

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

Инженерная школа новых производственных технологий
Отделение материаловедения
Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка технологии прочной корундовой и циркониевой керамики с применением механически активированных керамических порошков

УДК 666.762.11-027.45

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Беспалов Александр Сергеевич		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Петухов Олег Николаевич	К.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Овечкин Борис Борисович	К.т.н, доцент		

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
_____ Б.Б.Овечкин

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6А	Беспалов Александр Сергеевич

Тема работы:

Разработка технологии прочной корундовой и циркониевой керамики с применением механически активированных керамических порошков	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ №1490/с от 05.03.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Литература по теме исследования. Порошки оксидов алюминия и циркония. Нанопорошок алюминия. Техническое описание лабораторного оборудования.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Обзор литературы Объект и методика исследования Результаты исследования Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы*(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Петухов Олег Николаевич, доцент отделения социально-гуманитарных наук
Социальная ответственность	Раденков Тимофей Александрович, ассистент кафедры ЭБЖ
Обзор литературы	Матренин Сергей Вениаминович, ст.преп. ОМ ИШНПТ
Объект и методики исследования	Матренин Сергей Вениаминович, ст.преп. ОМ ИШНПТ
Результаты исследования	Матренин Сергей Вениаминович, ст.преп. ОМ ИШНПТ
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Реферат - Abstract	
Литературный обзор - Review of literature	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	16.02.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОМ ИШНПТ	Матренин С.В.	К.т.н., доцент		16.02.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Беспалов Александр Сергеевич		16.02.2018

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 128, страниц, 40 рисунков, 29 таблиц, 22 источника, одно приложение.

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

Объектом исследования является (ются) 76% ZrO_2 - 20% Al_2O_3 - 4% Y_2O_3 , ZrO_2 - 3% Y_2O_3 , 80% Al_2O_3 - 19% ZrO_2 - 1% Y_2O_3 , 95 % ZrO_2 - 5 % Y_2O_3 .

Цель работы – разработка технологии прочной корундовой и циркониевой керамики с применением механически активированных керамических порошков.

В результате исследовались плотность спеченных образцов, плотность прессовок, измерения на наноинденторе микротвердости, модуля упругости и прочности.

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 энерзатрат при производстве изделий, улучшение экологической частоты производства.

Степень внедрения – полученные результаты будут использованы для разработки инструментальных и конструкционных керамических материалов.

Область применения: химическая промышленность, авиакосмическая проомышленность, радиоэлектроника и машиностроение.

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

Определения, обозначения, сокращения

ЧСДЦ – частично стабилизированный диоксид циркония

ГП – горячее пресование

НП – нанопорошок

НЧ – наночастица

ИПС – искровое плазменное спекание

Оглавление

Введение	8
1 Литературный обзор	9
1.1 Керамика на основе ZrO_2 . Структура и механические свойства	9
1.2 Современные технологии оксидных керамик	23
1.2.1 Получение исходных порошков	23
1.2.2 Способы формования оксидных порошков	27
1.2.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах	28
1.2.2.2 Горячее прессование	29
1.2.2.3 Гидростатическое прессование	32
1.2.3 Спекание оксидных керамик	33
1.3 Методы активированного спекания	39
1.4 Искровое плазменное спекание	41
1.5 Постановка задачи	48
2 Материалы, оборудование, методика исследования	49
3 Результаты эксперимента	59
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	83
5 Социальная ответственность	92
Заключение	108
Список публикаций студента	110
Список использованных источников	111
Приложение А	112

Введение

Техническая керамика, это новый вид материалов, и поэтому производство ее уступает производству традиционных металлических и полимерных материалов, как по объему, так и по стоимости продукции в тоже время рост ее выпуска намного выше роста показателей для стали, железа, алюминия и других металлов.

Прогресс в развитии производства керамических материалов зависит от поиска и использования новых разнообразных и уникальных видов сырья и различных методов активирования спекания. Введение модифицирующих добавок в настоящее время является наиболее действенными в процессе получения керамических материалов в плане активирования спекания. Керамика на основе диоксида циркония должна обладать высокими физико-механическими характеристиками, и отвечать определенным требованиям для предотвращения разрушений в изделиях, в процессе их эксплуатации.

Не мало важно уделять внимание монодисперсным нанопорошкам, которые являются одними из основных исходных материалов, для изготовления керамики с повышенными физико-механическими характеристиками, термическими, электрическими и оптическими свойствами, коррозионной и радиационной стойкостью.

Керамика на основе диоксида циркония и алюминия является весьма перспективными конструкционными и функциональными материалами. Методы порошковой технологии наиболее распространенные методы получения прочной керамики. Существуют различные методы компактирования. Однако, для широкого практического распространения препятствует сложность и не большая производительность технологий, а также не высокий уровень физико-механических свойств полученных изделий. Поэтому важное практическое значение имеет проблема активирования процессов консолидирования керамики.

1 Литературный обзор

1.1 Керамика на основе ZrO_2 . Структура и механические свойства.

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

Цирконий формирует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 . При определенных условиях вероятно образование малоустойчивых соединений с недостатком кислорода, резко различающихся по своим свойствам от диоксида циркония. Диоксид циркония обладает высокой химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, а также к расплавам щелочей, стекол и к расплавленным металлам. Исключения составляют H_2S и HF , с которыми ZrO_2 взаимодействует [2].

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



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

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

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

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

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

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

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

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

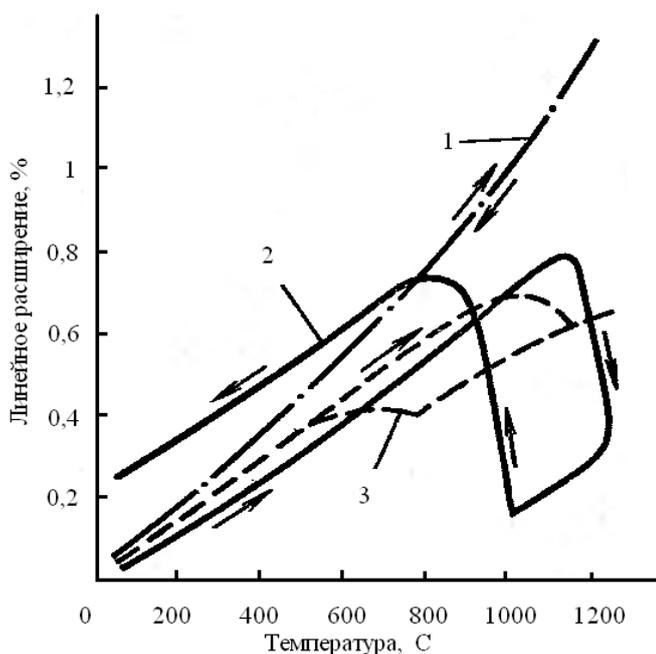


Рисунок 1 - Термическое расширение ZrO_2 : 1 – c- ZrO_2 (стабилизированного), 2 – m- ZrO_2 (нестабилизированного), 3 – ЧСДЦ (частично стабилизированного)

Стабилизация ZrO_2 . Обратимый характер модификационного превращения ZrO_2 , которое сопровождается переменным сжатием и расширением при обжиге, а также последующим охлаждением, длительное время служил препятствием при производстве изделий из этого оксида. Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления [2].

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

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

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

Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других причин. Естественно, что технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. Это особенно важно потому, что ZrO_2 , стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к распаду. Принято считать, что диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к дестабилизации, чем стабилизированный Mg [2].

