

Министерство науки и высшего образования 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
Исследование физико-механических свойств горячепрессованной керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония

УДК 621.777: [666.65+666.651.5]

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич		

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 ОСГН ШБИП ТПУ	Скаковская Н.В	К.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

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

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		

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 науки и высшего образования 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
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич

Тема работы:

Исследование физико-механических свойств горячепрессованной керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ № _____ от _____

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Литература по теме исследования. Порошки оксинитридов 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 (с точным указанием обязательных чертежей)	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Скаковская Наталия Вячеславовна, Доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Горбенко Михаил Владимирович, Доцент
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	
---	--

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 94, страниц, 16 рисунков, 18 таблиц, 22 источника, одно приложение.

Ключевые слова: Оксинитриды, горячее пресование, активированное спекание, наноиндентирование, нанопорошок.

Объектами исследования являются порошки оксинитридов алюминия и циркония и горячепрессованные керамические образцы.

Цель работы – исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония, полученной горячим пресованием наноструктурных порошков.

В работе подготавливали порошковые смеси алюминия и циркония, проводили горячее пресование данных смесей, исследовали физико-механические свойства горячепрессованной керамики. Исследовали фазовый состав и микроструктуру образцов, при помощи наноиндентора G200 измеряли нанотвердость, модуль упругости и прочность оксинитридов алюминия и циркония.

Области применения разработанной керамики: химическая промышленность, авиакосмическая прооышленность, радиооэлектроника и машиностроение.

Экономическая эффективность/значимость работы. Поскольку данный проект относится к поисковым научным разработкам, то интегральный финансовый показатель разработки рассчитать не представляется возможным. В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления, так как в отличие от аналогов в проекте предусмотрены меньшие затраты на себестоимость будущей продукции за счет использования недорогих сырьевых материалов и возможное достижение требуемых физико-механических характеристик.

ABSTRACT

The final qualifying work of the master contains 94, pages, 16 figures, 18 tables, 22 sources, one application.

Keywords: oxynitrides, hot pressing, activated sintering, nanoindentation, nanopowder.

The objects of study are powders of aluminum and zirconium oxynitrides and highly-pressed ceramic samples.

The aim of the work is to study the structure and physicomechanical properties of ceramics based on aluminum and zirconium oxynitrides obtained by hot pressing of nanostructured powders.

In this work, powdered mixtures of aluminum and zirconium were prepared, hot pressing of these mixtures was carried out, and the physicomechanical properties of hot-pressed ceramics were investigated. The phase composition and microstructure of the samples were investigated, using nanoindenter G200 to measure the nanohardness, elastic modulus and strength of aluminum and zirconium oxynitrides.

Application areas of the developed ceramics: chemical industry, aerospace industry, radio electronics and machine building.

Cost effectiveness / value of work. Since this project is related to research and development, it is not possible to calculate the integral financial indicator of the development. In general, this project is promising from the point of view of resource consumption, since, unlike its counterparts, the project provides for lower costs for the cost of future products due to the use of inexpensive raw materials and the possible achievement of the required physical and mechanical characteristics.

Определения, обозначения, сокращения

ПХС – плазмохимический синтез

ГП – горячее пресование

НП – нанопорошок

НЧ – наночастица

Оглавление

Введение.....	9
1. Литературный обзор	10
1.1 Методы получения, свойства оксинитрида алюминия	10
1.2 Традиционные методы получения оксинитрида алюминия.....	11
1.3 Современные технологии оксидных керамик	12
1.4 Получение прозрачной керамики из порошков AlON	15
1.5 Физические, химические и механические свойства оксинитрида алюминия	17
1.6 Керамика на основе оксида и нитрида циркония	19
1.7 Современные технологии керамических материалов	34
1.7.1 Получение исходных порошков	34
1.7.2 Способы формования керамических порошков.....	38
1.7.3 Горячее прессование	39
2. Экспериментальная часть	43
2.1 Материалы, оборудование, методика исследования.....	43
2.2 Результаты экспериментов и их обсуждения.....	49
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	53
4. Социальная ответственность	65
Заключение	91
Список использованных источников	92
Приложение А	94

Введение

Высокотемпературная нитридная керамика занимает в настоящее время одно из ведущих мест среди материалов нового поколения для разных отраслей промышленности.

Основу этих материалов составляют нитриды и оксинитриды металлов и неметаллов, однофазные твердые растворы и композиционные материалы с тугоплавкими соединениями других классов (оксидами, карбидами, боридами и др.).

Одним из перспективных материалов для создания поликристаллической керамики с высокими механическими и уникальными физико-химическими свойствами является оксинитрид алюминия с кубической кристаллической решеткой (γ -AlON). Он представляет собой твердый раствор в псевдо-бинарной системе $x\text{AlN}-y\text{Al}_2\text{O}_3$. γ -AlON оптически прозрачен в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектрах, в 4 раза прочнее закаленного стекла, на 15% прочнее шпинели алюмината магния, является самым твердым поликристаллическим прозрачным материалом.

Использование оксинитрида алюминия перспективно в качестве ударопрочной керамики, специальных средств защиты, упрочняющего компонента конструкционных материалов для авиакосмических двигателей, установок в энергетике, приборов в электронике и других областях современной техники. Для тугоплавких ионноковалентных оксинитридов переходных металлов активированное спекание является актуальной проблемой, так как оно осуществляется по диффузионному механизму.

Для решения этой проблемы необходимо исследование закономерностей и механизмов консолидирования оксинитридных керамических материалов и поиск соответствующих активирующих добавок и методов горячего прессования.

1 Литературный обзор

1.1 Методы получения, свойства оксинитрида алюминия

Твердый раствор $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ – оксинитрид алюминия (AlON) – это уникальный материал, обладающий множеством важных свойств, таких как высокая прочность, трещиностойкость и прозрачность в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектрах, которые делают его полезным во многих областях. Благодаря возросшему коммерческому интересу, систематические исследования синтеза порошка и его обработки не позволили определить альтернативные, более экономически выгодные пути получения полностью плотных прозрачных материалов. Таким образом, изучение методов доступного получения порошков AlON , является важной задачей. Впервые, оксинитрид алюминия был обнаружен японскими учеными Ямагучи и Янагидой в 1959 году [1-2].

Они обнаружили существование некой шпинелеобразной фазы в псевдо-бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$. Впоследствии это было подтверждено другими исследованиями [3-6]. В 1972 году возрос интерес к системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, а ключевым аспектом этой системы было фазовое равновесие в псевдо-бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$. В то же время проявился значительный интерес к прозрачной броне и термически и механически стабильным электромагнитным стеклам и куполам.

Таким образом, все внимание было акцентированно на очистке фазовой диаграммы и попытке получить полностью плотный материал на основе предполагаемой шпинельной фазы кубического оксинитрида алюминия ($\gamma\text{-AlON}$) в этой системе.

Вслед за подготовительной работой была разработана модель, которая определяла фазовое равновесие. Все усилия были приложены в двух направлениях: получить первый близкий к прозрачному AlON и первый патент по AlON . В 1977 году появились несколько патентов [7-8]. МакКоли и Корбин продолжили работу, полностью завершив фазовую

диаграмму $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, добавив различные политипоидные фазы AlN [10]. В 1983 и 1988 годах, была получена более полная диаграмма фазового равновесия для псевдо-бинарной системы состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, определенная экспериментально.

Из оксинитрида алюминия возможно получать поликристаллические керамические материалы, обладающие высокой прочностью и твердостью, методами конвективного спекания или горячего прессования порошков. Благодаря своей шпинелеподобной кубической структуре, близкие к теоретической плотности керамические материалы из оксинитрида алюминия высокопрозрачны от ультрафиолетового до инфракрасного излучения.

Совмещение таких выдающихся оптических и механических свойств обеспечивает широкое применение данного материала в качестве прозрачной брони, куполов ракет, окон, высокотемпературных линз, полупроводниковых подложек [11].

1.2 Традиционные методы получения оксинитрида алюминия

Со времени первого обнаружения, стабилизированного азотом шпинели алюминия в 1959, прошло более 40 лет, пока AlON показал относительно широкое коммерческое применение. На протяжении многих лет использовались несколько разных путей для получения порошков AlON . Самым первым методом получения порошков AlON была простая твердофазная реакция между Al_2O_3 и AlN [8-11]. Смесь порошков помещают в электрическую печь и нагревают до температуры выше 1700°C в токе азота с выдержкой больше 3 часов. Наряду с твердофазным синтезом, широко используется карботермическое восстановление оксида алюминия [12]. Этот метод также подразумевает длительный нагрев в электрической печи в токе азота, но в этом случае смесь состоит из порошков оксида алюминия и углерода. Сообщается о влиянии дисперсности углерода на конечный фазовый состав, а также на процессы спекания.

Эти два метода на данный момент являются основными для синтеза чистого оксинитрида алюминия. Однако высокая стоимость порошков нитрида алюминия несколько ограничивает первый метод. В случае второго метода, получение однофазного AlON достаточно сложно, ввиду того, что углерод присутствует в продуктах в качестве примеси, приводя к большому числу пор при спекании. Плазменно-дуговое плавление [14] еще один метод получения порошков AlON. Данный метод подразумевает плавление смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с AlN в плазме. Также происходит испарение AlON. Сообщается, что конденсированный оксинитрид алюминия представляет собой наноразмерные сферические монокристаллы.

Сообщается, также, о получении оксинитрида алюминия аммиачным азотированием оксидного прекурсора, полученного пептизацией глицинового геля нитратом алюминия. Известно о синтезе порошка оксинитрида алюминия жидкофазной реакцией азотирования алюминия с участием органических соединений [14].

