



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  
Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Исследование механизмов синтеза керамических материалов нового поколения на основе тетрарных оксикарбонитридных фаз циркония и титана</b>

УДК: 666.3.091:661.746

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Рога Никита Сергеевич		

Руководитель ВКР

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

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Спицына Л. Ю.	К.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Романцов И. И.	К.т.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Панин С.В.	д.т.н.		

*Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01*

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения</b> (выпускник должен быть готов)
P1	Осуществлять сбор и критический анализ информации, включая научные публикации, патенты, маркетинговые исследования в области материаловедения и технологии материалов
P2	Управлять научно-исследовательским и производственным проектом, включая критический анализ проблемных ситуаций, оценки потенциала коллектива и самооценки
P3	Способен представлять и защищать результаты своей работы и деятельности коллектива, включая планы научно-исследовательских работ, производственных проектов, научные публикации и доклады с использованием современных коммуникативных технологий, в том числе на иностранном языке.
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Ориентироваться в современных технологиях новых материалов с учетом экономичности, требований готовой продукции и интеллектуального потенциала предприятия, производства или научной группы
P6	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических наноматериалов и изделий, включая эксплуатацию соответствующего оборудования.
P7	Эксплуатировать оборудование и обрабатывать экспериментальные результаты с целью изучения структуры и свойств материалов, диагностики их эксплуатационных характеристик
P8	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов

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.В. Панин  
 (Подпись)    (Дата)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ8И	Рога Никите Сергеевичу

Тема работы:

Исследование механизмов синтеза керамических материалов нового поколения на основе тетрарных оксикарбонитридных фаз циркония и титана	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № _____ от _____

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Литература по теме исследования. Порошки оксидов титана, алюминия и циркония. Исследуются методы получения, структура и физико-механические свойства. Техническое описание лабораторного оборудования
---------------------------------	--

<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Обзор литературы Объект и методика исследования Результаты исследования Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность
---	--

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

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i>
--

Раздел	Консультант
<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	Л. Ю. Спицына, доцент НИИТПУ
<i>Социальная ответственность</i>	И. И. Романцов, доцент НИИТПУ

<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>
---

Экспериментальная часть - The experimental part
---

Результаты исследования - Research results
--

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Рога Никита Сергеевич		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит 130 страниц, 29 рисунков, 39 таблиц. Использовано 34 литературных источников.

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

Целью данной работы являлось исследование процессов консолидирования, физико-механических свойств и структуры керамики на основе оксидов алюминия и циркония.

Объектом исследования являлись порошковые смеси следующих составов:  $ZrO_2$ ,  $ZrN$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $TiO_2$ .

В результате определены технологические и физические свойства порошковых смесей, их прессуемость, плотность прессовок и спеченных образцов, проведен комплекс микромеханических испытаний с использованием наноиндентора G 200 и микроструктурные исследования спеченной керамики с помощью системы SIAMS Photolab.

Степень реализации - результаты могут быть использованы для разработки инструментальных и конструкционных керамических материалов.

Экономическая эффективность работы. Проект является поисковой научной работой, поэтому интегральный финансовый показатель разработки не может быть рассчитан. В целом данный проект перспективен с точки зрения ресурсопотребления, так как, в отличие от своих аналогов, он предусматривает снижение затрат на себестоимость будущей продукции за счет использования недорогого местного сырья и возможного достижения требуемых физико-механических характеристик разработанных керамических материалов.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ И НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