Механизм стабилизации ZrO_2 при введении CaO и Mg различен. Твердые растворы в системе $ZrO_2 - CaO$ образуются в две стадии. Сначала при температуре около $1000^\circ C$ появляется цирконат кальция $CaZrO_3$. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO_2 , в результате возникает твердый раствор CaO в ZrO_2 . В системе $ZrO_2 - Mg$ твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO_2 и Mg , минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов Mg в ZrO_2 начинается при $1100-1200^\circ C$ и практически заканчивается при $1500^\circ C$. Для полного завершения процесса стабилизации, независимо от вида стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующий обжиг производят при $1700-1750^\circ C$. Полная стабилизация ZrO_2 при этой температуре обжига достигается при добавке 10 % (мол.) CaO или Mg или 8% (мол.) Y_2O_3 . Если для стабилизации вводят избыток CaO , то может образоваться избыточное количество $CaZrO_3$, не вошедшего в твердый раствор, и это приведет к некоторому ухудшению свойств изделия.

Примеси, находящиеся в техническом диоксиде циркония, связывают некоторое количество стабилизатора и также способствуют дестабилизации диоксида циркония. Особенно нежелательны в этом отношении TiO_2 , P_2O_5 , SiO_2 . При распаде твердых растворов в системе $ZrO_2 - CaO$ выделяется цирконат кальция, а в системе $ZrO_2 - Mg$ – свободная Mg . Дестабилизация материала сопровождается его разрыхлением, повышением пористости и снижением всех прочностных характеристик.

Для полной стабилизации технического ZrO_2 требуются повышенные температуры (около $1900^\circ C$), а чистый ZrO_2 , содержащий минимум (0,5 %) примесей и не содержащий HfO_2 , достаточно полно стабилизируется при $1700 - 1750^\circ C$, образуя плотный и прочный материал. В наибольшей степени распад твердых растворов происходит в системе $Mg - ZrO_2$, в меньшей степени – в системе $CaO - ZrO_2$ и практически отсутствует в системе $Y_2O_3 - ZrO_2$. В настоящее время наиболее распространена

стабилизация Y_2O_3 , иногда в сочетании с CaO . Практически полная стабилизация достигается также при электроплавке ZrO_2 совместно со стабилизатором. Этим методом широко пользуются для получения стабилизированного ZrO_2 в виде порошков разной зернистости, применяемых при изготовлении циркониевых огнеупоров зернистого строения [2].

По Паулингу, предел устойчивости структуры типа флюорита CaF_2 , которая соответствует $c-ZrO_2$, определяется соотношением радиусов катиона и аниона $r_k/r_a=0,732$. В решетке $c-ZrO_2$ соотношение $r_k/r_a=0,66$, т.е ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. Поэтому $c-ZrO_2$ существует только при очень высоких температурах, когда значительны тепловые колебания кристаллической решетки. При снижении температуры происходит диффузионный переход $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру типа флюорита. При дальнейшем снижении температуры, когда диффузия практически прекращается, а стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ [3].

Расширение кислородной позиции, способствующее созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры ионного радиуса, например $0,78\text{\AA}$ для Mg^{2+} , менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. При стабилизации ZrO_2 оксидами магния и кальция ион $Mg^{2+}(Ca^{2+})$ занимает место Zr^{4+} в катионной подрешетке, неся в нее отрицательный заряд $2-$. Одновременно в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, имеющая положительный заряд $2+$. Примесный ион и вакансия притягиваются друг к другу, образуя достаточно устойчивый комплекс ($Mg''_{Zr}V''$). Если оксидом-стабилизатором является Y_2O_3 , то для создания

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

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

На рисунке 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$. Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, не реализуется вследствие очень

низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} . Высокотемпературные фазы при определенных добавках Y_2O_3 и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 представляет собой геометрическое место температур, при которых свободные энергии $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ одинаковы. Приведенные интервалы температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

Помимо образования твердых растворов на основе ZrO_2 в производстве высокопрочных керамик используется другой способ стабилизации высокотемпературной модификации $t-ZrO_2$. После спекания механической смеси $Al_2O_3 - oZrO_2$ (рисунок 3) с объемным содержанием ZrO_2 менее 20% образуется жесткая корундовая матрица, удерживающая дисперсные включения $t-ZrO_2$. Это обусловлено высоким модулем упругости корунда меньшим по сравнению с ZrO_2 тепловым расширением, вследствие чего частицы $t-ZrO_2$ находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала [3].

Стабильность частиц $t-ZrO_2$ зависит также от их размера: нелегированные зерна $t-ZrO_2$ в корундовой матрице превращаются в $m-ZrO_2$ при $20^\circ C$, если их размер превышает 0,6 мкм. Более крупные зерна превращаются при повышенных температурах по сравнению с мелкими.

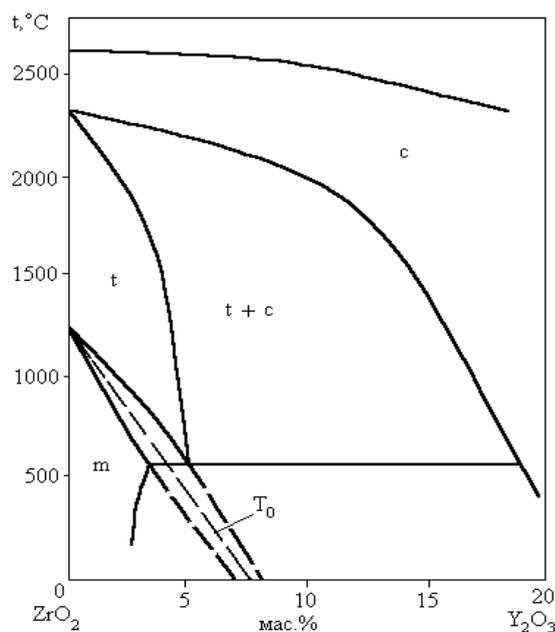


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$: T_0 – температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

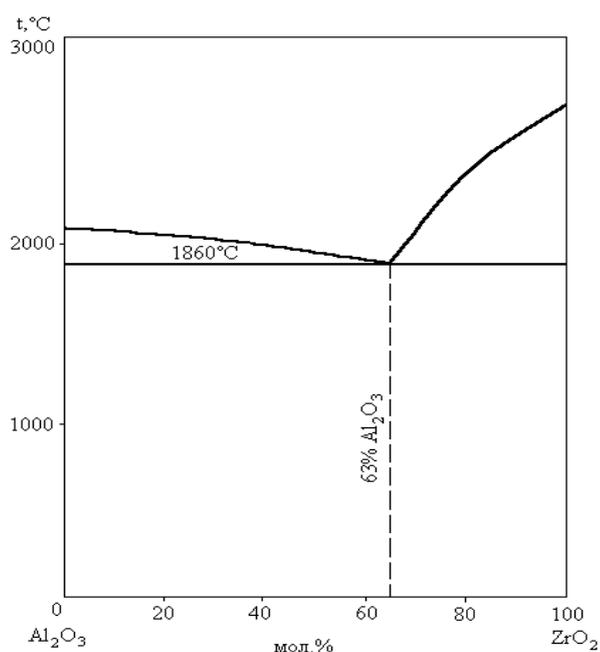


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - ZrO_2$

Кроме корундовой матрицы возможно использование других материалов, например нитрида кремния, муллита, MgO, но максимальный прочностной эффект показывает система 85% Al₂O₃ - 15%ZrO₂. Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной

растворимости компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз.

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

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

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

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

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

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

Коэффициент линейного расширения ZrO_2 сравнительно высок. При нормальной температуре он составляет около $(5-6) \cdot 10^{-6}$, а при 1500°C до

(11-11,5) 10^{-6} . С повышением степени стабилизации и плотности материала этот коэффициент возрастает [4].

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

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

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

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

Анионный характер проводимости твердых растворов ZrO_2 позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одна из областей применения – это топливные элементы, в

которых температура развивается до 1000 - 1200°C. Керамика из ZrO_2 служит токоъемным элементом в таких высокотемпературных химических источниках тока. Разработаны и применяются высокотемпературные нагреватели из ZrO_2 для разогрева в печах до 2200°C. На воздухе изделия из диоксида циркония применяют при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов. Практически полное отсутствие смачиваемости ZrO_2 сталью и низкая теплопроводность привели к успешному использованию его для футеровки сталеразливочных ковшей и различных огнеупорных деталей в процессе непрерывной разливки стали. В некоторых случаях диоксид циркония применяют для нанесения защитных обмазок на корундовый или высокоглиноземистый огнеупор. Диоксид циркония широко используют с целью изготовления тиглей для плавки платины, титана, родия, палладия, рутения, металлического циркония и другие.

