



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

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов
ООП/ОПОП Материаловедение в машиностроении
Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
Горячее прессование композиционных материалов на основе карбонитридов циркония и титана.

УДК 621.777:621.762:661.665.2_____

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ11	Пэн Цзыи		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОМ	Матрёнин Сергей Вениаминович.	канд. техн. наук, доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОСГН ШБИП ТПУ	Гасанов Магеррам Али оглы	докт. экон. наук., профессор		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Антоневич Ольга Алексеевна	канд. биол. наук, доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОМ ИШНПТ	Буякова С.П.	докт. техн. наук, профессор		

Томск – 2023 г.

Планируемые результаты обучения ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном языке, для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в области материаловедения и технологии материалов
ОПК(У)-2	Способен разрабатывать научно-техническую, проектную и служебную документацию, оформлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации, рецензии
ОПК(У)-3	Способен участвовать в управлении профессиональной деятельностью, используя знания в области системы менеджмента качества
ОПК(У)-4	Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности
ОПК(У)-5	Способен оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в области материаловедения и технологии материалов, смежных областях
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен обоснованно (осмысленно) использовать знания основных типов металлических, неметаллических и композиционных материалов различного назначения, в том числе наноматериалов для решения профессиональных задач.
ПК(У)-2	Способен осуществлять рациональный выбор материалов и

	оптимизировать их расходование на основе анализа заданных условий эксплуатации материалов, оценки их надежности, экономичности и экологических последствий применения
ПК(У)-3	Способен осуществлять анализ новых технологий производства материалов и разрабатывать рекомендации по составу и способам обработки конструкционных, инструментальных, композиционных и иных материалов с целью повышения их конкурентоспособности
ПК(У)-4	Способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, анализировать и обрабатывать их результаты, делать выводы, составлять и оформлять отчеты по проведенным исследованиям
ПК(У)-5	Способен выполнять перевод технической литературы на иностранном языке, связанной с профессиональной деятельностью в области материаловедения
ПК(У)-6	Способен решать задачи, относящиеся к производству, обработке и модификации материалов и покрытий, деталей и изделий
ПК(У)-7	Способен организовать проведение анализа и анализировать структуру новых материалов, адаптировать методики исследования свойств материалов к потребностям производства и разрабатывать специальные методики
ПК(У)-8	Способен проектировать и организовывать учебный процесс по образовательным программам с использованием современных образовательных технологий

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

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

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ С.П. Буякова
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ11	Пэн Цзыи

Тема работы:

Горячее прессование композиционных материалов на основе карбонитридов циркония и титана.
--

Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № 69-70/С от 10.03.2023
-------------------------------------	--------------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования является керамика на основе оксикарбонитрида циркония. Исследуются методы активирования спекания (механическая активация порошков в планетарной мельнице, добавление нанопорошков (НП) ZrO₂, TiC, ZrC, ZrN), структура и физико-механические свойства рассмотрены вопросы социальной ответственности, проведен экономический анализ производства изделий из исследованной керамики.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Аналитический обзор по теме исследования. – Изучение структуры, свойств и применение керамики на основе

<i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	оксикарбонитридов циркония и титана. – Изучение процессов порошковой технологии. – Активирование процессов спекания керамики на основе оксикарбонитрида циркония. – Заключение по работе
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	– Титульный лист – Актуальность, цель работы – Материалы и методы исследования – Результаты исследований – Заключение
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	<i>Гасанов Магеррам Али оглы, Профессор ОСГН ШБИП ТПУ</i>
<i>Социальная ответственность</i>	<i>Антоневич Ольга Алексеевна., Доцент ООД ШБИП</i>
<i>Раздел на иностранном языке</i>	<i>Полякова Наталья Владимировна, Доцент ОИЯ</i>
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1. Литературный обзор (русский язык)	
2. Экспериментальная часть (русский язык)	
3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (русский язык)	
4. Социальная ответственность (русский язык)	

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

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ11	Пэн Цзыи		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 127 страницы, 27 рисунков, 35 таблицы, 33 источников, 1 приложение.

Объектом исследования является керамика на основе оксикарбонитрида циркония и титана.

Цель работы – Исследование закономерностей консолидирования керамики на основе оксикарбонитрида циркония и титана, их физико-механических свойств и структуры.

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

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

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

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

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

Экономическая эффективность/значимость работы - этот проект является поисковой работой и началом исследований, поэтому невозможно рассчитать интегральный показатель финансового развития. В целом, проект является

перспективным с точки зрения потребления ресурсов, так как в отличие от аналогов, проект предусматривает снижение затрат на стоимости будущих продуктов за счет использования местных недорогого сырья и возможного достижения требуемого физико-механических характеристики.

ESSAY

Final qualifying work of the master contains 127 pages, 27 figures, 35 tables, 33 sources, 1 appendix.

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

The object of the research is based ceramics TiC ZrC, ZrN and ZrO₂.

Objective - Investigation of consolidation of ceramics based on zirconium dioxide, activated by the addition of the charge powders TiC ZrC, ZrN and ZrO₂.

The study density compacts were determined density sintered specimens, modulus of elasticity, strength and microhardness nanoindenter.

The basic constructive, technological and technical and operational characteristics: stability and uniformity of the properties of ceramics, product stability to phase transformations during mechanical stress, high level of operational properties of products, reduction of energy consumption in the production of products, improve the ecological purity of production.

The degree of introduction - Results are used to develop structural ceramic materials and tools.

Applications: Aerospace, chemical industry, machine building, electronics.

In the future we plan to use the results for further studies of activated sintering of oxide ceramics based on ZrO₂ ZrC, ZrN in order to improve the physical and mechanical characteristics of sintered materials.

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

Оглавление

Введение	10
1 Литературный обзор	12
1.1 Переходные металлы	12
1.1.1 Свойства переходных металлов	12
1.1.2 Физические свойства	14
1.2 Многокомпонентные сплавы переходных металлов	14
1.2.1 Карбиды переходных металлов	15
1.2.2 Нитриды переходных металлов	19
1.3 Керамика на основе диоксида циркония	20
1.4 Материалы на основе ZrN и их свойства	28
1.5 Механические свойства ZrN ZrC	29
1.6 Образование фазы $Zr_x(O-N-C)$ под действием карбонитрирования циркона при высоких температурах	31
1.7 Керамика на основе Ti(C, N)	32
1.8 Технология получения высокоэнтропийной керамики	35
1.8.1 Механическое измельчение порошков и механосинтез	35
1.8.2 Формование порошков	38
1.8.3 Спекание	40
1.8.4 Горячее прессование	42
1.9 Перспективы развития высокоэнтропийных керамических систем	45
2 Экспериментальная часть	47
2.1 Исходные материалы, оборудование и методики исследования	47
2.1.1 Определение насыпной плотности порошка	48
2.1.2 Определение гранулометрического состава порошков методом секущих	49
2.1.3 Определение гранулометрического состава порошков	55

ситовым анализом	
2.1.4 Механоактивация и измельчение порошка	57
2.1.5 Формование порошка	58
2.1.6 Вакуумное спекание	61
2.1.7 Изготовление шлифов	63
2.1.8 Индентирование и скретч тест	64
2.2 Результаты экспериментов и их обсуждение	66
3 финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	72
4 Социальная ответственность	95
Заключение	112
Список литературы	113
Приложение	117

Введение

Замена высокоэнтропийными керамическими материалами металлов и сплавов указывает на то, что увеличение объёма использования керамики в машиностроении, станкостроении, атомной энергетике, ракетостроении обеспечит качественный скачок в развитии отрасли, в том числе за счёт увеличения допустимой температуры эксплуатации и, как следствие, мощности силовых агрегатов. Это объясняется присущим керамическим материалам уникальным сочетанием свойств, выгодно отличающим их от металлов - высокая температура плавления, малый удельный вес, высокая прочность, жёсткость.

Применение многокомпонентных керамик в ракетостроении обеспечит качественный скачок в развитии отрасли, в том числе за счёт увеличения допустимой температуры эксплуатации. Однако, несмотря на хорошие перспективы использования керамик в технике, актуальным остаётся вопрос о присущей им высокой хрупкости. Низкая устойчивость к дефектам, неконтролируемое распространение трещин являются основными причинами ограничения использования керамик в технике.

Решение проблемы низкой живучести и надёжности керамических конструкций находится одновременно и в плоскости создания новых материалов с превосходным комплексом свойств по сравнению с существующими керамиками, и в плоскости организации структурно-фазового состояния, обеспечивающего эффективное сопротивление зарождению и распространению трещин.

С точки зрения создания новых керамических материалов одним из перспективных направлений является энтروпийная стабилизация многокомпонентных систем. Минимизация свободной энергии Гиббса обеспечивает термодинамическую стабильность высокоэнтропийных систем при высоких температурах и аномальные физические характеристики. Развитие подхода энтропийной стабилизации многокомпонентных твёрдых

растворов оксидов, нитридов, карбидов металлов позволит получить керамические материалы с новыми эксплуатационными характеристиками.

1 Литературный обзор

1.1 Переходные металлы

Переходные металлы относятся к области d и области ds периодической таблицы (область d включает элементы периода IIIВ-VIIIВ, группа VIII, исключая лантаноиды и актиноиды. Область ds включает элементы IB-IIВ периодической таблицы). Вообще говоря, эта область включает в себя элементы от 10 до 12 семейств, но не включает в себя f -зону (элементы 58-71 в периодической таблице называются элементами перехода в $4f$, а элементы 90-103 называются элементами перехода в $5f$, они оба являются внутренними переходными элементами элемента f -zone.).

1.1.1 Свойства переходных металлов

Из-за незаполненного валентного слоя d орбиталь переходный металл существенно отличается от других элементов, основанных на правиле восемнадцати электронов.

Поскольку многие элементы в этой области имеют много валентных электронов в электронной конфигурации (особенно заметно семейство марганца, конфигурация $d5$), их легче потерять, поэтому эти металлы имеют переменную валентность. Переходный металл может иметь степень окисления до +8. Высокая степень окисления присутствует в кислотной или ацильной группе металла. Для первой переходной системы высокие степени окисления часто являются причиной сильного окисления, и все они образуют восстановительные ионы двухвалентных металлов. Для второй и третьей переходных систем низкое состояние окисления трудно сформировать из-за большого атомного радиуса и высокой энергии валентного электрона, а высокое состояние окисления также не окисляет. Второй и третий переходные элементы одного и того же семейства имеют одинаковые атомные радиусы и одинаковые свойства.

Благодаря наличию пустой d -орбитали переходный металл легко образует комплекс. Металлический элемент принимает электроны на

гибридной орбите для достижения стабильного состояния 16 или 18 электронов. Когда комплекс требует участия d-орбиты валентного слоя в гибридизации, электроны на d-орбитали будут перегруппированы, чтобы сделать электроны полностью спаренными. Эти вещества называются диамагнитными веществами. И наоборот, после перегруппировки остается один электрон, полученный комплекс является парамагнитным. Диамагнитное вещество не имеет цвета, в то время как парамагнитное вещество имеет цвет, его цвет варьируется от вещества к веществу, и даже цвет двух изомеров различен. Некоторые ионы металлов также имеют один электронный цвет.

Большинство переходных металлов присутствуют в земной коре в форме оксидов или сульфидов. Только элементы, такие как золото и серебро могут присутствовать стабильно.

Наиболее типичными переходными металлами являются группы 4-10. Семейство меди может образовывать комплексы, но поскольку конфигурация d^{10} слишком стабильна, самая высокая цена может достигать только +3. Редкоземельные металлы, близкие к основной группе, имеют лишь несколько переменных валентных состояний. Элемент из 12 элементов имеет только переменное валентное состояние ртути, а цинк в основном является металлом основной группы. Из-за различий в природе элементы меди и цинка иногда не считаются переходными металлами. В настоящее время понятие элемента d сокращено до 3-10, и группа меди и цинка в совокупности называется элементом ds.

1.1.2 Физические свойства

Для переходных металлов характерны гексагональная компактная решетка, гранецентрированная и объемно-центрированная кубическая решетка, металлический блеск, высокая прочность, хорошая пластичность,

хорошие рабочие характеристики, высокая теплопроводность, высокая плотность, высокая твердость и высокая температура кипения.

Плотность металла увеличивается слева направо в таблице Менделеева, сверху вниз атомный радиус увеличивается, третий переходный металл имеет особенно высокую плотность, а тяжелый платиновый металл имеет самую высокую плотность.

В дополнение к s-электронам, субвнешние d-электроны также могут становиться валентными, образуя металлические связи, образуя более прочные металлические связи. В каждой переходной серии металл хромовой группы имеет самую высокую температуру плавления и высокую твердость.

Поскольку d-орбиталь переходного металла не насыщена, экранирующая способность заряда ядра плохая, и эффективный заряд ядра слева направо увеличивается в каждом цикле, а радиус уменьшается в свою очередь. Из-за большого экранирующего эффекта структуры d атомный радиус увеличивается до и после элемента группы меди.

1.2 Многокомпонентные сплавы переходных металлов

Первое подробное исследование многокомпонентных сплавов, состоящих из большого числа компонентов в равных или почти равных пропорциях, было предпринято Винсентом в 1981 году, а в 1997 году - Найтом, о чем Кантор сообщил в 2002 году на конференции RQ11 в Оксфорде, а затем опубликовал в 2004 году Кантором и соавт. Ранганатан обсуждал похожие типы сплавов в 2003 году, описывая их как мультиматериальные смеси, описав их как сплавы с высокой энтропией. В последнее время растет число исследований многокомпонентных и высокоэнтропийных сплавов, так как исследователи осознали потенциал для открытия новых материалов с ценными свойствами в неисследованном фазовом пространстве в середине многокомпонентных систем. Термин «Сплавы с высокой энтропией» стал принятым для обозначения

многокомпонентных сплавов, состоящих из большого количества компонентов в равных или почти равных пропорциях. Они часто демонстрируют удивительно небольшое количество фаз с широким диапазоном растворимости, что отчасти вызвано высокими энтропийными эффектами. Фактически, существует много различных видов многокомпонентных сплавов, независимо от того, имеют ли они большое количество компонентов в равных или почти равных пропорциях, Их образование зависит от способа их разработки (обычное легирование, расширенное легирование, тройное четвертичное эквивалентное замещение и т. Д.), состава (металлические, неметаллические, полуметаллические, составные и т. д.), технологии (литье, быстрое отверждение, осаждение из паровой фазы, совместное распыление и т. д.), а также от структуры (однофазный твердый раствор, дендритный, дуплексный эвтектический или перитектический, многофазный, аморфный и т. д [1].

1.2.1 Карбиды переходных металлов

Из всех карбидов переходных металлов наибольшее распространение в промышленности получили WC, TiC, TaC и ZrC. Интерес к этим материалам обусловлен их очень высокой твердостью (от 20 до 35ГПа), которую они сохраняют до температур свыше 1000°C. Причины высокой твердости карбидов заключаются в следующем: во-первых, сами металлы, образующие карбиды, имеют очень высокие температуры плавления и малопластичны, т.е. силы межатомных связей данных металлов очень велики. Второй, и основной причиной высокой твердости карбидов является «заклинивание» плоскостей скольжения в кристаллической решетке атомами углерода и вызываемое этим заклиниванием снижение пластичности. Например, в ГЦК-решетке TiC и TaC атомы углерода располагаются параллельно плоскостям скольжения (111), в ГПУ-решетке WC – параллельно (001). Обладая такой высокой твердостью, карбиды являются достаточно хрупкими материалами.

Карбиды переходных металлов в природе не существуют, поэтому первой стадией в их технологии является синтез соответствующего сырья. Порошки карбидов получают либо прямым синтезом углерода и металла по формуле



либо восстановлением металла из оксида с одновременной карбидизацией. Второй способ является предпочтительным, т.к. оксиды соответствующих металлов гораздо дешевле порошков чистых металлов.

В общем виде процесс получения порошков карбидов происходит по следующей схеме: порошок оксида соответствующего металла смешивается с сажей или измельченным коксом и нагревается до температуры, при которой происходит карбидизация. Например, для карбида титана процесс происходит по реакции:

$$t = 2100 - 2300^\circ\text{C}$$



Полученные порошки измельчаются, просеиваются, смешиваются с необходимыми компонентами, прессуются в изделия, которые спекаются при соответствующих температурах.

Следует отметить, что в чистом виде рассматриваемые карбиды находят весьма ограниченное применение. Это обусловлено, в первую очередь, технологическими проблемами получения компактных изделий, например, чтобы спечь изделие из TiC, который имеет температуру плавления 3200°C , необходима температура спекания не менее 2500°C . Во-вторых, как уже отмечалось, чистые карбиды весьма хрупки.

Основное применение карбиды переходных металлов находят в инструментальном производстве, где на их основе изготавливают так называемые твердые сплавы, применяемые для обработки металлов резанием. Твердые сплавы содержат смесь зерен карбидов, реже нитридов и карбонитридов тугоплавких металлов в связующих материалах. Стандартные

марки твердых сплавов выполнены на основе карбидов вольфрама, титана, тантала. В качестве связки используются кобальт, никель, молибден. Твердые сплавы производятся методами порошковой металлургии путем жидкофазного спекания. Состав и основные свойства некоторых марок твердых сплавов для режущих инструментов приведены в табл.1 и 2.

В зависимости от состава карбидной фазы и связки обозначение твердых сплавов включает буквы, характеризующие карбидообразующие элементы (В – вольфрам, Т – титан, вторая буква Т – тантал) и связку (буква К – кобальт).

Таблица 1 -Физико-механические свойства одно-, двух- и трехкарбидных твердых сплавов

Марка	λ , Вт/(мчК)	ЛКТР,* 10^{-6} K^{-1}	$\sigma_{изг}$, МПа
ВК4	38–80	3,4–4,7	1270–1370
ВК6	46–75	3,6–5,0	1320–1660
ВК8	54–71	4,8–5,5	1370–1810
ВК10	67–69	3,8–6,0	1470–1910
ВК15	41–66	4,7–6,0	1615–2155
ВК20	37,7	4,7–6,0	1860–2330
ВК25	13–24	3,8–6,7	1765–2255
Т30К4	13–38	6,6–7,0	882–931
Т15К6	17–34	5,6–6,0	1127–1180
Т14К8	21–63	6,0–6,2	1130–1370
Т5К10	21	5,5	1270–1370
Т5К12	-	5,9	1620–1760
ТТ8К6	-	-	1225
ТТ7К12	-	-	1372–1617

Таблица 2-Состав и физико-механические свойства безвольфрамовых твердых сплавов

Марка	TiC	%Ni	%Mo	$\sigma_{изг}$, МПа
ТН20	79	20	1	1080
ТН25	74	19	7	1180
ТН30	70	24	6	1270
ТН50	50	37	13	1225

Массовая доля карбидообразующих элементов в однокарбидных сплавах, содержащих только карбид вольфрама, определяется разностью между 100% и массовой долей связки (цифра после буквы К), например, сплав ВК4 содержит 4% кобальта и 96% WC. В двухкарбидных WC+TiC сплавах цифра после буквы карбидообразующего элемента определяет массовую долю карбидов этого элемента, следующая цифра – массовую долю связки, последняя – массовую долю карбида вольфрама (например, сплав Т5К10 содержит 5% TiC, 10% Co и 85% WC).

В трехкарбидных сплавах цифра после букв ТТ означает массовую долю карбидов титана и тантала, цифра за буквой К – массовая доля связки, остальное – массовая доля карбида вольфрама (например, сплав ТТ8К6 содержит 6% кобальта, 8% карбидов титана и тантала и 86% карбида вольфрама).

Твердые сплавы выпускаются в виде различных по форме и точности изготовления пластин: напайных (наклеиваемых), многогранных и др. Многогранные пластины выпускаются как из стандартных марок твердых сплавов, так и из этих же сплавов с однослойными или многослойными сверхтвердыми покрытиями из TiC, TiN, оксида алюминия и других химических соединений. Пластины с покрытиями обладают повышенной стойкостью. К обозначению пластин из стандартных марок твердых сплавов

с покрытием нитридов титана добавляют маркировку букв КИБ (метод нанесения покрытий конденсацией ионной бомбардировкой).

Также рассматриваемые карбиды широко используются в качестве материала для нанесения коррозионно- и износостойких покрытий деталей. Например, покрытия из TiC используют для защиты поверхностей оборудования в химической промышленности, покрытия из WC наносят на валы гребных винтов судов.

1.2.2 Нитриды переходных металлов.

Из всех нитридов переходных металлов наибольшее распространение в технике получили TiN и ZrN. Так же, как и карбиды, нитриды имеют очень высокие температуры плавления. Твердость нитридов несколько уступает твердости карбидов, например, ZrN имеет микротвердость около 25ГПа. Причина высокой твердости нитридов, так же, как и карбидов, обусловлена особенностями структуры фаз внедрения.

Нитриды являются синтетическими веществами. Порошки нитридов получают прямым синтезом металла с азотом путем азотирования металлических порошков при соответствующих температурах:



Нитриды получают также путем взаимодействия металлов с аммиаком и другими способами, включая осаждением из газовой фазы.

Основное применение нитриды переходных металлов находят в качестве добавок к специальным сплавам, а так же как материалы для нанесения износостойких покрытий. В инструментальном производстве очень широкое распространение получил способ ионно-плазменного напыления покрытий из TiN и (Zr,Hf)N на разнообразный режущий инструмент. ZrN применяется для нанесения покрытий на электроды свечей зажигания ДВС для повышения их эксплуатационных характеристик. Пластины из TiN и ZrN применяются в ракетной технике для защиты корпусов ракет и космических кораблей.

1.3 Керамика на основе диоксида циркония

Особенностью диоксида циркония является его полиморфизм. Чистый ZrO_2 при комнатной температуре находится в моноклинной фазе и при нагреве испытывает фазовые превращения (рис.1).

Переход $t-ZrO_2 \leftrightarrow c-ZrO_2$ имеет диффузионную природу и играет очень важную роль при производстве так называемого частично стабилизированного диоксида циркония. Превращение $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$ протекает по мартенситному механизму и сопровождается объемными изменениями 5–9%. Такое значительное расширение материала при охлаждении, сопровождающееся растрескиванием, не позволяет получать компактные изделия из чистого ZrO_2 . По этой причине практическое значение имеют только твердые растворы различных оксидов на основе ZrO_2 либо механические смеси с жесткой матрицей, способной стабилизировать высокотемпературные фазы ZrO_2 при низкой температуре.