СПС – искровое плазменное спекание

СВЧ – сверхвысокочастотная

ПХС – плазмохимический синтез

Введение .....	10
1 Литературный обзор.....	12
1.1 Керамика на основе оксида алюминия.....	12
1.2 Керамика на основе оксида циркония.....	18
1.3 Современные технологии оксидных керамик.....	22
1.3.1 Получение исходных порошков.....	22
1.3.2 Способы формования оксидных порошков.....	25
1.3.3 Спекание керамики на основе оксидов.....	29
1.3.4 Активирование процесса спекания.....	31
1.4 Керамики на основе оксинитридов алюминия, циркония и титана.....	32
1.5 Материалы на основе сложных оксикарбонитридов.....	34
1.6 Активирование материалов действием СВЧ-излучения и ионизирующего излучения высокой плотности мощности.....	36
2 Экспериментальная часть.....	37
2.1 Материалы и методы исследования .....	37
2.1.1 Методика СВЧ-облучения порошков.....	37
2.1.2 Получение оксида и нитрида циркония.....	38
2.1.3 Материалы и методы получения оксикарбонитридов титана, алюминия, циркония.....	39
2.2 Результаты исследований.....	43
2.2.1 Стабилизация запасенной энергии в нанопорошке алюминия после действия СВЧ-излучения.....	43
2.2.2 Гранулометрический анализ порошков. Физико-механические свойства полученной керамики.....	45
2.2.3 Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия, титана и циркония, полученной прессованием и спеканием наноструктурных порошков.....	53
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	65
3.1 Анализ конкурентных технических решений .....	66
3.2 Потенциальные потребители результатов исследования .....	68
3.3 FAST-анализ .....	69
3.4 SWOT-анализ .....	72

3.5 Диаграмма Исикава .....	75
3.6 Инициация проекта .....	76
3.7 Планирование и график НИР .....	78
3.8 Определение трудоемкости работы выполнения вызванным работ.....	79
3.9 Техническая готовность НИР .....	80
3.10 Построение графика работ .....	83
3.11 Расчет бюджета образуются затрат на НИР .....	85
3.12 Расчет затрат на специальное оборудование для научных характерной (экспериментальных) работ .....	86
3.13 Расчет заработной срок платы конус.....	87
3.14 Интегральный показатель финансовой эффективности .....	89
3.15 Оценка ресурсоэффективности .....	91
4 Социальная ответственность .....	95
4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	95
4.2 Производственная безопасность .....	96
4.2.1 Анализ вредных и опасных факторов .....	97
4.2.2 Микроклимат .....	99
4.2.3 Шум .....	100
4.2.4 Вибрация .....	101
4.2.5 Запыленность.....	101
4.3 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов .....	102
4.4 Экологическая безопасность .....	106
4.4.1 Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду .....	106
4.4.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды .....	107
4.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	107
4.5.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.....	107



4.5.2 Анализ причин, которые могут вызвать ЧС на производстве при внедрении объекта исследований .....	108
4.5.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС .....	109
4.6 Вывод .....	109
Заключение.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	113
Приложение.....	117

## Введение

Материалы на основе оксикарбонитридных фаз с регулярным распределением компонентов с различной степенью ионности химической связи характеризуются уникальным сочетанием прочностных, электро- и теплофизических свойств; низкой плотностью и высокой твердостью, высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью, повышенной термической стабильностью жаропрочностью и т.д.

Наибольший интерес вызывает трехфазный синтез во время компактирования смесей в инертной атмосфере. При этом порошки могут быть спрессованы в компакты, как до спекания, так и в его процессе. Во втором случае могут применяться различные варианты горячего прессования и искрового плазменного спекания. Проблемой для тугоплавких ионно-ковалентных оксикарбонитридов переходных металлов становится активированное спекание из за того, что оно происходит по диффузионному механизму. Чтобы решить эту проблему необходимо исследовать основные закономерности и механизмы данных материалов, поиск активирующих добавок и методик активирования. Исследуя литературу по данной тематике становится ясно, что вариантов активированного спекания с применением добавок таких как нанодисперсные порошки представлено недостаточное количество.

Введение примесей щелочно-земельных, редкоземельных элементов в состав диоксида циркония с образованием твердых растворов является стандартным приемом стабилизации высокотемпературных модификаций  $ZrO_2$ , проявляющих высокую ионную проводимость и в ряде случаев повышенные прочностные свойства.