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

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

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

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

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (CubicStabilized Zirconia, рисунок 4а): кубический твердый раствор на основе ZrO_2 . Для реализации этого материала количество добавки MgO , CaO , должно быть более 15-20 мол.%, Y_2O_3 – более 10 мол.%. CSZ имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 250 МПа и K_{Ic} до 3 МПа \times м^{0.5} и находит применение как огнеупорный материал, а также в технологии твердых электролитов.

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

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

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

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 4г). Данный материал реализуется в системах $Zr_2 - Y_2$ $3(Se)$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен. Спекание происходит в области гомогенности t -фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит, при оптимальной структуре, к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{изг}$ до 2400 МПа при K_{Ic} около $15 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$. При этом TZP обладает высокой ионной проводимостью. В развитых государствах TZP уже прошел испытания в различных областях машиностроения и применяется в производстве изделий конструкционного и инструментального назначения [4].

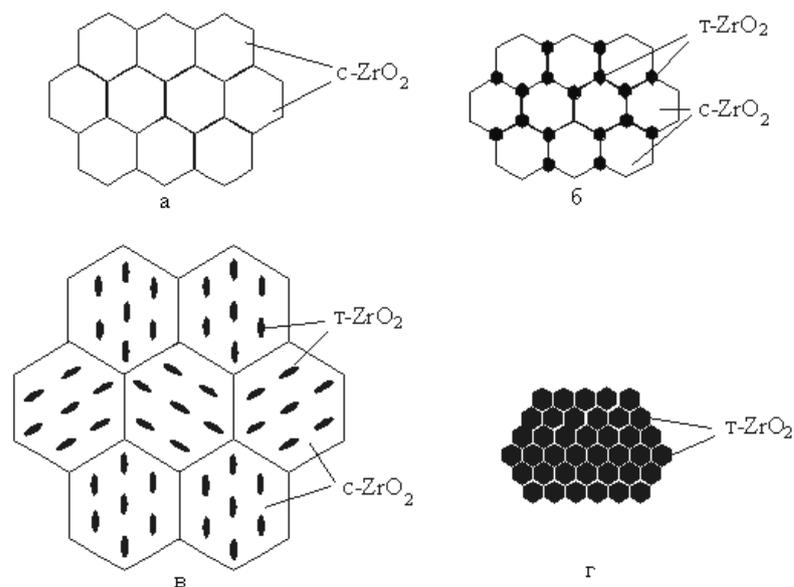


Рисунок 4 - Основные типы структур циркониевых керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

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

1.2 Современные технологии оксидных керамик

1.2.1 Получение исходных порошков

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

химическими методами получения порошков понимают такие технологические процессы, при которых вследствие глубоких физико-химических превращений металл или сплав переходит в порошкообразное состояние. При этом полученный порошок может отличаться по химическому составу от исходных продуктов.

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

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

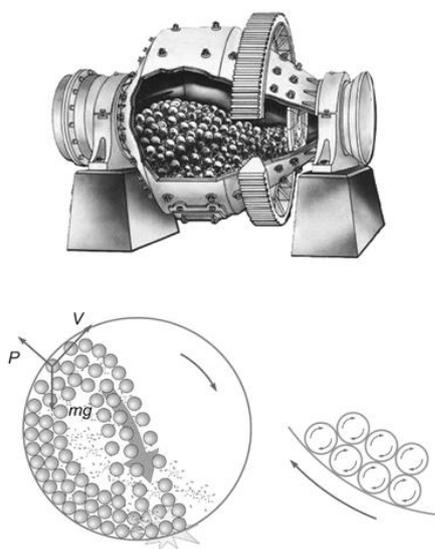


Рисунок 5 – Устройство шаровой мельницы и схема движения шаров в барабане

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

Основные показатели режима виброразмола, такие как коэффициент заполнения объёма мельницы размольными телами и измельчаемым материалом, соотношение между ними по массе, род помола (сухой или мокрый), обычно устанавливают эмпирически с учётом свойств измельчаемого материала и требуемой тонины помола. Материалом для размольных тел служат чаще всего сталь или твёрдые сплавы [5].

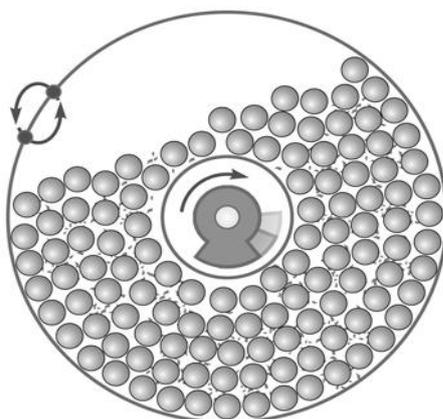


Рисунок 6 – Схема работы вибрационной мельницы

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

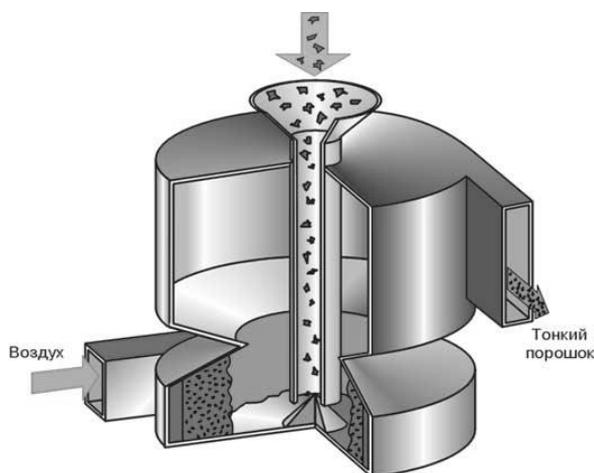


Рисунок 7 – Схема работы вихревой мельницы

Измельчение в планетарных центробежных и гироскопических мельницах. Планетарные центробежные мельницы (рисунок 8) позволяют осуществлять тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах. Каждый из 2 - 6 расположенных вертикально барабанов с измельчаемым материалом вращается как вокруг собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращений противоположны [5].

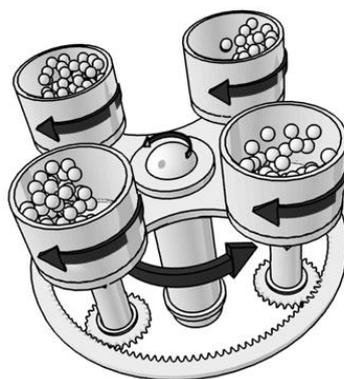


Рисунок 8 – Схема работы планетарной мельницы

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

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

1.2.2 Способы формования оксидных порошков

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

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

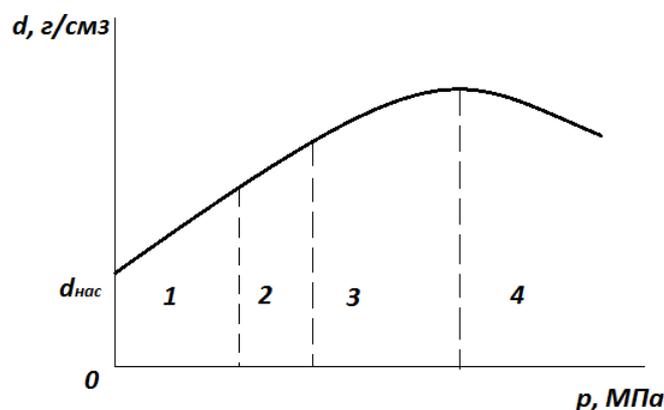


Рисунок 9 – График зависимости плотности заготовок от давления прессования: 1 – 4 – этапы прессования

