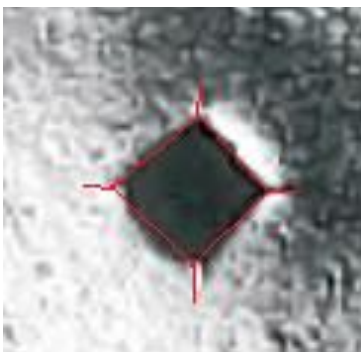


Figure 11 - Vickers indenter imprint on the polished surface of a zirconia sample

Table 3 - formulas for calculating the fracture toughness

№	Type of crack	Calculation formula for K _{Ic}
1	M	$0.016(E/H)^{1/2}(F/c)^{1/2}$
2	M	$0.16Ha^{1/2}(c/a)^{1/2}(c/a)^{-3/2}$
3	M	$0.203Ha^{1/2}(c/a)^{1/2}(c/a)^{-3/2}$
4	M	$0.067 Ha^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a)^{-3/2}$
5	P	$0.018 Ha^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a-1)^{-1/2}$
6	P	$0.073a^{1/2}(E/H)^{0.4}(c/a)^{-1.56}$
7	P	$0.0889(H F/4L)^{0.5}$
8	P	$0.015(1/a)^{-0.5}(E/H)^{2/3}(F/c^{3/2})$
9	M	$0.01(E/H)^{2/3}F/c^{3/2}$
10	M	$0.028(Ha^{1/2})(E/H)^{1/2}(c/a)^{-1/2}$

2.2. Results of the experiment

Table 4 shows the density values of samples compressed during cold pressing. It should be noted that all the samples had a regular cylindrical shape, no separation was observed between the samples and the shedding of the edges.

Table 4 - Density of compacts

№	Composition, mas. %	ρ_{np} , г/cm ³	ρ_T , г/cm ³	Θ_{np} , %
1	76,1% Al ₂ O ₃ – 21,8% ZrO ₂ – 2,1% Y ₂ O ₃	2,22	4,29	51,75
2	31,7% Al ₂ O ₃ – 62,2% ZrO ₂ – 6,1% Y ₂ O ₃	1,96	5,04	38,89
3	16,6% Al ₂ O ₃ – 76% ZrO ₂ – 7,4% Y ₂ O ₃	1,31	5,36	24,44
4	92,9% ZrO ₂ – 7,1% Y ₂ O ₃	2,84	5,78	49,13
5	66.7% ZrO ₂ –33.3% SiO ₂	2,26	4,25	53,17
6	80% ZrO ₂ – 20% ZrN	-	5,94	-
7	50% ZrO ₂ – 50% ZrN	-	6,41	-

Table 5 shows the density values of the sintered samples.

Table 5 - Density of sintered samples

№	Composition, mas. %	ρ , г/cm ³	ρ_T , г/cm ³	Θ , %
1	76,1% Al ₂ O ₃ – 21,8% ZrO ₂ – 2,1% Y ₂ O ₃	3,25	4,29	75,76
2	31,7% Al ₂ O ₃ – 62,2% ZrO ₂ – 6,1% Y ₂ O ₃	3,39	5,04	67,26
3	16,6% Al ₂ O ₃ – 76% ZrO ₂ – 7,4% Y ₂ O ₃	3,31	5,22	64,02
4	92,9% ZrO ₂ – 7,1% Y ₂ O ₃	5,16	5,78	89,27
5	66.7% ZrO ₂ – 33.3% SiO ₂	2,82	4,25	66,40
6	80% ZrO ₂ – 20% ZrN	-	5,94	-
7	50% ZrO ₂ – 50% ZrN	-	6,41	-

From samples of the Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic system of the compositions studied, the increased density after sintering had a sample of hypereutectic composition of 76.1% Al_2O_3 - 21.8% ZrO_2 - 2.1% Y_2O_3 . The highest density was sample No. 4 of composition 92.9% ZrO_2 - 7.1% Y_2O_3 . This composition corresponds to partially-stabilized zirconia. Density sample No. 4 66.7% ZrO_2 - 33.3% SiO_2 slightly increased after sintering.

Table 6 and show the physico-mechanical characteristics of the sintered samples determined by the nanoindentation technique.