Легирование кислородной подрешетки диоксида атомами неметаллов это другой способ стабилизации флюоритоподобной (F) структуры  $ZrO_2$ . Наибольшее внимание среди них заслуживает Азот. Замещение ионов  $O_2$  на  $N_3$  дает возможность стабилизации высокотемпературных кубических диоксидов циркония. Образование сильных гибридных связей  $Zr4d - N_2p$

приводит к стабилизации флюоритоподобных диоксинитридов циркония за счет замещения O – N.

Роль анионных вакансий заключается в регулировании степени заполнения валентных зон. Оптимальная устойчивость структуры достигается при содержании дефектов (примесных атомов азота и анионных вакансий) в соотношении  $(2N^{3-} + V_O)$ . Изучение упорядочения дефектов показывает, что энергетический выигрыш достигается при образовании в структуре диоксинитридов компактных ассоциатов атомов азота; дополнительная стабилизация системы происходит при расположении анионной вакансии таким образом, что для ряда катионов атомная конфигурация их ближнего окружения соответствует условию их «локальной стехиометрии» ( $ZrO_5N_2V_O$ ). Указанные кластеры дефектов можно рассматривать как зародыши нитридной фазы в объеме диоксинитридов циркония, когда в результате образования сильных гибридных  $d - p$  - взаимодействий Zr – N происходит перестройка координационного полиэдра циркония от  $ZrO_8$  (для  $ZrO_2$ ) до  $ZrN_6$  (для ZrN).

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксикарбонитридов титана, алюминия и циркония, полученных с применением передовых технологий консолидирования.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Керамика на основе оксида алюминия

Оксид алюминия – глинозем – является тугоплавким химическим соединением с ионно-ковалентным типом связи кристаллической решетки. Он имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации глинозема, причем  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляют собой чистый оксид алюминия, а  $\beta$ - модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочно-земельными оксидами.

В природных условиях встречается только  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде минералов корунда, рубина, сапфира, который кристаллизуется в тригональной сингонии. Кубический  $\gamma$ - и гексагональный  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются нестабильными модификациями, которые при нагреве свыше  $1500^\circ\text{C}$  переходят в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В литературе встречаются частные названия корундовой керамики: алюминооксид, корундиз, синоксоль, миналунд, М-7, 22ХС, микролит, сапфирит, поликор и др.

Все эти виды технической корундовой керамики отличаются составом и содержанием вводимых добавок. Стремление реализовать в корундовой керамике максимально возможные значения тех или иных эксплуатационных характеристик и вызвало появление многочисленных видов корундовой керамики. Технология различных видов корундовой керамики может существенно отличаться. Используются как достаточно традиционные керамические технологии с применением природного сырья, так и передовые технологические методы, в особенности для производства высокопрочных керамик [1].

Исходными материалами в технологии корундовой керамики являются порошки оксида алюминия, получаемые различными способами.

Технический глинозем (технический оксид алюминия) традиционно является одним из основных видов сырья для производства корундовой

керамики. Его получают путем разложения минерала боксита, представляющего собой смесь гидроксидов алюминия раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор. Раствор алюмината очищают от примесей, после чего выделяют чистый гидроксид алюминия, который прокаливают при температуре 1150–1200°C. В результате образуется порошок технического глинозема. Полученные порошки представляют собой шарообразные (сферолитные) агломераты размером 40-70 мкм, состоящие из кристаллитов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , размер которых не превышает 0,1 мкм.

В технологии керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  широко применяют белый электроплавленный корунд. Белый электрокорунд (корракс, алунд) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Содержание  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в белом электрокорунде составляет 98% и более.

Порошки оксида алюминия получают также термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокислого алюминия. Средний размер получаемых частиц составляет 0,1 мкм, вследствие чего обладает большой химической активностью [1-2].