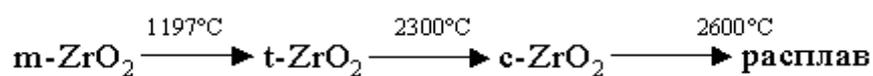


Рисунок 1 – Схема фазовых переходов в чистом диоксиде циркония: m-, t-, c- ZrO_2 – моноклинная, тетрагональная, кубическая модификации ZrO_2 , соответственно

Установлено, что ZrO_2 способен образовывать твердые растворы типа замещения со многими двух-, трех- и четырехвалентными оксидами. Общим и весьма важным для керамической технологии свойством этих растворов является отсутствие обратимых полиморфных превращений типа $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$ - перехода в чистом ZrO_2 . Хотя образующиеся твердые растворы не являются термодинамически равновесными при низких температурах, практически они могут существовать при этих температурах, не подвергаясь распаду. К настоящему времени механизмы стабилизации ZrO_2 путем образования твердых растворов изучены достаточно полно[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 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Расширение кислородной позиции, способствующее созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Малые размеры ионного радиуса, например $0,78\text{\AA}$ для Mg^{2+} , менее благоприятны для устойчивости таких твердых растворов. При стабилизации ZrO_2 оксидами магния и кальция ион Mg^{2+} (Ca^{2+}) занимает место Zr^{4+} в катионной подрешетке, неся в нее отрицательный заряд 2-. Одновременно в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, имеющая положительный заряд 2+. Примесный ион и вакансия притягиваются друг к другу, образуя достаточно устойчивый комплекс ($\text{Mg}''_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{O}}$). Если оксидом-стабилизатором является Y_2O_3 , то для создания одной кислородной вакансии необходимо ввести два иона Y^{3+} в катионную подрешетку. В этом случае образуется сложный комплекс ($\text{Y}'_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{O}}\text{Y}'_{\text{Zr}}$), в котором два иона иттрия связаны с одной кислородной вакансией. Подобные комплексы при механическом нагружении материала могут вести к неупругой релаксации посредством диффузии в энергетически

выгодные позиции и к дополнительной устойчивости флюоритовой структуры. Следует отметить, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами в подобные комплексы и также сами комплексы при повышенных температурах становятся неустойчивыми. Поэтому циркониевые керамики отличаются от других тугоплавких оксидов хорошей ионной проводимостью, которая реализуется путем перескакивания ионов кислорода в несвязанные вакансии. При повышении температуры число несвязанных вакансий резко увеличивается и проводимость повышается. Этот факт нашел широкое практическое применение, в частности при изготовлении электронагревателей и твердых электролитов на основе ZrO_2 .

Таким образом, оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом 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- ZrO_2 , которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик. На рис. 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 . Следует отметить, что практически соотношение фаз, соответствующее приведенной диаграмме, не реализуется вследствие очень низкой диффузии ионов Zr^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} . Высокотемпературные фазы при определенных добавках Y_2O_3 и режимах охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия T_0 представляет собой геометрическое место температур, при которых свободные энергии m- ZrO_2 и t- ZrO_2 одинаковы. Приведенные интервалы

температур весьма условны и очень сильно зависят от скорости охлаждения твердого раствора и размера зерна.

Помимо образования твердых растворов на основе ZrO_2 в производстве высокопрочных керамик используется другой способ стабилизации высокотемпературной модификации $t-ZrO_2$. После спекания механической смеси $Al_2O_3-ZrO_2$ (рис.2.) 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. Стабильность частиц $t-ZrO_2$ зависит также от их размера: нелегированные зерна $t-ZrO_2$ в корундовой матрице превращаются в $m-ZrO_2$ при $20^\circ C$, если их размер превышает $0,6\mu m$. Более крупные зерна превращаются при повышенных температурах по сравнению с мелкими[3].

Кроме корундовой матрицы возможно использование других материалов, например нитрида кремния, муллита, MgO , но максимальный прочностной эффект показывает система $85\% Al_2O_3-15\% ZrO_2$.

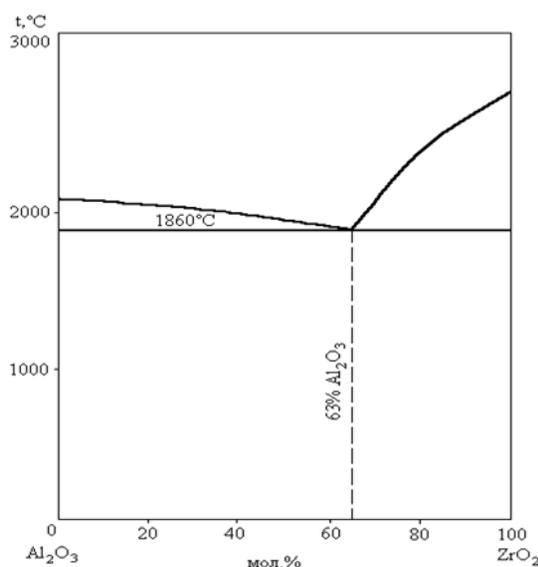


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы $Al_2O_3-ZrO_2$

Очень важным здесь является практически полное отсутствие взаимной растворимости компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз.

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 когерентносвязанном с матрицей (при преобладании в составе материала $c\text{-ZrO}_2$) состоянии устойчива к $t \rightarrow m$ - переходу даже при низких температурах. Попав в поле напряжений в вершине распространяющейся трещины, частица получает энергию, достаточную для превращения. Таким образом, энергия распространяющейся трещины переходит в энергию $t \rightarrow m$ - перехода и катастрофический рост трещины прекращается.

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

1. Стабилизированный диоксид циркония CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рис.4,а): 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 $m^{0,5}$ 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, рис.4,б), 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 $m^{0,5}$.

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

4. Тетрагональный диоксид циркония TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рис.4,г). Данный материал реализуется в системах $ZrO_2-Y_2O_3(CeO)$ и состоит только из стабилизированных тетрагональных зерен.

Спекание происходит в области гомогенности t-фазы, затем следует закалка. Диссипация энергии при упрочняющем фазовом превращении в TZP особенно высока и приводит, при оптимальной структуре, к экстремально высоким механическим характеристикам: $\sigma_{изг}$ до 2400МПа при K_{1c} около 15МПа $m^{0,5}$. 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.

Конструкционную керамику на основе ZrO_2 , так же как и корундовую получают путем формования и спекания ультрадисперсных порошков (УДП). Сущность методов получения подобных порошков описана выше, здесь лишь следует отметить некоторые особенности применения этих методов для производства УДП ZrO_2 .

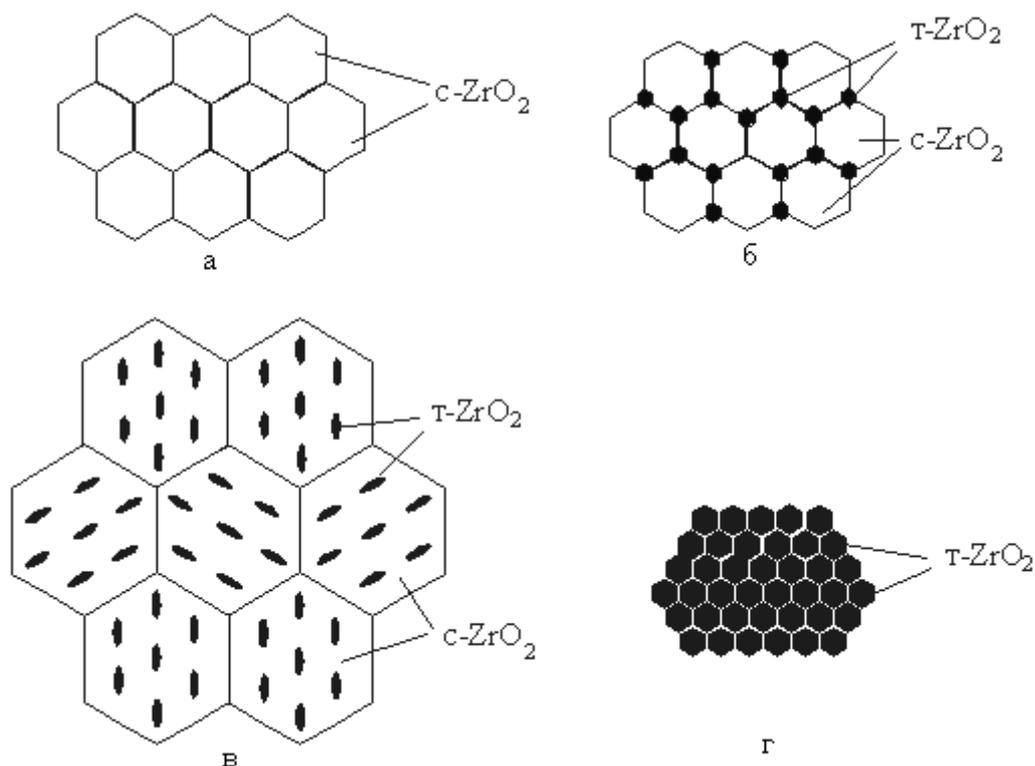


Рисунок 3 – Основные типы структур циркониевых керамик:
а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – TZP

При использовании метода совместного осаждения гидроксидов (СОГ) наблюдается негомогенность систем ZrO_2 - Y_2O_3 (MgO , CaO и др.). Это

объясняется тем, что совместно осаждаемые соответствующие гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях pH. Приливание раствора аммиака к смешанному раствору сульфатов (хлоридов и т.п.) приводит не к одновременному, а частично к последовательному осаждению гидроксидов. После их обезвоживания эта неомогенность переходит и твердые растворы на основе ZrO_2 . В этом отношении получение порошков методом плазмохимического синтеза является более предпочтительным. В то же время порошки, получаемые методом ПХС, как отмечалось, имеют сферическую форму, и, как следствие, низкие технологические характеристики. Поэтому перед формованием изделий из данных порошков требуется предварительный помол с целью раздробления микросфер. Формование порошков ZrO_2 в заготовки проводят методом одноосного статического сухого прессования и прессованием в гидростатах при давлении 400-600 МПа. Температура спекания стабилизированного ZrO_2 лежит в интервале 1500-2000°C в зависимости от вида и количества оксида стабилизатора. Как отмечалось выше, в технологии некоторых видов циркониевой керамики применяется дополнительная термическая обработка. Так, в технологии керамики из частично стабилизированного диоксида циркония после спекания при температуре 1800–2000°C следует отжиг при 1400–1500°C с целью выделения упрочняющих дисперсных включений t-фазы. При изготовлении изделий из тетрагонального ZrO_2 применяется закалка с температуры спекания 1600°C. Максимально высокие прочностные характеристики имеют изделия из ZrO_2 , получаемые методами ГП и ГИП [4].

Традиционно керамика на основе ZrO_2 применялась в металлургической промышленности для изготовления тиглей для плавки металлов. Сегодня циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов конструкционного и инструментального назначения и используется в технологии получения деталей газотурбинных и дизельных двигателей, узлов трения,

уплотнительных колец насосов, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, фильер для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе ZrO_2 находит применение в медицине для изготовления имплантантов в костные ткани.

1.4 Материалы на основе ZrN и их свойства

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

Нитрид циркония является высокотвердым керамическим материалом, подобным нитриду титана. Он используется в огнеупорах, керметах и лабораторных тиглях. В качестве покрытий, получаемых методом физического осаждения из паровой фазы он обычно используется для покрытия медицинских изделий [5], промышленных деталей (особенно буровых долот), автомобильных и аэрокосмических компонентов и других деталей, подверженных высоким износостойким и агрессивным средам.

На диаграмме Zr-N показаны газовая фаза, жидкая фаза, раствор азота в β -Zr и раствор азота в α -Zr, а также нестехиометрический σ -ZrN_x, где $x < 1$ при N % меньше, чем 50. Авторы [6] также указывают, что существует фаза σ -ZrN_x, где $x = 0,5-1$ ниже 50 % N, аналогичная системе Zr-C.

Фаза ZrN_x была исследована с использованием нескольких методов, таких как металлография, рентгеновская дифракция (XRD), измерение твердости и электросопротивления [7]. Использовали давление паров и XRD для определения конгруэнтного плавления фазы ZrN_x при близкой к 3673 К при парциальном давлении N_2 около 6 Мпа .

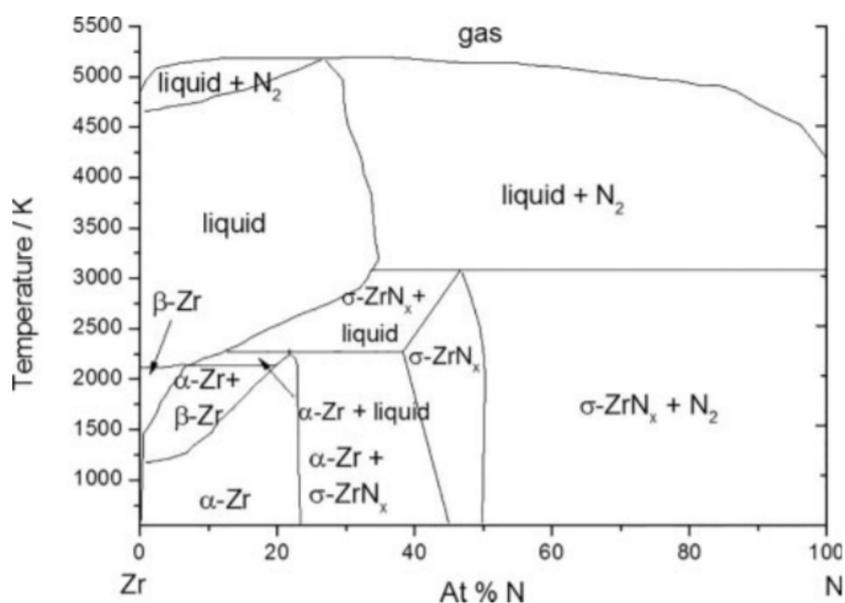


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы Zr – N

Тройные фазы циркония, кислорода и азота представляют интерес для многих применений из-за их необычных тепловых, электрических и механических свойств [8]. Однако относительно высокотемпературных фаз известно немного. В частности, не сообщалось о температурах плавления в тройных системах Zr-O-N. Для двоичных систем Zr-O и Zr-N процессы плавления известны относительно хорошо.

1.5 Механические свойства ZrN ZrC

ZrN обладает характеристиками высокой температуры плавления, высокой теплопроводности и коррозионной стойкости. Благодаря хорошей совместимости с актинидами ZrN может использоваться в качестве топливной матрицы ядерного реактора четвертого поколения. Высокая температура плавления, высокая энергия связи и низкий коэффициент самодиффузии ZrN затрудняют спекание, а летучесть ядерного топлива делает необходимым эффективное снижение температуры спекания ZrN с помощью добавок. В этой статье систематически изучалось уплотнение керамики ZrN с добавками металлического Zr, фенольной смолы и B4C. Используя метод Архимеда, XRD, SEM, EDS и другие методы испытаний и прочность на трехточечный изгиб, твердость по Виккерсу, метод

индентирования и другие методы определения характеристик, поведение уплотнения, характеристики диффузии и процесс химической реакции керамики ZrN во время процесса спекания. механические свойства были изучены. Различное содержание металлического Zr и ZrN образует нестехиометрическое соединение с дефицитом азота ZrN_{1-x} в результате реакции дефекта, и Zr_2N является промежуточным продуктом реакции дефекта. На решеточную диффузию, в которой преобладают вакансии N , влияет концентрация дефектов. Поэтому в ZrN_{1-x} с увеличением вакансий N температура уплотнения постепенно снижается: на каждое уменьшение стехиометрического отношения на 0,1 температура уплотнения снижается примерно на $100^{\circ}C$. . Сравнивая керамику ZrN_{1-x} спекания горячим прессом и спекания без давления, из-за значительного влияния давления на химический потенциал вакансий, плотность образца после спекания горячим прессованием значительно выше, чем при спекании без давления. Продвижение вакансий N для решеточной диффузии и массопереноса значительно увеличивает мощность роста зерен, поэтому в керамике ZrN_{1-x} наблюдается разная степень роста зерен. Из-за увеличения размера зерна и появления хрупкой фазы Zr_2N в $ZrN_{0,7}$ ударная вязкость керамики ZrN_{1-x} ниже, а вязкость разрушения образца $ZrN_{0,9}$ составляет $2,6 \pm 0,2$ МПа · м^{1/2}. . Двухэтапный процесс спекания приводит к укрупнению керамических зерен ZrN_{1-x} и увеличению пористости. Для керамики ZrN_{1-x} с различными коэффициентами измерения двухступенчатый метод одинаково влияет на ее плотность и размер зерна. Путем введения C в ZrN через фенольную смолу повышается плотность керамики ZrN . В системе C входит в решетку ZrN с образованием ZrC_xN_y , а атомы N реагируют с ZrO_2 в порошке с образованием твердого раствора ZrO_xN_y , который существует на границе зерен. Модель Зенера подтверждает, что вторая фаза ZrO_xN_y на границе зерен может значительно ингибировать рост зерен ZrN за счет закрепления границ зерен. С увеличением содержания C прочность керамики ZrN с добавлением 5 мол.%

C составляет 333-48 МПа за счет упрочнения мелких зерен и увеличения прочности границ зерен ZrN. В₄C способствовал спеканию керамики ZrN за счет химической реакции с примесями ZrN и ZrO₂, и образцы были полностью плотными. Конечный продукт представляет собой нестехиометрическое соотношение твердых растворов ZrN и C ZrC_xN_y, ZrB₂ и BN, содержание В₄С составляет 1 моль.%, 5 моль.%, 10 моль.%, 20 моль.%. Значения x и y равны 0,01. , 0,10, 0,18, соответственно, 0,33 и 0,99, 0,94, 0,87, 0,66. Добавление 10 мол.% В₄С приводит к образованию в образце определенного количества пластинчатых кристаллов Zr В₂, что упрочняет керамику ZrN, а ее прочность на изгиб достигает 524 ± 28 МПа.

1.6 Образование фазы Zr_x (O – N – C) под действием карбонитрирование циркона при высоких температурах

Конструкционная керамика на основе нитридов, оксинитридов и карбидов привлекла внимание благодаря своим улучшенным механическим и термическим свойствам по сравнению с керамикой, полученной для систем на основе оксидов.

Среди этих керамик интерес для структурных приложений представляют соединения типа ZrN – Si₂N₂O, ZrO₂ – Si₂N₂O и др. Существует несколько способов получения этих композитов, предполагающих использование таких фаз, как Si₃N₄, ZrO₂, Si и др.

Mazzoni и Mazzoni et al. провел обширное исследование реакций нитрогенизации (восстановление углеродом и одновременное азотирование) кислородсодержащих соединений с получением широкого спектра азотистых продуктов и карбидов.

Эти реакции вместе с использованием соединений циркония являются важной альтернативой для получения таких композитов, как ZrN – Si₂N₂O, ZrO₂ – Si₂N₂O и т. Д. Циркон является природным сырьем, используемым для получения соединений циркония. Было установлено, что минерал циркон, как

химически чистое соединение, разлагается в твердом состоянии при температуре 1676°C , давая смесь тетрагонального диоксида циркония и β -кristобалита в соответствии с системой $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, установленной Баттерманом и Фостером. Это согласуется с системой, термодинамически определенной Розеном и Муаном. При рассмотрении природного минерала необходимо учитывать, что присутствующие примеси будут влиять на его температуру диссоциации, и что этот эффект вызывается образованием жидких фаз при более низких температурах. В данной работе изучается образование азотистых фаз карботермическим восстановлением циркона с учетом различных условий реакции.

1.7 Металлокерамика на основе $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$

Кермет на основе $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ представляет собой разновидность твердофазного основного сырья с порошком $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ или смешанным порошком TiC и TiN , а также Co , Ni , Cu и другими металлами в качестве сырья для склеивания. фаза и обычно Композитный материал, образованный добавлением WC , TaC , NbC , Mo_2C , VC , Cr_3C_2 и других карбидов переходных металлов путем смешивания, формования и спекания, в основном используется для изготовления режущих инструментов. Среди них диапазон выбора металла связующей фазы относительно широк. Например, в патентном документе CN102046823A предлагается, что он может быть произвольно выбран из металла группы железа. [0003] Чтобы улучшить твердость и режущие характеристики керметов на основе $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, изобретатель этой заявки напрямую добавил алмазы в сырье и механически смешал их, а затем приготовил алмазосодержащий материал. по существующей методике Композиционный металлокерамический материал на основе $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$. В испытании на высокоскоростное резание было обнаружено, что этот материал имеет недостаточную удерживающую способность по сравнению с алмазом, и алмаз легко выпадает во время

высокоскоростной резки; кроме того, хотя твердость этого материала была значительно улучшена, износостойкость, вязкость разрушения и прочность на изгиб не идеальны. К настоящему времени разработка металлокерамики в основном проходила через три процесса:

1. В 1929 году Германия изобрела металлокерамику на основе TiC-Ni. Хотя она обладает превосходными механическими свойствами при высоких температурах и характеристиками низкой плотности,

Однако из-за плохой смачиваемости Ni по отношению к частицам TiC частицы TiC легко агрегируются и растут, а прочность и ударная вязкость материала низкие;

2. В 1956 году компания Ford в США изобрела кермет TiC-MO₂C-Ni, и прочность кермета была улучшена. 3. В 1971 году Венский технологический университет обнаружил, что TiN был добавлен к TiC-M. Кермет 2C-Ni, который может дополнительно измельчать частицы твердой фазы, улучшает сопротивление ползучести при высоких температурах, красная твердость, прочность и ударная вязкость при комнатной температуре.

Однако при введении TiN в процессе спекания происходит денитрификация, что увеличивает пористость материала. Общий эффект денитрификации заключается в снижении спекаемости и прочности.

В последние годы научные исследователи провели множество исследований, включая разработку состава при приготовлении материалов, изучение механизмов реакции, оптимизацию методов производства и технологий обработки, надеясь улучшить твердость и прочность материалов на изгиб. и сделать их интегрированными. Производительность может удовлетворить потребности промышленного производства. Однако, благодаря диапазону использования и пропорции отечественной металлокерамической продукции, ее промышленное развитие все еще находится на начальной стадии, и производительность требует улучшения.

По мере постепенного понимания наноматериалов появляется все

больше и больше исследований по приготовлению наноразмерных керметов на основе Ti(C, N) с использованием нанопорошков, но пока не удалось получить очень плотные частицы на основе Ti (C, N). Керметы. В процессе приготовления существует множество проблем, которые необходимо решить. Кроме того, стоимость изготовления нанокерамических порошков очень высока. Поэтому разработка новых методов спекания, подходящих для нано-Ti(C, N) - на основе металлокерамики и приготовление наносмешанных порошков станет сложной задачей.