Таблица 6 – Физико-механические свойства спеченной керамики

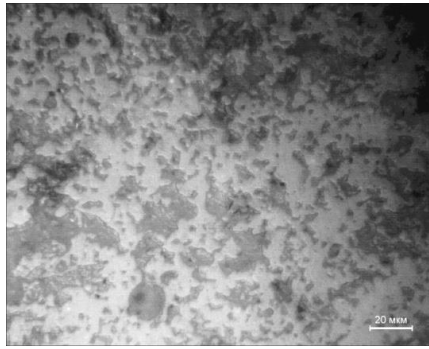
№	Content, mas. %	E_{IT} , MPa	H_{IT} , MPa	H_{MS} , MPa	σ , MPa
1	76,1% Al_2O_3 – 21,8% ZrO_2 – 2,1% Y_2O_3	356027	18519	11288	71
2	31,7% Al_2O_3 – 62,2% ZrO_2 – 6,1% Y_2O_3	329258	22095	12550	193
3	16,6% Al_2O_3 – 76% ZrO_2 – 7,4% Y_2O_3	439240	24351	13779	274
4	92,9% ZrO_2 – 7,1% Y_2O_3	230826	14908	8314	93
5	66.7% ZrO_2 – 33.3% SiO_2	120948	9774	5232	48.32
6	80% ZrO_2 – 20% ZrN	275070	14781	9282	39
7	50% ZrO_2 – 50% ZrN	323897	19244	11233	42

It can be seen that the values of the modulus of the normal elasticity of hardness of ceramics based on corundum generally correspond to tabulated (19-21 GPa), while the scatter of strength values determined by the scratching technique is significant. This is due to the peculiarity of the scratch method: the scratching distance was 200 μm , the depth varied within 100-800 nm, the indenter often stopped at the weakened grain boundaries. In general, it should be noted that the technique of scratch testing requires very high quality preparation of the surface of the samples. In this case, they should have a minimum residual porosity. The highest level of mechanical characteristics was Sintered Sample No. 3 of 16.6% Al_2O_3 - 76% ZrO_2 - 7.4% Y_2O_3 .

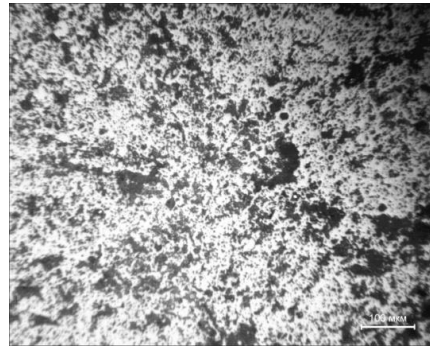
Figure 12 shows the microstructure of the surface of sintered samples after etching.

Samples were polished with diamond pastes, the microsections obtained were examined using the Labomet-M microscopic complex.

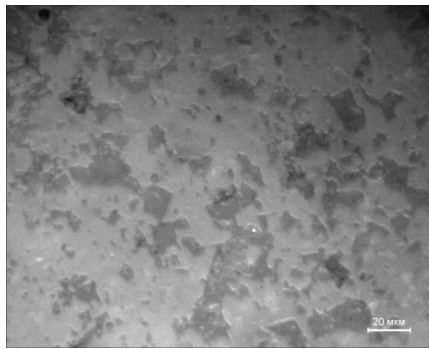
It can be seen that the sintered samples No. 3 and No. 4 were of the lowest porosity (compositions 16.6% Al_2O_3 - 76% ZrO_2 - 7.4% Y_2O_3 and 92.9% ZrO_2 - 7.1% Y_2O_3). These data correlate with the results of determination of the density, hardness and strength of sintered samples (Tables 5 and 6).