Для получения ультрадисперсных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые используются в технологии конструкционной и инструментальной керамики, широкое распространение получил способ совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и плазмохимического синтеза (ПХС). Сущность метода СОГ заключается в растворении солей алюминия, например  $\text{AlCl}_3$  в растворе аммиака и последующем выпадении образующихся гидратов в осадок. Процесс ведут при низких температурах и больших сроках выдержки. Полученные гидроксиды сушат и прокаливают, в результате образуется порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 10–100 нм. В технологии ПХС водный раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  подается в сопло плазмотрона. В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты, происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Частицы порошка имеют сферическую форму и размер 0,1–1 мкм.

Порошки  $Al_2O_3$ , независимо от технологии их получения, перед формованием подвергают прокаливанию при температуре  $1500^{\circ}C$  с целью обезвоживания и перевода в устойчивую и более плотную  $\alpha$ -модификацию.

Для получения плотной спеченной корундовой керамики технический глинозем и электрокорунд должны быть измельчены до частиц размером 1–2 мкм, а в некоторых случаях и мельче. Для этого применяют шаровые, вибрационные и струйные мельницы. Шаровые мельницы футеруют алундовой клепкой или резиной. Засорения глинозема в таких мельницах практически не происходит [3].

Формование корундовых изделий производят путем литья из водных суспензий, литья под давлением, одноосного статического прессования, гидростатического прессования, горячего прессования.

В технологии шликерного литья первой операцией является подготовка водной суспензии – шликера с требуемыми литейными свойствами, которые определяются его рН. Глиноземистые шликеры разжижаются как в кислой, так и в щелочной среде, причем имеются определенные интервалы значения рН, которым соответствует наибольшее разжижение. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 15–20 мм рт.ст. Изделия отливают в гипсовых формах как сливным, так и наливным способом. Усадка отлитых изделий в форме по мере их высыхания составляет 1–1,5%. Отлитые изделия сушат при комнатной температуре. Литье используется для формования тонкостенных корундовых изделий сложной формы, не испытывающих в процессе эксплуатации значительных механических воздействий.

Для производства изделий из  $Al_2O_3$  достаточно простой формы, например, втулок, режущих вставок, форсунок, фильер используется одноосное статическое прессование в металлических пресс-формах. В этом случае в порошок добавляется пластификатор, чаще всего каучук, в количестве 1–2% мас.

Метод гидростатического прессования позволяет получать крупногабаритные керамические заготовки сложной формы. В гидростате равномерные уплотняющие усилия и, соответственно, равноплотность всех участков прессуемого изделия обеспечивается передачей давления от нагнетаемой жидкости к изделию через эластичную оболочку. Равномерное распределение плотности в прессовке благоприятно сказывается на равномерности усадки при спекании [3-4].

Наиболее прочные изделия из  $Al_2O_3$  получаются методом горячего прессования (ГП) в графитовых пресс-формах с покрытием из BN и горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах. При этом одновременно происходит уплотнение порошка в изделие и спекание. Давление прессования составляет 20–40 МПа, температура спекания 1200–1300 °С. Методы ГП и ГИП являются технологически сложными и энергоемкими и применяются для получения ответственных керамических деталей конструкционного назначения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред.

Спекание корундовой керамики в большинстве случаев является твердофазным. Температура спекания зависит от дисперсности и активности исходных порошков, условий спекания, вида и количества добавок. Дисперсность порошков корунда оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и вообще на возможность спекания корунда. Максимальный размер частиц порошка  $Al_2O_3$  не должен превышать 3–5 мкм. Для порошков  $Al_2O_3$  с дисперсностью 1–2 мкм без введения добавок температура спекания находится в пределах 1700–1750 °С. При этом достигается плотность 3,7–3,85 г/см<sup>3</sup>, или относительная плотность 0,94–0,96. Для подобного уплотнения при дисперсности 2 мкм требуется уже температура 1750–1800 °С, а при дисперсности около 5 мкм даже при 1850 °С плотность составляет всего 0,82–0,84 от теоретической. Ультра- и нанодисперсные порошки  $Al_2O_3$  вследствие высокой поверхностной энергии и дефектности кристаллического строения являются весьма активными. Корундовые прессовки из таких порошков могут спекаться до высокой

плотности (0,95) при температуре 1600°C без существенного увеличения размера зерна [5].