В более обширных исследованиях [15,16], были изучены свойства материалов из системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ полученных и реакционным горячим прессованием, и реакционным спеканием, и эти материалы были названы ALUMINALON.

Наблюдались значительные различия в твердости, прочности на изгиб и вязкости разрушения. Были также систематически изучены фрикционные свойства, износостойкость и другие механические свойства семейства материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlON}$ [15,16]. Были изучены изоляционные и огнеупорные свойства [17,18].

1.3 Получение AlON методом СВС (в режиме горения)

Работы по синтезу оксинитрида алюминия в режиме горения ведутся относительно недолго. Впервые синтез оксинитрида алюминия в режиме СВС упомянут в работе [19] в 2002 году.

Показано, что при горении грубодисперсных промышленных порошков алюминия в смеси с оксидом алюминия происходит связывание азота воздуха с образованием нитрида алюминия и оксинитрида алюминия. Также, говорится о двухстадийном горении с вероятным образованием промежуточных газообразных и жидких продуктов. Сообщается о важности процессов спекания и недогорания. Несмотря на это, возможность образования однофазного продукта, состоящего из оксинитрида алюминия, при горении на воздухе вызывает сомнения, т.к. AlON обладает стойкостью к окислению на воздухе лишь до 1200°C. Известен метод получения литого оксинитрида алюминия методом СВС литья [19].

Данный способ подразумевает использование шихты, состоящей из смеси Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Al и AlN. Данная шихта помещается в реактор СВС в форме из кварца, графита или нержавеющей стали, воспламеняется с последующим реагированием ее компонентов в режиме горения, в газовой среде азота, или смеси азота с воздухом, или смеси азота с аргоном под давлением 0,1-10 МПа.

Стоит отметить, что продукт горения получается в литом виде, и для спекания в прозрачную керамику его необходимо измельчать, что осложнено высокой твердостью оксинитрида алюминия.

В другой работе [20] описан синтез оксинитрида алюминия азотированием алюминия в смеси с коррундом в атмосфере газообразного азота. Сообщается о возможности синтеза оксинитрида алюминия при давлениях газа от 1 до 5 МПа. Обнаружены следы непрореагировавшего алюминия при давлении 1 МПа, количество которого снижается с повышением давления азота. Сообщается о полном азотировании алюминия при давлении в 5 МПа.

Также сообщается об увеличении интенсивности пиков AlON на дифрактограммах с увеличением давления, в то время как интенсивность пиков оксида алюминия и нитрида алюминия снижается.

Образование AlON возможно проходит в две стадии, начинаясь с образования нитрида алюминия с последующей реакцией между AlN и Al₂O₃ в процессе догорания алюминия с поддержанием высокой температуры.

Другая работа по синтезу оксинитрида алюминия азотированием алюминия в смеси с коррундом в атмосфере газообразного азота была проведена в [88]. Были исследованы смеси с содержанием алюминия от 15 до 50 вес.% с шагом в 5%.

Реакция инициировалась подогревом графитового стакана, что позволяло запускать реакцию азотирования смесей с содержанием алюминия ниже 20 вес%. Максимальный выход AlON составлял ~50% при горении смеси содержащей 40 вес.% Al.

При горении смесей с содержанием алюминия 15вес% в продуктах горения было обнаружено более 75% Al₂O₃, что говорит о недостаточной экзотермичности реакции. Стоит отметить, что для получения чистого оксинитрида алюминия данным методом необходимо содержание алюминия около 13вес%.

Горячее прессование продуктов горения в течение одного часа под давление 25МПа позволило получить почти 100% выход AlON у образцов, полученных из смеси с 15 вес% алюминия. Об оптических свойствах данных образцов не сообщается.

В работе [9] проводился синтез композиционного материала на основе BN–AlON. Синтез данного композита осуществлялся горением смеси системы Al–B₂O₃–AlN под низким давлением азота (0,5 МПа).

При горении системы Al– B₂O₃ при том же давлении образовывались оксид алюминия, бориды алюминия, нитрид алюминия и AlON в зависимости от соотношения компонентов, но следов нитрида бора обнаружено не было.

Большинство элементарного бора, образовавшегося в результате реакции, оставалось непрореагировавшим и аморфным.

С другой стороны, добавка нитрида алюминия в качестве разбавителя в количестве 15-30 вес% оказалась эффективной в получении h-BN фазы и формировании композита AlON–BN.

Таким образом, можно заключить, что вопрос получения оксинитрида алюминия для спекания с целью использования в изготовлении оптической керамики методом СВС остается открытым, из-за большого числа недостатков описанных выше методов. Традиционные методы эффективны, но чаще всего дорогостоящи.

1.4 Получение прозрачной керамики из порошков AlON

Впервые прозрачный поликристаллический материал из оксинитрида алюминия был получен неожиданно, как сообщается в [10].

Проводилось спекание двух образцов при температуре 1925 °С в течение 24 часов в одном контейнере из нитрида бора. Образцы были спрессованы при давлении выше 100МПа, один из чистого AlON без применения спекающих агентов, а другой с добавлением 5% (вес.) оксида иттрия Y_2O_3 . Прозрачностью обладал образец без добавления оксида иттрия.

Спектрографический анализ показал, что данный образец содержит следы как бора так и иттрия. Прозрачный материал содержал в себе 100ppm бора и 600ppm иттрия.

Плотность полученного образца составляла более 99% теоретической, светопропускание образца толщиной 1,78мм составила 43% при длине волны 4 мкм.

Увеличение количества оксида иттрия до 0,5% (вес.) приводит к снижению светопропускания образца до 20%. Важная роль вводимых добавок также подтверждается другими исследованиями.

В работе [15] было обнаружено, что плотность керамики из AlON может быть увеличена небольшим (0,1%) добавлением MgO.

Относительная плотность образцов составила более 99% теоретической при комплексном введении добавок 0.08 wt% Y_2O_3 + 0.02 wt% La_2O_3 + 0.2 wt% MgO

при спекании при температуре 1900 °C в течение 24 часов.

Высказывается предположение, что Y^{3+} и Mg^{2+} замедляет подвижность границ зерен, задерживает рост зерна и способствует удалению пор.

В работе [14] сообщается о влиянии количества (0.1–0.9 вес.%) добавки оксида иттрия на оптические характеристики образцов при спекании при температуре 1860 и 1880 °C в течение 10 часов.

При обеих температурах наилучшие оптические характеристики наблюдаются при 0,5% содержании оксида иттрия, светопропускание данных образцов составило 47% и 65% соответственно. В перечисленных выше работах применялось свободное спекание, т.е. спекание без применения давлений.

В этом случае требуются длительные времена выдержки. Сообщается о снижении времени выдержки при применении горячего изостатического прессования.

После 4 часов ГИП при температуре 1825°C сообщается о 80% светопропускании длины волны 1мкм на образцах толщиной 4мм. Применение метода плазменного искрового спекания позволяет получить образцы со светопропусканием до 77,3% на длине волны 3,9мкм за 10 мин выдержки при температурах 1350-1500°C.

Также сообщается о высокой твердости данных образцов, достигающей 17,81 ГПа, [12,13]. Большое внимание уделяется микроструктуре порошков и их размеру.

Так, для максимальной прозрачности керамики следует, чтобы ее изготавливали из оптически изотропного материала, принадлежащего к кубической сингонии [22].

Сообщается о значительном уменьшении времени спекания при использовании бимодальных порошков оксинитрида алюминия [24, 25].

Благодаря использованию бимодальных порошков увеличивается плотность исходной прессовки. Таким образом, можно заключить, что оптические свойства керамики из оксинитрида алюминия зависят от уплотнения материала и растворимости спекающих добавок.

Теоретическая плотность может быть достигнута высокими давлениями при повышенных температурах в течение длительного процесса спекания [3-4]. Введение добавок также позволяет контролировать эволюцию микроструктуры [2,10].

Плазменное искровое спекание позволяет снизить температуры и времена спекания, по сравнению с ГИП и горячим прессованием. Также для получения высокопрозрачной керамики необходима высокая чистота порошков AlON и правильный выбор спекающих добавок [11-12].

1.5 Физические, химические и механические свойства оксинитрида алюминия

МакКоли свел большинство свойств AlON в таблицу 1. Почти вся информация о свойствах оксинитрида алюминия была получена, используя ALONTM с размером зерен порядка 150-200μm. Неизвестно, как свойства будут меняться с изменением размеров зерен, а в особенности при наноразмерных частицах (<около 500 nm)

Некоторые применения AlON подразумевают серьезное воздействие при больших скоростях. Критическим фактором для дальнейшего ускорения оптимизации AlON является разработка предсказуемых компьютерных моделей.

Этот подход основан на определении и квантификации различных деформационных режимов, процессов зарождения и аккумуляции повреждений, и в конечном итоге разрушения при высоких скоростях под очень большими нагрузками.

Таблица 1 - Механические характеристики поликристаллической керамики AlON.

Размер зерна	150-250 мкм
Структура	Кубическая, шпинель
Параметр решетки	7,956А-7,936А
Плотность	3,696-3691 г/см ³
Температура плавления	2150°С
Модуль Юнга	317,15883548 ГПа
Модуль сдвига	124,1 ГПа
Коэффициент Пуассона	0,24
Микротвердость	1850 кг/мм ² (200 нагрузка)
Предел прочности	2,0 МПа·м ^{1/2}
Прочность на изгиб	300-700 МПа

В корне этой проблемы лежит идентификация фундаментальных макро и микро (нано) механизмов деформации и разрушения.