1. Кермет на основе Ti(C, N), состоящий из керамической фазы и связующей фазы, отличающийся тем, что: массовые проценты составляющих элементов в кермете следующие: Ti 48,16 ~ 54,29% , Mo 7.1 ~ 11.02%, W 3.52 ~ 6.31%, Ni 15.56 ~ 19.88%, Y 0.47 ~ 0.69%, Al 1.53 ~ 2.43%, C 9.37 ~ 12.54%, N 3.98 ~ 4.99%;

Кермет на основе Ti (C, N) готовят в соответствии со следующими этапами:

А. Сырье собрано. Сырье состоит из TiC, TiN, WC, Ni, Mo, C, Y и AlN. Элементы в сырье пропорциональны в соответствии с требуемым составом металлокерамики;

В. Добавьте 850 миллилитров абсолютного этанола на килограмм сырья, добавьте абсолютный этанол к сырью и перемешайте смешанные материалы во влажном состоянии на планетарной шаровой мельнице с соотношением шариков к материалу 8: 1 и шаровой мельнице. скорость 300 об / мин, перемешивание в шаровой мельнице в течение 72 часов до получения смешанной пульпы;

С. Сушат смешанную суспензию, полученную на стадии В, в сушильном шкафу с электрическим нагревом, температура сушки составляет 78 ± 5 ° C, время сушки составляет 12 часов, и смешанный материал получается после сушки;

Д. Сконфигурируйте раствор поливинилового спирта с массовой

долей 8% и добавьте раствор поливинилового спирта к смеси. Масса добавленного раствора поливинилового спирта составляет 6% от массы сухой смеси. После равномерного перемешивания сушить и гранулировать, и пройти 200 меш. экран;

Е. Порошок, полученный на этапе D, формуют под давлением с усилием прессования 215 МПа, компактным размером 5,6 мм × 5,6 мм × 40 мм и без трещин на поверхности прессованного материала;

Ф. Компакт помещается в вакуумную печь обезжиривания для обезжиривания. Степень вакуума вакуумной печи обезжиривания составляет не менее 10 Па. Температура печи повышается с 200 ° С до 800 ° С со скоростью нагрева 2 ° С / мин и выдерживают при 800 ° С. Температуру 2 часа;

Г. Спекание проводят в вакуумной печи для спекания. Степень вакуума на стадии твердофазного спекания составляет от 1 до 10 Па, а степень вакуума на стадии жидкофазного спекания составляет от 1 до 10 2 Па. Кермет на основе N). Основным компонентом является керамическая фаза TiC, редкоземельный элемент Y распределен на границе раздела фаз Ti(C, N) / Ni, а связующая фаза содержит Ni₃(Al, Ti).

1.8 Технология получения высокоэнтропийной керамики

1.8.1 Механическое измельчение порошков и механосинтез

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

Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходит значительная пластическая деформация. Уменьшение возникающих напряжений может проходить путем образования новой поверхности, выделения тепла, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициированием твердофазных химических реакций [9]. Преимущественное направление релаксации зависит от мощности подведенной энергии, соотношения между сдвигом и давлением, формы и размеров частиц.

Если в процессе механического помола порошков изменяется реакционная способность веществ и стимулируются химические реакции с образованием новых соединений, то такой процесс называется механохимическим синтезом или механосинтезом. Результаты последних исследований в области механосинтеза подробно освещены в обзоре [10].

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы; средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 5 до 200 нм. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно

поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1. Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки.

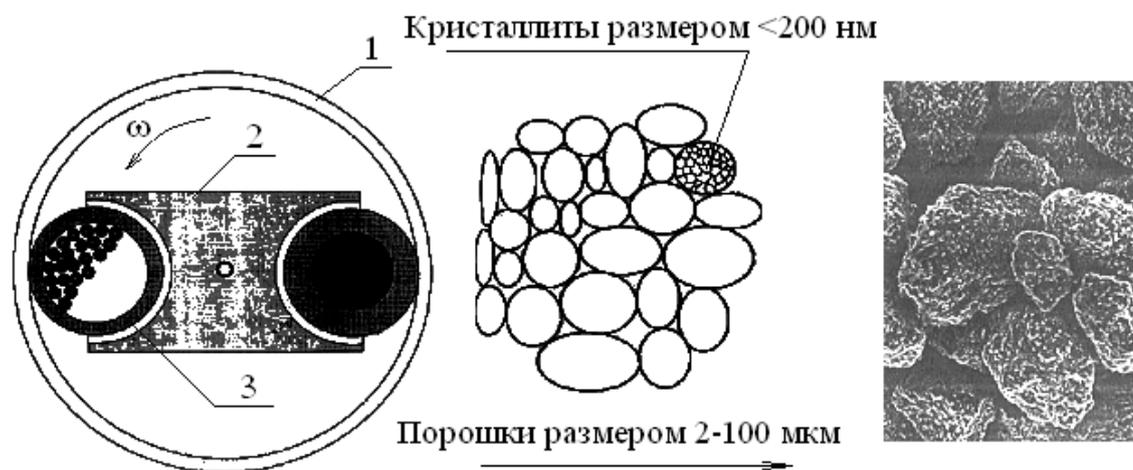


Рисунок 5– Схема помола субмикронных частиц в планетарной мельнице: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – размольные стаканы с мелющими телами

Дислокационные скопления претерпевают возврат и образуют ячеистую упорядоченную структуру, а деформационные субструктуры могут преобразовываться по мере увеличения степени накопленной деформации в новые большеугловые границы зерен. Несмотря на более интенсивный возврат структуры, протекающий при больших временах обработки, уровень внутренних остаточных напряжений остается высоким. Примерно через 10 ч размола средний размер зерен выходит на насыщение, и дальнейшее воздействие не приводит к еще большему измельчению структуры. Это время является критическим и для внутренних упругих напряжений, которые начинают уменьшаться после 10 ч. Снижение внутренних упругих напряжений при продолжении процесса размола объясняется тем, что при уменьшении среднего размера зерна в нанокристаллическую область ($< 10 \text{ нм}$) требуется слишком высокий уровень внешних воздействий для генерации новых дислокаций, и дислокационные скопления могут состоять лишь из 2-3

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

$$d_{кр} = 3Gb / (1 - \nu)H,$$

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

Это выражение определяет такой критический уровень накопленных во время деформации напряжений, при достижении которого уже невозможно получить дислокационное скопление, состоящее из 2 дислокаций. Данная модель предполагает, что чем труднее идет процесс возврата в материале, тем сильнее можно измельчить микроструктуру. Это подтверждается экспериментально тем фактом, что материалы с более высокой температурой плавления (и соответственно с более высокой температурой начала возврата структуры) измельчаются сильнее. Любые способы задержки процесса возврата в структуре (многофазные материалы, композиты и т.д.) приводят к меньшему размеру зерна при измельчении при шаровом размоле.

1.8.2 Формование порошков

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

Зависимость между давлением прессования и плотностью прессовок. Увеличение плотности прессовок с повышением давления происходит неравномерно. На первом этапе прессования 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 [11].

Процесс протекает в закрытой со всех сторон пресс-форме при комнатной температуре и атмосферном давлении (рисунок 6). При этом происходит уплотнение порошка за счет уменьшения объема пор, повышения удельной поверхности соприкосновения частиц, увеличения текучести порошка, происходят упруго-пластические деформации или хрупкое разрушение частиц и их агломератов на поверхностях контакта. Вследствие чего, деформируемое порошковое тело упрочняется. В общем случае процесс холодного прессования состоит из трёх стадий (рисунок 7). На первой стадии в полость матрицы засыпается необходимое количество порошка, затем в зависимости от выбранного метода прессования (одностороннее или двухстороннее), к пуансоном прикладывается давление, последней стадией холодного прессования является выпрессовка.

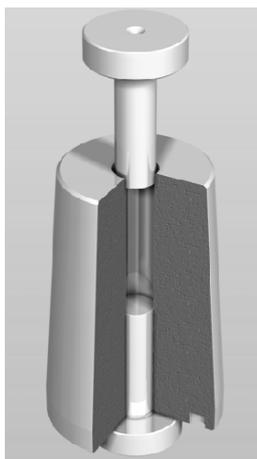


Рисунок 6 – Пресс – форма для одноосного прессования

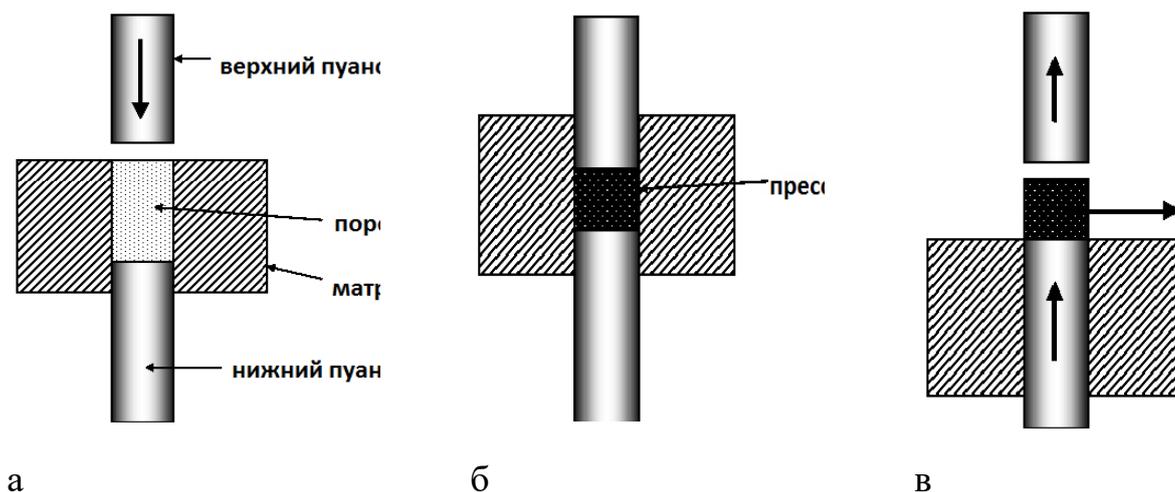


Рисунок 7 – Стадии холодного прессования: а) засыпка порошка, б) прессование, в) выпрессовка

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

1.8.3 Спекание

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

В металлведении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами. С позиции физической химии твёрдого тела спекание представляет собой сложный

многоступенчатый самопроизвольный кинетический процесс приближения конгломерата частиц к термодинамическому равновесному состоянию.

В пористых порошковых компактах в частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. При спекании прессовки происходят увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты, следовательно, будет наблюдаться временная зависимость числа контактов, где началось спекание. Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [12] разработана методика определения кинетики спекания НП, использующая следующие уравнения:

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

где V_n – начальный объем пор, V_{τ} – объем пор в момент времени τ .

Константа K может быть записана в виде

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

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

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

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n можно определить по формуле

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

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

$$Q_1 = -(R/n) d \ln \ln(V_n/V_{\tau}) / d T^{-1}, \quad (1.7)$$

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

1.8.4 Горячее прессование

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

Горячее прессование позволяет реализовать увеличение текучести материалов, наблюдаемых с повышением температуры, и в ряде случаев получить практически непроницаемые продукты. Благодаря того что более низким температурам и меньшей длительности процесса, по сравнению с обычным спеканием, кристаллы роста ограничены, и мелкозернистая

структура материала достигается. В то же время этот способ обещает даже тогда, когда полное спекание материала не требуется. В этом случае заданная плотность пористого керамического материала достигается при более низких температурах, чем при обычном спекании. Снижение температуры спекания позволяет свести к минимуму роста зерен, чтобы регулировать пористость и получать материал с повышенной прочностью. Выбор режимов процесса, можно стимулировать увеличение роста кристаллов, необходимого для производства керамики [13]. Процесс горячего прессования является менее чувствительным к определенным физическим свойствам и технологическим характеристикам сырья (в частности, диффузионная подвижности и распределении зерна), который играет исключительную роль во время нормального погружения. В то же время в ходе этого процесса начальная активность порошков играет важную роль (по сравнению с обычным спеканием). При горячем прессовании большой вклад в спекание, связанный с активным состоянием исходных компонентов, в связи с самой короткой продолжительностью процесса. Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей степени переходного равновесия структуры порошков в область температурного завершения процесса.

Поскольку во время горячего прессования временная технологическая связь обычно не требуется, одна из причин возникновения пористости или некоторых возможных дефектов материала устраняется.

В то же время при горячем прессовании, операции прессования и спекания производятся также одновременно, этот процесс имеет свои особенности. В отличие от холодного прессования, давление значительно увеличивается, что необходимо для прохождения процесса спекания, который, в свою очередь, при внешнем давлении, в свою очередь, значительно уменьшается (по сравнению с обычным спеканием). Давление прессования в этом процессе, может быть уменьшена на порядок или больше по сравнению с обычным прессованием. В то же время, с горячим прессованием, температура

процесса, как правило, 100 - 400 ° С ниже, чем при обычном спекании, что в некоторых случаях может исключить нежелательные процессы, связанные с высокой температурой. Последние в случае получения керамики, например тип ЦТС, позволяют исключить испарение Ий, отмечающееся прите обычное спекание [14].

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

Установки для процесса горячего прессования чрезвычайно разнообразны. На рисунке 8 показана, например, схема установок и форм для горячего прессования в соответствии с данными [15].

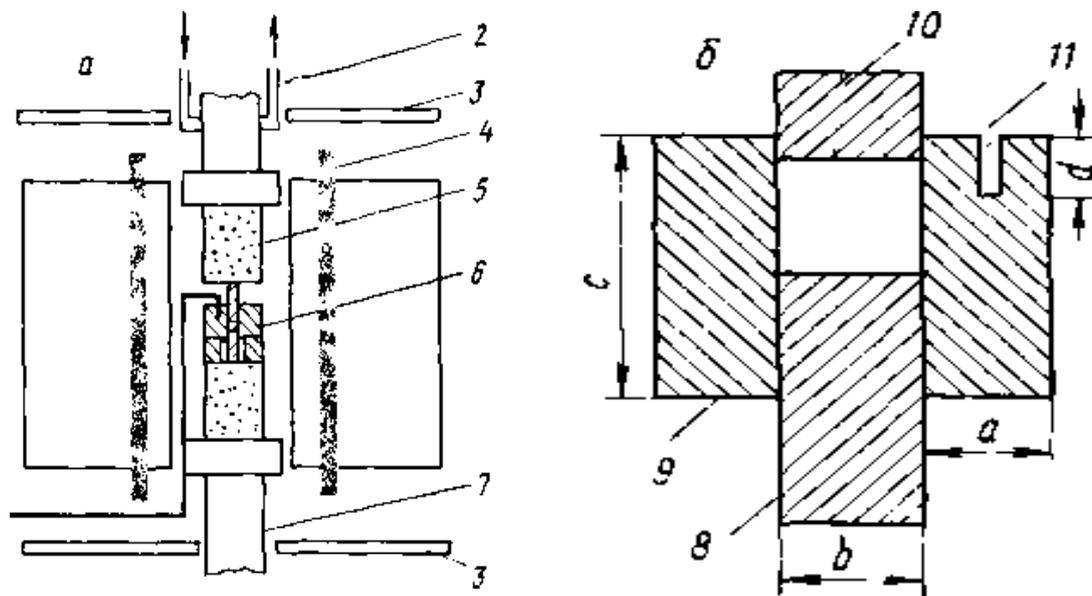


Рисунок 8 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 —термопара; 2 —система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силитовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; б — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний пуансон;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

Установка состоит из печи и механизма прессования под высоким давлением. Печь имеет кольцевую форму и нагревается нагреванием

силикатных стержней. Формовочный механизм снабжен регулирующим устройством, которое позволяет поддерживать постоянное давление [16].

Основная трудность метода горячего прессования заключается в выборе материала технологического оборудования (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокой механической и химической стойкостью, теплостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в температурном диапазоне горячего прессования. Наиболее сложный вопрос заключается в обеспечении механической прочности форм при температурах процесса. В большинстве случаев используются графитовые формы. В зависимости от типа и размера продуктов при горячем прессовании в графитовых формах температуры от 2000 — 2500 °С при $P_{уд} = 50 \div 100$ МПа. Однако части графита в воздушной среде постепенно сжигаются и, кроме того, могут оказывать восстанавливающее воздействие на некоторые керамические материалы [17].

1.9 Перспективы развития высокоэнтروпийных керамических систем

Развитие подхода энтروпийной стабилизации многокомпонентных твёрдых растворов оксидов, боридов, карбидов и нитридов металлов позволит получить керамические материалы с новыми эксплуатационными характеристиками.

Высокоэнтропийные керамические материалы, полученные методом твердофазного синтеза обладают сочетанием высокой твердости и термостойкости, стойкости к окислению и коррозионной стойкости, что позволит использовать их для изготовления турбинных лопаток.

Высокоэнтропийная керамика обладает хорошей пластичностью и прочностью при достижении высокой твердости. Высокоэнтропийная керамика имеет очевидные преимущества при изготовлении высокоскоростных режущих инструментов.

В связи с развитием аэрокосмической промышленности и сильной потребностью в высокопроизводительных материалах, применяемых в радиоэлектронике, исследования легких керамических изделий с высокой энтропией требуют большего внимания.

Благодаря отличным свойствам высокоэнтропийной керамики при высокой температуре, всё больше ученых и специалистов начинают исследования в сфере высокоэнтропийной керамики для установления закономерностей и механизмов между свойствами и структурой керамики при высокой температуре.

Высокоэнтропийная керамика обладает отличными антирадиационными свойствами, поэтому ее применение в радиационной и атомной промышленности весьма перспективно .

Важным направлением в изучении высокоэнтропийной керамики является исследование композиционных материалов на основе высокоэнтропийной керамики и выбор упрочняющих фаз имеет решающее значение для повышения характеристик высокоэнтропийных керамических композитов. Такими фазами могут служить TiC, TiB, TiB₂ и B₄C, которые имеют высокую температуру плавления, высокую химическую стабильность, высокую удельную прочность и высокую удельную жесткость [19].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы, оборудование и методики исследования

Для получения порошковой смеси оксида и нитрида циркония в соотношении 50% ZrO_2 – 50% ZrN 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 чист. 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 кристаллизирующуюся 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 .

Так же в работе использовали промышленный порошок карбида циркония, который является химическим соединением циркония и углерода с формулой ZrC . Представляет собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности, которая составляет от 38,4 до 50 ат. % углерода, что отвечает формуле $ZrC_{0,62}$ и $ZrC_{1,0}$ соответственно.

Также в работе использовали промышленные порошки ZrC , TiC и ZrN .



ZrO₂



ZrN



ZrC



TiC

Рисунок 9-Исходные порошки

2.1.1 Определение насыпной плотности порошка

Для определения насыпной плотности уплотненного осадка нужно воспользоваться установкой, показанной на рисунке 2.1. Рисунок 2.1 — Установка для определения насыпной плотности

Исследуемый порошок засыпают в сквозную воронку 1, установленной на стане 3, закрывая при этом нижнее отверстие. После того как засыпали порошок открываем отверстие и порошок пересыпается в металлический стакан 2 (объемом 25 см³), закрепленный на платформе 4. Порошка должно быть немного больше, чем помещается в стакан (насыпать нужно «с горкой»). Затем лишний порошок убирается с помощью тонкой алюминиевой или стеклянной пластины. Этот порошок взвешивают на

электронных весах, и используют получившееся значение для расчета. Насыпную плотность уплотненного осадка ($\rho_{ну}$) в г/см³ вычисляют по формуле:

$$\rho_{ну} = m/V,$$

где m – масса осадка, г; V – объем сосуда, см³

2.1.2 Определение гранулометрического состава порошков методом секущих

В работе исследовали распределение частиц порошков по фракциям способом микроскопического анализа в соответствии со следующей методикой.

1. Навеску порошка массой 100 г тщательно перемешать, небольшое количество перенести на предметное стекло и поместить на стол микроскопа.

2. Навести микроскоп на резкость. Подобрать увеличение таким образом, чтобы наибольшие частицы занимали до 3 – 5 делений шкалы окуляр-микрометра.

3. Измерить размеры и подсчитать количество частиц, лежащих на шкале окуляра в следующем порядке: <1 дел., 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 дел., данные внести в таблицу (таблицы 3-7).

4. Поворачивая шкалу, повторить измерения в 3 – 4 ее положениях, затем повторить пп. 1 – 4 на 3 – 4 полях зрения.

5. Определить цену деления шкалы окуляра, пересчитать размеры частиц в мкм, внести в таблицу.

6. Вычислить средний размер частиц каждой фракции по формуле:

$$d_{cp} = (d_{min} + d_{max})/2, \text{ мкм}$$

где d_{min} и d_{max} – предельные размеры частиц данной фракции, затем средний объем одной частицы фракции:

$$V_{ч} = d_{cp}^3, \text{ мкм}^3,$$

средний объем всех частиц каждой фракции:

$$V_{ф} = nV_{ч}, \text{ мкм}^3,$$

и общий объем всех частиц всех фракций:

$$V_{\text{общ}} = \Sigma V_{\text{ф}}, \text{ мкм}^3.$$

7. Определить гранулометрический состав порошка по формуле:

$$X = (V_{\text{ф}}/V_{\text{общ}})/100\%.$$

Данные измерений частиц порошков ZrN, ZrO₂, TiC, TiO₂ и ZrC методом секущих внесены в таблицы 3-7. По результатам измерений построены диаграммы распределения частиц по размеру.