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

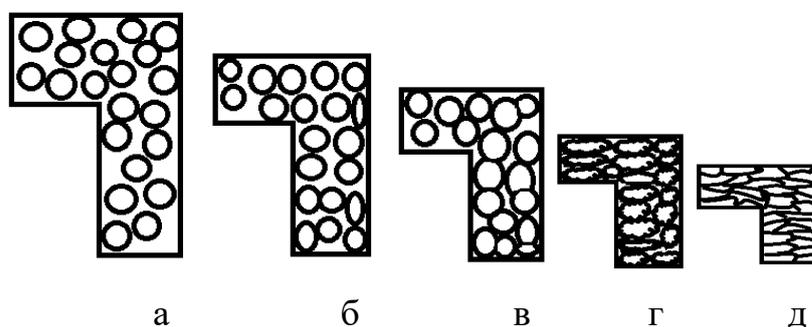


Рисунок 10 – Стадии прессования в закрытых пресс-формах: а – засыпка порошка; б, в – разрушение мостиков; г – начало деформации частиц; д – конец прессования

1.2.2.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах

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

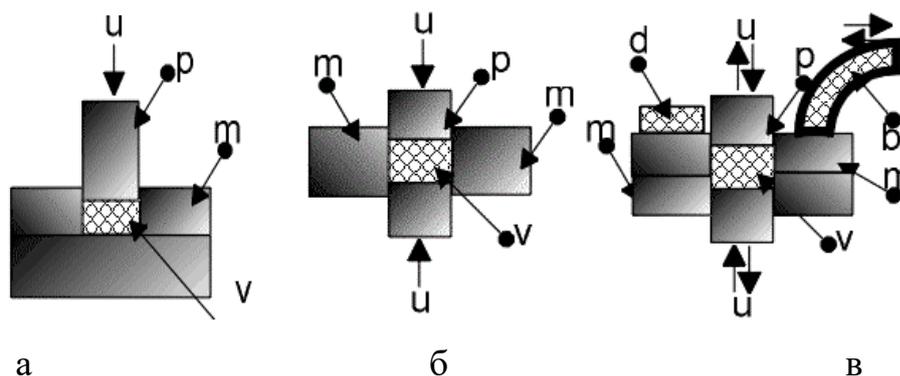


Рисунок 11 – Различные варианты прессования: а – прессование с одним пуансоном; б – прессование с двумя пуансонами; в – прессование с автоматически заполнением пресс-формы и выталкиванием готовой прессовки (u – направление усилия, m – матрица пресс формы, p – пуансон, v – прессуемое вещество (порошок), б - бункер-питатель, d – спрессованная деталь) [6].

1.2.2.2 Горячее прессование

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

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

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

жительности процесса. Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей степени перенес неравновесные дефекты строения порошков в область температур завершения процесса.

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

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

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

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

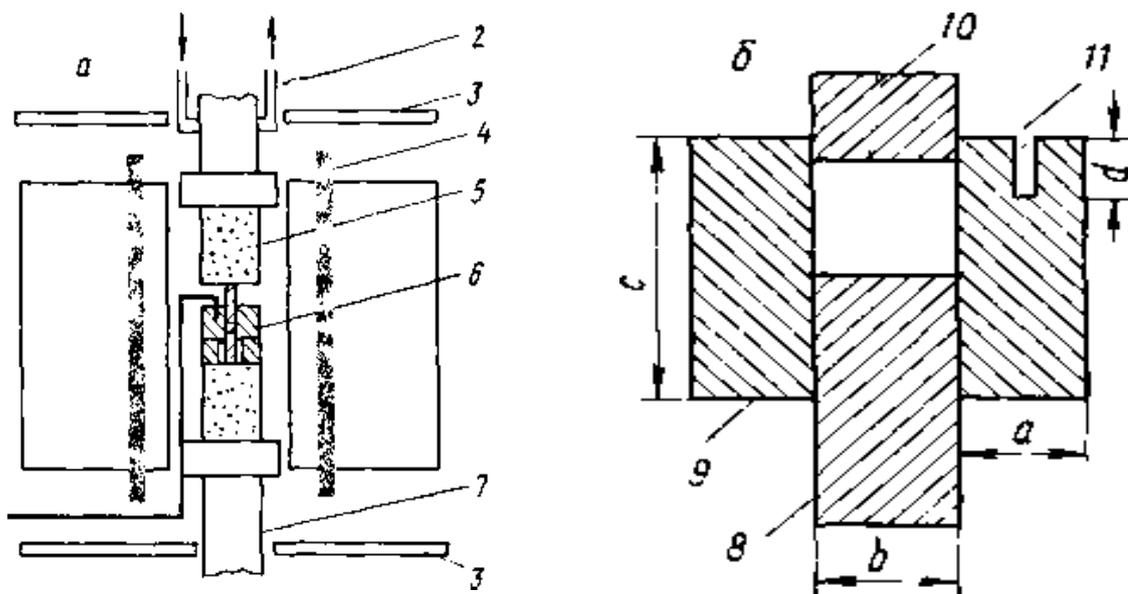


Рисунок 12 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силиконовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний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

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

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

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

1.2.2.3 Гидростатическое прессование

Процесс изостатического прессования осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под всесторонним сжатием рабочей среды, передающей давление. При этом устраняются как потери давления на трение о металлическую форму, так и различия в задаваемых коэффициентах сжатия на отдельных участках тела фасонного изделия. Особенно эффективен этот способ при получении изделий, высота которых намного превышает их поперечный размер (т.е. трудноформуемых обычным прессованием), полых изделий, а также крупногабаритных изделий, прессование которых обычным способом лимитируется отсутствием пресов требуемых габаритов и мощности [8].

В ряде случаев изостатическое прессование используют и для получения изделий сравнительно простой и благоприятной конфигурации, если необходимо обеспечить снятие внутренних напряжений и максимальную их равномерность, предотвратить даже незначительную деформацию в обжиге, вызываемую непостоянством огневой усадки в различных направлениях и на различных участках. Вследствие всестороннего сжатия материала при изостатическом прессовании общая плотность полуфабриката оказывается выше, чем при аналогичном давлении прессования в металлических формах. В связи с этим для достижения равной степени уплотнения при изостатическом прессовании требуется более низкое давление [8].

Гидростатическое прессование, принципиальная схема которого приведена на рисунке 13. Этот метод даёт возможность изготавливать из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов высокопрочные изделия, форма и размер которых не позволяют применить другие способы изготовления изделий [9].

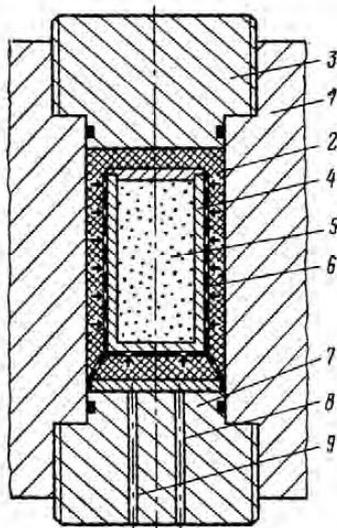


Рисунок 13 - Принципиальная схема изостатического прессования: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости.

1.2.3 Спекание оксидных керамик

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

В металловедении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при

которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами. С позиции физической химии твёрдого тела спекание представляет собой сложный многоступенчатый самопроизвольный кинетический процесс приближения конгломерата частиц к термодинамическому равновесному состоянию [10].

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

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

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

прессования; уплотнения объёма металла за счёт уменьшения общей пористости и образования изолированных пор.

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

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

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

спекания, а также величиной нагрузки, прилагаемой к изделию в процессе спекания.

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

Связь между давлением прессования и спеканием. Многие явления, протекающие при спекании, определяются усилием давления при прессовании. Чем выше давление прессования, тем больше остаточные напряжения в частицах, тем выше дефектность структуры частиц, тем значительнее изменяются закономерности спекания. Значительно зависят от давления прессования усадка и плотность спекённых изделий. Наибольшую усадку при спекании и наибольшую плотность в готовом виде имеют изделия, спрессованные при высоком давлении [10].