Во многих случаях в корундовую шихту вводятся различные добавки в виде оксидов или солей. Это делается с целью снижения температуры спекания и изменения характера кристаллизации при спекании.

Добавка  $TiO_2$  снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C. При этом образуется твердый раствор  $TiO_2$  в  $Al_2O_3$ , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и рекристаллизацию. Добавка  $TiO_2$  вызывает интенсивный рост зерна корундовой керамики до 200–350 мкм.

Ряд добавок задерживает рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении  $MgO$ . При введении в шихту 0,5–1%  $MgO$  размер кристаллов спеченной керамики не превышает 2–10 мкм. Это объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели, задерживающих рост кристаллов. Мелкозернистая структура корунда с добавкой  $MgO$  улучшает механические свойства корунда. Снижение температуры спекания корунда при введении  $MgO$  не наблюдается.

Кроме добавок оксидов, часто применяют добавки, действие которых основано на образовании стекловидного вещества. Такие добавки снижают температуру обжига и одновременно вызывают сокращение роста кристаллов, уменьшение пористости. Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава [6].

Следует отметить, что прочностные характеристики корундовой керамики в решающей мере определяются свойствами исходного порошка (чистота, дисперсность, активность) и технологией получения материала и варьируются в широких пределах. Так, предел прочности при изгибе корундовой керамики, полученной из технического глинозема путем прессования и спекания, не превышает 450 МПа. В то же время прочность горячепрессованной керамики из ультрадисперсных порошков  $Al_2O_3$



достигает 650МПа. Трещиностойкость корундовой керамики в меньшей степени зависит от технологии изготовления и не превышает  $3\text{МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ .

В табл.1 представлены основные физико-механические характеристики спеченной корундовой керамики.

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью в отношении кислот и щелочей. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства расплавов щелочных металлов [4-6].

Таблица 1- Свойства корундовой керамики

Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,96
Температура плавления, °С	2050
Коэффициент теплопроводности, Вт/м*град	30,14 (100°С) 12,4 ( 400°С) 6,4 ( 1000°С)
Удельное электросопротивление, Ом*м	$3\cdot 10^{12}$ (100°С) $9\cdot 10^{-2}$ (1300°С)
ЛКТР, $\alpha\cdot 10^6$ град <sup>-1</sup>	8 (20-1400°С)
Модуль упругости, ГПа	374 (20°С) 315 (1000°С) 147 (1500°С)
Предел прочности при изгибе, МПа	до 650 (20°С) 50 (1500°С)
Микротвердость, ГПа	до 26 (20°С)

Корундовая керамика широко применяется в самых различных областях. Традиционные сферы ее применения: огнеупорная, химическая промышленность, электро- и радиотехника. С появлением новых технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения корундовой керамики существенно расширилась. В настоящее время высокопрочные керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используются для

изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в машиностроении, авиационной и космической технике.

Корунд является основным материалом в технологии минералокерамики. Минералокерамические инструментальные материалы обладают высокой твердостью, тепло- и износостойкостью. Они используются для чистовой обработки чугунов и некоторых сталей. Основой минералокерамики является  $Al_2O_3$  или его смесь с карбидами, нитридами и др. Основные характеристики и области применения различных марок минералокерамики приведены в табл.2. Кроме традиционных марок оксидной керамики и керметов широко применяется оксидно-нитридная керамика, например, керамика марки "кортинит" (смесь корунда с нитридом титана) [7].