Таблица 3 – Данные гранулометрического анализа порошка ZrN

№ поля	№ сечения	Количество частиц				
		<1 дел.	1-2 дел.	2-3 дел.	3-4 дел.	4-5 дел.
1	1	6	10	6	5	4
	2	4	8	10	3	3
	3	4	9	7	4	3
2	4	3	6	8	2	3
	5	9	7	4	3	1
	6	7	9	9	2	3
3	7	12	11	10	9	2
	8	15	10	8	3	5
	9	8	6	6	3	2
4	10	7	11	10	6	5
	11	8	10	9	5	6
	12	7	5	5	3	1
Количество частиц каждой фракции n		90	102	92	48	38
d _{min} , мкм		0	4	8	12	16
d _{max} , мкм		4	8	12	16	20
d _{ср} , мкм		2	6	10	14	18
V _ч , мкм		8	216	1000	2744	5832
V _ф , мкм ³		720	22032	92000	131712	221616
V _{общ} , мкм ³		468080				
X, %		0,15	4,71	19,65	28,14	47,35

Распределение частиц порошка ZrN по размеру

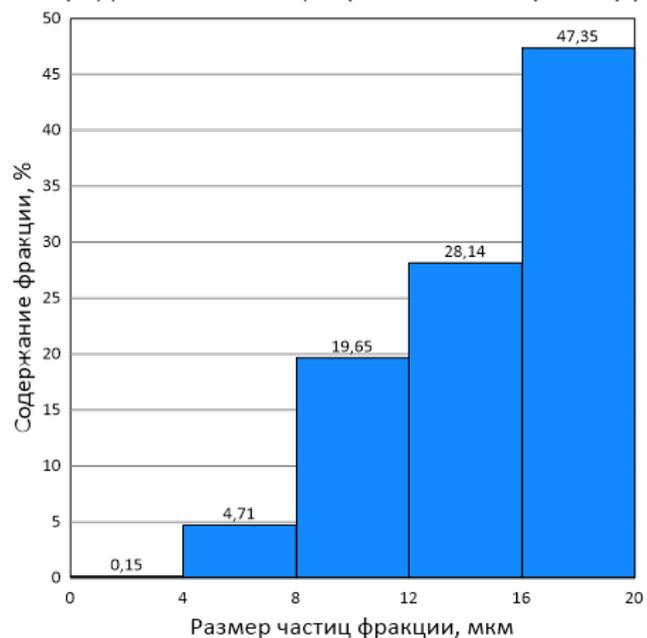


Таблица 4 – Данные гранулометрического анализа порошка ZrO₂

№ поля	№ сечения	Количество частиц				
		<1 дел.	1-2 дел.	2-3 дел.	3-4 дел.	4-5 дел.
1	1	2		2	4	4
	2	1	3	3	8	4
	3		4	3	5	5
2	4			3	4	
	5		3	4	2	1
	6			3	4	2
3	7		1	5	2	3
	8			5	3	6
	9		2	4	1	3
4	10		1	4	4	3
	11		2	3	2	
	12		4	5	2	3
Количество частиц каждой фракции n		3	20	44	41	34
d _{min} , МКМ		0	30	60	90	120
d _{max} , МКМ		30	60	90	120	150
d _{ср} , МКМ		15	45	75	105	135
V _ч , МКМ		3375	91125	421875	1157625	2460375
V _ф , МКМ ³		10125	1822500	18562500	47462625	83652750
V _{общ} , МКМ ³		151510500				
X, %		0,01	1,20	12,25	31,33	55,21

Распределение частиц порошка ZrO_2 по размеру

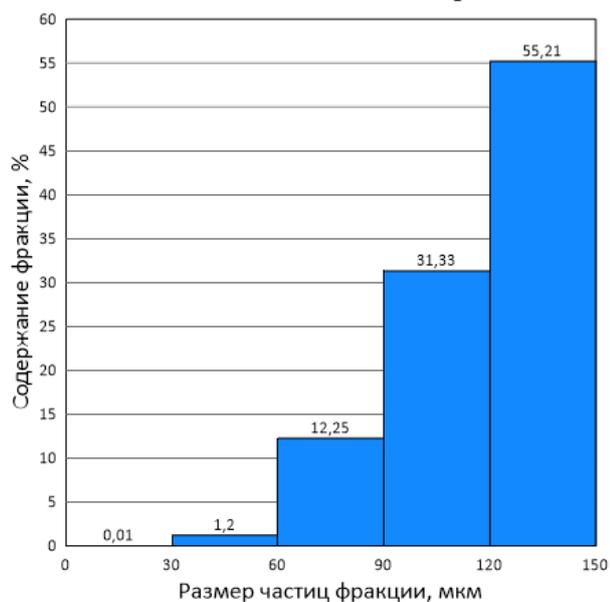


Таблица 5 – Данные гранулометрического анализа порошка TiC

№ поля	№ сечения	Количество частиц				
		<1 дел.	1-2 дел.	2-3 дел.	3-4 дел.	4-5 дел.
1	1	3	15	6	1	1
	2	4	10	6	4	5
	3	1	6	3	2	2
2	4		8	3	4	1
	5	3	6	4	1	
	6	2	5	4		
3	7	5	10	3	2	
	8	1	5	3	3	1
	9	6	4	2	1	1
4	10	2	6	5	2	2
	11		4	5	2	3
	12	4	5	2	3	
Количество частиц каждой фракции n		31	84	46	25	16
d_{min} , МКМ		0	4	8	12	16
d_{max} , МКМ		4	8	12	16	20
d_{cp} , МКМ		2	6	10	14	18
$V_{ч}$, МКМ		8	216	1000	2744	5832
$V_{ф}$, МКМ ³		248	18144	46000	68600	93312
$V_{общ}$, МКМ ³		226304				
X, %		0,11	8,02	20,33	30,31	41,23

Распределение частиц порошка TiC по размеру

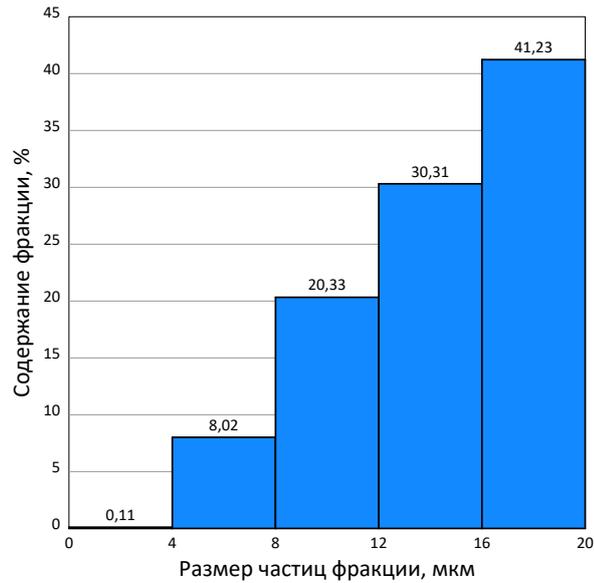


Таблица 6 – Данные гранулометрического анализа порошка ZrC

№ поля	№ сечения	Количество частиц				
		<1 дел.	1-2 дел.	2-3 дел.	3-4 дел.	4-5 дел.
1	1	1	5	4	2	7
	2	2	2	5	5	1
	3		3	6	2	2
2	4	4	4	10	7	3
	5	5	4	7	3	2
	6	1	8	11	6	3
3	7	7	8	14	11	3
	8	5	5	6	2	4
	9	2	7	4	2	1
4	10	6	10	10	6	5
	11	6	5	7	4	1
	12	6	13	10	3	4
Количество частиц каждой фракции n		45	74	94	53	36
d_{min} , мкм		0	30	60	90	120
d_{max} , мкм		30	60	90	120	150
d_{cp} , мкм		15	45	75	105	135
$V_{ч}$, мкм		3375	91125	421875	1157625	2460375
$V_{ф}$, мкм ³		151875	6743250	39656250	61354125	88573500
$V_{общ}$, мкм ³		196479000				
X, %		0,08	3,43	20,18	31,23	45,08

Распределение частиц порошка ZrC по размеру

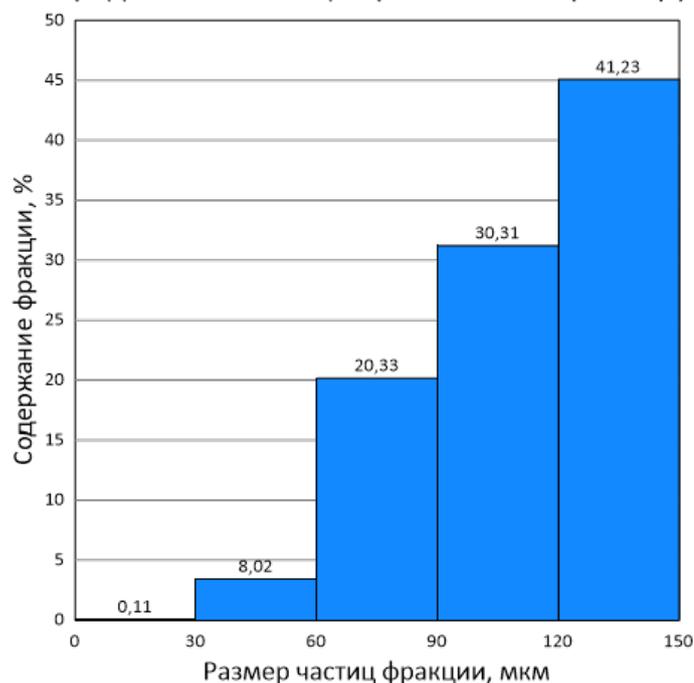
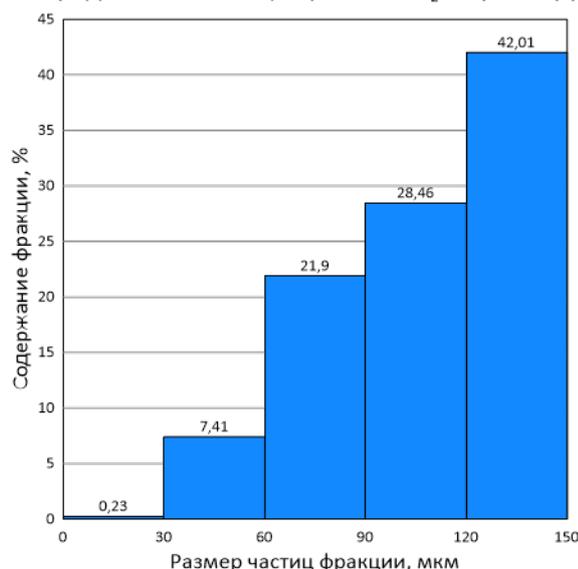


Таблица 7 – Данные гранулометрического анализа порошка TiO₂

№ поля	№ сечения	Количество частиц				
		<1 дел.	1-2 дел.	2-3 дел.	3-4 дел.	4-5 дел.
1	1	15	17	9	5	4
	2	11	6	10	5	2
	3	3	7	4	3	2
2	4	9	7	6	6	2
	5	10	12	7	3	4
	6	7	5	5	3	2
3	7	7	20	9	1	2
	8	3	7	4	3	2
	9	15	13	9	2	2
4	10	6	10	5		
	11	7	6	3	2	2
	12	6	9	5	3	1
Количество частиц каждой фракции <i>n</i>		99	119	76	36	25
d_{\min} , МКМ		0	30	60	90	120
d_{\max} , МКМ		30	60	90	120	150
$d_{\text{ср}}$, МКМ		15	45	75	105	135
$V_{\text{ч}}$, МКМ		3375	91125	421875	1157625	2460375
$V_{\text{ф}}$, МКМ ³		334125	10843875	32062500	41674500	61509375
$V_{\text{общ}}$, МКМ ³		146424375				
X, %		0,23	7,41	21,90	28,46	42,01

Распределение частиц порошка TiO₂ по размеру



Анализ вышеприведенных диаграмм показывает, что средний размер частиц порошков ZrN и TiC составляет 8...20 мкм, т.е. данные порошки являются достаточно мелкодисперсными. Фракционный состав порошков ZrO₂, ZrC и TiO₂ варьируется в пределах 60...150 мкм. Однако, следует отметить, что данные порошки представляют собой мягкие агломераты ультрадисперсных частиц.

2.1.3 Определение гранулометрического состава порошков ситовым анализом

Для проведения ситового анализа сита устанавливают друг над другом. Наверху помещается сито с самыми крупными ячейками, а в низу – с самыми мелкими. Для анализа берется навеска 30 г, которая насыпается на верхнее сито и просеивается с помощью вибропривод ВП-С/220 в течение 9 минут.

После просева каждая фракция взвешивалась. Процентное содержание каждой фракции определялась по формуле:

$$X = \left(\frac{m_n}{\sum m_n} \right) \cdot 100\%$$

где m_n – масса определенной фракции.

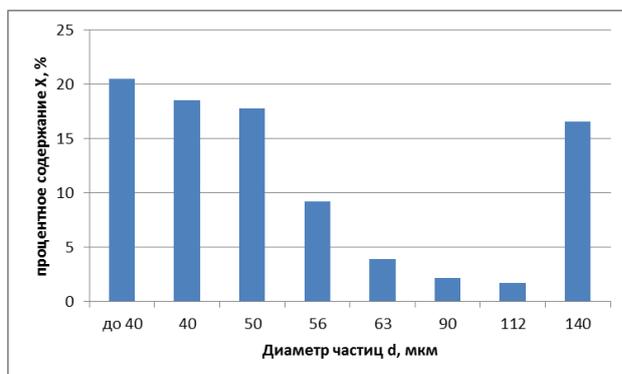
В таблице 8 представлены результаты исследования гранулометрического состава порошков TiC, ZrN, ZrO₂, ZrC методом ситового анализа.

Таблица 8 – Гранулометрический состав порошков

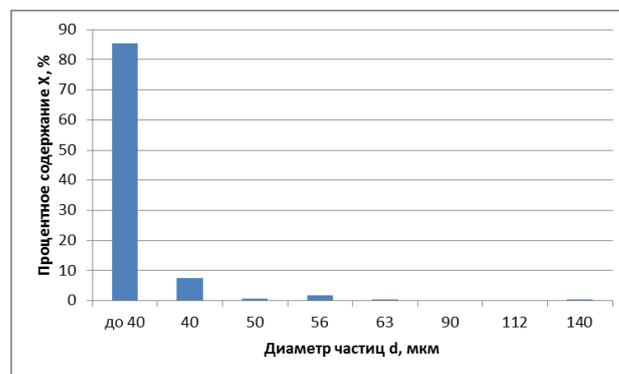
Фракция частиц	Содержание фракции, %			
	TiC	ZrN	ZrO ₂	ZrC
+140	16,57	0,5	97,03	6,67
+0,112	1,73	0,267	1,5	18,4
+0,090	2,13	0,167	0,8	3,1
+0,063	3,93	0,431	0,167	4,3
+0,056	9,2	1,73	0	2,9
+0,050	17,77	0,833	0	0,27
+0,040	18,5	7,5	0	0,13
-0,040	20,5	85,5	0	0

На рисунке 10 представлено распределение размеров частиц.

А)



Б)



В)

Г)

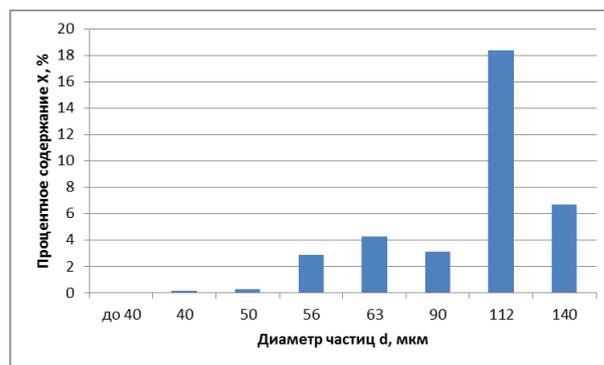
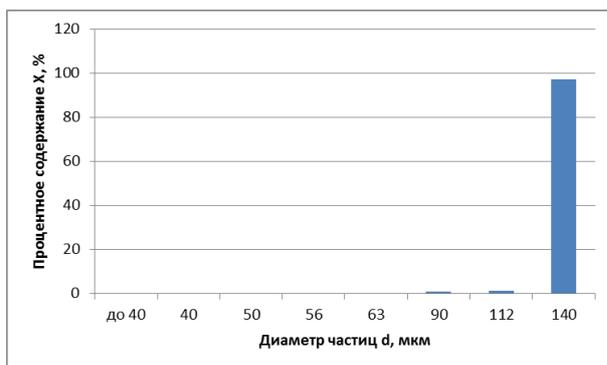


Рисунок 10 – Распределение размеров частиц: а – карбида титана, б – нитрида циркония, в – диоксида циркония, г – карбида циркония

2.1.4 Механоактивация и измельчение порошка

Смешивание проводилось на планетарной мельнице Активатор 2SL (Рисунок 1) для получения более высокой дисперсности порошковых смесей.

Для смешивания приготовлено 3 состава порошков (об. %).

№	Состав, мас. %
1	33% ZrO ₂ -33% ZrN -34% TiC
2	33% ZrC -33% ZrO ₂ -34% ZrN
3	50% ZrO ₂ -50% ZrN
4	33% ZrC -33% TiC -34% Si

Основные компоненты планетарной мельницы показаны на рисунке 12.

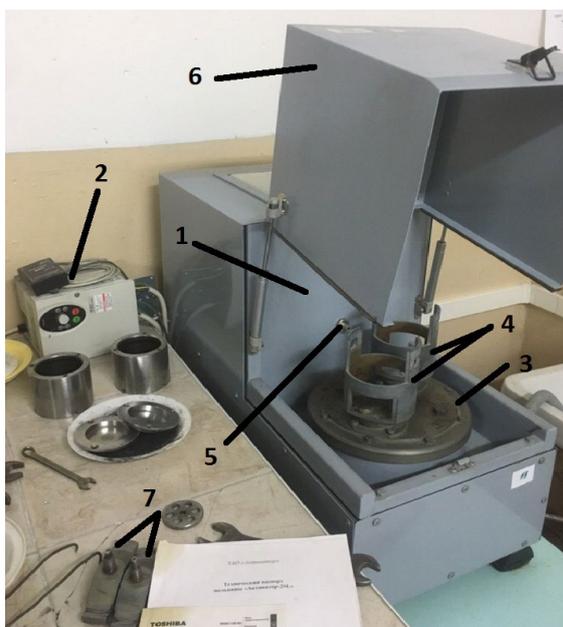


Рисунок 11 – Планетарная мельница активатор 2SL: 1 – камера 2 – комплект контроля скорости вращения 3 – вал электродвигателя 4 – барабаны 5 – кран для подачи воды 6 – крышка, 7 - крепежи

В барабаны 4 устанавливаются размольные сосуды (рисунок 2.3) в которые засыпается порошок и мелющие тела (например, шарики из ZrO_2) в соотношении 1:4. Эти размольные сосуды крепятся с помощью крепежей 7. После закрепления сосудов камера закрывается крышкой 6. Из крана 5 дается небольшая подача воды для охлаждения вала электродвигателя и самих барабанов. После этого установка готова к работе. С помощью комплекта контроля скорости вращения 2 назначается частота вращения вала. С помощью секундомера фиксируется время смешивания.

Режим работы планетарной мельницы: частота вращения вала – 20 Гц, время смешивания – 10 минут, масса смешиваемого порошка – 20 г, Масса мелющих тел – 60 г (15 шаров)

2.1.5 Формование порошка

Под формованием заготовок из порошковых материалов следует понимать процесс получения заготовок требуемых форм и размеров, а также достаточной прочности для последующего изготовления из них изделий. Формование предполагает уплотнение порошка. Процесс уплотнения порошкового материала в отличие от деформирования компактного металла

сопровождается значительным изменением объема прессуемого тела. При прессовании порошок уплотняется за счет того, что его частицы смещаются по отношению друг к другу и впоследствии деформируются либо разрушаются. Применение достаточно большого давления при работе с порошками пластичных металлов позволяет добиваться уплотнения главным образом за счет пластической деформации, а при работе с хрупкими металлами и их соединениями – за счет разрушения и дробления частиц. Более высокой прочностью отличаются порошки, получаемые из пластичных металлов, а для придания необходимых прочностных характеристик порошкам из хрупких металлов дополнительно используют специальные связующие жидкие компоненты.

Уплотнение производят на гидравлических или механических прессах, давление прессования составляет 200 – 1000 МПа в зависимости от свойств порошка и назначения изделия. Детали пресс-форм выполняют из высокоуглеродистых легированных сталей (инструментальных сталей), твердых сплавов. Стойкость стальных пресс-форм составляет 1 – 50 прессовок, пресс-форм из твердых сплавов – до 500 тыс. прессовок.

Наиболее широкое применение имеет холодное прессование. Прессование состоит из ряда операций: дозировка и засыпка шихты в пресс-форму, прессование, выпрессовка. В пресс-форму могут загружать брикеты из порошков строго по весу и затем производят прессование под давлением, зависящим от состава порошка и назначения изделия. Формование изделий осуществляется под большим давлением (30-1000 МПа) в металлических формах. Обычно используются жёсткие закрытые пресс-формы, пресс-инструмент ориентирован, как правило, вертикально. Смесь порошков свободно засыпается в полость матрицы, объёмная дозировка регулируется ходом нижнего пуансона. Прессование может быть одно- или двусторонним. Пресс-порошок брикетируется в полости матрицы между верхними и нижним пуансоном (или несколькими пуансонами в

случае изделия с переходами). Сформированный брикет выталкивается из полости матрицы нижним пуансоном. Для формования используется специализированное прессовое оборудование с механическим, гидравлическим или пневматическим приводом. Полученная прессовка имеет размер и форму готового изделия, а также достаточную прочность для перегрузки и транспортировки к печи для спекания.



Рисунок 12 – Пресс Р 20

Холодное одностороннее статическое прессование образцов осуществлялось на прессе Р 20 при помощи жесткой пресс-формы (рисунок 12и 13). Давление прессования составляло 100, 200, 300, 400, 500 МПа.

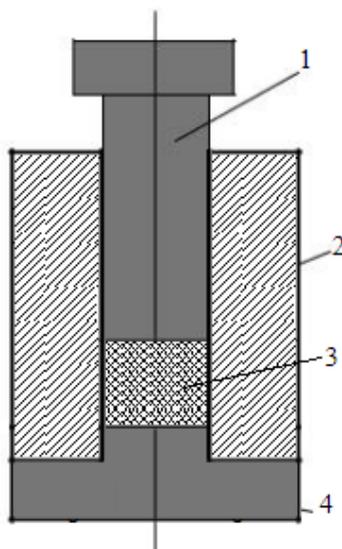


Рисунок 13 – Схема пресс-формы для одностороннего холодного прессования порошков: 1 – пуансон верхний; 2 – матрица; 3 – порошок; 4 – пуансон нижний (неподвижный)

2.1.6 Вакуумное спекание

Спекание проводилось в электропечи СНВЭ-1.3.1/16, которая предназначена для проведения различных термических процессов (отжига, дегазации, спекания и т.п.) в вакууме при температуре до 1500°C и небольших газовыделениях, при которых не происходит взаимодействия среды остаточных газов с нагревателями, теплоизоляцией и других элементов конструкции. Допускается работа в среде нейтральных газов повышенной чистоты при избыточном давлении не более 0,02 МПа (0,2 кгс/см²). Режим спекания представлен на рисунке 14.

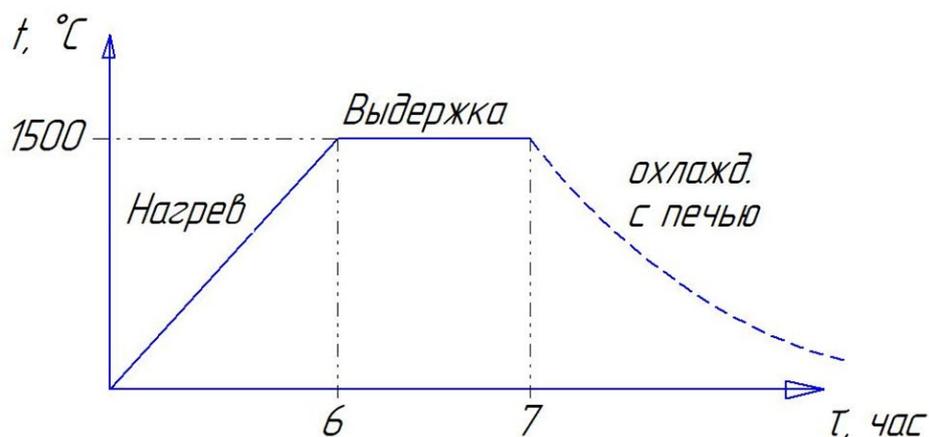


Рисунок 14 – Режим вакуумного спекания

Рабочая зона электропечи по бокам и с обоих торцов окружена 6-ю W-образными нагревателями из вольфрамового прутка диаметром 6мм, образующими однофазную систему из двух параллельно включенных групп. Отогнутые концы боковых нагревателей проходят через отверстия в экранах и вставляются в отверстия молибденовых переходных втулок, ввернутых в медные пластины токоподводов. Под действием собственного веса, нагреватель удерживается на месте и между ним и токоподводом образуется электрический точечный контакт. Операции загрузки-выгрузки садки могут производиться с обоих торцов камеры нагревательной.