Именно поэтому, чрезвычайно важно определить динамические механические свойства этого материала, включая высокоскоростные/высоконапряженные деформации и повреждения механизмов, которые приводят к разрушению, включая влияние дефектов и микроструктуры.

Вдобавок ко всему, AlON может служить в качестве пробного материала для поликристаллической керамики и, благодаря его прозрачности, в реальном времени можно легко проводить диагностические наблюдения в механических тестах.

Модуль упругости AlON был измерен в [14], и несколько позже резонансной ультразвуковой спектроскопией в [15,6]. Т.к. результаты разнились, существует необходимость проверки данных результатов на монокристалле AlON.

1.6 Керамика на основе оксида и нитрида циркония

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. Исключение 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 $50-100^{\circ}C$ 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 $1000\text{--}2300^\circ\text{C}$ [20].

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.

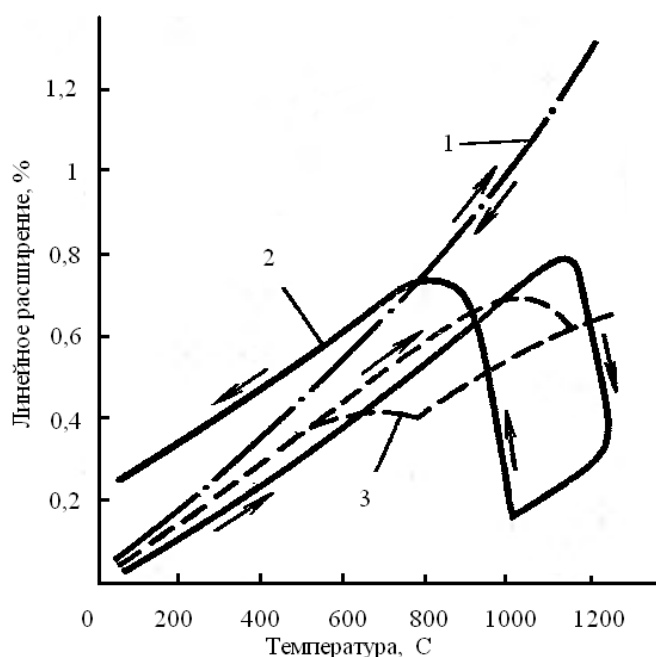


Рисунок 1 - Термическое расширение ZrO_2 : 1 – c- ZrO_2 (стабилизированного), 2 – m- ZrO_2 (нестабильного), 3 – ЧСДЦ (частично стабилизированного)

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 [20].

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 [22].

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 $c\text{-ZrO}_2$, определяется соотношением радиусов катиона и аниона $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}=0,732$. В решетке $c\text{-ZrO}_2$ соотношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}=0,66$, т.е. ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. Поэтому $c\text{-ZrO}_2$ существует только при очень высоких температурах, когда значительны тепловые колебания кристаллической решетки. При снижении температуры происходит диффузионный переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру типа флюорита. При дальнейшем снижении температуры, когда диффузия практически прекращается, а стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ [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 $\text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ 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 ($\text{Mg}''_{\text{Zr}}\text{V}''$). 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 ($\text{Y}'_{\text{Zr}}\text{V}''\text{Y}'_{\text{Zr}}$), в котором два иона итрия 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+} ($0,87\text{\AA}$). Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , $1,06\text{\AA}$) 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% $t\text{-ZrO}_2$, которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик [3].

На рисунке 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{ - Y}_2\text{O}_3$. 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 $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ 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 $Al_{23}-oZrO_2$ (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 [13].

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 0,6мкм. Более крупные зерна превращаются при повышенных температурах по сравнению с мелкими.

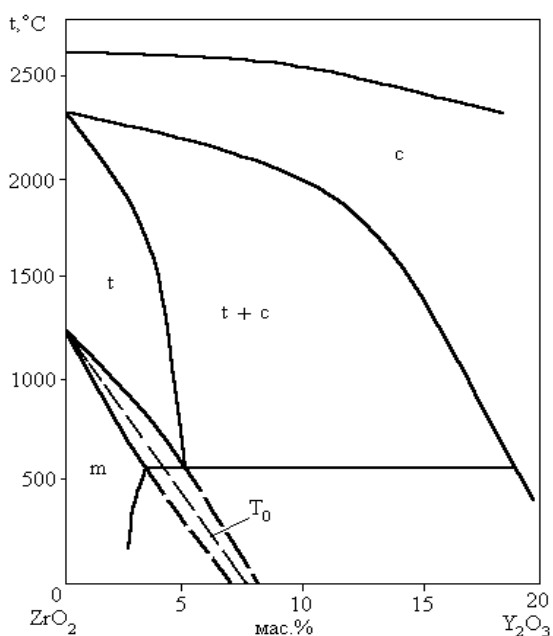


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Y_2O_3$: T_0 – температура перехода $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

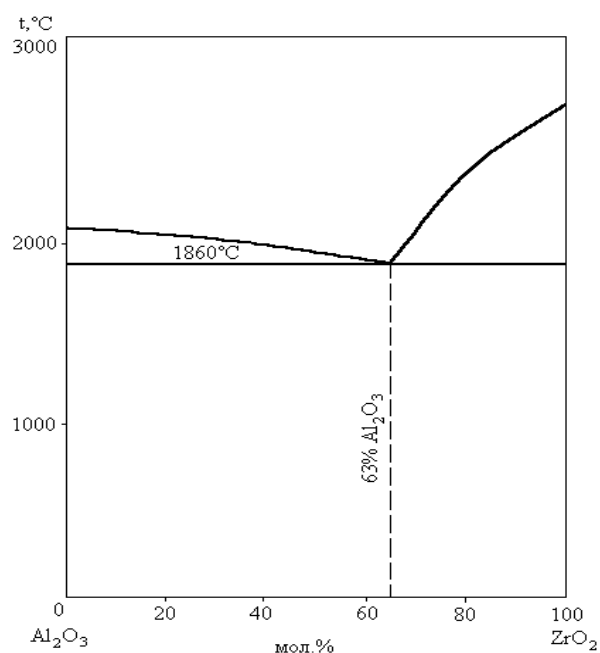


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

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

Свойства изделий из спеченного ZrO_2 связаны со степенью стабилизации, видом и количеством введенного стабилизатора. Именно поэтому приводимые в литературе данные сильно отличаются между собой, и, рассматривая их, надо всегда иметь в виду условия, и степень стабилизации [21].

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

Прочность при изгибе при нормальной температуре составляет 200-250 МПа. Модуль упругости при нормальной температуре 172 ГПа, а при

1300 - 1400°C снижается примерно до 100 ГПа. С повышением пористости все прочностные характеристики снижаются почти линейно.

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

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

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

Коэффициент линейного расширения ZrO_2 сравнительно высок. При нормальной температуре он составляет около $(5-6) \cdot 10^{-6}$, а при 1500°C до $(11-11,5) \cdot 10^{-6}$. С повышением степени стабилизации и плотности материала этот коэффициент возрастает [19].

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 $2400\text{--}2450^\circ\text{C}$, 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 ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) 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 [14].

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 $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Керамика из ZrO_2 служит токосъемным элементом в таких высокотемпературных химических источниках тока. Разработаны и применяются высокотемпературные нагреватели из ZrO_2 для разогрева в печах до 2200°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 $t\text{-}ZrO_2 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$. 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 $t\text{-}ZrO_2$, 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 когерентно связанном с матрицей (при преобладании в составе материала $c\text{-}ZrO_2$) состоянии устойчива к $t \rightarrow m$ -переходу даже при низких температурах. Попад в поле напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию $t \rightarrow m$ -перехода и катастрофический рост трещины прекращается [18].

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 (CubicoStabilized 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 $t-ZrO_2$ 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 МПа $\times$ 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 $c-ZrO_2$ (60мкм). 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 МПа $\times$ 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 $Zr_2 - Y_2O_3(Se)$ 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 [14].

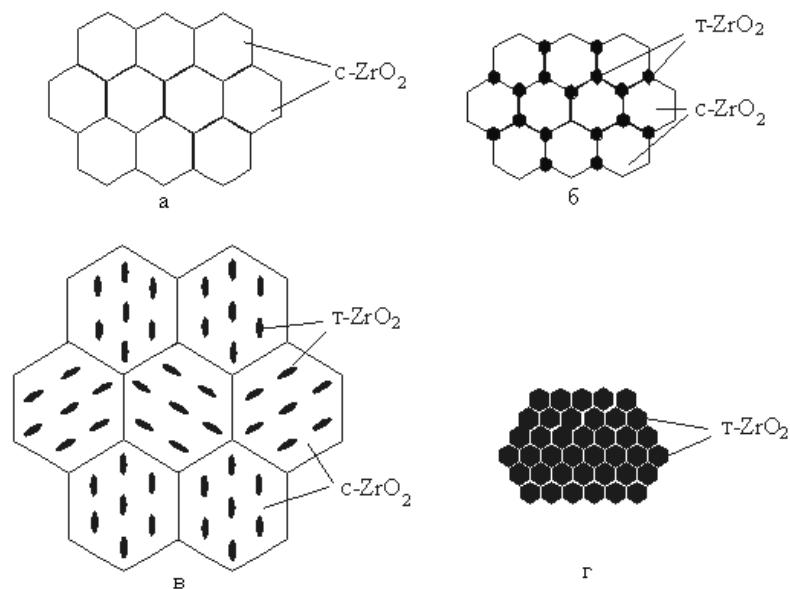


Рисунок 4 - Основные типы структур циркониевых керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

Традиционно керамика на основе Zr_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, фильтров

для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе ZrO_2 находит применение в медицине для изготовления имплантантов в костные ткани [14].