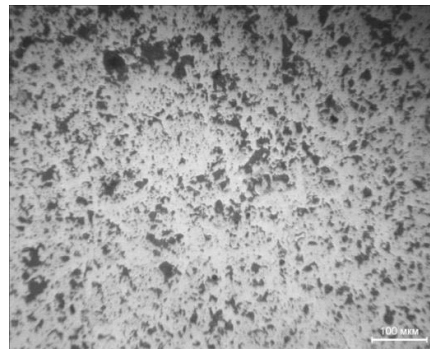
a₁



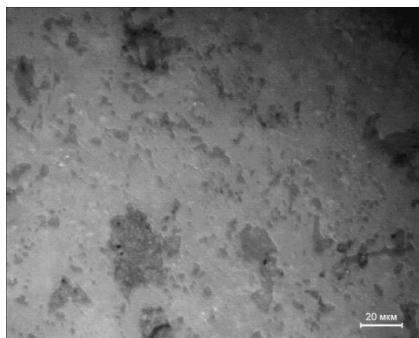
b₁



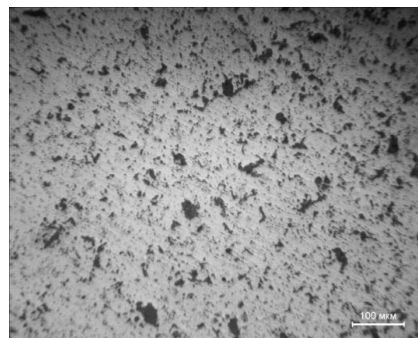
a₂



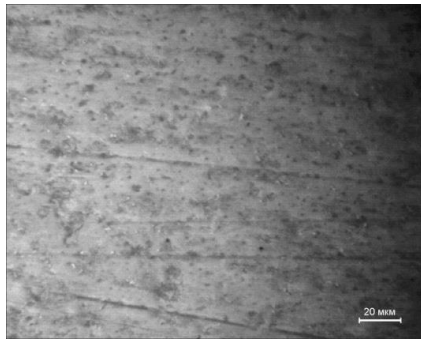
b₂



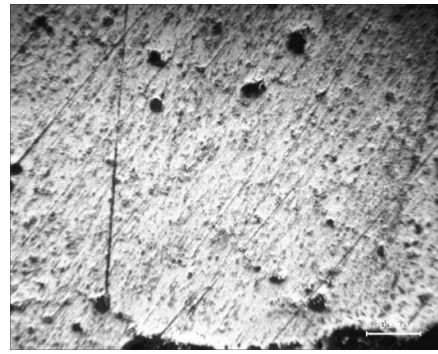
a₃



b₃



a₄



b₄

Figure 12 - Structure on the surface of sintered samples after etching No. 1-4

Because of the low relative density, there are many pores and fractures inside the samples, so it is difficult to find a smooth surface under a microscope. For example, the figure shows the surface structure of sample No. 5.

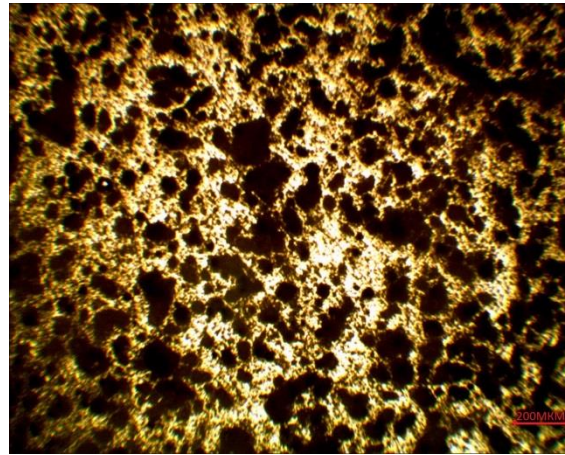


Figure 13 - Surface sample No. 5 under the microscope

Because of the mechanics of the mixtures, on the surface of samples of different tuites For example, the figure shows the structure of the specimen No. 6 and No. 7.