## **1.2 Керамика на основе оксида циркония**

Керамика на основе диоксида циркония занимает особое место в списке перспективных для развития видов керамики. Она обладает высокими механическими свойствами (прочность на изгиб до 2,5 ГПа), которые сопоставимы со свойствами специальных легированных сталей. Это связано с эффектом так называемого «трансформационного упрочнения», который характерен только для нескольких материалов, которым обладает частично стабилизированный диоксид циркония (CSDS). Кроме того, керамика на основе диоксида циркония долговечна и особенно трещиностойкая, обладает высокой кислотостойкостью и коррозионной стойкостью, износостойкостью и термостойкостью, биосовместимостью. Этот материал также отличается чрезвычайно низким коэффициентом трения по металлам. Уникальным свойством керамики из диоксида циркония является то, что при температуре от 9000 °С керамика становится электропроводной, что позволяет использовать ее в качестве твердого электролита. Нанокерамические материалы на основе диоксида циркония также способны поглощать и удерживать значительное количество активной жидкости в поровом

пространстве. Следует отметить, что создание новых образцов керамики из циркония с улучшенными эксплуатационными свойствами связано с использованием нанодисперсных порошков [5-7].

Особенностью диоксида циркония является его полиморфизм. Чистый  $ZrO_2$  при комнатной температуре находится в моноклинной фазе и при нагреве испытывает фазовые превращения (рис.4).

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.

Наиболее распространенная стабилизация  $Y_2O_3$ , иногда в сочетании с  $CaO$ . Практически полная стабилизация значения также при электрофорезе  $ZrO_2$  вместе со стабилизатором. Этот метод широко используется для получения стабилизированной гранулированной структуры  $ZrO_2$  в виде порошка разных размеров [8].

Для стабилизации  $ZrO_2$  соответствует сочетание трехвалентного характера с введенным катионом и достаточная близость его радиуса к радиусу  $Zr^{4+}$  ( $0,87\text{Å}$ ). Такая ситуация оправдана на примере стабилизации  $ZrO_2$  оксидом иттрия ( $Y^{3+}$ ,  $0,106\text{Å}$ ) и оксидами РЗМ. Помимо достижения стабильной структуры, флюоритовые добавки  $Y_2O_3$  и  $SeO_2$  устойчивы к испарению и обеспечивают широкое распределение однородности твердого раствора тетрагонального  $ZrO_2$ , что позволяет получать спеченную керамику, содержащую более 90%  $t-ZrO_2$ , которая являются наиболее перспективными из всех цирконовых кислот керамика.

На рисунке 1 приведена равновесная диаграмма состояния системы  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$ .

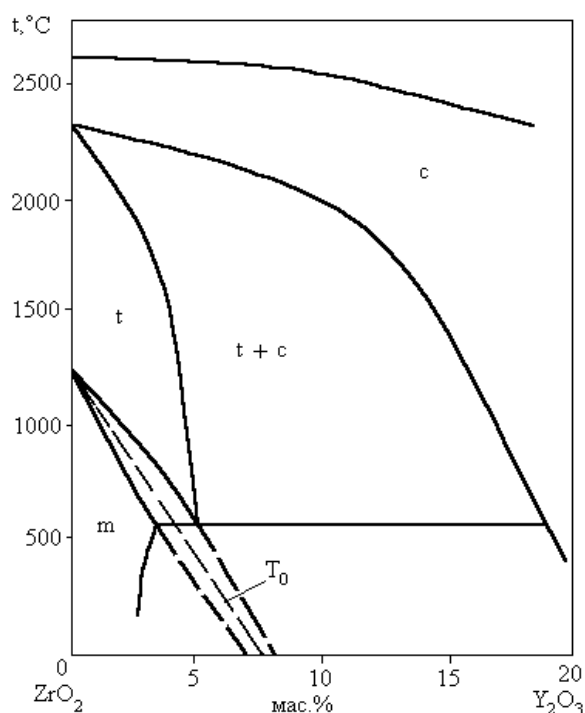


Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ :

$T_0$  – температура перехода  $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$

Температурные диапазоны произвольны и зависят от размеров зерна. Линия  $T_0$  является геометрическим местом температур, при которых свободные энергии  $m-ZrO_2$  и  $t-ZrO_2$  одинаковы. Приведенные интервалы температур условны и сильно зависят от того что скорости охлаждения твердых растворов и размеров зерна[9].