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

В пористых порошковых компактах в частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. При спекании прессовки происходят увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в

разные моменты, следовательно, будет наблюдаться временная зависимость числа контактов, где началось спекание.

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

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

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

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

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

$$\ln \ln(V_n/V_{\tau}) = n \ln K_0 - nQ_1/RT + n \ln \tau, \quad (3)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

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

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

$$Q_1 = -(R/n) d \ln \ln(V_n/V_{\tau}) / d T^{-1}, \quad (5)$$

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых

частиц. При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке их формы и коалесценции за счет растворения и осаждения. Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы [12].

В работах [13-15] было показано, что быстрая усадка компактов НП на начальной стадии спекания и логарифмическая зависимость температуры начала спекания от величины, обратной размеру спекаемых НЧ не могут быть объяснены диффузионным механизмом спекания. Там же была выдвинута гипотеза о том, что начальная стадия спекания НП определяется флуктуационным плавлением НЧ, термодинамические параметры которых подвержены флуктуациям. За время нахождения частицы в жидком состоянии, флуктуационно расплавившаяся частица заполняет собой пустоты между соседними частицами и объединяется с ними. Одним из ключевых вопросов в развитии флуктуационной теории спекания нанопорошков на начальной стадии является определение механизма объединения (слияния) флуктуационно расплавленной частицы с соседями.

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

1.3 Методы активированного спекания

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

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

В процессах спекания более активным порошком принято считать тот, чья прессовка при прочих равных условиях уплотняется с большей скоростью, причём активность однозначно связывают с присутствием дефектов кристаллической структуры порошка. Дефекты, определяющие активность должны быть постоянны при температурах определения активности; это значит, что в различных температурных интервалах активность определяется различного типа дефектами [17].

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

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

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

К физическим методам активирования относятся различные виды облучения, например, нейтронное, ультразвуковое, а также кристаллографические превращения, высокие давления. Облучение может активировать порошок, создавая в нём главным образом избыточные точечные дефекты, а также активировать процесс, вызывая генерирование точечных дефектов и неустойчивые состояния границ. Кристаллографические превращения активируют только процесс спекания, так как активное состояние, вызванное напряжениями, образующимися дислокациями и другими дефектами структуры возникает только в момент превращения. Высокие давления воздействуют на процесс, изменяя диффузионные и кооперативные перемещения массы.

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

1.4 Искровое плазменное спекание

В последнее время эффективным методом консолидации порошковых материалов с образованием наноматериалов относящихся к классу конструкционных керамик принято считать искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering (SPS) [19]. Метод ИПС - спекания является инновационной технологией позволяющей получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, представляющими собой как керамические, так и смешанные металлокерамические матрицы [20].

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.

Оборудование Spark Plasma Sintering (система для искрового плазменного спекания) производства японской фирмы Sinter land INC. предназначена для проведения экспериментальных исследований и создания серийного производства широкого спектра новых материалов. Основополагающим принципом системы является простота использования оборудования, которая позволяет осуществлять эффективное и качественное спекание даже персоналу, без специальной подготовки в данной предметной области.

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 14 – Установка искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering - Lab x 650, Sinter Land, Япония) [21]

По сравнению с традиционными методами, система искрового плазменного спекания позволяет получать высококачественные спеченные материалы при меньших температурах и за меньшее время. Например, возможно получение аморфных материалов, за короткое время при температуре ниже температуры кристаллизации. Таким образом, появляется возможность управления получаемой микроструктурой, возможность контроля роста кристаллов, сохранение исходных свойств материалов. В зависимости от задачи, спекание может производиться при нормальном давлении, в присутствии инертных газов или даже в вакууме. Система функционирует в диапазоне температур до 2400°C [22].

Контролирование температуры осуществляется при помощи термопары или пирометра. Все системы ИПС Thermal Techn 1 gy позволяют программировать давление, параметры питания и получение данных [21].

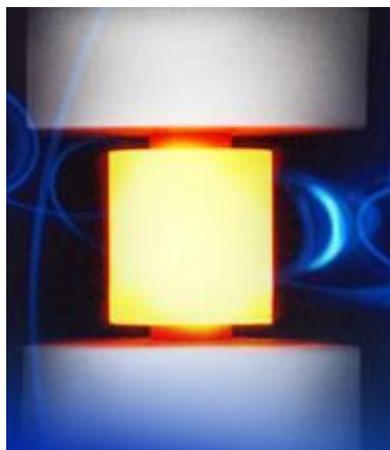


Рисунок 15 – Процесс искрового плазменного спекания

Оборудование ИПС реализует оптимальный набор функций, помогающих в разработке целого спектра новых материалов. В целом, искровое плазменное спекание и соединение материалов применяется для получения наночастиц, карбидов вольфрама, магнетиков, титановых сплавов, аморфных сплавов, различных материалов для электронной промышленности, для получения функционально-градиентных и композитных материалов, а также тонких керамик. Еще одним большим преимуществом данной системы является возможность получения высокопористых материалов, спекание которых традиционными методами является сложной задачей [23].

Технология ИПС разрабатывалась с особым учётом требования простоты и безопасности использования, при проведении сложнейших исследований новых материалов. Специально разработанная конструкция водяного охлаждения вакуумной камеры – «вертикальный цилиндр», позволила увеличить размеры спекаемого образца. Высокоэффективная тепловая защита системы повысила удобство и безопасность обращения со спекаемыми материалами. Кроме того, для повышения безопасности, в систему встроены модули визуального управления и предупредительной

сигнализации, а также имеется возможность автоматического управления с помощью программируемого контроллера [22].

Преимущества технологии ИПС:

- Равномерное распределение тепла по образцу
- Полная плотность и контролируемая пористость
- Предварительная обработка давлением и связующие материалы НЕ требуются
- Равномерное спекание однородных и разнородных материалов
- Удобство использования
- Короткое время рабочего цикла
- Выпаривание имеющихся примесей
- Изготовление детали сразу в окончательной форме и получение профиля, близкого к заданному
- Минимальный рост зерна
- Минимальное влияние на микроструктуру
- Низкие производственные затраты

Конкурентные преимущества

- Дистанционное компьютерное программирование системы с выводом полной графической информации
- Сбор данных – включено в стандартную комплектацию
- Технически совершенный, выдающий чистую синусоиду, высокоэффективный источник питания с возможностью регулировки формы силы тока
- Полностью программируемый, с возможностью внесения изменений частоты в середине процесса!
- Модульный дизайн (система включает в себя несколько блоков питания по 1000 А каждый; при выходе из строя одного из блоков он может быть легко удален, при сохранении работоспособности всей системы!)

- Гидравлика с цифровым сервоприводом для ультратонкого контроля усилия
- Точное усилие поддерживается независимо от расширения или уплотнения материала
- Очень точное минимальное усилие для работы с высокопористыми материалами
- Фронтальная загрузка
- Дверца во всю стену впереди камеры и сзади, открывается наружу для облегчения доступа
- Рама увеличенной жесткости
- Малый импеданс для обеспечения чистой волны тока
- Открытая и гибкая конструкция системы
- Гидравлический блок и вакуумный пост могут быть расположены сбоку или сзади системы, обеспечивая лучшую гибкость взаимного расположения блоков
- Простота обслуживания

Все системы искрового плазменного спекания компании Thermal Technology включают:

- Удаленный программирующий терминал с персональным компьютером
- Сбор данных
- Современный высокопроизводительный источник питания с четким колебательным сигналом прямоугольной формы
- Полностью программируемый источник питания с возможностью регулировки сигнала в ходе рабочего процесса
- Гидравлика, управляемая сервоклапаном, для сверхточного контроля
- Передняя загрузка — открывается передняя стенка камеры [24]

В настоящее время, промышленные модели ИПС используются в производственном процессе ведущих Японских автомобильных компаний, машиностроительными предприятиями, производителями электронных и оптических приборов, и т.п.