Введение примесей щелочно-земельных, редкоземельных элементов в состав диоксида циркония с образованием твердых растворов является стандартным приемом стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 , проявляющих высокую ионную проводимость и в ряде случаев повышенные прочностные свойства (Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 310 с., Вест А. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1988. – 230 с., Рао У.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. – Новосибирск: Наука, 1990. – 519 с.).

Иным способом стабилизации флюоритоподобной (F) структуры ZrO_2 является гетеровалентное легирование кислородной подрешетки диоксида атомами неметаллов, среди которых наибольшее внимание привлекает азот. Было показано, что частичное замещение ионов O^{2-} на N^{3-} позволяет стабилизировать высокотемпературный кубический диоксид циркония при обычных условиях (Gilles J.C. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1962. – 22, N 8. – P. 2118 – 2120., Gilles J.C. // Rev. Hautes Temp. Refract. – 1965. – 2. – P. 237 – 262., Collongues R., Gilles J.C., Lejus A.M. et al. // Mater. Res. Bull. – 1967. – 2, N 4. – P. 837 – 848.).

Более поздними исследованиями в области c - ZrO_2 установлено образование семейства упорядоченных флюоритоподобных фаз: $Zr_7O_{11}N_2$, $Zr_7O_8N_4$ и Zr_2ON_2 (Van Tendeloo G., Anders L., Thomas G. // Ibid. – 1983. – 31, N 10. – P. 1611 – 1625., Ikeda S., Yagi T., Jshizawa N. et al. // J. Sol. St. Chem. – 1988. – 73, N 1. – P. 52 – 56., Pialoux A., Achour M. // J. Less-Common Metals. – 1991. – 169. – P. 317 – 330., Fuglein E., Hock R., Lerch M. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1997. – 623, N 2. – P. 304 – 308.). Их общей особенностью является наличие четкого порядка в распределении примесных атомов азота и анионных вакансий по узлам неметаллической подрешетки матрицы.

Показано, что стабилизация флюоритоподобных диоксинитридов циркония при замещении $O \rightarrow N$ происходит за счет образования сильных гибридных связей $Zr4d - N2p$ (А.Л. Ивановский, В.М. Зайнуллина, С.В. Окатов. Химическая связь и электронное строение оксинитридов циркония. Журнал структурной химии. Т. 41, № 4, 2000). Роль анионных вакансий заключается в регулировании степени заполнения валентных зон. Оптимальная устойчивость структуры достигается при содержании дефектов (примесных атомов азота и анионных вакансий) в соотношении $(2N^{3-} + V_O)$. Изучение упорядочения дефектов показывает, что энергетический выигрыш достигается при образовании в структуре диоксинитридов компактных ассоциатов атомов азота; дополнительная стабилизация системы происходит при расположении анионной вакансии таким образом, что для ряда катионов атомная конфигурация их ближнего окружения соответствует условию их «локальной стехиометрии» ($ZrO_5N_2V_O$). Указанные кластеры дефектов можно рассматривать как зародыши нитридной фазы в объеме диоксинитридов циркония, когда в результате образования сильных гибридных $d - p$ - взаимодействий $Zr - N$ происходит перестройка координационного полиэдра циркония от ZrO_8 (для ZrO_2) до ZrN_6 (для ZrN).

1.7 Современные технологии керамических материалов

1.7.1 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.

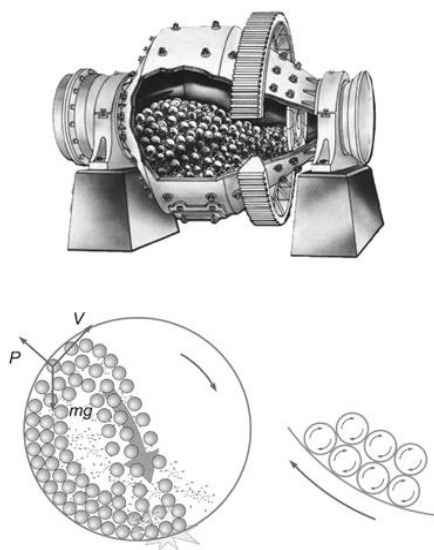


Рисунок 5 – Устройство шаровой мельницы и схема движения шаров в барабане

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].

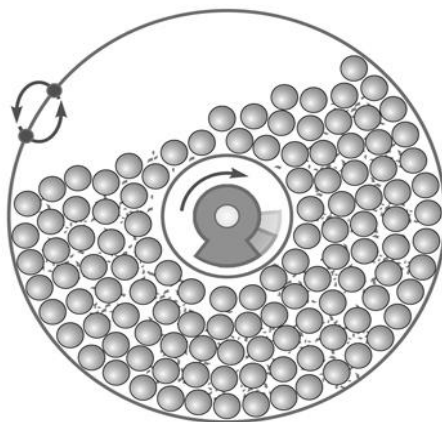


Рисунок 6 – Схема работы вибрационной мельницы

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.

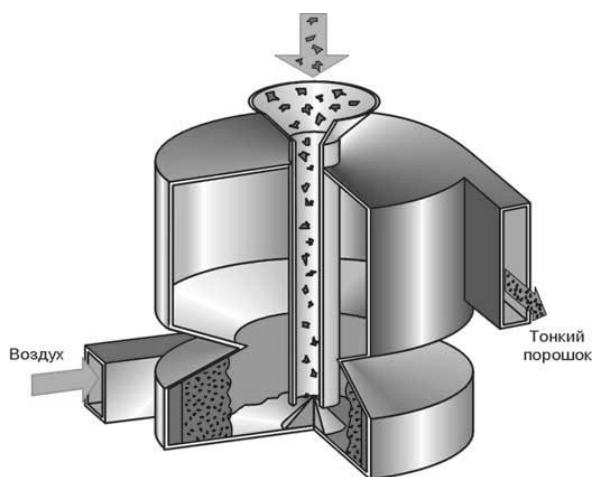


Рисунок 7 – Схема работы вихревой мельницы

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].

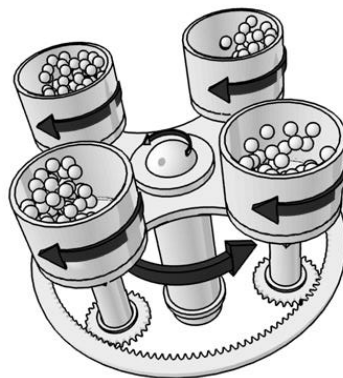


Рисунок 8 – Схема работы планетарной мельницы

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 [15].

1.7.2 Способы формования керамических порошков

Прессование – формование порошковых металлов – является одной из

трудоемких 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].

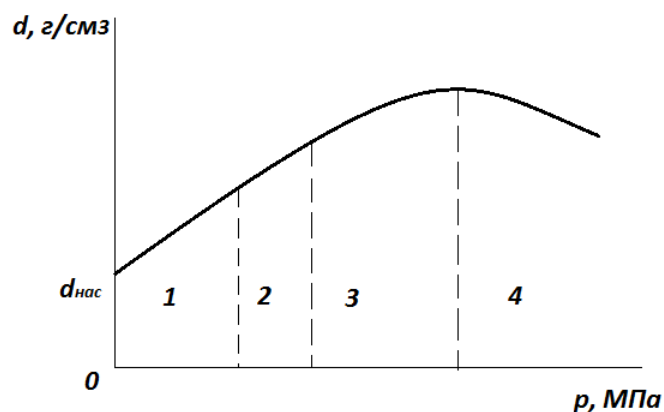


Рисунок 9 – График зависимости плотности заготовок от давления прессования: 1 – 4 – этапы прессования

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

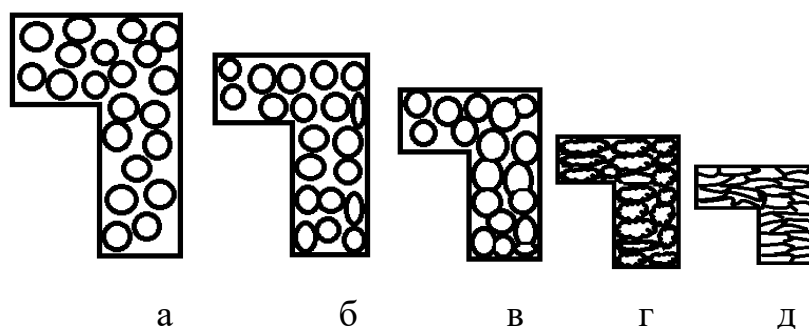


Рисунок 10 – Стадии прессования в закрытых пресс-формах: а – засыпка порошка; б, в – разрушение мостиков; г – начало деформации частиц; д – конец прессования

1.7.3 Горячее прессование

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

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

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

Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей степени 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 °C 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 [18].

Технология получения изделий горячим прессованием состоит из следующих основных операций: подготовка порошка, подготовка прессформ, 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].