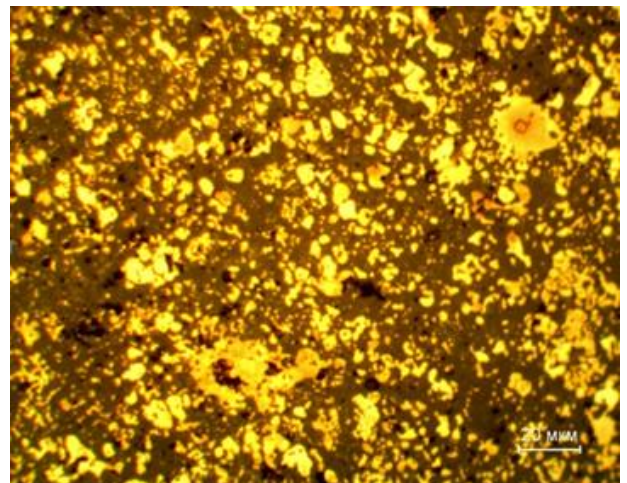
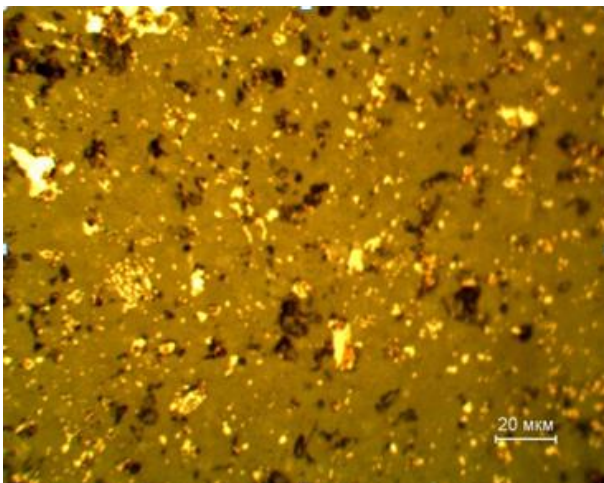


Figure 14 - Microstructure of sintered samples No. 6 (left) and No. 7 (right)

The dark component is graphite, its presence is due to the partial graphitization of the ceramics during hot pressing in a graphite mold. The light component is zirconium nitride ZrN, the gray component is ZrO₂ oxide.

X-ray diffraction analysis of samples and parameters of their structure

The object of the study were samples, the composition of ZrO₂80% -ZrN20%, ZrO₂50% -ZrN50%, obtained by GP. To study the structure of laboratory samples of ZrO₂-ZrN ceramics, X-ray diffraction studies were carried out on an x-ray diffractometer.

Figures 15 and 16 and tables 6 and 7 show the results of X-ray phase analysis of ZrO₂80% - ZrN20% and ZrO₂50% -ZrN50% samples.