Таблица 1 – Применение технологии ИПС [22]

Тонкие керамики	оксиды, карбиды, нитриды, бориды и пр.
Функционально-градиентные материалы	керамика-металл, полимер-металл и другие материалы с заданной жаропрочностью, твердостью, электрической проводимостью или пористостью.
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/C), 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.
Биоматериалы	титановые и апатитовые импланты, искусственные кости и суставы
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 способ нагрева, осуществляемый электрическим током, который пропускается непосредственно через пресс-форму и размещенный в ней порошковый материал с периодическим импульсом мощностью до 100 кДж и периодом от 3,3 до 326,7 мс с частотой 50 Гц (рисунок 16А). В этом случае на границе контакта частиц материала возникает искровой разряд (эффект плазмы), который способствует переносу вещества с искровой плазмой и образованию перемычек между частицами, дальнейшим их расширением и

пластической переориентацией частиц под воздействием внешнего давления (рисунке 16Б).

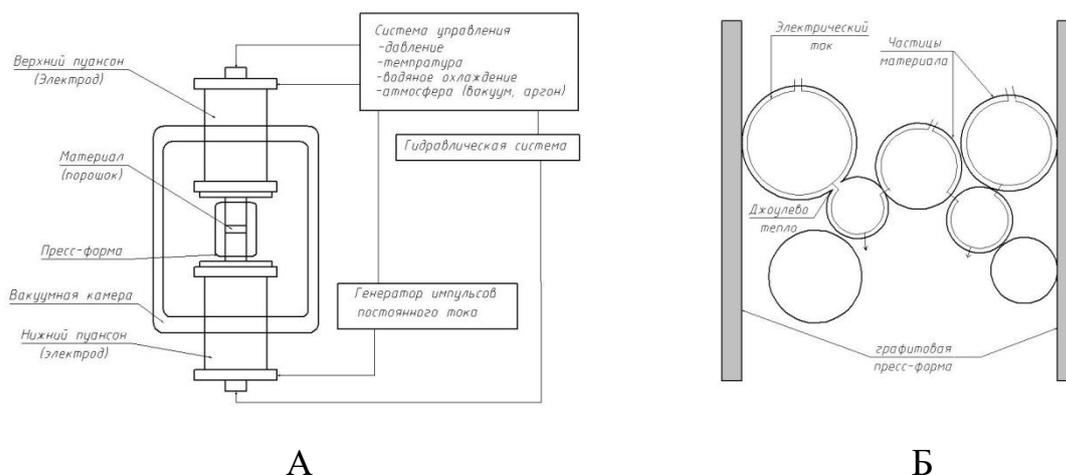


Рисунок 16 – Технология искрового плазменного спекания: А — принципиальная схема ИПС синтеза; Б — общая схема нагрева по методу ИПС

Так же, в классическом горячем прессовании, 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 возможности горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены из-за риска получения неоднородного материала и, соответственно, свойств. 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].

1.5 Постановка задачи

На основании выполненного аналитического обзора литературы по теме работы показано, что для решения проблемы получения прочной циркониевой керамики на основе оксида циркония необходимо разрабатывать эффективные методы активирования процесса спекания. Такими методами могут быть механическая активация исходных порошков путем их обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице, введение активирующих добавок в исходные порошки, горячее прессование, искровое плазменное спекание и спекание в плазме тлеющего разряда.

Целью работы является исследование влияния указанных методов активирования на свойства керамических порошков и структуру и свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония и алюминия.

2 Материалы, оборудование, методика исследования

Исходные материалы: плазмохимические керамические порошки оксидов циркония и алюминия, нанопорошок алюминия и смеси на их основе следующих составов:

- 1) 76% ZrO_2 - 20% Al_2O_3 - 4% Y_2O_3 ;
- 2) ZrO_2 – 3% Y_2O_3 ;
- 3) 80% Al_2O_3 – 19% ZrO_2 – 1% Y_2O_3
- 4) 95 % ZrO_2 – 5 % Y_2O_3

При выполнении работы использовали следующее оборудование и приборы:

1. Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»
2. Гидравлический пресс
3. Высокотемпературная печь для спекания в окислительной атмосфере
4. Установка для искрового плазменного спекания SPS-515S (Sumitomo)
5. Установка горячего прессования (лаборатория физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН)
6. Микротвердомер ПМТ-3
7. Nan Indenter G 200
8. Микроскопический комплекс SIAMS с металлографическим микроскопом «Лабомет – И»

Механическая активация. Механическая обработка исходных порошков была проведена в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL». Для композитов:

- 1) 76% ZrO_2 - 20% Al_2O_3 - 4% Y_2O_3 помол проводился 20 минут при 10, 20, 30, 40 Гц;

Сито были выбраны 112, 90, 71, 63, 50 и 40 мкм.



Рисунок 17 - Анализатор для ситового анализа вибрационный лабораторный А20

Ситовый анализ выполняется с помощью одного или нескольких сит, поддона и крышки. Количество сит, а также размеры ячейки сетки или размер и форма отверстий перфорированных полотен определяются условиями проводимого анализа.

Подлежащий просеиванию материал засыпается в верхнее сито, накрывается крышкой, а снизу устанавливается поддон, после чего пакету сит сообщаются колебания с использованием вибропривода, позволяющего сообщать ситам возвратно-поступательные винтовые колебания.

Частицы материала размером менее величины отверстий в просеивающей поверхности просыпаются через нее и попадают на следующее сито, где цикл повторяется. В результате отсеиваемый материал распределяется между ситами и поддоном в соответствии с его фракционным составом. По окончании процесса отсева содержимое каждого сита взвешивается и определяется гранулометрический состав.

Подготовка пластифицированных смесей. Составы подготовленных смесей приведены в таблице 2.

Для улучшения прессуемости порошков был разработан метод пластифицирования. В качестве пластификатора использовали раствор каучука в бензине из расчета 2% по сухой массе.

Приготовленные смеси перемешивали в течение 5 минут, сушили, затем просеивали через сито 500 мкм.

Холодное статическое одноосное прессование в закрытой жесткой пресс-форме. Является наиболее простым для технической реализации и перспективным для дальнейшего совершенствования способом формования порошков. Этот технологический вариант формования деталей из порошков представляет собой прерывистый процесс, при котором гидравлическая площадь прессуемого изделия остается постоянной в течение всего процесса прессования, плотность увеличивается за счёт уменьшения высоты, а давление непрерывно возрастает до определенной заданной максимальной величины или по достижении заданной высоты или плотности изделия. Процесс протекает в закрытой со всех сторон пресс-форме при комнатной температуре и атмосферном давлении (рисунок 18). При этом происходит уплотнение порошка за счет уменьшения объема пор, повышения удельной поверхности соприкосновения частиц, увеличения текучести порошка, происходят упруго-пластические деформации или хрупкое разрушение частиц и их агломератов на поверхностях контакта. Вследствие чего, деформируемое порошковое тело упрочняется. В общем случае процесс холодного прессования состоит из трёх стадий (рисунок 19). На первой стадии в полость матрицы засыпается необходимое количество порошка, затем в зависимости от выбранного метода прессования (одностороннее или двухстороннее), к пуансоном прикладывается давление, последней стадией холодного прессования является выпрессовка.