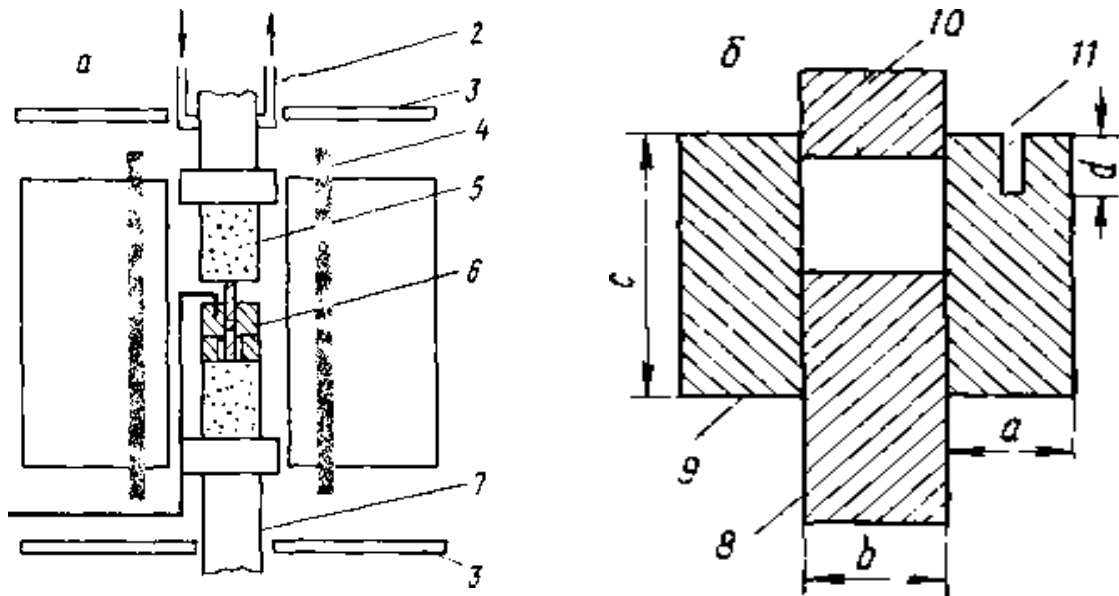


Рисунок 11 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силитовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний пуансон;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

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

Основная трудность метода горячего прессования состоит в выборе материала технологической оснастки (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокими механической и химической стойкостью, термостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в области температур горячего прессования. При этом наиболее сложным вопросом является обеспечение

механической прочности форм при температурах процесса. В большинстве случаев применяют графитовые формы, так как графит обладает уникальными свойствами. Механическая прочность графита при нагревании не только не снижается, но и повышается (вплоть до 2500 °С); его электропроводность позволяет использовать форму в качестве нагревательного элемента печей сопротивления или высокочастотных установок для горячего прессования. В зависимости от типа и размеров изделий при горячем прессовании в графитовых формах могут достигаться температуры 2000 — 2500 °С при $P_{уд} = 50 \div 100$ МПа. Однако графитовые детали в воздушной среде постепенно сгорают и, кроме того, могут оказывать восстанавливающее действие на некоторые керамические материалы [18].

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы, оборудование, методика исследования

Для синтеза оксинитрида алюминия использовали нанокристаллический порошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводников. Процесс взрыва осуществлялся в лабораторной установке УДГ-5 в атмосфере аргона. Для получения оксинитрида алюминия нанопорошок Al сжигали в атмосфере воздуха.

В работе использовались порошковые смеси следующих составов:

1. 58%Al₂O₃-42%AlN
2. 50% ZrO₂ – 50% ZrN

При выполнении работы использовали следующее оборудование и приборы:

1. Планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»
2. Установка горячего прессования (лаборатория физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН)
3. NanoIndenter G 200
4. Дифрактометр Shimadzu XRD 7000
5. Растровый микроскоп JSM-840 фирмы «Jeol»

Спёки AlO_xN_y, полученные сжиганием нанопорошка Al в воздухе, обрабатывали в планетарной мельнице «Активатор SL» в течение 20 мин, скорость вращения размольных стаканов составляла 20 с⁻¹. Механическую обработку проводили с целью измельчения порошков и их механоактивации. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходила значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициирования твердофазных химических реакций [13–15]. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия

происходил постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала, и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины. Обработанные порошки AlO_xNy просеивали через стандартное сито № 004.

Аналогично подготавливали порошковую смесь оксида и нитрида циркония в соотношении 50% ZrO_2 – 50% ZrN .

Обработанные в планетарной мельнице порошковые смеси консолидировали методом горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Метод ГП является инновационной технологией, позволяющей получать высокоплотные тугоплавкие материалы с высокими физико-механическими характеристиками. Режимы ГП указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Режимы горячего прессования

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °С
$(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$	40	20	1600
50% ZrO_2 – 50% ZrN	40	20	1700

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

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

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

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.

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

Основные возможности:

- определение микротвердости;
- определение модуля Юнга;
- определение предела прочности;
- 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 Nano 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 12 – NanoIndenter 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 вдавливается 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.

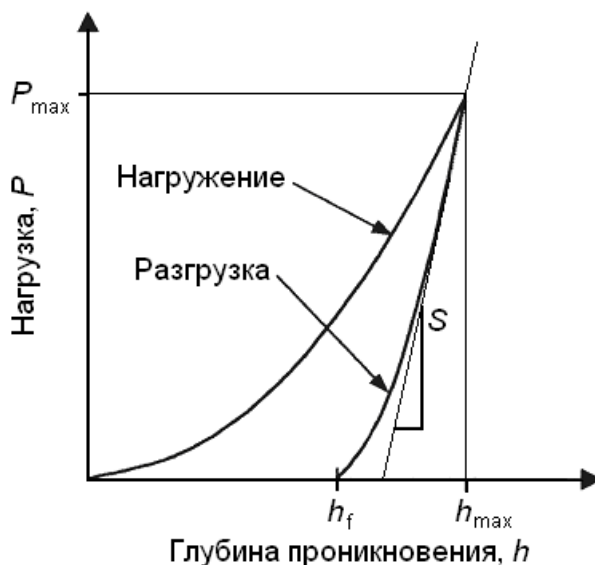


Рисунок 13 - Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле: $H = \frac{P}{A}$, где P – нагрузка, прилагаемая к испытуемой 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) $\beta=1,034$.

С помощью прибора Nano Indenter G 200 определяли прочность спеченной керамики по методике «Scratch Testing».

Суть метода заключается в нанесении на исследуемую поверхность царапины заданной длины (500 мкм) под действием линейно возрастающей нагрузки (от 0 до 100 мН), последующем определении глубины и ширины профиля.

Прочность образцов рассчитывалась по формулам:

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

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

2.2 Результаты экспериментов и их обсуждения

В таблице 3 и на рисунке 4, приведены физико-механические свойства керамики и результаты Scratch testing.

Видно, что значения модуля нормальной упругости твердости керамики на основе корунда в целом соответствуют табличным (13-19 ГПа) в то время, как разброс значений прочности, определенной по методике царапания значителен.

Это объясняется особенностью скрэч-метода: дистанция царапания составляла 500 мкм, глубина варьировалась в пределах 100-800 нм, индентор часто останавливался на раз упрочнённых межзеренных границах. В целом, следует отметить, что методика скрэч-тестирования требует весьма качественную подготовку поверхности образцов.

При этом они должны иметь минимальную остаточную пористость.

Таблица 3 – Физико-механические свойства спеченной керамики

Содержание, мас. %	ρ , г/см ³	ρ_t , г/см ³	Θ , %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа	σ_s , МПа
58Al ₂ O ₃ - 42%ALN	3,25	3,58	90,86	286537	13160	2912
50%ZrO ₂ - 50%ZrN	5,88	6,41	91,73	323897	19244	3381

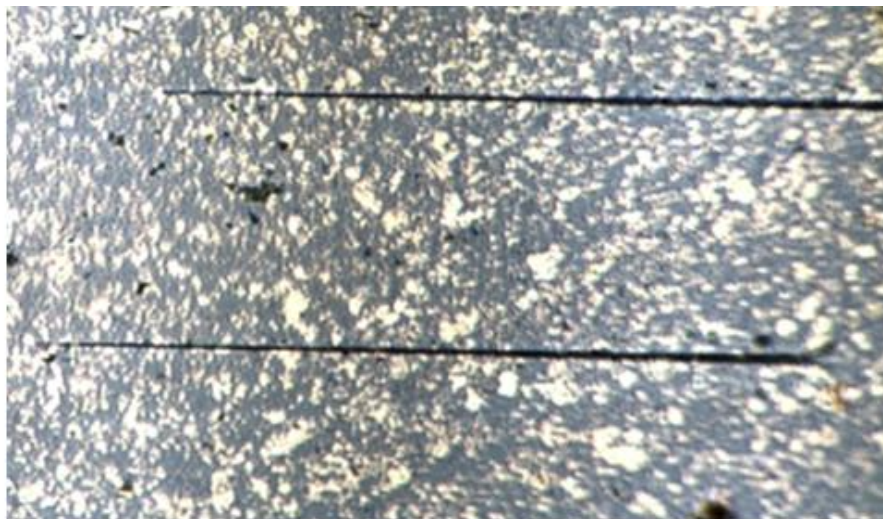
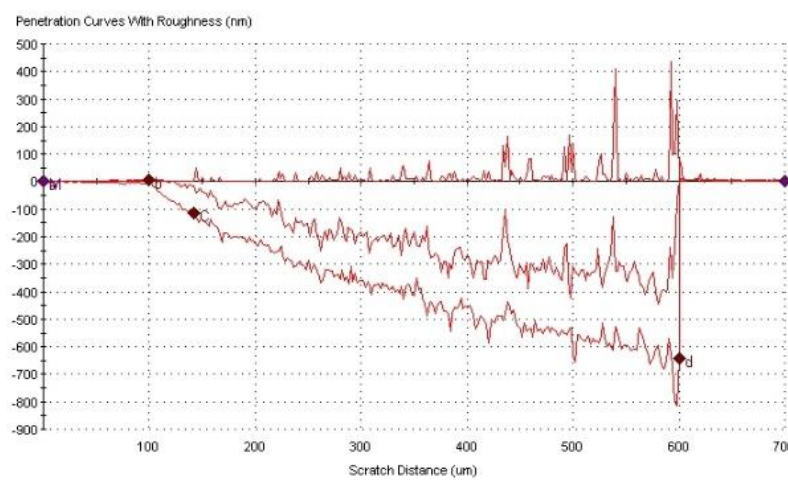
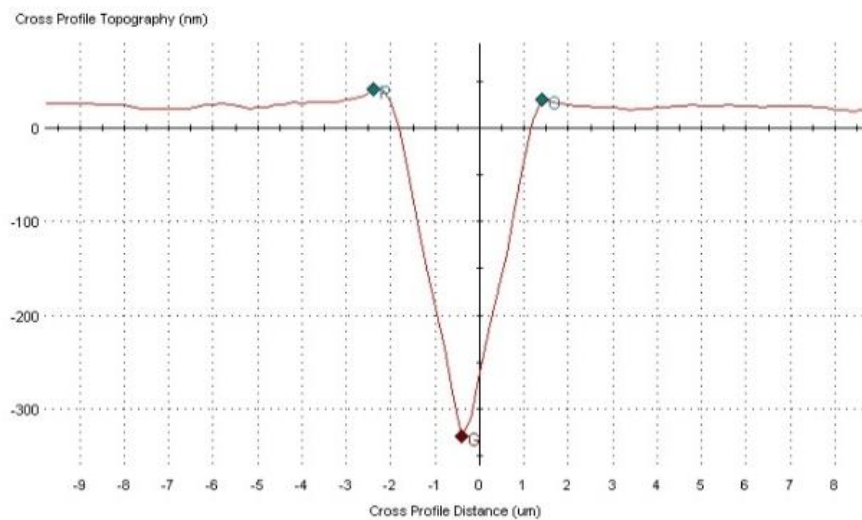