Вакуумная система состоит из:

- а) диффузионного паромасляного насоса Н-250/2500;
- б) механических насосов 2НВР-5ДМ;
- в) вакуумного затвора с электромеханическим приводом;
- г) четырех вакуумных запорных сильфонных вентилей; 49
- д) двух натекателей.

Система водоохлаждения электропечи состоит из коллектора, сливной воронки, рубашек водоохлаждения, элементов конструкции электропечи и диффузионного паромасляного насоса. Соединения в системе осуществляются через резинотканевые шланги, закрепленные на штуцерах элементов системы водоохлаждения бондажами. Система разделена на 3 цепи охлаждения, в каждой из которых водоохлаждаемыми элементами соединены последовательно:

- а) диффузионный паромасляный насос;
- б) охладитель нагревательной камеры и 6 токоподводов;
- в) корпус и крыши нагревательной камеры.

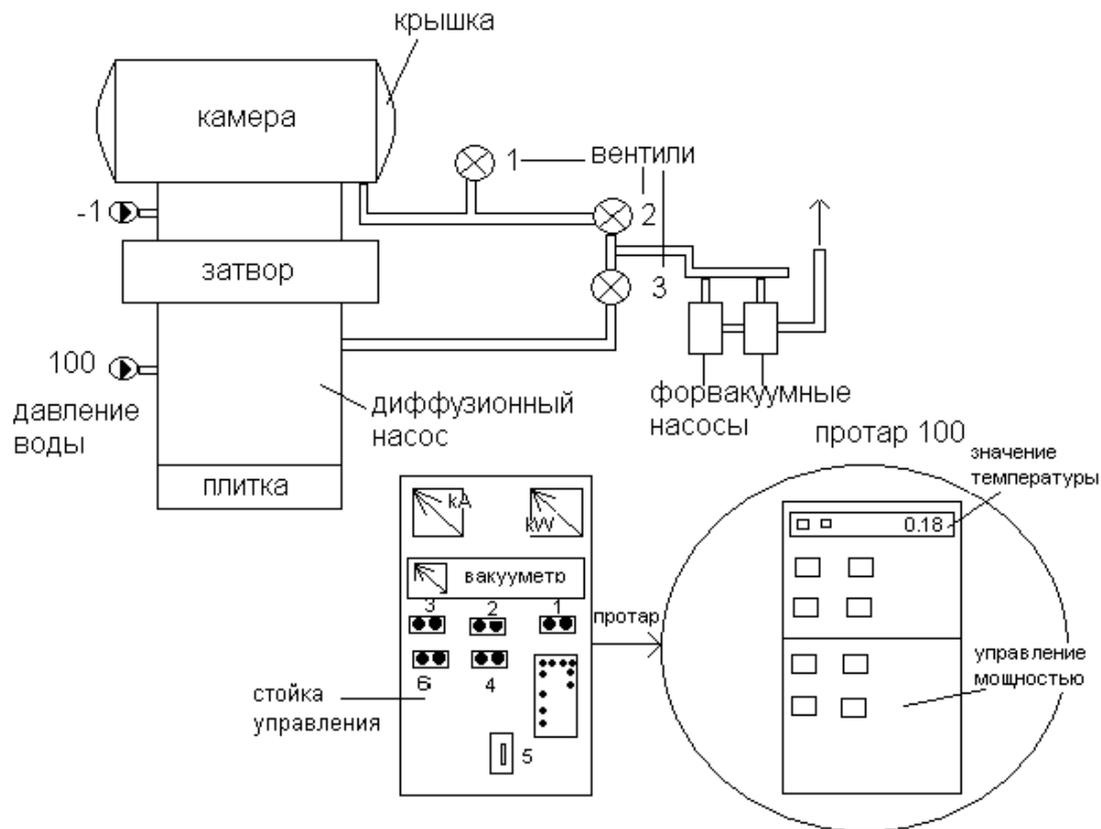


Рисунок 15 — Блок-схема вакуумной электропечи

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

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

где ρ_T – теоретическая плотность керамики.

2.1.7 Изготовление шлифов

С целью получения полированных поверхностей, обладающих шероховатостью, допустимой для проведения последующего индентирования и скрэтч-тестирования, образцы были заранее подготовлены: отшлифованы и отполированы с помощью алмазной пасты.

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

2.1.8 Индентирование и скретч тест

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200 (рисунок 31). В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости E_{IT} и микротвердость H_{IT} в соответствии со стандартом ISO 14577.



Рисунок 16 – Nano Indenter G200

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 16. По диаграмме определяются следующие величины: пиковая нагрузка и глубина внедрения индентора P_{max} и h_{max} , остаточная глубина после разгрузки h_f , и наклон начальной части кривой разгрузки $S = dP/dh$, который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности H определяется по следующей формуле:

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

где P – нагрузка, прилагаемая к испытываемой поверхности, H , A – площадь отпечатка под нагрузкой, $мм^2$, h_{\max} – глубина внедрения индентора, $мм$.

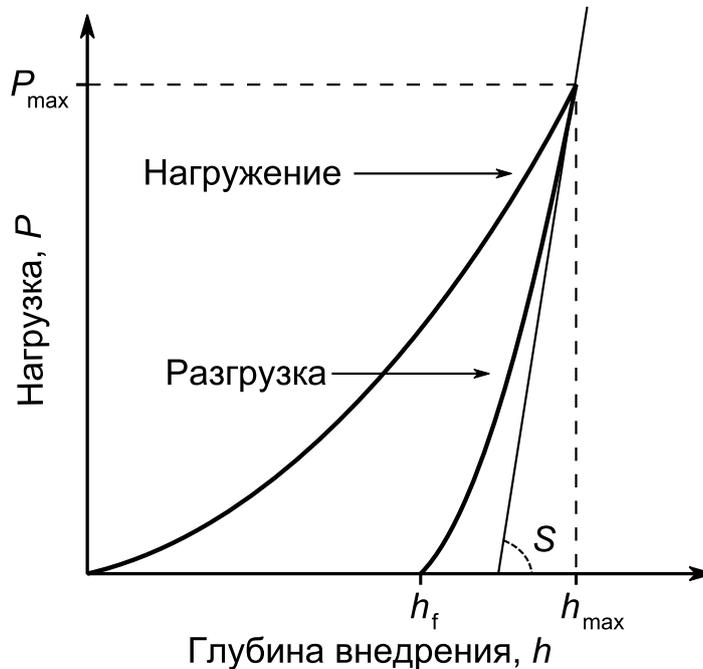


Рисунок 17 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

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

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

Здесь β является константой, которая зависит от геометрии индентора. Окончательно модуль упругости исследуемого материала E рассчитывается с помощью выражения:

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

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

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

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

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

2.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

Измерение плотности образцов

С помощью микрометра и точных весов были измерены диаметр, высота и масса цилиндрических образцов. На основе этих измерений рассчитана их плотность до и после спекания.

Результаты измерения плотности прессовок и спеченных образцов состава 34%-ZrN 33%-ZrO₂-33% TiC представлены в таблицах 9 и 10. Соответствующие им графики приведены на рисунках 18 и 19.

Таблица 9 – Плотность прессовок из порошка состава 34%-ZrN 33%-ZrO₂-33% TiC

	Диаметр d, см	Высота h, см	Средняя масса m, г	Объем V, см ³	Плотность ρ , г/см ³	Давление, МПа
1	1,045	0,705	1,897	0,604354	3,14	100
2	1,047	0,685	1,983	0,589459	3,36	200
3	1,046	0,645	1,97	0,553978	3,56	300
4	1,047	0,622	1,967	0,535246	3,67	400

5	1,047	0,59	1,92	0,507709	3,78	500
---	-------	------	------	----------	------	-----

Таблица 10 – Плотность керамики состава 34% ZrN- 33%ZrO₂-33% TiC после спекания

	Диаметр d, см	Высота h, см	Средняя масса m, г	Объем V, см ³	Плотность ρ, г/см ³	Давление, МПа
1	1,02900	0,69800	1,690000	0,580171	2,91	100
2	1,03700	0,67800	1,787000	0,572344	3,12	200
3	1,04000	0,64100	1,780000	0,544245	3,27	300
4	1,04100	0,61700	1,780000	0,524875	3,39	400
5	1,04300	0,58700	1,730000	0,501275	3,45	500

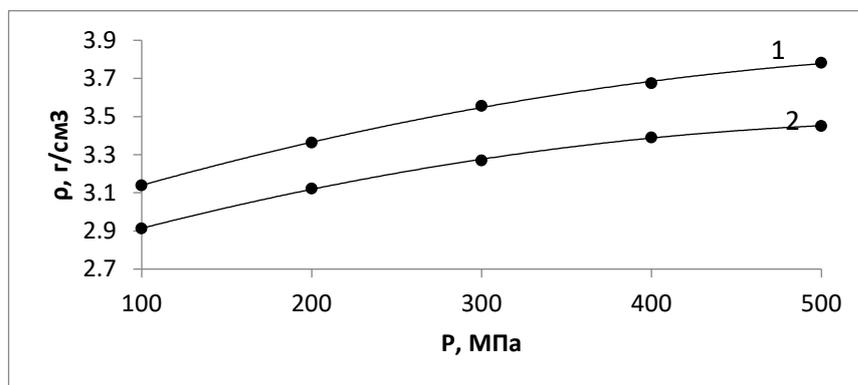


Рисунок 18 – Плотность образцов состава 34% ZrN- 33% ZrO₂- 33% TiC до 1) и после 2) спекания

Таблица 11 – Плотность керамики состава 33% ZrO₂-33% ZrC- 34% ZrN до спекания

	Диаметр d, см	Высота h, см	Средняя масса m, г	Объем V, см ³	Плотность ρ, г/см ³	Давление, МПа
1	1,0469	0,7195	1,957	0,619029	3,16	100
2	1,0495	0,6655	1,967	0,575417	3,42	200
3	1,049	0,6515	2	0,562775	3,55	300
4	1,0475	0,6126	1,963	0,527661	3,72	400

Таблица 12 – Плотность керамики состава 33% ZrO₂-33% ZrC- 34% ZrN после спекания

	Диаметр d, см	Высота h, см	Средняя масса m, г	Объем V, см ³	Плотность ρ, г/см ³	Давление, МПа
1	1,016	0,703	1,72	0,569656	3,02	100
2	1,02	0,653	1,72	0,533314	3,23	200
3	1,028	0,644	1,793	0,534247	3,36	300
4	1,032	0,625	1,733	0,522527	3,32	400

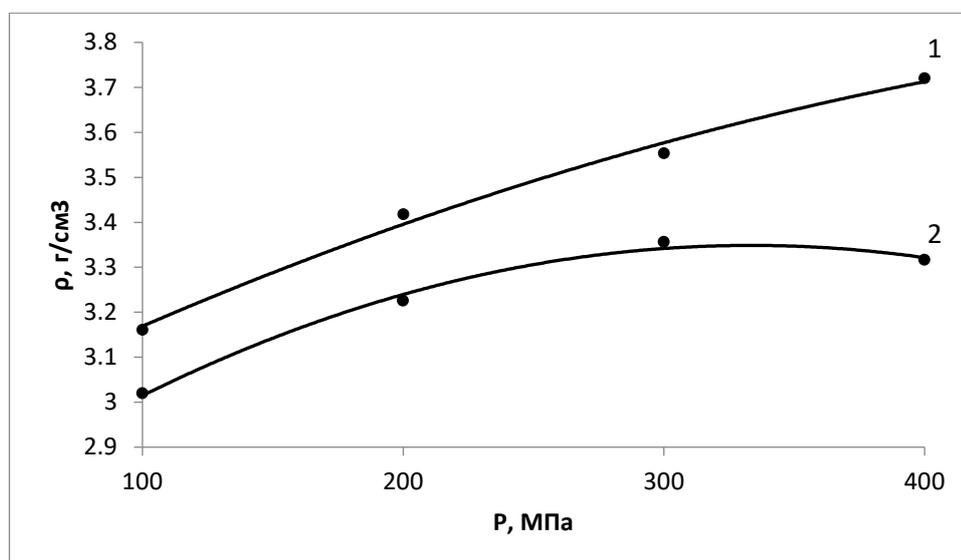


Рисунок 19 – Плотность образцов состава 33% ZrO₂-33% ZrC- 34% ZrN до 1) и после 2) спекания

Для расчёта плотности были измерены диаметр, высота и масса спеченных образцов. Видно, что плотность после спекания уменьшилась, либо осталась неизменной практически у всех исследованных порошков. Этому есть два объяснения. В первых, для таких тугоплавких соединений, которыми являются оксиды, карбиды и нитриды циркония и титана, температура спекания 1500°С не обеспечивает диффузионный массоперенос и, следовательно, усадку. Во-вторых, разуплотнение, возможно произошло из-за фазовых переходов и химического взаимодействия компонентов.

В таблице 13 приведены значения плотности горячепрессованных образцов. Следует отметить, что все образцы имели правильную цилиндрическую форму, расслоя и осыпания кромок не наблюдалось.

Таблица 13 –Плотность после горячего прессования

№	Состав, мас. %	$\rho_{пр}$, г/см ³	ρ_T , г/см ³	$\Theta_{пр}$, %
1	33% ZrO ₂ -33% ZrN -34% TiC	5,134	6.612	77.7
2	33% ZrC -33% ZrO ₂ -34% ZrN	5.841	5.88	99.3
3	50% ZrO ₂ -50% ZrN	5.818	6.56	88.7
4	33% ZrC -33% TiC -34% Si	4.359	4.663	93.5

В таблице 14 приведены физико-механические характеристики спеченных образцов, определенных по методике наноиндентирования.

Таблица 14 – Физико-механические свойства керамики после горячего прессования

№	Содержание, мас. %	E_{IT} , МПа	H_{IT} , МПа	H_{MS} , МПа
1	33% ZrO ₂ -33% ZrN -34% TiC	326159	12683	7056
2	33% ZrO ₂ -33% ZrC -34% ZrN	304452	10769	1575,1
3	50% ZrO ₂ -50% ZrN	418902	21975	1197.5
4	33% ZrC -33% TiC -34% Si	678530	19194	1780.1

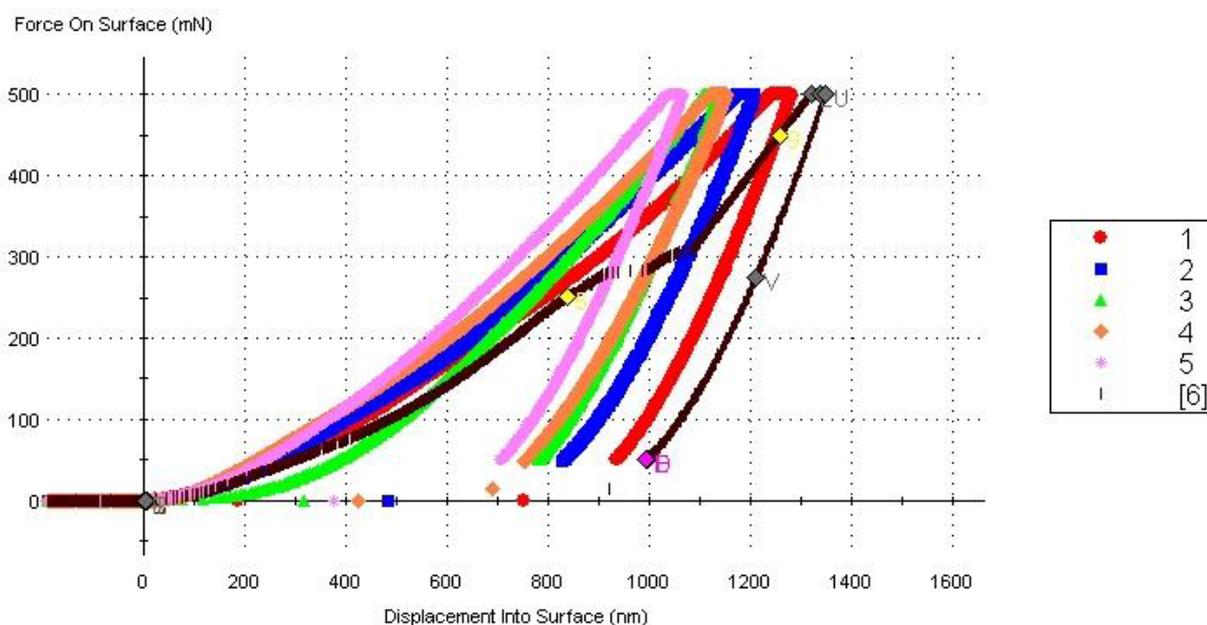


Рисунок 20 -Диаграмма наноиндентирования для образца состава 50% ZrO₂ -50%ZrN

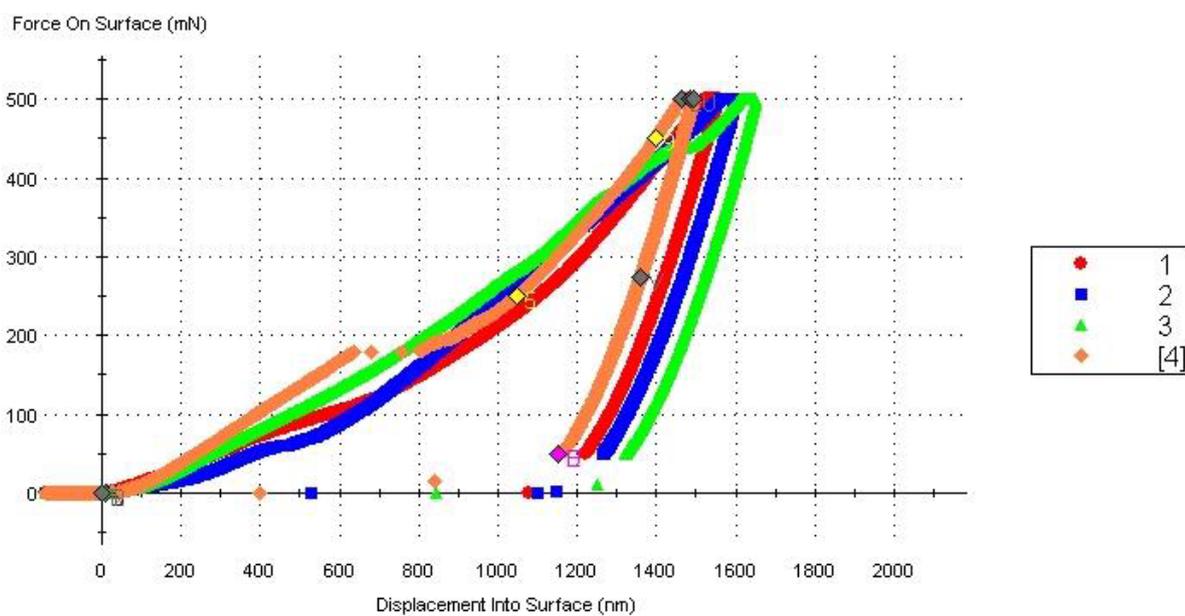


Рисунок 21 - Диаграмма наноиндентирования для образца состава 33% ZrO₂ - 33% ZrC -34% ZrN

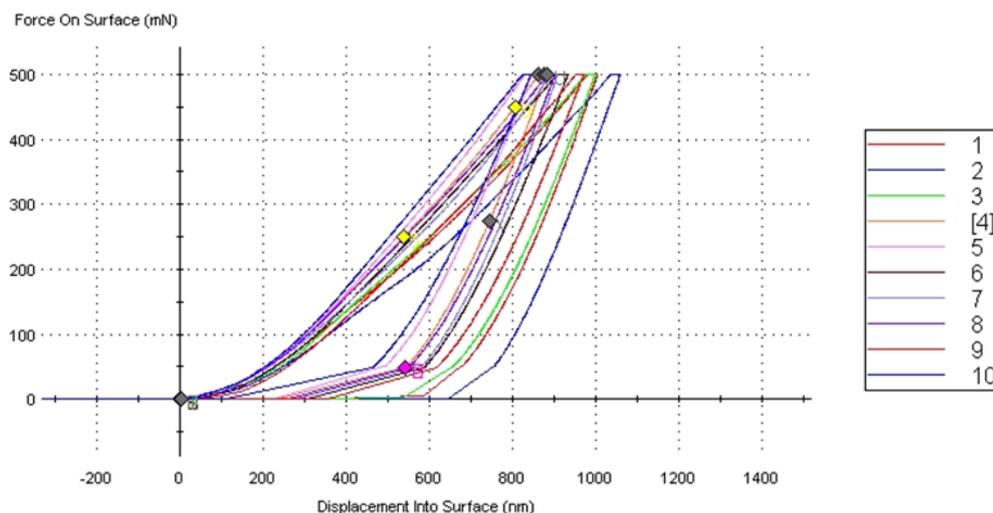


Рисунок 22 - Диаграмма наноиндентирования для образца состава 33% ZrC - 33% TiC - 34% Si

Видно, что применяя технологию горячего прессования, возможно получить керамику на основе оксикарбонитридов циркония и титана, обладающую повышенным комплексом физико-механических характеристик: относительная плотность до 99 %, модуль Юнга E_{IT} свыше 400 ГПа, нанотвердость H_{IT} свыше 21 ГПа.