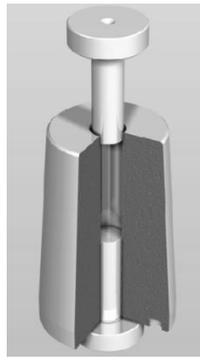


Рисунок 18 – Пресс-форма для одноосного прессования

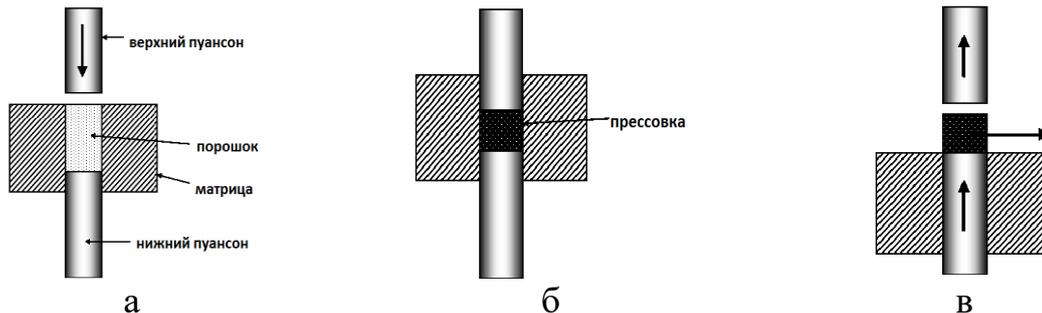


Рисунок 19 – Стадии холодного прессования: а - засыпка порошка, б - прессование, в - выпрессовка

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

Было проведено холодное статическое одноосное прессование в жесткой пресс-форме для порошков:

- а) 76 % ZrO_2 – 20% Al_2O_3 – 4% Y_2O_3 при 100 – 200 – 400 – 600 МПа;
- б) ZrO_2 – 3% Y_2O_3 при 100 – 200 – 300 – 400.

Гидростатическое прессование. Одним из перспективных методов формования является гидростатическое прессование. Основным преимуществом этого метода является возможность изготовления заготовок с равномерно распределенной плотностью. Кроме того, отсутствие внешнего трения порошка о стенки инструмента позволяет получать крупногабаритные изделия, причем размеры изделий ограничены только размерами камеры высокого давления.

Было проведено гидростатические прессования для порошка $ZrO_2 - 3\% Y_2O_3$ при 200 МПа.

Спекание. Электродпечь СНВЭ-1.3.1/16 предназначена для проведения различных термических процессов (отжига, дегазации, спекания и т.п.) в вакууме при температуре до 1600 °С и небольших газовойделениях, при которых не происходит взаимодействия среды остаточных газов с нагревателями, теплоизоляцией и других элементов конструкции. Допускается работа в среде нейтральных газов повышенной чистоты при избыточном давлении не более 0,02 МПа (0,2 кгс/см²).

Рабочая температура определяется в зависимости от температуры плавления, фазовых превращений обрабатываемого материала, вида термических операций. Электродпечь может применяться в электронной, радиотехнической, электротехнической, авиационной и других отраслях промышленности.



Рисунок 20 - Электрическая вакуумная печь сопротивления СНВЭ-1.3.1/16

Рабочая зона электродпечи по бокам и с обоих торцов окружена 6-ю W-образными нагревателями из вольфрамового прутка диаметром 6 мм, образующими однофазную систему из двух параллельно включенных групп. Отогнутые концы боковых нагревателей проходят через отверстия в экранах и вставляются в отверстия молибденовых переходных втулок, ввернутых в медные пластины токоподводов. Под действием собственного

веса, нагреватель удерживается на месте и между ним и токоподводом образуется электрический точечный контакт. Такой способ установки нагревателей облегчает монтаж и ремонт электропечи. Торцевые нагреватели выполнены поворотными для обеспечения установки садки в камеру. В поднятом положении они фиксируются специальными крючками, установленными на каркасе бокового экрана. Операции загрузки-выгрузки садки могут производиться с обоих торцов камеры нагревательной.

Система водоохлаждения электропечи состоит из коллектора, сливной воронки, рубашек водоохлаждения, элементов конструкции электропечи и диффузионного паромасляного насоса. Соединения в системе осуществляются через резинотканевые шланги, закрепленные на штуцерах элементов системы водоохлаждения бандажами.

Давление охлаждающей воды в подводящей магистрали должно быть не менее 0,25-0,30 МПа (2,5-3,0 кгс/см²). Для обеспечения паспортных характеристик диффузионного паромасляного насоса температура воды на входе для охлаждения должна быть не более + 20 °С. Для других узлов электропечи температура может быть и выше, но при любых условиях температура на входе не должна превышать + 45 °С.

Регулирование теплового режима осуществляется путем изменения подводимого к нагревателям напряжения с помощью тиристорного регулятора напряжения, включенного в первичную обмотку печного трансформатора. Сигнал управления тиристорного регулятора напряжения формируется и подается с микропроцессорного регулирующего прибора ПРОТАР-100.

Спрессованные образцы на основе 76 % ZrO_2 – 20% Al_2O_3 – 4% Y_2O_3 спекали в вакуумной печи типа СНВЭ (рисунок 20) при температуре 1450°С, время изотермической выдержки при температуре спекания составляло 1 ч.

Спрессованные керамические образцы спекали в воздушной печи при 1600°C, затем охладили с печью до комнатной температуры.

Шлифование. Шлифование осуществлялось путем истирания поверхности образца при последовательном переходе к всё более и более мелкозернистому абразивному материалу. Так же большое значение при шлифовке имело давление, прикладываемое к образцу, находящемуся в контакте с абразивным материалом. Шлифовка и полирование керамических образцов были проведены при помощи алмазных паст. Для шлифования и полирования керамических образцов использовали: паста эльборовая ТУ 29377-036-05806883-03 марки АСМ 3/2 НОМ и АСМ 1/0 НОМ; паста алмазная ГОСТ 25293 марки АСМ 7/5 Н13ОМ.

Микроскоп металлографический лабораторный инвертированный «ЛабоМет – И». Микроскоп предназначен для наблюдения и исследования изображения структуры металлов, сплавов и других непрозрачных объектов (в виде шлифов и срезов) при прямом освещении в отражённом свете в светлом поле.

Микроскоп может использоваться для научных, исследовательских целей, а также для рутинных лабораторных исследований и учебных работ.

Таблица 2 - Технические характеристики

Система	Конечная длина тубуса 160мм	
Диапазон возможных увеличений на микроскопе	Стандартная комплектация	оригинальная комплектация
	40 – 400х	12,5 – 2000х
Насадка	Бинокулярная с наклоном 45° Левый окулярный тубус снабжён диоптрийным механизмом перемещения окуляра в пределах ±5 диоптрий. Регулируемое в пределах 55 - 75 мм межзрачковое расстояние.	
Объективы стандарта DIN (высота 45 мм)	Планахроматы: 4х/0,10, 10х/0,25, 40х/0,65	
Окуляры	10/18 парные центрированные	
Методы освещения и исследования на микроскопе	Отражённый свет. Классический метод освещения по Кёлеру с регулируемыми полевой и апертурной диафрагмами. Светлое поле.	

Револьверное устройство	Для четырех объективов
Механизм фокусировки	Коаксиальный. Позволяет проводить отдельно грубую и тонкую фокусировки. Общая величина фокусировки – не менее 30 мм. Цена деления шкалы тонкой фокусировки – 0,002 мм. Имеется возможность регулировки тугости хода при грубой фокусировке.
Предметный столик	Двухкоординатный с возможностью перемещения препарата в горизонтальной плоскости в продольном и поперечном направлениях. Размеры предметного столика 180X 200мм.

Наноиндентор G200. Наноиндентирование – универсальное средство количественной характеристики физических свойств материалов в нано- и микродиапазонах.

Основные возможности:

- определение микротвердости;
- определение модуля Юнга;
- выявление зависимости свойств от глубины в высокоградиентных материалах;
- определение положения границ и отдельное определение свойств материала пленки и субстрата в тонкопленочных структурах без приготовления поперечного шлифа и травливания поверхности;

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nan Indenter G200. Наноиндентор G200 позволяет определять механические свойства нанометровых приповерхностных слоев и субмикронных объемов самых различных материалов – от мягких биологических до сверхтвердых алмазоподобных. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г).