Рисунок 14 - Профиль (а), схема царапины (б) и образование царапины (с) на поверхности образца 50% ZrO_2 – 50% ZrN

На рисунках 15,16 приведены фотографии микроструктур горячепрессованной керамики.

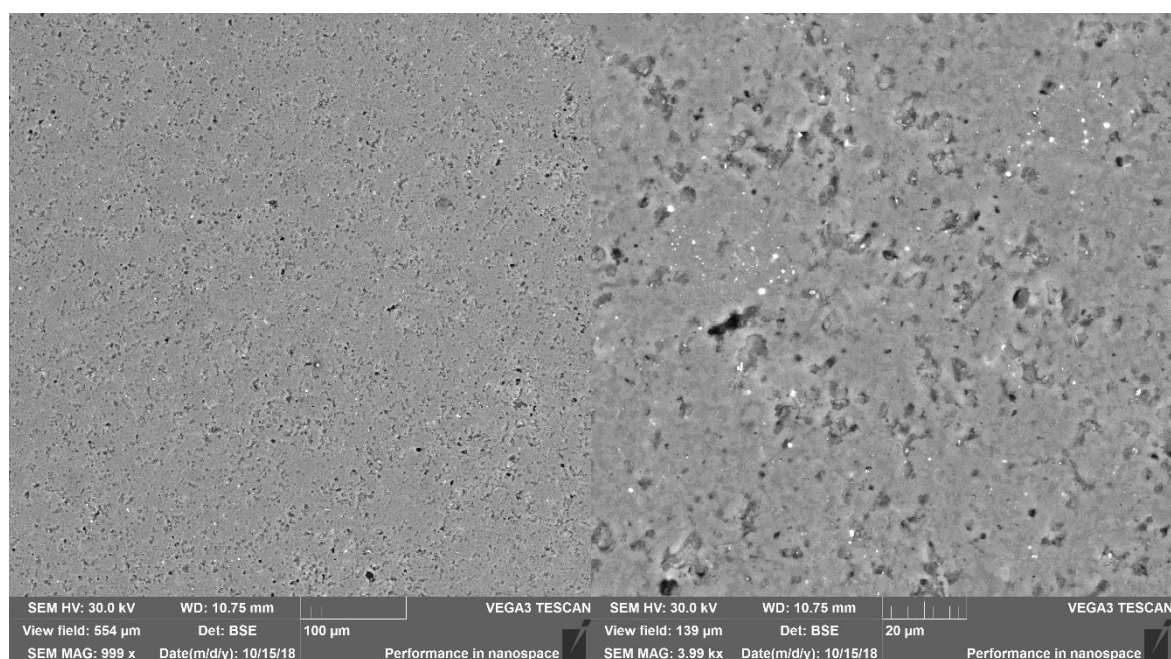


Рисунок 15 - Микроструктура на поверхности образца керамики $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$

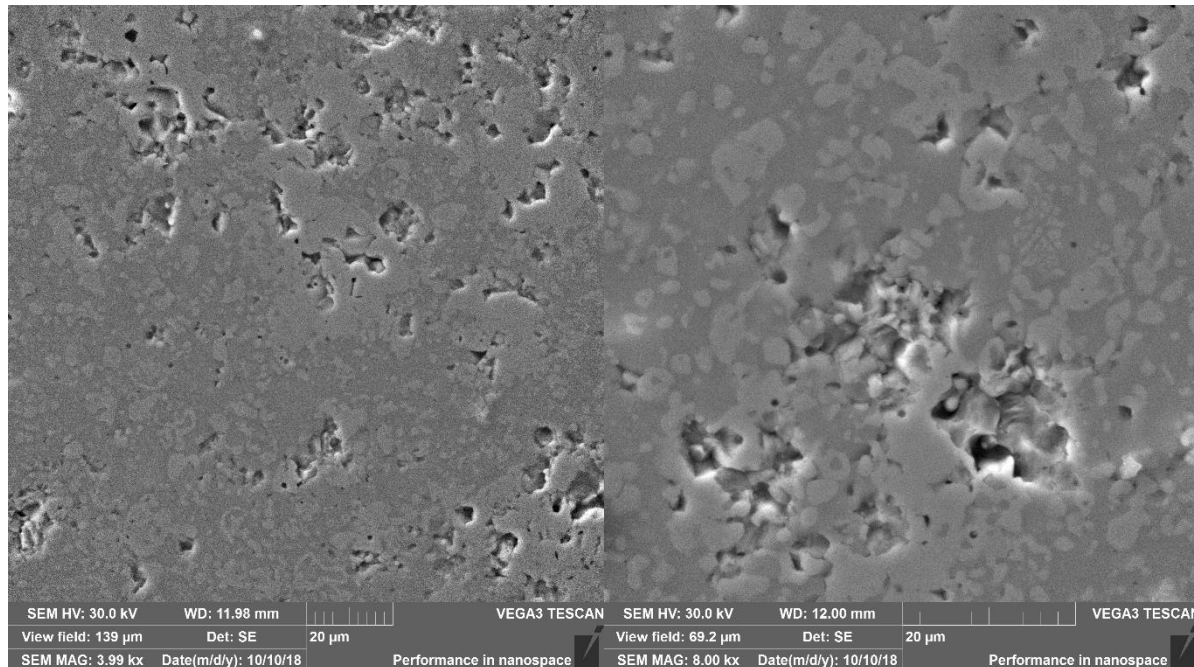


Рисунок 16 - Микроструктура на поверхности образца керамики 50% ZrO_2 - 50% ZrN

Микроструктура оксинитрида алюминия однородна, наблюдается некоторая пористость, не превышающая 3-5%. Оксинитрид циркония

представлен 2 фазами: Светлая составляющая представлена нитридом циркония, серая составляющая – оксинитридом циркония. Заметны так же поры.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич

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 2019 году составляет 9750 руб.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	- Отчисления по страховым взносам – 27.1% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич		

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

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

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

лицензионный отдел);

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

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

По характеру получаемых результатов научные исследования делятся на три группы:

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

Данная научно-исследовательская работа является:

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

3.2 Разделение выпускной квалификационной работы на этапы

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

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

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

3. Проектирование оснастки, установок и других средств.

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

5. Испытание.

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

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

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

Работу выполняло 2 человека: научный руководитель (науч. рук.), инженер-дипломник (инж). В таблице 4 приведены перечень работ и распределение исполнителей.

Таблица 4 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

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

3.3 SWOT-анализ

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

SWOT – анализ НТИ позволяет оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению метода на рынок. [22] Для анализа метода составлена таблица 5.

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

Таблица 5 – SWOT–анализ НТИ

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

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

3.4 Определение трудоемкости этапов выпускной квалификационной работы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{q_i},$$

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

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

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

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

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

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

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

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

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

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

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

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

Временные показатели проведения данного научного исследования представлены в таблице.

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

Таблица 1 – Временные показатели проведения научного исследования

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

На основе таблицы строится календарный план-график, таблица 7.

Таблица 2– Календарный план-график проведения НИР по теме

№ раб от	Испо лните ли	T _{кi} , кал . дн.	Продолжительность выполнения работ																	
			дек.		январ.		февр.			март			апрель			май			июнь	
			2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	р	12																		
2	р, и	17																		
3	р	12																		

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

□ - научный руководитель ■ инженер – дипломник

3.5 Составление сметы затрат

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

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

Смета затрат будет составлена по следующим статьям:

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

3.5.1 Затраты на амортизацию оборудования

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$З_{об} = (Ц \cdot F_{\phi}) / (F_n \cdot F_{cc})$$

где Ц – цена оборудования, р.;

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

F_{cc} – срок службы оборудования, год;

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

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

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 8. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 8 – Затраты на амортизацию оборудования

№	Наименование оборудования	Ц, р.	F_{cc} , год	F_{ϕ} , 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 indenter G200	2500000	5	10	25000
5	Гидравлический пресс «Р-20»	500000	39	40	256
6	Микроскоп ЛабоМет-И	115000	6	15	145
7	Компьютер	30000	3	200	1000
8	Вибропривод ВП-220	100000	4	5	65
ИТОГО:					28543

3.5.2 Затраты на основные и вспомогательные материалы

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

Таблица 9 – 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

3.5.3 Затраты на электроэнергию

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

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

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 10.