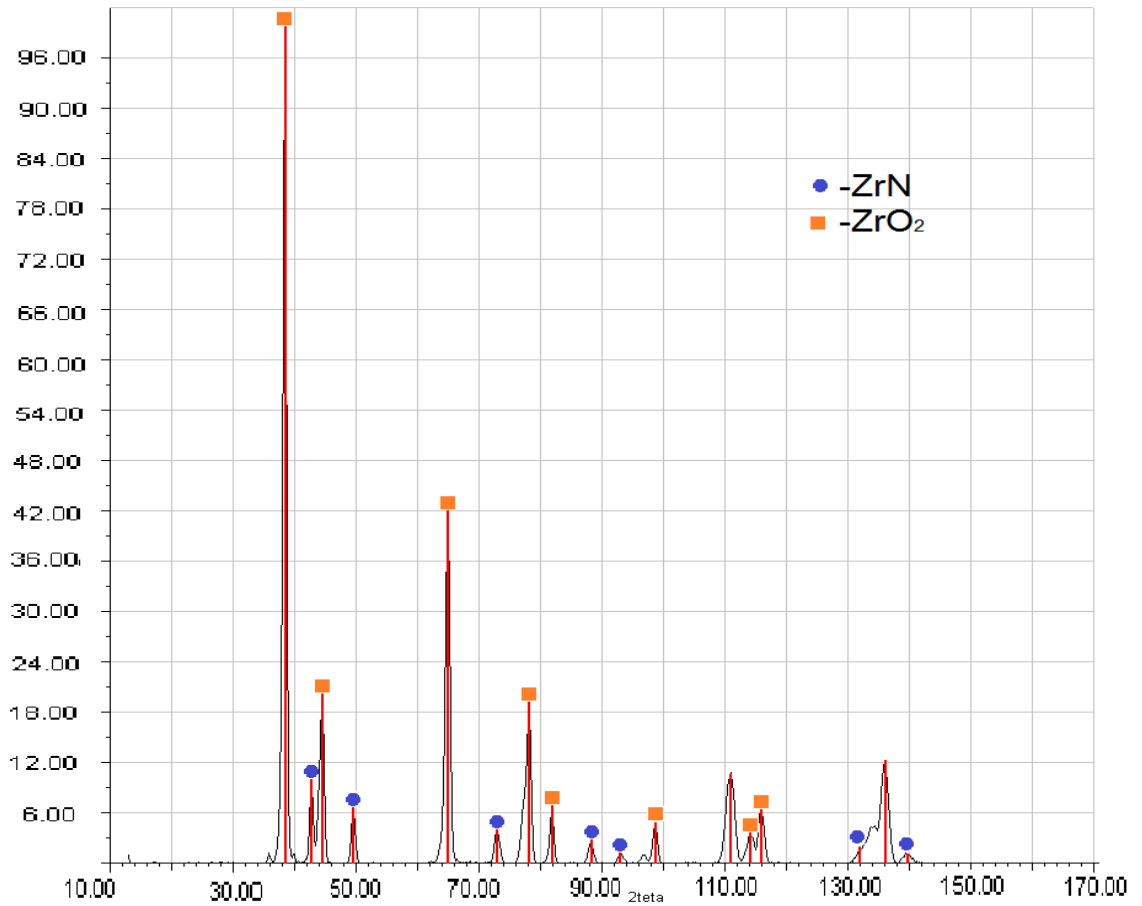


Figure 15 - Diffractogram of the sample ZrO₂80% - ZrN20%

Table 6 - Results of X-ray analysis of the sample ZrO₂80% - ZrN20%

Sample			ZrN			ZrO ₂		
2teta	d (nm)	I %	2teta	d (nm)	I %	2teta	d (nm)	I %

38.64	2.926	100	-	-	-	38.58	2.930	100
42.94	2.645	10	42.97	2.643	100	-	-	-
44.69	2.546	20	-	-	-	44.62	2.550	25
49.73	2.302	7	50.03	2.289	74	-	-	-
65.10	1.799	42	-	-	-	65.03	1.801	50
73.07	1.626	4	73.46	1.619	36	-	-	-
78.34	1.533	19	-	-	-	78.25	1.534	20
82.03	1.475	7	-	-	-	82.31	1.471	5
88.45	1.388	3	89.08	1.380	24	-	-	-
93.17	1.333	1	94.20	1.321	9	-	-	-
98.89	1.274	5	-	-	-	99.32	1.270	5
111.06	1.174	11	-	-	-	112.09	1.167	5
114.30	1.152	4	115.53	1.144	2	-	-	-
116.02	1.141	6	115.53	1.144	2	117.05	1.135	5
132.09	1.059	2	134,38	1,05	5			
136.24	1.043	12	-	-	-	-	-	-