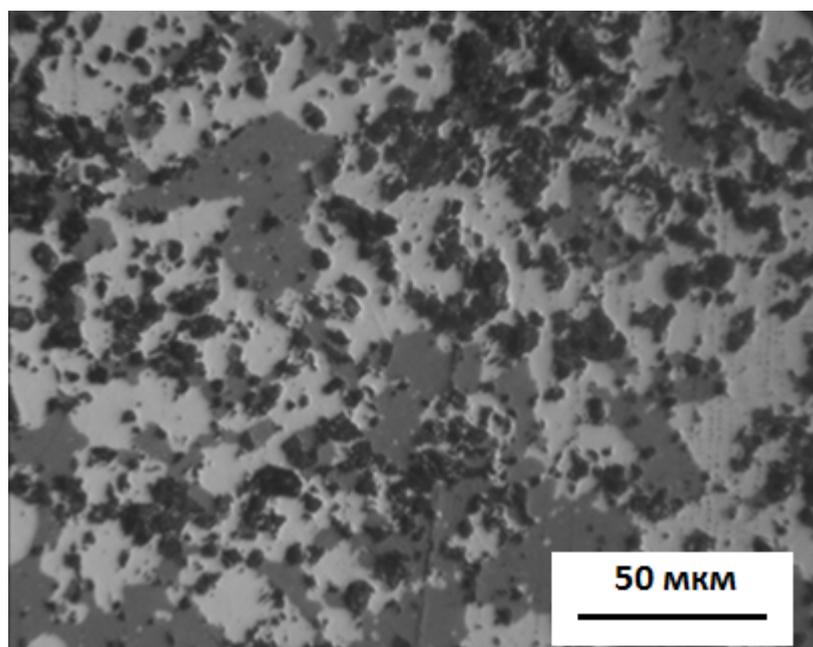


Рисунок 23-Микроструктура на поверхности образца керамика 33% ZrO₂ - 33% ZrN- 34% TiC

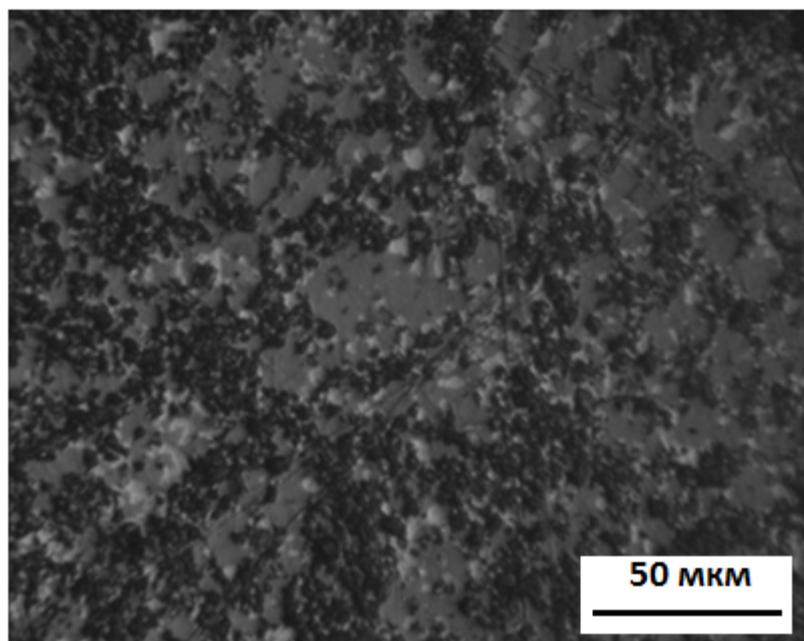


Рисунок 24-Микроструктура на поверхности образца керамика 33% ZrO_2 -33% ZrN 34%ZrC

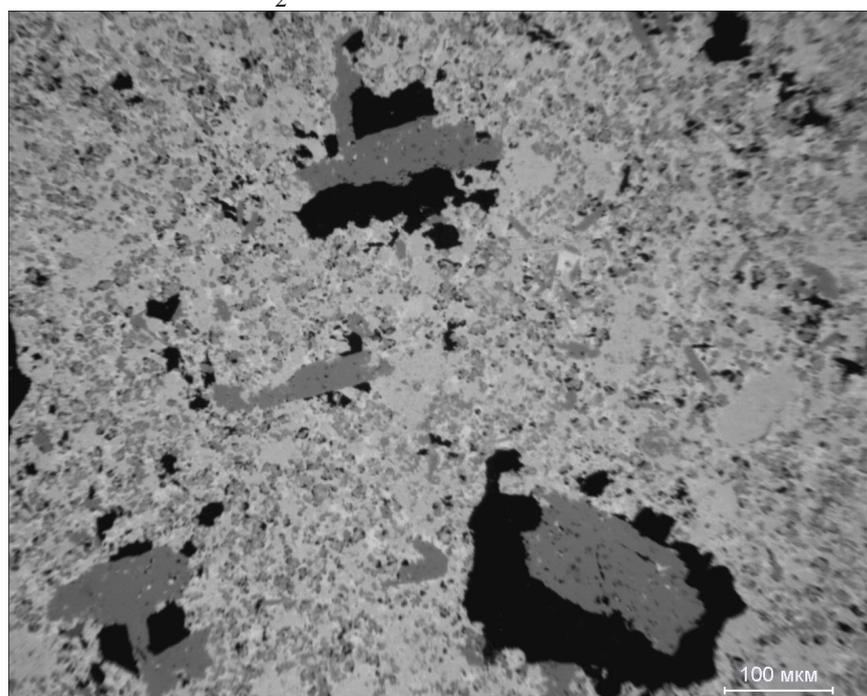


Рисунок 25-Микроструктура на поверхности образца керамика 33% ZrC - 33% TiC -34% Si

Исследования микрошлифов показали, что спеченные оксикарбонитриды обладают выраженной гетерофазной структурой, соответствующей многокомпонентным материалам.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ11	Пэн Цзыи

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

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	стоимость материалов и оборудования; - квалификация исполнителей; - трудоёмкость работы.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	- нормы амортизации; - размер минимальной оплаты труда.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	- отчисления в социальные фонды.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Потенциальные потребители результатов исследования SWOT-анализ
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	- возможные альтернативы проведения
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	- формирование плана и графика разработки; - формирование бюджета затрат на НИР.
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	- Определение научно-технического уровня НИР.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НИР
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОСГН ШБИП ТПУ	Гасанов Магеррам Али оглы	д-р. экон. наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ11	Пэн Цзыи		

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Научно - исследовательская работа представляет собой процесс исследования свойств порошков и синтез оксикарбонитридных фаз порошков.

Разработка НИР производится группой, состоящей из двух человек – руководителя и студента.

Целью данного раздела является экономическое обоснование научно-исследовательской работы по исследованию свойств порошков титана и циркония.

Достижение цели обеспечивается решением ряда следующих задач:

- составление календарного плана и графика работ;
- оценка стоимости материально-технических, человеческих и финансовых ресурсов для исполнения проекта;
- формирование сметы на реализацию проекта.

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

При создании метода необходимо определить потенциального потребителя данной технологии. Ввиду того, что для синтеза оксикарбонитридных фаз порошков необходимы дополнительные знания и умения в области физики и материаловедения, потенциальными потребителями продукции являются научные институты и предприятия машиностроительной отрасли. Керамика, полученная синтезом оксикарбонитридных фаз, имеет большой спрос на рынке, является материалом нового поколения, обладающим высокими технологическими свойствами.

Потенциальными потребителями результатов исследования могут быть предприятия автомобильной промышленности, пищевой, аэрокосмической, военной промышленности, предприятия, производящие медицинское оборудование.

Проводимое научное исследование не имеет коммерческого потенциала,

поскольку проводится в рамках научной исследовательской работы. Потенциальными потребителями результатов исследования могут быть предприятия машиностроительного профиля, такие как судостроение, машиностроение, спортивного и медицинского профиля, и т. д.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

Потенциальными конкурентами по производству порошковых материалов и деталей из них на отечественном рынке могут выступать: Завод технической керамики, г.Москва– занимается производством режущего инструмента и износостойких изделий из керамики марок на основе диоксида циркония. ОАО «НЭВЗ-Союз», г.Новосибирск - Предприятие владеет технологией производства технической керамики на основе циркония. Сравнение конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку

эффективности научного исследования и определить направления для ее повышения.

Более целесообразно проводить анализ с помощью оценочной карты, приведённой в таблице 4.1, критерии для сравнения подбираются исходя из выбранных объектов с учетом их технологических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации, где Кк1- керамика на основе диоксида циркония, производимая в Москве, а Кк2 - керамика на основе диоксида циркония, производимая в Новосибирске..

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных тех. решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Твердость	0,098	5	5	5	0,490	0,490	0,490
2. Высокая прочность	0,093	3	4	4	0,279	0,372	0,372
3. Стойкость к высоким температурам	0,083	4	4	3	0,332	0,332	0,249

4. Технологичность	0,060	5	5	5	0,300	0,300	0,300
5. Плотность	0,099	5	5	5	0,495	0,495	0,495
6. Износостойкость	0,067	4	3	5	0,268	0,201	0,335
Экономические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Реализация продукта	0,089	3	5	4	0,268	0,445	0,356
2. Цена продукта	0,055	4	4	4	0,220	0,220	0,220
3. Охват рынка	0,088	3	5	3	0,264	0,440	0,264
4. Срок эксплуатации продукта	0,098	4	4	3	0,392	0,392	0,294
5. Сроки изготовления продукта	0,083	4	3	4	0,332	0,249	0,332
6. Наличие сертификатов	0,087	4	4	4	0,348	0,348	0,348
Итого:	1	48	50	47	3,988	4,569	3,263

Здесь Б – баллы, К – конкурентоспособность:

$B_{ф1}, K_{ф1}$ – для углеродных нанотрубок-1;

$B_{ф2}, K_{ф2}$ – для углеродных нанотрубок-2;

$B_{ф3}, K_{ф3}$ – для углеродных нанотрубок-3;

$B_{к1}, K_{к1}$ – для оксида алюминия;

$B_{к1}, K_{к2}$ – для полиэтилена низкого давления.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения подобраны, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i$$

Где: К – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таким образом, по сравнению с выбранными материалами, наибольшей конкурентоспособностью обладают углеродные нанотрубки.

4.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности), и Threats (угрозы). SWOT-анализ – комплексный анализ исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ проекта даёт возможность оценить факторы и явления, помогающие или препятствующие продвижению проекта на рынок [8]

Первый этап – описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Повышение характеристик в целом; С2. Наличие требуемого оборудования; С3. Наличие квалифицированного руководителя;	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Высокое число аналогичных проектов; Сл2. Возможное наличие небольшой погрешности измерительными приборами; Сл3. Отсутствие определённой специализированной техники.
Возможности: В1. Повышение качества продукции; В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт; В3. Минимальные затраты продукт В4. Расширение использования в отраслях промышленности.	Угрозы: У1. Возможное отсутствие спроса на новую технологию; У2. Развитая конкуренция технологий производства.

Сильные и слабые стороны научно-исследовательского проекта, его возможности и угрозы основаны на результатах анализа, проведенного в

предыдущих разделах бакалаврской работы.

Второй этап – выявление соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должно помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

Таблица 4.3 - Сильные стороны исследования и возможности

		Сильные стороны		
		С1	С2	С3
Возможности проекта	В1	+	0	0
	В2	+	+	+
	В3	0	+	+
	В4	+	0	0

При анализе данной интерактивной таблицы можно выделить следующие соответствия сильных сторон и возможностей внешней среды: В1С1, С2С3, В2С1, С2В3, С1С3.

Таблица 4.4 – Слабые стороны исследования и возможности

		Сильные стороны		
		Сл1	Сл2	Сл3
Возможность исследования	В1	0	-	+
	В2	-	0	0
	В3	0	0	0
	В4	+	0	0

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие соответствия слабых сторон возможностям окружающей среды: В1Сл1Сл3, В2Сл3.

Таблица 4.5 – Сильные стороны исследования и угрозы

		С1	С2	С3
Угрозы	У1	+	-	0
	У2	+	+	0

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие угрозы исследования: У1С1, У2С1, У2С2, У1С2.

Таблица 4.6 – Слабые стороны исследования и угрозы

		С1	С2	С3
Слабые стороны исследования	У1	-	0	+
	У2	-	0	-

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие слабые стороны исследования: У1Сл1, У2Сл1, У1Сл3 У2Сл3.

В рамках третьего этапа составлена итоговая SWOT-матрица, приведённая в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – SWOT-таблица

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	<p>С1.Повышение эффективности производственных процессов;</p> <p>С2. Уменьшение пористости увеличение твердости</p> <p>С3.Наличие необходимых установок для проведения испытаний;</p> <p>С4. Меньшие затраты на выпуск изделия работе из керамики</p>	<p>Сл1. Малое количество керамических предприятий по распространению и производству работы технической керамики.;</p> <p>Сл2. Отсутствие фактическое квалифицированных работников для отдельной применения материал концепции в различных отраслях.;</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Появление дополнительного спроса на конечный продукт;</p> <p>В2. Возможность повышения использования на мировом уровне;</p> <p>В3. Использование во многих практических отраслях;</p> <p>В4. Появление дополнительного спроса на новый циркониевый</p>	<p>Комбинируя разные порошки, можно создать материалы нового поколения, которых не было ранее. Улучшив свойства керамики нового поколения, можно вывести продукт на более высокий уровень продаж .</p>	<p>Допустив увеличение спроса на конечный продукт ,есть вероятность что будет нехватка времени и производственных сил для ее реализации</p>

продукт.		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на некоторые виды керамики У2. Повышение стоимости оборудования	Наличие нового оборудования неизбежно повысит его стоимость, что отразится на стоимости конечного продукта. Увеличив твердость и уменьшив пористость не популярных видов керамики, мы увеличим спрос на данный продукт, но цена неизбежно возрастет	Главной угрозой проекта является возможное увеличение цены на оборудование

4.4 Планирование научно-исследовательской работы

4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

1. Определение структуры работ в рамках научного исследования;
2. Определение участников каждой работы;
3. Установление продолжительности работ;
4. Построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований сформируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей.

В данном разделе требуется составить перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, провести распределение исполнителей по видам работ.

Работу выполняли 2 человека: научный руководитель (науч. рук.) от отделения ММС ТПУ, студент-дипломник (студент). Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице.4.8

Таблице.4.8 -Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Выдача задания	1	Составление и получение задачи на НИР	Науч. рук., инженер
	2	Получение порошка углеродных нанотрубок	Науч. рук., инженер
Литературный обзор	3	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер
	4	Выбор направления исследований	Науч. рук., инженер
Составление плана работ	5	Календарное планирование работ по теме	Науч. рук., инженер
Проведение испытаний	6	Получение заготовок и измерение их плотности и твёрдости	Инженер
	7	Получение заготовок и изготовление образцов для исследования на прочность	Инженер
	8	Проведение исследования на прочность и износ	Инженер
	9	Обработка данных	Науч. рук., инженер
Обсуждение результатов	10	Научное обоснование результатов и выводы	Науч. рук., инженер
Составление отчета	11	Оформление отчета НИР	Инженер

4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоёмкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоёмкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, поскольку зависит от большого числа трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож} i$

используется следующая формула:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}$$

Где $t_{ож\ i}$ – трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоёмкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{max\ i}$ – максимально возможная трудоёмкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоёмкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_r , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчёта заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{PI} = \frac{t_{ож\ i}}{Ч_i}$$

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

$t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

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

4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

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:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}}$$

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:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

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.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности.

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14},$$

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} необходимо округлить до целого числа.

Все рассчитанные значения сведены в таблицу 4.9

Таблица 4.9 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

Название работы	Трудоёмкость работ						исполнен		T _{pi} дни		T _{ki} дни	
	t _{min i} , чел.-дни		t _{max i} , чел.-дни		t _{ож i} , чел.-дни							
	Науч.рук	инженер	Науч.рук	инженер	Науч.рук	инженер						
1. Составление и получение задачи на НИР	4	1	5	1	4,5	1	+	+	2.2	1	2.7	1.2
2. Получение порошка углеродных нанотрубок	10	10	12	12	11	11	+	+	5.5	5.5	6.7	6.7
3. Подбор и изучение	-	18	-	24	-	20.	-	+	-	20.	-	25

материалов по теме						4				5		
4. Выбор направления исследований	3	2	4	3	3.5	2.5	+	+	1.7	1.7	2	2
5. Календарное планирование работ по тем	2	1	3	2	2.5	1.5	+	+	1.2	0.7	2.5	0.9
6. Получение заготовок и измерение их плотности и твёрдости	-	2	-	3	-	2.5	-	+	-	2.5	-	3
7. Получение заготовок и изготовление образцов для исследования на прочность и теплопроводность	-	5	-	6	-	5.5	-	+	-	2.5	-	3
8. Проведение исследования на прочность	-	5	-	6	-	5.5	-	-	м	5,5	-	6,7
9. Содержание работ	3	3	4	4	3,5	3,5	+	+	1,7	1,7	2	2
10. Обработка данных	4	4	5	5	4,5	4,5	+	+	2,2	2,2	3,5	3,5
11. Научное обоснование результатов и выводы	-	15	-	24	-	18,5	-	+	-	18,5	-	22,5

На основе таблицы 4.9 строится календарный план-график для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам и декадам за период времени дипломирования.

Таблица 4.10 – Календарный план-график проведения НИР по теме

№ работ	исполнитель	Т к ,к ал. дн	Продолжительность выполнения работ													
			февраль			март			апрель			май			июнь	
			3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1.	Науч. рук., инженер	3	■	■												
2.	Науч. рук., инженер	10		■	■											

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_i \cdot N_{рас\ xi},$$

Где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{рас\ xi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, m^2 и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ m^2 и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25 % от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, занесены в таблицу 4.11.

Таблица 4.11 – Материальные затраты на исследование

Наименование	Единица измерения	количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
Порошок ZrC	кг	0.1	2000	230
Порошок ZrO2	кг	0,1	500	57,7
Порошок ZrN,	кг	0,1	2000	230
Нанопорошок алюминия	кг	0,1	2000	230
Абразивы	шт	15	35	603
Спирт этиловый ректификованный ГОСТ 5962-2013	л	0,3	1200	414
Вата медицинская	кг	0,3	400	138
Пластификатор	кг	0,1	200	30
Алмазная паста	кг	0,03	350	12,075
Перчатки	шт	4	7	32,2
Царская водка	л	0,1	150	17,25
итого				2030

4.4.6 Расчет затрат на специальное оборудование НТИ

При проведении исследования производить покупку специального оборудования не потребовалось, так как все необходимое оборудование уже находилось, либо на базе отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ. Поскольку затраты на спецоборудование равны нулю, необходимо посчитать его амортизацию.

Таблица 4.12 – Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Срок службы, год	Время эксплуатации и, дн.	Амортизация оборудования за время использования, руб.
1	Весы	19000	3	5	85,9
2	Дифрактомер XRD-7000 Shimadzu	600000	10	2	3287
3	Планетарная мельница Активатор 2SL	600000	15	10	382,64
4	Компьютер	40000	3	10	156,6
5	Микроскоп ЛабоМет-И	200000	5	3	258,8
6	Наноиндентор NanoIndenter G 200	6000000	10	2	25362,6
7	Растровый микроскоп JSM-840 фирмы «Jeol»	580000	10	2	3178
Итого					32700

Рассчитаем амортизацию оборудования техники Иам.обор за один день, по следующей формуле:

$$I_{\text{ам.обор}} = \left(\frac{T_{\text{исп.обор.}}}{365} \right) * K_{\text{обор}} * N_a$$

Где $T_{\text{исп.обор}}$ – время использования оборудования;

365 – количество дней в году;

$K_{\text{обор}}$ – стоимость оборудования;

N_a – норма амортизации.

$$N_a = \frac{1}{T_{\text{с.с.обор}}}$$

Где $T_{\text{с.с.обор}}$ – срок службы оборудования;

4.5 Основная заработная плата исполнителей темы

В статью включается основная заработная плата научных и инженернотехнических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоёмкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30 % от тарифа или оклада.

НИР проводили 2 человека: доцент отделения материаловедения машиностроения (зав. лаб.) в ТПУ – научный руководитель работы (науч. рук.) и инженер-дипломник (инж.). Вследствие того, что в качестве инженера лаборатории выступал студент (дипломник), то расчёт статьи по основной заработной плате будет учтён лишь для научного руководителя.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн.}} + Z_{\text{доп.}}$$

Где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн.}} = Z_{\text{дн}} * T_p$$

Где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. ;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_M * M}{F_D}$$

Где Z_M – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

При отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

При отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_D – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 17).

$Z_{\text{осн}}$ и $Z_{\text{зп}}$ для научного руководителя:

$$Z_{\text{осн.}} = \frac{Z_M * M}{F_D} * T_p = \frac{56893 * 11,2}{239} = 77318 \text{ руб.}$$

Для инженера:

$$Z_{\text{осн.}} = \frac{Z_M * M}{F_D} * T_p = \frac{12336 * 10,4}{229} = 61066 \text{ руб.}$$

Таблица 4.13 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
выходные дни	52	44
праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
отпуск	52	52
невыходы по болезни	8	8
Действительный годовой фонд рабочего времени	239	229

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в

ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1. Оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2. Стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3. Иные выплаты; районный коэффициент.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} * (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) * k_{\text{р}}$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{\text{тс}}$);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2-0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от $Z_{\text{тс}}$);

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

На основании пункта 1 ст. 58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.14

Таблица 4.14 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	$Z_{\text{осн}}$, руб	$Z_{\text{доп}}$, руб
Научный руководитель	54000	6480
Студент-выпускник	87200	10464
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды, $k_{\text{внеб.}}$	0,28	
Итого:	44279,9 руб.	