Таблица 10– Затраты на электроэнергию

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

3.5.4 Смета затрат на ВКР

Для подведения итогов составим смету затрат на выпускную квалификационную работу. Данные приведены в таблице 11.

Таблица 11 – 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

В целом по главе можно сделать следующие выводы:

- 1) Проведен анализ конкурентоспособности и SWOT-анализ проекта, которые выявили его сильные и слабые стороны.
- 2) Произведено планирование проекта и построен график Ганта.
- 3) Рассчитана длительность этапов проектирования и построен сетевой график. Время проведения НИР – 75 дней.
- 4) Рассчитана смета затрат на разработку проекта. Бюджет затрат на реализацию проекта составил 32458,7 рублей.
- 5) Реализация данного проекта является экономически целесообразной.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студент:

Группа	ФИО
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич

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

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования и области его применения	Объектом исследования является керамика на основе оксинитрида алюминия и диоксида циркония, кремния. Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств. Работа выполнялась в лаборатории порошковой металлургии (НИ ТПУ корпус №8). Рабочей зоной являлось помещение лаборатории площадью 24 м ²
---	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78. В соответствии с СН-245-71 в помещении должен быть организован воздухообмен. В соответствии с СН-181-70 рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок – белый или светлый цветной; стены – сплошные, светло-голубые; пол – темно-серый, темно-красный или коричневый.
2. Производственная безопасность 2.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты;	Вредные факторы: - Микроклимат - Освещенность рабочей зоны - Шум на рабочем месте - Вредные вещества в воздухе рабочей зоны Опасные факторы: - Статическое электричество - Короткое замыкание - Пожароопасность

– (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 2.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).	
3. Экологическая безопасность	В качестве источника влияния на окружающую среду в лаборатории в процессе работы образуются такие вещества как пыль, и аэрозоли. Для их удаления применяют вытяжную вентиляцию.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	Наиболее типичная ЧС – пожар. Для повышения устойчивости объекта к пожарам необходимо использовать огнеупорные материалы, а также ознакомить персонал с режимом работы объекта в случае возникновения ЧС и обучить выполнению конкретных работ по ликвидации очагов поражения. Предусмотренные средства пожаротушения (согласно требованиям противопожарной безопасности СНиП 2.01.02-85): огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и ящик с песком (в коридоре). Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации.

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ7И	Фонденко Андрей Андреевич		

4 Социальная ответственность

Введение

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

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

Материалы и методы исследования

Для синтеза оксинитрида алюминия использовали нанокристаллический порошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводников. Процесс взрыва осуществлялся в лабораторной установке УДГ-5 в атмосфере аргона и подробно исследован в работе (Патент РФ № 2537489, С01В 21/072, опубликованный 10.01.2015)

Для получения оксинитрида алюминия нанопорошок Al сжигали в атмосфере воздуха. Закономерности и механизмы горения металлических порошков подробно изучены в ряде работ (Громов А.А. Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора).

Спёки AlO_xN_y , полученные сжиганием нанопорошка Al в воздухе, обрабатывали в планетарной мельнице «Активатор SL» в течение 20 мин, скорость вращения размольных стаканов составляла 20 с^{-1} . Механическую обработку проводили с целью измельчения порошков и их механоактивации. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходила значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла,

образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициирования твердофазных химических реакций. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходил постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины. Обработанные порошки AlO_xN_y просеивали через стандартное сито № 004.

Аналогично подготавливали порошковую смесь оксида и нитрида циркония в соотношении 50% ZrO_2 – 50% ZrN . Для ее получения использовали промышленный нанокристаллический оксидный порошок ZrO_2 -3 мол. % Y_2O_3 марки УДПО ВТУ 4-25-90, полученный в условиях плазмохимического синтеза (ПХС) и порошок ZrN марки Ч. ТУ 6-09-4050-75. Наиболее простой способ оксидных нанопорошков заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Al, Zr, Y,) в сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха. В каплях раствора возникали чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходил очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли с одновременным испарением воды через кристаллизующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер, состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы. Размер сфер зависит от давления подачи раствора через форсунку в плазму и от температуры и варьируется в пределах 100...1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу, составляет 50...100 нм. Следует отметить высокую гомогенность плазмохимических порошков твердых растворов ZrO_2 .

Дифференциальный термический анализ применяли для определения основных характеристик нанопорошка алюминия – 4-х параметров химической активности, знание которых необходимо для прогнозирования протекания химических реакций при горении, для соблюдения мер по технике безопасности при работе с горючими высокоэнергетичными материалами. Дифференциальный термический анализ выполнен в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета с помощью прибора SDT Q 600.

Для идентификации кристаллических фаз, присутствующих в исходном нанопорошке, продуктах сгорания нанопорошка алюминия в различных условиях, а также его смесей с добавками оксидов использовали рентгенофазовый анализ, который выполнен с использованием приборов: ДРОН-3.0. Дифракционные исследования с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 проводили в Лаборатории высокотемпературной сверхпроводимости Энергетического института Томского политехнического университета.

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

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

Для установления последовательности образования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия использовали оборудование станции прецизионной дифрактометрии на накопителе электронов ВЭПП-3 в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Синхротронное излучение с длиной волны 0,10173 нм фокусировали на

поверхности компактированного образца. После инициирования процесса горения проводили запись дифрактограмм с помощью однокоординатного детектора ОД-3М, который одновременно фиксирует излучение в интервале углов $\sim 60^\circ$. Детектор был настроен на диапазон углов от 30° до 90° , так как в этом диапазоне углов на дифрактограммах расположены рефлексy максимальной интенсивности от кристаллических фаз, образование которых возможно при горении нанопорошка алюминия. Время формирования одного кадра составляло 0,3 с, что позволяло получать 200 кадров при времени горения 60 с.

Обработанные в планетарной мельнице порошковые смеси консолидировали методом горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Метод ГП является инновационной технологией, позволяющей получать высокоплотные тугоплавкие материалы с высокими физико-механическими характеристиками. Режимы ГП указаны в таблице 12.

Таблица 12 - Режимы горячего прессования

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, $^\circ\text{C}$
$(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$	40	20	1600
50% ZrO_2 – 50% ZrN	40	20	1700

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

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

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

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

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

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

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

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

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

4.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства

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

Регулирование коллективных отношений.

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

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

По заключенному коллективному договору работодатель обязан:

- соблюдать трудовое законодательство и иные нормативные правовые акты, содержащие нормы трудового права, локальные нормативные акты, условия коллективного договора, соглашений и трудовых договоров;
- предоставлять работникам работу, обусловленную трудовым договором;
- обеспечивать безопасность и условия труда, соответствующие государственным нормативным требованиям охраны труда;
- обеспечивать работников оборудованием, инструментами, технической документацией и иными средствами, необходимыми для исполнения ими трудовых обязанностей;
- обеспечивать работникам равную оплату за труд равной ценности, постоянно совершенствовать организацию оплаты и

- стимулирования труда, обеспечить материальную заинтересованность работников в результатах их труда;
- выплачивать в полном размере причитающуюся работникам заработную плату в сроки, установленные в соответствии с ТК РФ, коллективным договором, настоящими Правилами, трудовыми договорами;
 - вести коллективные переговоры, а также заключать коллективный договор в порядке, установленном ТК РФ;
 - знакомить работников под роспись с принимаемыми локальными нормативными актами, непосредственно связанными с их трудовой деятельностью;
 - создавать условия, обеспечивающие участие работников в управлении организацией в предусмотренных ТК РФ, иными федеральными законами и коллективным договором формах;
 - осуществлять обязательное социальное страхование работников в порядке, установленном федеральными законами;
 - возмещать вред, причиненный работникам в связи с исполнением ими трудовых обязанностей, а также компенсировать моральный вред в порядке и на условиях, которые установлены ТК РФ, федеральными законами и иными нормативными правовыми актами РФ;
 - принимать необходимые меры по профилактике производственного травматизма, профессиональных или других заболеваний работников, своевременно предоставлять льготы и компенсации в связи с вредными (опасными, тяжелыми) условиями труда (сокращенный рабочий день, дополнительные отпуска и др.), обеспечивать в соответствии с действующими нормами и положениями специальной

одеждой и обувью, другими средствами индивидуальной защиты;

- постоянно контролировать знание и соблюдение работниками всех требований инструкций по охране труда, производственной санитарии и гигиене труда, противопожарной безопасности;

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

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

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

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

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

4.1.1.1 Эргономические требования к рабочему месту

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

Организация рабочего места оператора регламентируется следующими нормативными документами:

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

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

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

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

Оптимальная зона - часть моторного поля рабочего места, ограниченного дугами, описываемыми предплечьями при движении в локтевых суставах с опорой в точке локтя и с относительно неподвижным плечом.