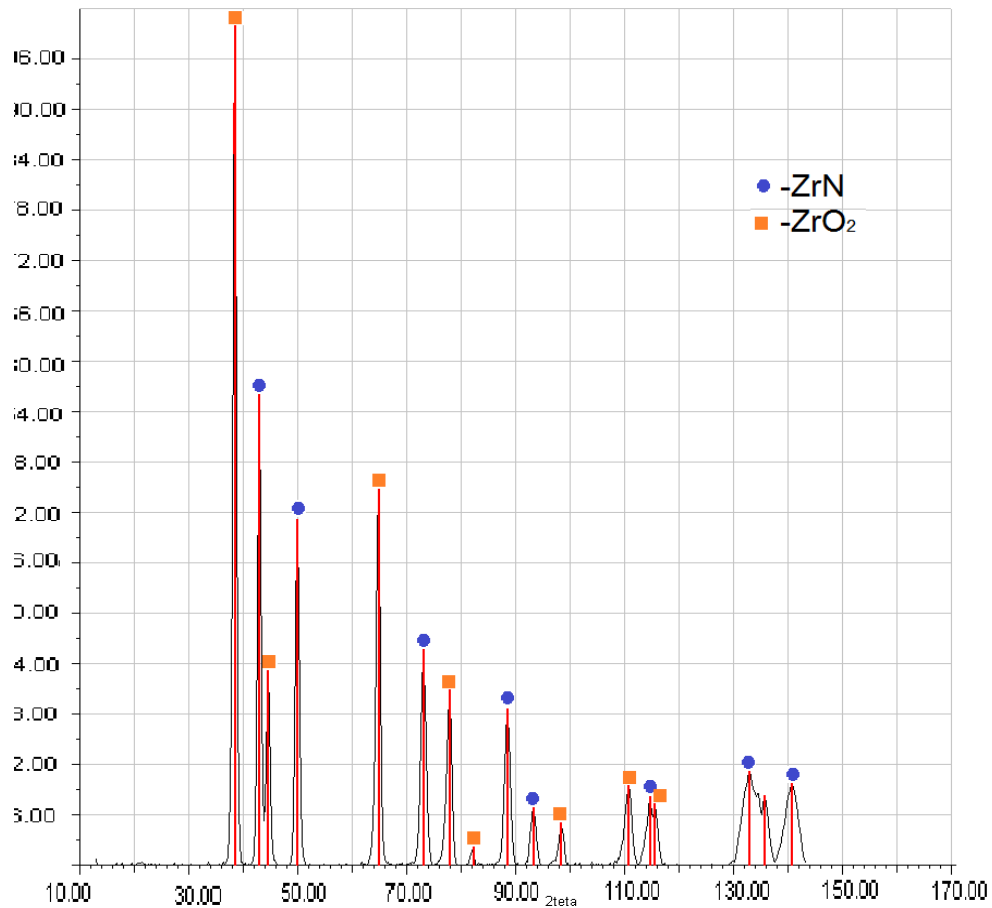


Figure 16 - Diffractogram of the sample ZrO₂50% - ZrN50%

Table 7 - Results of X-ray analysis of the sample ZrO₂50% - ZrN50%

Sample			ZrN			ZrO ₂		
2teta	d (nm)	I %	2teta	d (nm)	I %	2teta	d (nm)	I %
38.64	2.926	100	42.97	2.643	100	38.58	2.930	100
42.94	2.645	10	44.62	2.550	25	-	-	-
44.69	2.546	20	50.03	2.289	74	-	-	-
49.73	2.302	7	-	-	-	65.03	1.801	50
65.10	1.799	42	-	-	-	-	-	-
73.07	1.626	4	73.46	1.619	36	-	-	-
78.34	1.533	19	-	-	-	78.25	1.534	20
82.03	1.475	7	-	-	-	82.31	1.471	5
88.45	1.388	3	89.08	1.380	24	-	-	-
93.17	1.333	1	94.20	1.321	9	-	-	-
98.89	1.274	5	-	-	-	99.32	1.270	5
111.06	1.174	11	-	-	-	112.09	1.167	5
114.30	1.152	4	115.53	1.144	2	-	-	-
116.02	1.141	6	115.53	1.144	2	117.05	1.135	5
132.09	1.059	2	134,38	1,05	5			
136.24	1.043	12	-	-	-	-	-	-

38.68	2.923	100	-	-	-	38.58	2.930	100
43.15	2.633	56	42.97	2.643	100			
44.75	2.543	23				44.62	2.550	25
50.09	2.287	41	50.03	2.289	74	-	-	-
65.01	1.801	45	-	-	-	65.03	1.801	50
73.23	1.623	26	73.46	1.619	36	-	-	-
78.10	1.537	21	-	-	-	78.25	1.534	20
82.48	1.468	2	-	-	-	82.31	1.471	5
88.66	1.385	19	89.08	1.380	24	-	-	-
93.47	1.329	7	94.20	1.321	9	-	-	-
98.57	1.277	5	-	-	-	99.32	1.270	5
110.96	1.175	10	-	-	-	112.09	1.167	5
114.82	1.149	8	115.53	1.144	2	-	-	-
115.72	1.143	7				117.05	1.135	5
133.09	1.055	11	134.38	1.050	5	-	-	-
135.89	1.044	8						
140.86	1.027	10	142.04	1.024	6	-	-	-

According to XRF data, the composition of the two samples is represented by the following main phases: ZrN and ZrO₂.

For the convenience of phase analysis, the bar-crochetograms are constructed on the same scale. It is seen that in the ceramics of the composition of 20% ZrN the structure of ZrO₂ is retained and weak reflexes have disappeared.

The X-ray diffraction pattern of ZrO₂50% -ZrN50% shows that simultaneously there are two X-ray phases ZrO₂ and ZrN and in the total number of phases are equal.