4.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Материальные затраты НИИ	2030	Пункт 1.3.1
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	32700	Пункт 1.3.2
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	141200	Пункт 1.3.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	16934	Пункт 1.3.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	44279	Пункт 1.3.3
6. Накладные расходы	37945	16% от суммы ст. 1-5
7. Бюджет затрат НИИ	275000	Сумма ст. 1-6

4.7 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его

нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{фин } p}^{\text{исп. } i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где $I_{\text{фин } p}^{\text{исп. } i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

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

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

$$I_{\text{фин } p}^{\text{исп. } i} = \frac{275000}{350000} = 0,78$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i * b_i$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсо эффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_{ia}, b_{ip} – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1 (данный проект)	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя		0,1	5	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)		0,15	4	3	3
3. Экономичность		0,15	4	3	3
4. Энергосбережение		0,20	4	3	3
5. Надежность		0,25	4	4	4
6. Материалоемкость		0,15	5	4	5
Итого:		1	4.3	3.5	3.6

$$I_{p-исп1} = 0,1 * 5 + 0,15 * 4 * 3 + 0,2 * 4 + 0,25 * 4 = 4,1$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 * 4 + 0,15 * 3 * 2 + 0,15 * 4 + 0,2 * 3 + 0,25 * 4 = 3,5$$

$$I_{p-исп3} = 0,1 * 4 + 0,15 * 3 + 0,15 * 3 + 0,2 * 3 + 0,25 * 4 + 0,15 * 5 = 3,65$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки (Исп.1) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп.1}}{I_{фин p}} = 2739$$

Таким образом Исп.1 = 5,06, Исп.2 = 4,32, Исп.3 = 3.65

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта (\mathcal{E}_{cp}):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{фин p}}$$

Таблица 4.17 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,78	0,85	0,91
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,3	3,5	3,6
3	Интегральный показатель эффективности	5,06	4,32	3,65
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,17	1,18

Значения интегральных показателей эффективности позволяют выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Наиболее эффективна магистерская разработка

Выводы по разделу

В ходе работы был проведен экономический анализ проекта, посчитаны разного рода затраты, зарплатные отчисления, составлен SWOT анализ, выявлены сильные и слабые стороны проекта, выявлены конкуренты и произведено сравнение с похожими конкурирующими разработками, составлен календарный рейтинг план с расчетом трудозатрат, а так же построена диаграмма Ганта на основе этих данных.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ11	Пэн Цзыи

Школа	ИШНПТ	Отделение (НОЦ)	Отделение материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Горячее прессование композиционных материалов на основе карбонитридов циркония и титана

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования: образцы на основе оксикарбонитридов циркония и титана, полученные методом горячего прессования.</p> <p>Область применения: энергетика, производство оборудования, промышленность.</p> <p>Рабочая зона: лаборатория</p> <p>Размеры помещения составляет 8×6×4 м, при общей площади 48 м²</p> <p>Количество и наименование оборудования рабочей зоны</p> <p>потенциостат бипотенциостат для вращающегося кольцевого дискового электрода</p> <p>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования,</p> <p>осуществляющиеся в рабочей зоне проведена включающее 6 персональных компьютеров, оптический микроскоп, микротвердомер ПМТ-3, установка «Смеситель С2.0», мельница «Активатор-2SL». керамика состава 33% ZrO₂ - 33% ZrN - 34% TiC</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда"; 2. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения); 3. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27. 12.2018). 4. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место сидя и работа. Общие эргономические требования.
--	---

<p>2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>Опасные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с электрическим током; 2. Повышенная или пониженная температура материальных объектов рабочей зоны; 3. Химически вредные вещества в воздухе рабочей зоны. <p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Повышенным уровнем и другими неблагоприятными характеристиками шума; 2. Активное наблюдение за ходом производственного процесса, монотонность труда, перенапряжение анализаторов; 3. Недостаточная освещенность рабочей зоны. <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения.</p>
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p>Воздействие на селитебную зону: отсутствует. Воздействие на литосферу: утилизация бумаги (отход V класса опасности). Воздействие на гидросферу: поступление наночастиц (отходов III класса опасности) в канализацию. Воздействие на атмосферу: выбросы из вентиляционных систем, содержащие неорганические наночастицы различной степени опасности..</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p>Возможные ЧС техногенные аварии (пожар, авария электроэнергетических систем); случайное высвобождение нано порошка и превышение ПДК. Наиболее типичная ЧС <u>возникновение пожара</u></p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич Ольга Алексеевна	к.б.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ11	Пэн Цзыи		

Раздел 5 «Социальная ответственность»

Введение

Данная работа выполнялась в корпусе № 8 Томского Политехнического Университета. Она относится к научно-исследовательским работам и выполняется с целью расширения, углубления, систематизации знаний по определенной научной проблеме и создания научного задела. Работа посвящена исследованию закономерностей и механизмов консолидирования многокомпонентных керамических материалов на основе оксикарбонитридов циркония и титана. В процессе проведения исследований необходимо предусмотреть ряд мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранения здоровья и работоспособности исследователя, т.к. возможно воздействие электрического тока, высоких температур, повышенных умственной и нервно-психологической нагрузок и других факторов.

В разделе «производственная и экологическая безопасность» рассмотрены вопросы по производственной санитарии, электробезопасности, охране окружающей среды и чрезвычайным ситуациям применительно к данной ВКР. А так как работа сопряжена с большой умственной и нервно-психологической нагрузкой, то необходимо особое внимание уделить освещению в помещении, от которого зависит сохранность зрения, состояние центральной нервной системы, безопасность работы.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Работник лаборатории работает в двух положениях: сидя (преимущественно) и стоя. Рабочее место для выполнения работ сидя организуют при легкой работе, не требующей свободного передвижения работающего, а также при работе средней тяжести в случаях, обусловленных особенностями технологического процесса. Категории работ - по ГОСТ 12.1.005-88 [40]. Конструкция рабочего места и взаимное расположение всех его элементов (сиденье, органы управления, средства отображения информации и т.д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы. Рабочее место должно быть организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и (или) методических указаний по безопасности труда.

6. Электробезопасность в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 [41] ССБТ обеспечивается: конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты, организационными и техническими мероприятиями.

7. Требования к планам эвакуации в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.143-2002 [42] включает в себя указание путей эвакуации, эвакуационных выходов и мест размещения спасательных средств, аварийных выходов.

Согласно ТК РФ, N 197 – ФЗ [43] каждый работник обладает правом на:

- рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
- обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве;
- обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя;

– внеочередной медицинский осмотр в соответствии с медицинскими рекомендациями с сохранением за ним места работы (должности) и среднего заработка во время прохождения указанного медицинского осмотра;

– гарантии и компенсации, установленные в соответствии с настоящим Кодексом, коллективным договором, соглашением, локальным нормативным актом, трудовым договором, если он занят на работах с вредными и (или) опасными условиями труда;

– повышенные или дополнительные гарантии и компенсации за работу на работах с вредными и (или) опасными условиями труда могут устанавливаться коллективным договором, локальным нормативным актом с учетом финансово-экономического положения работодателя.

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Энергоснабжение лаборатории осуществляется от трехфазной сети 380/220 В с глухозаземленной нейтралью, переменного тока частотой 50 Гц. Электрооборудование, используемое в лаборатории согласно ПУЭ относится к установкам напряжением до 1000 В. Условия, создающие особую опасность (особая сырость, химически активная или органическая среда, токопроводящая пыль и др.) в данном помещении отсутствуют. Поэтому по степени опасности поражения электрическим током помещение лаборатории относится к классу помещений без повышенной опасности, т.к. отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к заземленным металлическим поверхностям и корпусу оборудования.

Рабочая зона - это часть пространства, в котором осуществляет основная трудовая деятельность, и проводится большая часть рабочего времени. При организации рабочего места, необходимо соблюдать следующие основные условия: оптимальное размещение оборудования, входящего в состав рабочего места; достаточное рабочее пространство, позволяющее

осуществлять все необходимые движения и перемещения; необходимо естественное и искусственное освещение для выполнения поставленных задач; уровень акустического шума не должен превышать допустимого значения.

2. ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);

1.1 На работу в химико-аналитические лаборатории принимаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории.

1.2 Вновь поступающие на работу допускаются к исполнению своих обязанностей только после прохождения вводного инструктажа о соблюдении мер безопасности, инструктажа на рабочем месте и после собеседования по вопросам техники безопасности.

1.3 Прохождение инструктажа обязательно для всех принимаемых на работу независимо от их образования, стажа работы и должности, а также для проходящих практику или производственное обучение.

1.4 Периодический инструктаж должен проводиться на рабочем месте дважды в год.

1.5 При переводе сотрудника на новые виды работ, незнакомые операции, перед работой с новыми веществами, а также в случае нарушения работником правил техники безопасности проводится внеплановый инструктаж.

1.6 Проведение всех видов инструктажа регистрируется в журнале.

1.7 Распоряжением по лаборатории в каждом рабочем помещении назначаются ответственные за соблюдением правил техники безопасности, правильное хранение легковоспламеняющихся, взрывоопасных и ядовитых веществ, санитарное состояние помещений, обеспеченность средствами индивидуальной защиты и аптечками первой помощи с необходимым набором медикаментов.

1.8 Проведение вводного инструктажа, контроль выполнения правил техники безопасности во всей лаборатории и ведение журнала инструктажа осуществляет назначенное начальником лаборатории должностное лицо, в подчинении которого находятся ответственные рабочих помещений.

1.9 Все работающие в лаборатории должны быть обеспечены необходимой спецодеждой и средствами индивидуальной защиты.

4. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место сидя и работая. Общие эргономические требования.

1.1. Рабочее место для выполнения работ сидя организуют при легкой работе, не требующей свободного передвижения работающего, а также при работе средней тяжести в случаях, обусловленных особенностями технологического процесса Категории работ— по ГОСТ 12.1.005—76.

1.2. Конструкция рабочего места и взаимное расположение всех его элементов (сиденье, органы управления, средства отображения информации и т. д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы.

1.3. Рабочее место должно быть организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и (или) методических указаний по безопасности труда.

5.2.1 Производственная безопасность

Данная работа выполнялась в лабораториях Национально-исследовательского Томского Политехнического Университета. Она относится к научно-исследовательским работам, выполняется с целью расширения, углубления, систематизации знаний по определенной научной проблеме. Работа посвящена синтезу оксикарбонитридных фаз. В процессе проведения исследований необходимо предусмотреть ряд мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранения здоровья и

работоспособности исследователя, т.к. возможно воздействие электрического тока, высоких температур, вредных веществ, повышенных умственной и нервно- психологической нагрузок и других факторов.

Таблица 5.1 – Возможные вредные и опасные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Нормативные документы
1. Производственные факторы, связанные с электрическим током;	СанПиН 2.2.4-548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
2. Воздушная среда и микроклимат студии	
3. Химически вредные вещества в воздухе рабочей зоны.	ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
4. Повышенным уровнем и другими неблагоприятными характеристиками шума;	ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
5. Активное наблюдение за ходом производственного процесса, монотонность труда, перенапряжение анализаторов;	СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение.
6. Недостаточная освещенность рабочей зоны.	Актуализированная редакция ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.

По характеру физической нагрузки, данная исследовательская работа относится к разряду легких, но она связана с большой умственной нагрузкой. Длительная работа в помещении при повышенной или пониженной температуре и влажности воздуха, плохом освещении, а также при наличии других опасных и вредных производственных факторов, неблагоприятно сказывающихся на здоровье работающего, что неизбежно влечет за собой снижение производительности труда

5.2.2 Анализ вредных и опасных производственных факторов и обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

- Воздушная среда и микроклимат студии

Пониженная подвижность воздуха в помещении часто вызывала духоту – это связано с плохой циркуляцией воздуха, уменьшением количества кислорода и увеличением углекислого газа. На это могло повлиять отсутствие вентиляции

и систем кондиционирования. Решить проблему поможет проветривание, а также установка в рабочее помещение вентиляторов или систем кондиционирования, но стоит учитывать, что согласно СанПиН 2.2.4.548–96 повышенная скорость воздуха в помещении вызывает ощущение сквозняка, поэтому подвижность воздуха не должна превышать 0.1 м/с.

Работы делятся на три категории тяжести на основе общих энергозатрат организма. Работа, относящаяся к инженерам – разработчикам, считается категорией легких работ. Оптимальные и допустимые показатели температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 5.2 [44].

Таблица 5.2 – Требования к микроклимату помещения

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Легкая - Ia	22-24	40-60	0,1
	Легкая - Ib	21-23	40-60	0,1
Теплый	Легкая - Ia	23-25	40-60	0,1
	Легкая - Ib	22-24	40-60	0,2

В помещении, где проводились испытания, не все показатели сходятся

с нормативными. Показатели температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Условия микроклимата в производственных лабораториях ТПУ

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	легкая	20	25	≤ 0.1

Для обеспечения оптимальных и допустимых показателей микроклимата в помещении во время холодного периода года следует применять средства защиты рабочих мест от остекленных поверхностей оконных проемов, дабы не было охлаждения, но, так как в лабораториях установлены пластиковые окна, применение средств защиты не потребовалось. В теплый период года необходимо предусмотреть защиту от попадания прямых солнечных лучей [45].

- Повышенным уровнем и другими неблагоприятными характеристиками шума

В процессе проведения работы для измельчения и смешивания порошков ZrO_2 , ZrC , ZrN используется центробежная машина с планетарно движущимися барабанами. Материал дробится и измельчается в размольных барабанах при помощи мелющих шаров. На мелющие шары и материал действуют центробежные силы, обусловленные вращением барабанов вокруг собственной оси и вращающимся опорным диском.

Уровень шума может быть выше ~ 80 дБ (А). Колебания сильно зависят от скорости, измельчаемого материала и типа мелющих шаров. Если уровень шума достигает 70-90 децибел (дБ), при продолжительном воздействии на человека происходит снижение остроты зрения, слуха, повышается кровяное давление, понижается внимание. Сильный продолжительный шум может

стать причиной изменений сердечно-сосудистой и нервной систем [46].

Основной документ, регламентирующий максимально допустимые уровни шума при которых можно работать без использования противозумных наушников (или берушей) представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96. "Шум на рабочих местах, в помещениях"

Вид трудовой деятельности	Максимально допустимый уровень шума (дБ), в полосах следующих октав (Гц).									Эквивалентные уровни шума, дБА
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Научная работа, расчеты, конструирование.	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50
Сосредоточенная работа в шумных помещениях с шумным оборудованием	103	91	83	77	73	70	68	66	64	75

Планетарная мельница является устройством с силовым электропитанием (380В, 3 фазы) и высокоскоростными движущимися механическими частями (барабанами). Место установки мельницы должно быть оборудовано: подводом электроэнергии 380 V, 3 фазы, 4 проводная проводка, подводимая мощность не менее 2.5 КВт, подводом охлаждающей воды (водопровод), сливом воды (канализация), столом для установки мельницы, вытяжным шкафом для загрузки и разгрузки барабанов, просева порошка [47].

- Средства защиты от повышенного уровня вибрации

В данной работе вибрация возникает при использовании вибропривода и при воздействии внешних факторов.

Вибрация является вредным производственным фактором. Вибрация - это механические колебания твёрдых тел, передаваемые организму человека. Они могут быть причиной расстройства сердечно-сосудистой и нервной системы, а также опорно-двигательной системы человека. Уровень вибрации в пределе - $\leq 65-75$ дБ (СН 2.2.4/2.1.8.566-96). Измерение вибрации производится прибором ВШВ-003, снабженным датчиком вибрации. Нормативным документом, рассматривающим уровни шума для различных категорий рабочих мест, служебных помещений является ГОСТ 12.1.003-88. Применение средств защиты не требуется [48-49].

- Производственные факторы, связанные с отсутствием или недостатком необходимого искусственного освещения

Расчет системы искусственного освещения проводится для прямоугольного помещения, размерами: длина $A = 8$ (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.

Коэффициенты отражения стен $\rho_c = 30$ %, потолка $\rho_n = 50$ %.

Коэффициент запаса $k = 1,5$, коэффициент неравномерности $Z = 1,1$.

Для люминесцентных светильников типа ОД величина λ , показывающая относительное расстояние между светильниками равна 1,4.

Определяем расчетную высоту светильника над рабочей поверхностью при

высоте подвеса светильника $h_c = 0,7$ м:

$$h = H - h_c - h_{pn} = 4 - 0,7 - 0,9 = 2,4 \text{ м}$$

Расстояние между рядами светильников:

$$L = 1,4 \cdot h = 1,4 \cdot 2,4 = 3,36 \text{ м}$$

Расстояние от крайнего ряда светильников до стены:

$$L/3 = 3,36/3 = 1,12 \text{ м}$$

Количество рядов светильников и количество светильников в ряду:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(B - \frac{2}{3}L)}{L} + 1 = \frac{(6 - \frac{2}{3} \cdot 3,36)}{3,36} + 1 \approx 2$$

$$n_{\text{св}} = \frac{(A - \frac{2}{3}L)}{l_{\text{св}} + 0,5} = \frac{(8 - \frac{2}{3} \cdot 3,36)}{1,230 + 0,5} \approx 3,$$

где $l_{\text{св}}$ – длина светильника типа ОД-2-40, м.

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 (Рисунок 5.1).

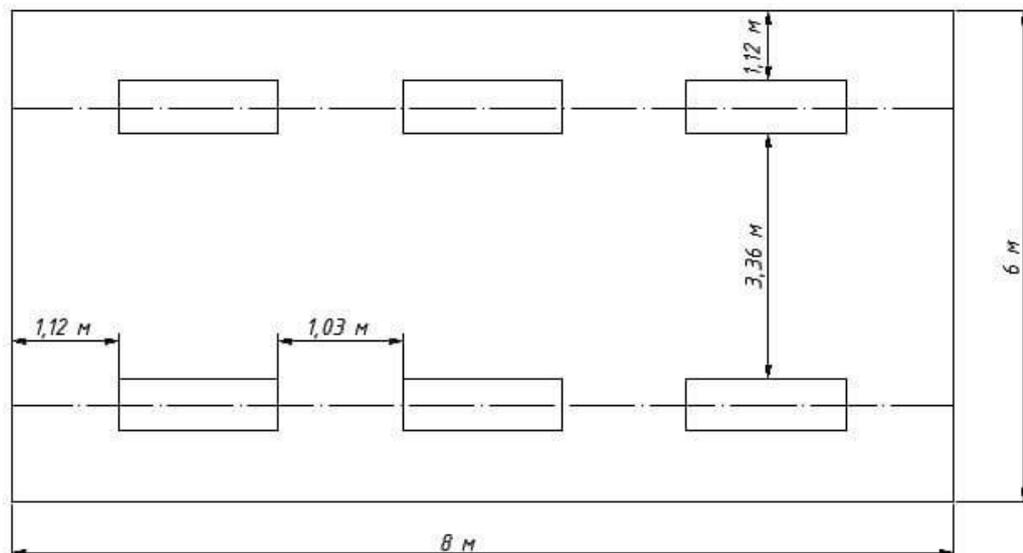


Рисунок 5.1 – План размещения

СВЕТИЛЬНИКОВ

Индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A + B)} = \frac{48}{2,4 \cdot (8 + 6)} = 1,42$$

Коэффициент использования светового потока при $i = 1,42$ и заданных коэффициентах отражения стен и потолка: $\eta = 52 \%$.

Потребный световой поток ламп в каждом из рядов:

$$\Phi_{\text{л.расч.}} = \frac{E_{\text{н}} K_{\text{з}} Z S}{N \eta} = \frac{300 \cdot 1,8 \cdot 1,1 \cdot 48}{16 \cdot 0,41} = 4346 \text{ лм,}$$

$\Phi_{\text{л.станд.}}$ для ламп ЛД мощностью 40 Вт равен 2300 лм.

Проверим выполнение условия:

$$\begin{aligned}
 -10\% &\leq \frac{\Phi_{\text{л.станд.}} - \Phi_{\text{л.расч.}}}{\Phi_{\text{л.станд.}}} \cdot 100\% \leq +20\% \\
 -10\% &\leq \frac{2300 - 4346}{2300} \cdot 100\% \leq +20\% \\
 -10\% &\leq -8,89\% \leq +20\%
 \end{aligned}$$

Условие выполняется, т.е. необходимый световой поток обеспечивается.

Определяем электрическую мощность осветительной установки:

$$P = 16 \cdot 40 = 640 \text{ Вт}$$

5.3 Экологическая безопасность

Научно-исследовательская лаборатория в процессе выполнения ВКР и сам объект исследования не оказывает влияние на природную окружающую среду. В процессе работы могут образовываться только небольшие отходы порошков. Отходы после переработки могут найти применение в производстве вторичных сплавов, в металлургическом производстве. Способ утилизации заключается в том, что порошки, преимущественно прессуют с одновременным отжигом. Данный процесс относится к области утилизации отходов промышленности, а именно к переработке металлического порошка. Продукт переработки может найти применение в производстве вторичных сплавов, в черной металлургии при легировании.

Во всех крупных городах есть фирмы, занимающиеся утилизацией светильников. В Томске таких фирм несколько. Это один из вариантов утилизации.

НИР не влияет на гидросферу, т.к. все исследования происходят в закрытых помещениях, а отходы не выбрасывают в воду [50].

На первом этапе НИР происходит предварительная подготовка материала. Таким материалом является порошки. Данный материал поступает лаборатории, как правило, в насыпном или упакованном виде. При работе с данным веществом следует учитывать, что входящие в его состав фракции являются мелкодисперсными. Данное обстоятельство не позволяет работать с материалом на открытом воздухе, т.к. велика вероятность распространения частиц порошка на многие километры. Кроме того, исключив работу с

порошками на открытом воздухе, нельзя полностью исключить его распространение на прилегающие территории и поступление в водные объекты(гидросфера), чему способствует транспортировка, обработка, утилизация материала после завершения работы. Распространение частиц порошков оказывает негативное влияние в большей степени на почву(литосфера), изменяя ее кислотно-щелочной баланс, а также на растительный покров, закупоривая поры и нарушая тем самым растительный метаболизм.

Так как подготовка порошков происходит в закрытом помещении, какое- то количество порошка может загрязнить рабочую зону при пересыпании. При проведении данной работы окна бывают открыты, тем самым часть порошковых частиц выводится наружу вместе с воздухом, тем самым наносит вред атмосфере. Чтобы этого избежать надо проводить работу максимально внимательно и аккуратно, а в помещении должен стоять вытяжной шкаф [51]

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Непосредственно в лаборатории могут возникнуть взрыв оборудования и пожар.

Причиной взрыва может стать разгерметизация, искра, удар молнии.

При взрыве образуется очаг взрыва, ударная волна которого способна вызвать масштабные разрушения. Также при взрыве возникает световое излучение – совокупность инфракрасного, ультрафиолетового и видимого излучений [52].

Причиной пожара в лаборатории может быть:

- нарушение технологического режима;
- короткое замыкание, перегрузки и большие переходные сопротивления;
- износ и коррозия оборудования и др.

Используемый технологический процесс согласно СНиП 11-2-80

относится к категории Д, т.к. использует негорючие вещества в холодном состоянии. В данном случае источником возгорания может оказаться неисправность и неправильная эксплуатация электроустановок.

Согласно требованиям противопожарной безопасности, СНиП 2.01.02 – 85 предусмотрены средства пожаротушения: огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5, пожарный кран с рукавом и ящик с песком. Кроме того, каждое помещение оборудовано системой противопожарной сигнализации. Пожарные извещатели преобразуют неэлектрические физические величины в электрические, которые в виде сигнала определенной формы направляются по проводам на приемную станцию [53].