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

4.2 Производственная безопасность

4.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования

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

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

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

Таблица 133 -Перечень опасных и вредных факторов технологии производства

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
• Система отопления; • Система вентиляции; • Источник освещения.	Температура и влажность воздуха; Напряженность труда в течение смены; Естественное и искусственное освещение; Повышенная или пониженная влажность воздуха; Повышенный уровень шума.	Электрический ток.	Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений СанПиН 2.2.4-548-96 []; Нормы естественного и искусственного освещения предприятий, СНиП 23-05-95 []; Допустимые уровни шумов в производственных помещениях. ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ []; Защитное заземление, зануление, ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ []. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования, ГОСТ 12.4.253-2013[].

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

4.2.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на производстве

Микроклимат

Значимым физическим фактором является микроклимат рабочей зоны

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

Оптимальные нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха производственных помещений для работ, производимых сидя и не требующих систематического физического напряжения (категория Ia), приведены в таблице, в соответствии с СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 14 – Нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха

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

Допустимые микроклиматические условия установлены по критериям допустимого теплового и функционального состояния человека на период 8-часовой рабочей смены. Они устанавливаются в случаях, когда по технологическим требованиям, техническим и экономически

обоснованным причинам не могут быть обеспечены оптимальные величины.

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах представлены в таблице.

Таблица 15– Допустимые величины показателей микроклимата

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

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

В холодное время года предусматривается система отопления. Для отопления помещений используются водяные системы центрального отопления. При недостаточной эффективности центрального отопления должны быть использованы масляные электрические нагреватели.

Освещение

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

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

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

Для определения приемлемого уровня освещенности в помещении необходимо:

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

Рекомендуемые соотношения яркостей в поле зрения, следующие:

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

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

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

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

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

Таблица 16 – Нормы на освещение для оператора

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

Расчет системы искусственного освещения на рабочем месте оператора поста управления

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

Вычисления будут, производится по методу светового потока, предназначенного для расчета освещенности общего равномерного освещения горизонтальных поверхностей. Согласно отраслевым нормам освещенности уровень рабочей поверхности над полом составляет 0,8 (м) и установлена минимальная норма освещенности $E = 300$ (Лк).

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

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

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

S – площадь освещаемого помещения, (м²);

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

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

n – число светильников;

η - коэффициент использования светового потока, (%);

Φ – световой поток, излучаемый светильником.

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

Индекс помещения определяется по формуле

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

Коэффициенты отражения оцениваются субъективно.

Произведем расчет:

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

где h – расчетная высота подвеса светильников над рабочей поверхностью.

Экономичность осветительной установки зависит от отношения, представленного в формуле:

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

где L – расстояние между рядами светильников, м.

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

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

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

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

Определим индекс помещения вычисляя по формуле получаем:

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

Найдем коэффициенты отражения поверхностей стен, пола и потолка.

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

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

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

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

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

Выразим E из формулы (5.1):

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

Как видно из расчета, минимальная освещенность в пределах нормы.

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

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

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

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

S – площадь помещения;

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

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

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

F – световой поток, излучаемый светильником.

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

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

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

Шум

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

Для исследуемого объекта основными источниками шумов являются производственное оборудование.

Таблица 17 – Значения ПДУ для постоянных шумов

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

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

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

Психофизиологические факторы

Наиболее эффективные средства предупреждения утомления при работе на производстве – это средства, нормализующие активную трудовую деятельность человека. На фоне нормального протекания производственных процессов одним из важных физиологических

мероприятий против утомления является правильный режим труда и отдыха (СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 []).

Существуют следующие меры по снижению влияния монотонности:

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

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

Электрический ток

Степень опасного воздействия на человека электрического тока зависит от:

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

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

Основными мероприятиями по защите от электропоражения являются:

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

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

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

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

4.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны

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

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

Таблица 18 – Гигиенические нормативы [ii]

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

А - аэрозоль,

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

Ф - аэрозоли преимущественно фиброгенного действия.

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

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

Экологическая безопасность

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

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

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

4.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований

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

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

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

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

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

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

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

К причинам электрического характера относятся:

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

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

Причины возникновения короткого замыкания:

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

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

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

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

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

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

Должны быть приняты следующие меры противопожарной безопасности:

- обеспечение эффективного удаления дыма, т.к. в помещениях, имеющих оргтехнику, содержится большое количество пластиковых веществ, выделяющих при горении летучие ядовитые вещества и едкий дым;

- обеспечение правильных путей эвакуации;
- наличие огнетушителей и пожарной сигнализации;
- соблюдение всех противопожарных требований к системам отопления и кондиционирования воздуха.

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

Помещение (НИ ТПУ) оборудовано пожарными извещателями, которые позволяют оповестить дежурный персонал о пожаре. В качестве пожарных извещателей в помещении устанавливаются дымовые фотоэлектрические извещатели типа ИДФ-1 или ДИП-1.

Выведение людей из зоны пожара должно производиться по плану эвакуации.

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

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

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

¹⁾ ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

¹⁾ ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

¹⁾ ГОСТ Р 54578-2011. Воздух рабочей зоны. Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия. Общие принципы гигиенического контроля и оценки воздействия.

Заключение

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.

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

Были определены плотность прессовок и спечённых образцов, измерены модуль упругости и нанотвердость с использованием методики наноиндентирования, исследована микроструктура спеченных образцов.

Разработан метод получения высокоплотной прочной оксинитридной керамики, включающий синтез порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ путем сжигания НП Al и последующее горячее прессование в инертной атмосфере. Полученная керамика имела следующие физико-механические свойства: $E_{\text{IT}}=286537$ МПа, $H_{\text{IT}}=13160$ МПа, $\sigma_s=2912$ МПа.

Методом горячего прессования получена высокомодульная прочная оксинитридная керамика $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$ ($E_{\text{IT}}=323897$ МПа, $H_{\text{IT}}=19244$ МПа, $\sigma_s=3381$ МПа).

Полученные материалы могут быть применены в технологии функциональной керамики нового поколения.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Merzhanov, A., Borovinskaya, I., Loryan, V., in: Abstracts. XIX Mendeleev Forum on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, pp.76, 704, 536, 600.
2. Maguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel—a new spinel for-mula $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 //Bulletin of the Chemical So-ciety of Japan. – 1959. – T. 32. – №. 11. – C. 1264-1265.
3. Long G., Foster L. M. Crystal phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$ //Journal of the American Ceramic Society. – 1961. – T. 44. – №. 6. – C. 255-258.
4. Adams, I., AuCoin, T. R. and Wolff, G. A., Luminescence in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$. J. Electrochem. Soc., 1962, 109(11), 1050–1054.
5. Lejus A. Formation at High Temperature of Non-Stoichiometric Spinel and of Derived Phases in Several Oxide Systems Based on Alumina and in the System Alumina-Aluminum Nitride //Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1964. – T. 1. – №. 1. – C. 53-95.
6. Lefebvre A., Collongu. R, Gilles J. C. Periodic Antiphases In Nonstoichio-metric Spinel ($9\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$) Prepared At High-Temperature //Materials Research Bulletin. – 1972. – T. 7. – №. 6. – C. 551-&.
7. Irene E. A., Silvestri V. J., Woolhouse G. R. Some properties of chemically vapor deposited films of $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ on silicon //Journal of Electronic Materials. – 1975. – T. 4. – №. 3. – C. 409-427.
8. McCauley J. W. Sintered Polycrystalline Nitrogen Stabilized Cubic Alumi-num Oxide Material. – Department Of The Army Washington Dc, 1978. – №. PAT-APPL-936 447.
9. Hartnett T. M. et al. Aluminum Oxynitride Spinel (ALON)—A New Optical and Multimode Window Material //1981 New England Section Topical Meeting on Nonoxide Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 3, Number 1/2. – John Wiley & Sons, 2009. – T. 26. – C. 67

10. McCauley J. W. A simple model for aluminum oxynitride spinels //Journal of the American Ceramic Society. – 1978. – Т. 61. – №. 7-8. – С. 372-373.
11. McCauley J. W. et al. ALON: A brief history of its emergence and evolution //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 223236.
12. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий. – М.: Госэнер-гоиздат, 1956. – 176с.
13. В.С. Бойко, В.Д. Нацик. Развитие исследований акустической эмиссий.
14. Dunegan H., Harris D, Acoustic emission - a new nondestructive testing tool. – Ultrasonics 1969, 7, p. 160-166.
15. Gilman J.J. Progress in microdynamical theory of dislocations. - In: Proc. U.S. Nat. Congr. Appl. Mech. 5-th (Amer. Soc Mechan. Eng.). New York, 1966, p. 385-394.
16. K.M.Liang, G. Oriange, G. Fantozzi. Evalution by indentation of fracture 7. Лукин Е.С. О влиянии методов синтеза и условий подготовки порошков окси-дов в технологии высокоплотной и прозрачной керамики // Тр.Моск. хим.-технол. Ин-та им. Д.И. Менделеева, 1974. - вып.123. - С.5-16.
17. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное посо-бие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.–75 с.
18. Егоров Ю.П., Лозинский Ю.М., Роот Р.В., Хворова И.А.Материаловедение ТПУ учебное пособие
19. Кондратюк А.А., Матренин С.В. Технология получения конструк-ционной оксидной керамики гидростатическим прессованием. Механика и ма-шиностроение. Сборник трудов. Томск. ТПУ. 2000г, с. 124-126.
20. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная ке-рамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 9. С. 2 – 8.

21. Лукин Е.С., Макаров Н.А. и др. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония // Стекло и керамика. 2003. № 9. С. 32 – 34.

22. Смирнов А.И. Конструкционная керамика // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Порошковая металлургия. 1990. С. 64 – 106.

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

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

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

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