Рисунок 21 –Nano Indenter G200

Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом IS 14577. Когда индентор вдавливаются в материал, упругая и пластическая деформации приводят к образованию отпечатка в соответствии с формой индентора на определенной глубине h_c . Как только индентор поднимается, упругая деформация восстанавливается, это восстановление позволяет определить упругие свойства материала.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 22. По диаграмме определяются следующие величины: пиковая нагрузка и глубина проникновения индентора P_{max} и h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f , и наклон начальной части кривой разгрузки $S=dP/dh$. Наклон S имеет размерность силы на единицу расстояния, и также известен как упругая жесткость контакта.

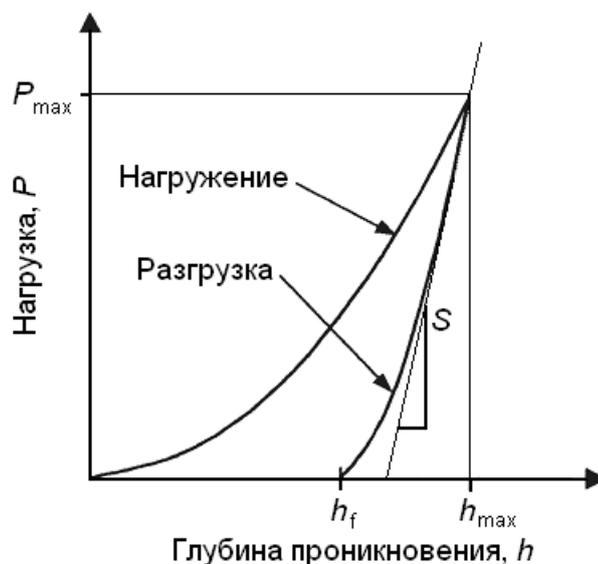


Рисунок 22 - Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле: $H = \frac{P}{A}$, где P – нагрузка, прилагаемая к испытываемой поверхности, A – площадь контакта под нагрузкой.

Модуль упругости исследуемого образца E определяется из приведенного модуля E_r , который рассчитывается по формуле: $E_r = \frac{(S\sqrt{\pi})}{2\beta\sqrt{A}}$.

β является константой, которая зависит от геометрии индентора. Уравнение было получено для осесимметричного индентора, и формально относится только к круговым контактам, для которых $\beta=1$. Тем не менее, было показано, что уравнение работает и тогда, когда геометрия индентора не осесимметрична, при условии, что используются различные значения β . Для индентора с квадратным сечением (пирамида Виккерса) $\beta=1,012$, для треугольного сечения (пирамида Берковича) $\beta=1,034$.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6А	Беспалов Александр Сергеевич

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

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

1. Стоимость ресурсов проектной работы: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	- Примерный бюджет проекта 32458,7 руб.;; - В исследовании задействованы 2 человека: руководитель проекта, инженер-исследователь;
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	- Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов». - Минимальный размер оплаты труда в 2018 году составляет 9750 руб.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	- Отчисления по страховым взносам – 27.1% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6А	Беспалов Александр Сергеевич		

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

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

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

лицензионный отдел);

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

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

По характеру получаемых результатов научные исследования делятся на три группы:

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

Данная научно-исследовательская работа является:

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

4.2 Разделение выпускной квалификационной работы на этапы

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

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

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

3. Проектирование оснастки, установок и других средств.

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

5. Испытание.

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

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

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

Работу выполняло 2 человека: научный руководитель (науч. рук.), инженер-дипломник (инж). В таблице 21 приведены перечень работ и распределение исполнителей.

Таблица 21 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

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

4.3 Определение трудоемкости этапов выпускной квалификационной работы

Расчет трудоемкости является важной частью экономических расчетов по теме, так как трудовые затраты составляют основную часть стоимости ВКР и непосредственно влияет на сроки разработок. Расчет трудоемкости осуществляется двумя методами [3]:

- технико-экономическим,
- опытно-статистическим.

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

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$, используется следующая формула [2]:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (10)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.; $t_{\min i}$, – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.; $t_{\max i}$, – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_{pi} , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями [4]:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (11)$$

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

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

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

Временные показатели проведения данного научного исследования представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Исполнители			T_{pi} , дни	
	$t_{\min i}$, чел-дни		$t_{\max i}$, чел-дни		$t_{\text{ож } i}$, чел-дни						
	Науч. Рук.	инж	Науч. Рук.	инж	Науч. Рук.	инж	Науч. Рук.	инж	Науч. Рук.	инж	
Выбор темы ВКР	7	-	14	-	10	-	+	-	10	-	
Изучение материалов	-	21	-	35	-	30	-	+	-	30	
Выбор направления исследований	14	-	28	-	20	-	+	-	20	-	
Календарное планирование работ по теме	7	-	14	-	10	-	+	-	10	-	
Подготовка порошков	-	7	-	14	-	10	-	+	-	10	
Прессование порошков	2	-	4	-	3	-	+	-	3	-	
Спекание образцов	2	2	5	5	4	4	+	+	2	2	
Шлифование образцов	-	5	-	10	-	7	-	+	-	7	
Испытания физ-мех свойств	-	10	-	20	-	15	-	+	-	15	
Проведение ИПС	10	10	20	20	15	15	+	+	7	7	
Обработка данных	-	14	-	21	-	17	-	+	-	17	
Научное обоснование результатов и выводы	7	7	14	14	10	10	+	+	5	5	
Оформление отчета ВКР	-	21	-	35	-	31	-	+	-	31	
Защита ВКР	-	5	-	7	-	6	-	+	-	6	

4.4 Составление сметы затрат

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

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

Смета затрат будет составлена по следующим статьям:

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

4.4.1 Затраты на амортизацию оборудования

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{об} = (Ц \cdot F_{ф}) / (F_{н} \cdot F_{сс}), \quad (12)$$

где Ц – цена оборудования, р.;

$F_{н}$ – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;

$F_{сс}$ – срок службы оборудования, год;

$F_{ф}$ – фактическое время занятости оборудования в выпускной квалификационной работе, ч.

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

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 23. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 23 – Затраты на амортизацию оборудования

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

4.4.2 Затраты на основные и вспомогательные материалы

Порошки для выполнения ВКР были закуплены кафедрой материаловедения в машиностроении. К вспомогательным материалам относится объем азота затраченный на спекание в плазме тлеющего разряда, затраты на алмазную пасту, фотобумагу и др. Приобретенные основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 24. Данные взяты из смет кафедры.

Таблица 24 – Основные материалы и комплектующие изделия

№	Материал	Цена, р/кг	Кол - во, гр	Затраты, р
1	95% Al ₂ O ₃ -5% НП Al	1500	100	150
2	97,5% Al ₂ O ₃ -1,5% TiO ₂	1500	100	150
3	90% Al ₂ O ₃ -10% AlN	1500	100	150
4	100% Al ₂ O ₃	7000	100	700
5	Вспомогательные материалы			1000
Итого:				2150
Неучтенные расходы 1%				21,50
Всего:				2171,50

4.4.3 Затраты на электроэнергию

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

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

где \mathcal{C} — стоимость 1 кВт/ч электроэнергии, р.;

N — мощность оборудования, кВт;

n — количество единиц оборудования одного вида, ед.;

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

Вычисленные затраты на электроэнергию представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Затраты на электроэнергию

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

4.4.4 Смета затрат на ВКР

Для подведения итогов составим смету затрат на выпускную квалификационную работу. Данные приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Смета затрат на НИР

№	Элементы затрат	Сумма, р.	%
1	Затраты на материалы	2171,50	6,6
2	Амортизация оборудования	28543	88
3	Затраты на электроэнергию	1744,2	5,4
	ИТОГО: себестоимость S	32458,7	100

Список публикаций студента

1. Роль ротационных мод деформации в процессе зарождения трещины при ударном нагружении. Моделирование методом возбудимых клеточных автоматов / Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Беспалов А.С., Панин С.В, // сборник трудов Международной конференции – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 381 с.