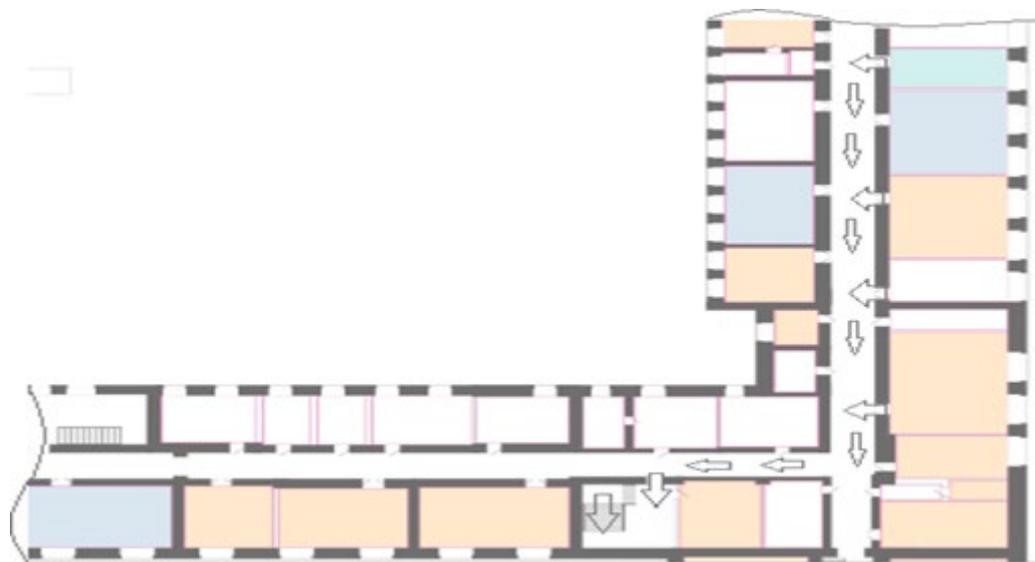


Рисунок 5.2 – План эвакуации при ЧС из лабораторий Ом НИ ТПУ

На случай возникновения чрезвычайной ситуации должен быть предусмотрен следующий комплекс мероприятий: рассредоточение и эвакуация; укрытие людей в защитных сооружениях; обеспечение индивидуальными средствами защиты; организация медицинской помощи пострадавшим.

В чрезвычайной обстановке особенно важное значение имеют сроки

эвакуации людей за пределы зон возможного поражения или разрушений. В наиболее короткие сроки эвакуацию можно провести комбинированным способом, который заключается в том, что при его применении массовый вывод населения пешим порядком сочетается с вывозом некоторых категорий населения всеми видами имеющегося транспорта [54].

Вывод по разделу:

Величины всех факторов производства на изучаемых рабочих местах соответствуют критериям, также продемонстрированным в этом разделе, за исключением элементов, оказывающих психофизиологическое воздействие на организм человека. Для минимизации воздействия этого фактора на организм человека достаточно соблюдать мероприятия, приведенные в МР 2.2.9.2311-07 «Профилактика стрессовых состояний у работников различных видов профессиональной деятельности».

По ПУЭ категория места по электробезопасности соответствует первой категории – «Место без повышенной опасности». К месту без повышенного риска относится место без влажности, высокой температуры, токопроводящего пола, токопроводящей пыли и химической среды.

Согласно СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов внешней среды» категория интенсивности труда лаборатории относится к Ib классу (сидение, стояние или ходьба с физическими нагрузками).

По пожарной опасности лаборатории и здания могут быть отнесены к классу Д, т.е. местам, где негорючие вещества и материалы находятся в холодном состоянии.

Рассматриваемый объект оказывает низкое негативное воздействие на окружающую среду и относится к объектам III категории

Заключение

1. В ходе выполнения работы были исследованы физические и технологические свойства порошков оксида, карбида и нитрида циркония: гранулометрический состав, форма и размер частиц, прессуемость и формуемость.

2. Вакуумное спекание не дает высоких физико-механических свойств. Видно, что плотность после спекания уменьшилась, либо осталась неизменной практически у всех исследованных порошков. Этому есть два объяснения. Во первых, для таких тугоплавких соединений, которыми являются оксиды, карбиды и нитриды циркония, температура спекания 1500°C не обеспечивает диффузионный массоперенос и, следовательно, усадку. Во-вторых, разуплотнение, возможно произошло из-за фазовых переходов и химического взаимодействия компонентов.

3. В ходе выполнения работы разработана технология получения многокомпонентной керамики на основе оксикарбонитридов переходных металлов, включающей подготовку порошковых смесей ZrC, ZrO₂, TiC, ZrN заданных составов в планетарной мельнице и последующее горячее прессование в инертной атмосфере.

Полученная керамика состава 33% ZrO₂ - 33% ZrN - 34% TiC имела следующие физико-механические свойства: $E_{IT}=326159$ МПа, $H_{IT}=12683$ МПа.

Керамика состава 33% ZrO₂ - 33% ZrC - 34% ZrN имела модуль Юнга $E_{IT}=304452$ МПа и нанотвердость $H_{IT}=10769$ МПа.

Керамика состава 50% ZrO₂ - 50% ZrN имела модуль Юнга $E_{IT}=418902$ МПа и нанотвердость $H_{IT}=21975$ МПа.

Исследования микрошлифов горячепрессованных образцов показали, что спеченные оксикарбонитриды обладают выраженной гетерофазной структурой, соответствующей многокомпонентным материалам.

Представлены результаты проектирования и создания конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области, рассмотрены вопросы ресурсоэффективности, ресурсосбережения и социальной ответственности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00160\19 "Закономерности и механизмы синтеза керамических материалов нового поколения на основе тетраэдрических оксикарбонитридных фаз циркония и титана с использованием активирующего воздействия СВЧ-излучения".

Список используемых источников

1. Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия. Киев: Автоматическая сварка, 2008.
2. Цветков Ю.В. Самохин А.В., Алексеев Н.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий, 2006. Т.40, №2. С.120-126.
3. Yawei L., Nan L., and Runzhang Y., "Carbothermal Reduction Synthesis of Aluminium Oxynitride Spinel Powders at Low Temperatures," J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16 [3]. P. 185–186.
4. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing. J. Am.Ceram.Soc., 2005, 88 [2]. P. 450-452.
5. Shinichi Kikkawa, Naoya Hatta, and Takashi Takedaz. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum-Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. J. Am.Ceram.Soc., 2008. 91 [3]. P. 924–928.
6. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / под ред. Э.В. Козлова. Новосибирск : Наука, 1991. 184 с.
7. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчет скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // ФХОМ. 2001. №6. С.76-78
8. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Мальтина Е.И. Ультрадисперсные метал-лические порошки: модель начальной стадии спекания // Металлы. 1995. №1. С.127-132
9. Степанов Ю.Н., Алымов М.И., Евстратов Е.И. Влияние температуры на скорость усадки компактов из наночастиц // Физика и химия стекла. 2005. Т.31. №3. С.452-455
10. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Машиностроительная керамика. – СПб: Изд-во СпбТУ, 1997. – 726 с.

11. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
12. Семченко Г.Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: Штрих, 2000, – 304 с.
13. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Metallurgia, 1996. – 332 с.
14. Химическая технология керамики и огнеупоров / Под ред. П.П. Будникова. – М.: Стройиздат, 1972. – 551с.
15. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. – М.: Наука, 1993. – 112 с.
16. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.:Наука, 1993. 187 с.
17. de Jonge, N.; Ross, F.M. (2011). "Electron microscopy of specimens in liquid". Nature Nanotechnology. 6: 695–704.
18. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)
19. Chen Y. Y. et al. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel //Corrosion Science. – 2005. – Т. 47. – №. 11. – С. 2679- 2699.ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
20. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий
21. СНиП 23–05–95. Нормы проектирования. Естественное и искусственное освещение
22. СНиП 41-01-2003. Отопление, вентиляция и кондиционирование
23. СНиП 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений

24. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки
25. ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования
26. ГОСТ 10480-88. Автоматы механические для прессования изделий из металлических порошков. Параметры и размеры. Нормы точности
27. ГОСТ 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
28. ГОСТ 12.1.030–81. Защитное заземление, зануление
29. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов – М. : Бином, 2012. – 272 с.
30. ГОСТ Р 12.4.026-2001. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний
31. Министерство труда и социальной защиты Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rosmintrud.ru/> – 2015
32. Федеральный закон от 10.07.2012 N 117-ФЗ
33. Главное Управление МЧС по Томской области [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://70.mchs.gov.ru/>

Приложение

(справочное)

Hot pressing of composite materials based on zirconium and titanium carbonitrides.

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ11	Пэн Цзыи		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОМ	Матренин С.В_	к.т.н, доцент		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Учебная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Полякова Наталья Владимировна	к.ф.н.		

Introduction

Replacement of metals and alloys by high-entropic ceramic materials indicates that the increase in the use of ceramics in mechanical engineering, machine-tool construction, nuclear power, rocket production will provide a qualitative leap in the development of the industry, including by increasing the permissible operating temperature and, consequently, the power of power units. This is explained by the unique combination of properties inherent in ceramic materials, which favorably distinguishes them from metals - high melting point, low specific weight, high strength, rigidity.

The use of multicomponent ceramics in rocket production will provide a qualitative leap in the development of the industry, including by increasing the permissible operating temperature. However, despite the good prospects of using ceramics in engineering, the issue of their inherent high fragility remains relevant. Low resistance to defects and uncontrolled crack propagation are the main reasons for limiting the use of ceramics in technology.

The solution to the problem of low survivability and reliability of ceramic structures is simultaneously in the plane of creating new materials with an excellent set of properties compared with existing ceramics, and in the plane of organizing the structural-phase state, providing effective resistance to the nucleation and propagation of cracks.

From the point of view of creating new ceramic materials one of the promising directions is entropic stabilization of multicomponent systems. Minimization of the Gibbs free energy provides thermodynamic stability of high entropic systems at high temperatures and anomalous physical characteristics. Development of the entropic stabilization approach of multicomponent solid solutions of oxides, nitrides, metal carbides will allow to obtain ceramic materials with new performance characteristics.

1 Literature review

1.1 Transition Metals

Transition metals belong to region d and region ds of the periodic table (region d includes elements of period IIIB-VIIB, group VIII, excluding lanthanides and actinides. Region ds includes the elements of IB-IIB of the periodic table). Generally speaking, this region includes elements from 10 to 12 families, but does not include the f-zone (elements 58-71 in the periodic table are called transition elements to 4f, and elements 90-103 are called transition elements to 5f, they are both inner transition elements of the f-zone.).

1.1.1 Properties of transition metals

Because of the unfilled valence layer d orbital transition metal differs significantly from other elements based on the rule of eighteen electrons.

Because many elements in this region have many valence electrons in their electronic configuration (especially notably the manganese family, the d5 configuration), they are easier to lose, so these metals have variable valence. A transition metal can have an oxidation degree as high as +8. High oxidation degrees are present in the acid or acyl group of the metal. For the first transition system, high oxidation degrees are often the cause of strong oxidation, and they all form reductive divalent metal ions. For the second and third transition systems, low oxidation states are difficult to form because of the large atomic radius and high valence electron energy, and high oxidation states also do not oxidize. The second and third transition elements of the same family have the same atomic radii and the same properties.

Due to the presence of an empty d-orbital, the transition metal easily forms a complex. The metal element takes electrons in the hybrid orbital to reach a stable state of 16 or 18 electrons. When the complex requires the d-orbit of the valence layer to participate in the hybridization, the electrons on the d-orbital will rearrange to make the electrons fully paired. These substances are called diamagnetic substances. Conversely, if a single electron remains after rearrangement, the

resulting complex is paramagnetic. A substance that exhibits diamagnetic properties lacks color, whereas a substance with paramagnetic properties displays varying colors, with even the two isomers having different colors. Certain metal ions also exhibit characteristic colors due to the presence of one electron.

The majority of transition metals are found in the Earth's crust as oxides or sulfides, while stable presence is observed mainly in elements like gold and silver. The most typical transition metals are groups 4-10. The copper family can form complexes, but because the d10 configuration is too stable, the highest price can only reach +3. Rare earth metals close to the main group have only a few variable valence states. The 12 elements have only the variable valence state of mercury, and zinc is basically a major group metal. Because of differences in nature, the elements copper and zinc are sometimes not considered transition metals. The concept of element d is now reduced to 3-10, and the group of copper and zinc is collectively referred to as element ds.

1.1.2 Physical properties

Transition metals are characterized by hexagonal compact lattice, face-centered and volume-centered cubic lattice, metallic luster, high strength, good ductility, good performance, high thermal conductivity, high density, high hardness and high boiling point.

Metal density increases from left to right in the Mendeleev table, from top to bottom the atomic radius increases, the third transition metal has a particularly high density, and the heavy platinum metal has the highest density.

In addition to s-electrons, sub-external d-electrons can also become valence, forming metal bonds, forming stronger metal bonds. In each transition series, the chromium group metal has the highest melting point and high hardness.

Because the d-orbital of the transition metal is not saturated, the shielding effect of the core charge is poor, and the effective charge of the core from left to right increases in each cycle, and the radius decreases in turn. Because of the large

screening effect of the d structure, the atomic radius increases before and after the copper group element.

1.2 Multicomponent alloys of transition metals

The first detailed study of multicomponent alloys consisting of a large number of components in equal or nearly equal proportions was carried out by Vincent in 1981 and Knight in 1997, as reported at the RQ11 conference in Oxford in 2002 and then published by Cantor et. al. in 2004. Ranganathan discussed similar types of alloys in 2003 and described them as multi-material mixtures and described them as high entropy alloys. Recently, research on multicomponent and high entropy alloys has increased as researchers have recognised the potential to discover new materials with valuable properties in the unexplored phase space amid multicomponent systems. The term "high entropy alloys" has come to refer to multicomponent alloys that consist of a large number of components in equal or nearly equal proportions. They often have a surprisingly small number of phases with a wide solubility range, partly due to high entropy effects. In fact, there are many different types of multicomponent alloys, regardless of whether they contain a large number of components in equal or nearly equal proportions. Their formation depends on how they were developed.

1.3 Mechanical properties of ZrN ZrC

ZrN has the properties of high melting point, high thermal conductivity, and corrosion resistance. ZrN can be used as a fuel matrix in fourth-generation reactors due to its good compatibility with actinides. The high melting point, high binding energy, and low self-diffusion coefficient of ZrN make sintering difficult, and the volatility of nuclear fuel makes it necessary to use additives to effectively reduce the sintering temperature of ZrN. In this article, the densification of ZrN ceramics with the addition of Zr metal, phenolic resin and B4C was systematically studied. Using the Archimedes method, XRD, SEM, EDS and other test methods, the

three-point bending strength, Vickers hardness, indentation method and other characterization methods, sealing behaviour, diffusion properties and chemical reaction process of ZrN ceramics during the sintering process. The mechanical properties were studied. The different contents of metallic Zr and ZrN form non-stoichiometric nitrogen-deficient compounds ZrN_{1-x} as a result of the defect reaction, and Zr_2N is an intermediate product of the defect reaction. The lattice diffusion in which N vacancies predominate is affected by the defect concentration; therefore, in ZrN_{1-x} , the densification temperature gradually decreases with increasing N vacancies. For every 0.1 decrease in stoichiometric ratio, the densification temperature decreases by about 100°C . . Comparing hot-press sintering and pressureless sintering of ZrN_{1-x} ceramics, the density of the sample after hot-press sintering is significantly higher than that of pressureless sintering due to the significant influence of pressure on the chemical potential of the vacancies. The promotion of N vacancies for lattice diffusion and mass transfer significantly increases the force of grain growth, so different degrees of grain growth are observed in ZrN_{1-x} ceramics. Due to the increase in grain size and the appearance of brittle Zr_2N phase in $ZrN_{0.7}$, the impact strength of ZrN_{1-x} ceramics is lower, and the fracture toughness of $ZrN_{0.9}$ samples is $2.6 \pm 0.2 \text{ MPa m}^{1/2}$. . The two-stage sintering process leads to coarsening and increased porosity of ZrN_{1-x} ceramic grains. For ZrN_{1-x} ceramics with different measurement coefficients, the two-step method has the same effect on density and grain size. The density of ZrN ceramics is increased by introducing C into ZrN via phenolic resin. In the system, C enters the ZrN lattice to form ZrC_xN_y , and the N atoms react with ZrO_2 in the powder to form a $ZrO_x'N_y'$ solid solution present at the grain boundary. The Zener model confirms that the second phase of $ZrO_x'N_y'$ at the grain boundary can significantly inhibit the growth of ZrN grains by anchoring the grain boundary. With the increase of C content, the strength of ZrN ceramics with 5 mol.% C added is 333-48 MPa due to the strengthening of micrograins and the increase of strength of ZrN grain boundaries. B_4C promoted the sintering of ZrN ceramics by chemical

reaction with ZrN and ZrO₂ impurities, and the samples were completely dense. The final products are non-stoichiometric ratios ZrC_xN_y, ZrB₂ and BN in the solid solution of ZrN and C, and the content of B₄C is 1 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 20 mol%, x and y values are 0.01, 0.10, 0.18, 0.33 and 0.99, 0.94, 0.87, 0.66, respectively. After adding 10 mol.% B₄C, a certain amount of lamellar ZrB₂ crystals are formed in the sample, which strengthens the ZrN ceramic, and the bending strength reaches 524 ± 28 MPa.

1.4 Formation of the Zr_x(O - N - C) phase under the action of Carburisation of zircon at high temperatures

Structural ceramics based on nitrides, oxynitrides, and carbides have attracted attention due to their improved mechanical and thermal properties compared to ceramics fabricated for oxide-based systems.

Among these ceramics, compounds of the type ZrN - Si₂N₂O, ZrO₂ - Si₂N₂O, etc. are of interest for structural applications and there are several steps to obtain these composites such as Si₃N₄, ZrO₂, Si, etc.

Mazzoni and Mazzoni et al. carried out an extensive study of nitridation reactions (carbon reduction and co-nitridation) of oxygen-containing compounds to obtain a wide range of nitrogen-containing products and carbides.

These reactions are an important alternative to the use of zirconium compounds to obtain composites such as ZrN - Si₂N₂O, ZrO₂ - Si₂N₂O, etc. Zircon is a natural raw material used to obtain zirconium compounds. The mineral zircon, a chemically pure compound, has been found to decompose to a solid state at a temperature of 1676 °C, producing a mixture of tetragonal zirconia and b-cristobalite according to the ZrO₂-SiO₂ system established by Buttermand and Foster. . . which is consistent with the system defined thermodynamically by Rosen and Muan. When considering natural minerals, it is important to take into account that the impurities present affect the dissociation temperature and that this effect is caused by the formation of a liquid phase at lower temperatures. In this work, we

study the formation of the nitrogen phase by the thermal reduction of carbon in zircon by considering different reaction conditions.

1.5 Ti(C, N)-based cermets

Ti(C,N)-based cermet is a kind of solid-phase main raw material made of Ti(C,N) powder or TiC and TiN mixed powder with Co, Ni, Cu and other metals as bonding raw materials. The composite materials formed by adding WC, TaC, NbC, Mo₂C, VC, Cr₃C₂ and other transition metal carbides through mixing, moulding and sintering are mainly used for cutting tools. Among them, the selection range of binder phase metals is relatively wide. For example, patent literature CN102046823A suggests that it can be arbitrarily selected from iron group metals:

- In order to improve the hardness and cutting performance of Ti(C,N)-based cermets, the present inventor directly added diamonds to the raw materials and prepared diamond-containing materials after mechanical mixing. Ti(C,N)-based composite ceramic-metal material according to a conventional method. High-speed cutting tests have shown that this material lacks the holding power of diamond, and the diamond is easily pulled out during high-speed cutting. In addition, although the hardness of this material has been greatly improved, its wear resistance, fracture toughness and bending strength are not ideal. Up to now, the development of cermets has mainly gone through three processes.

1. in 1929, Germany invented a TiC-Ni based cermet. Although it has good mechanical properties at high temperature and low density,

however, the poor wettability of Ni to TiC particles makes TiC particles easily agglomerate and grow, and the strength and toughness of the material are low.

2. in 1956, Ford Motor Company of the United States invented TiC-MO₂C-Ni cermet, which improved the strength of the cermet.
3. In 1971, the Vienna University of Technology discovered the addition of TiN to TiC-M. 2C-Ni cermets,

which can further refine the solid particles, improve creep resistance at high temperatures, red hardness, strength and toughness at room temperature.

However, the addition of TiN during sintering causes denitrification, which increases the porosity of the material, and the overall effect of denitrification is to reduce sinterability and strength.

In recent years, scientific researchers have done a lot of research to improve the hardness and flexural strength of materials, including developing the composition of material preparation, studying the reaction mechanism, and optimising production methods and processing technology. It can be integrated. The performance can meet the needs of industrial production. However, due to the scope and proportion of domestic cermet products, the industrial development is still in the early stage, and the performance needs to be improved.

With the gradual understanding of nanomaterials, there are more and more studies on the preparation of nano-sized Ti(C,N)-based cermets using nanopowders, but so far, very dense particles of Ti(C,N)-based cermets have not been obtained. . Cermets. There are many problems to be solved in the cooking process. In addition, the cost of nanoceramic powder preparation is very high. Therefore, the development of new sintering methods suitable for nano Ti(C,N)-based cermets and the preparation of nano-mixed powders will be a challenging task.

1. a Ti(C,N)-based cermet composed of a ceramic phase and a bonding phase, wherein the mass percentages of the constituent elements in the cermet are Ti 48.16-54.29%, Mo 7.1-11.02%, W 3.52-6.31%, Ni 15.56-19.88%, Y 0.47-0.69%, Al 1.53-2.43%, C 9.37-12.54%, N 3.98-4.99%;

Ti(C,N) based cermets are prepared according to the following steps.

A. Collect raw materials. The raw material is composed of TiC, TiN, WC, Ni, Mo, C, Y, and AlN. The elements in the raw material are proportional to the required composition of the cermet.

B. Add 850 millilitres of anhydrous ethanol per kilogram of raw material, add anhydrous ethanol to the raw material, and mix the mixture in a wet state by a

planetary ball mill with a ball to material ratio of 8:1. Speed 300 rpm, mixing in a ball mill for 72 hours to obtain a mixed pulp;

C. drying the mixed slurry obtained in step B above in an electric heating oven, with a drying temperature of $78\pm 5^{\circ}\text{C}$ and a drying time of 12 hours to obtain a mixed raw material;

D. Constitute an 8% PVA solution and add the PVA solution to the mixture. The weight of the added polyvinyl alcohol solution is 6 wt% of the dry mixture. Mix uniformly, dry, granulate and pass through 200 mesh. Screen;

E. The powder obtained in step D is pressed into a compact with a pressing force of 215 MPa and a compact size of $5.6\text{mm}\times 5.6\text{mm}\times 40\text{mm}$, and no cracks occur on the surface of the pressed material;

F. the compact is placed in a vacuum degreaser for degreasing. The vacuum in the vacuum degreasing furnace is not less than 10 Pa. The oven temperature is raised from 200°C to 800°C at a ramping rate of $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and maintained at 800°C . Temperature 2 hours;

G. Sintering is carried out in a vacuum sintering furnace. The vacuum of the solid phase sintering stage is 1 to 10 Pa, and the vacuum of the liquid phase sintering stage is 1 to 10^{-2} Pa. N-based cermet). The main component is the TiC ceramic phase, the rare earth element Y is distributed at the Ti(C, N)/Ni interface, and the binder phase contains $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$.