При производстве высокопрочной керамики используется другой метод стабилизации. После спекания механической смеси  $Al_2O_3 - ZrO_2$  (рис. 4) с объемным содержанием  $ZrO_2$  менее 30% образуется жесткая корундовая матрица, которая сохраняет дисперсные включения  $t-ZrO_2$ .

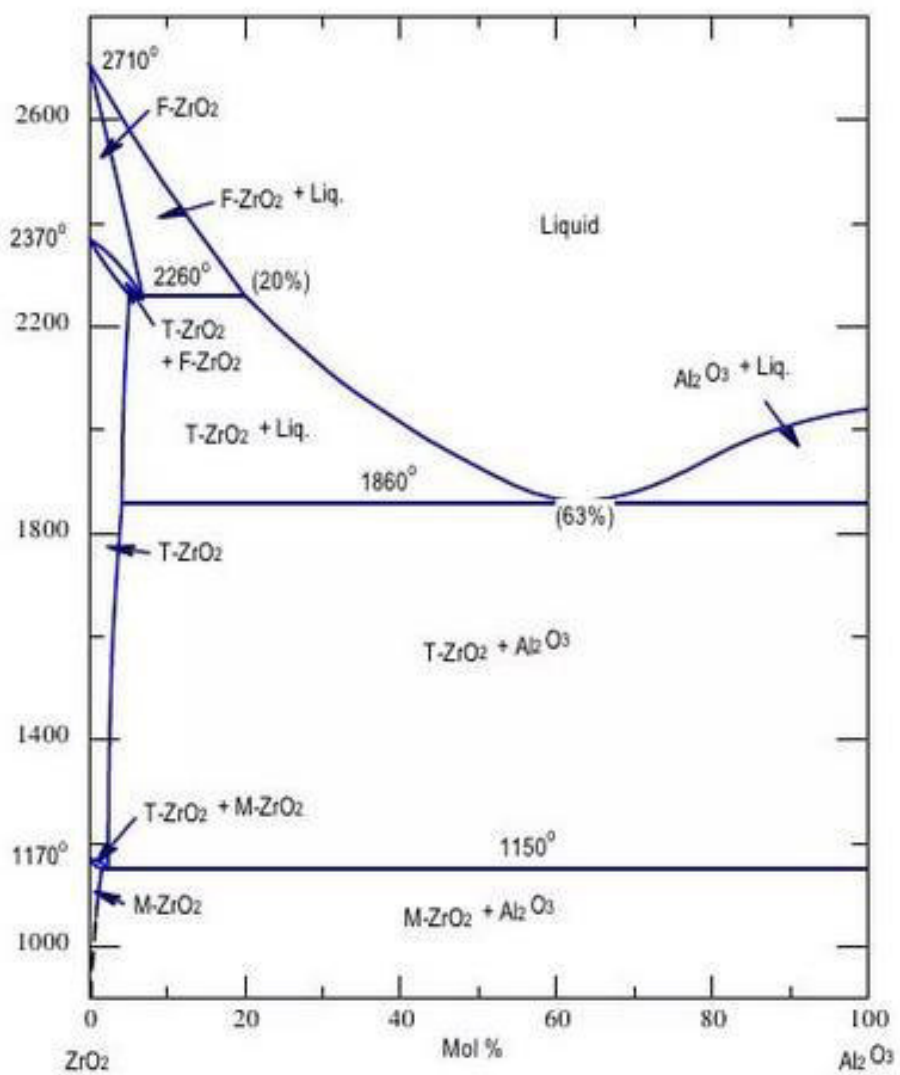


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrO}_2$

## **1.3 Современные технологии оксидных керамик**

### **1.3.1 Получение исходных порошков**

Различают следующие методы получения порошков: физико-химические и механические. 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. 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.

Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. В результате механического воздействия при контактных 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. Преимущественное направление релаксации зависит от мощности подведенной энергии, соотношения между сдвигом и давлением, формы и размеров частиц [7-9].

В процессе механического измельчения порошков реакционная способность веществ изменяется и химические реакции стимулируются с образованием новых соединений, то этот процесс называется механохимическим синтезом или механосинтезом. Результаты последних исследований в области механосинтеза подробно описаны в статье.

Измельчение в шаровых вибрационных мельницах. Вибрационные шаровые мельницы обеспечивают быстрое и тонкое измельчение разных

материалов. Схема работы шаровой вибрационной мельницы приведена на рисунке 5.

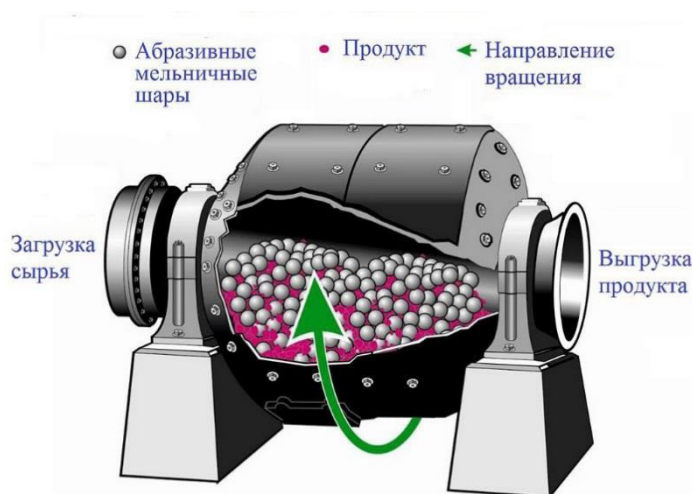


Рисунок 3 – Схема работы шаровой вибрационной мельнице

Мелкодисперсный алюминий можно получить путем вибрационного измельчения, а измельчение алюминия следует проводить в жидкой среде во избежание взрыва. Основные показатели виброшлифовального режима, такие как коэффициент заполнения объема мельницы мелющими телами и измельчаемым материалом, массовое соотношение между ними, вид помола (сухой или влажный), обычно устанавливаются эмпирически с учетом свойств измельчаемого материала [10].

Измельчение в вихревых мельницах (рисунок 6). Основные ударные и абразивные силы возникают при столкновении частиц измельченного материала в вихревой мельнице. Полученные частицы могут иметь различную форму: осколочную, чешуйчатую, сферическую, чашеобразную (с углублением на поверхности). В результате вихревого измельчения могут быть получены очень мелкие и пирофорные порошки.

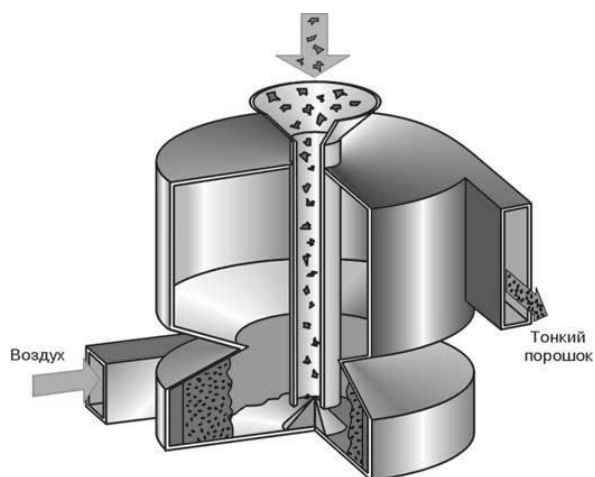


Рисунок 4 – Схема работы вихревой мельницы

Измельчение в планетарных центробежных и гироскопических мельницах (рисунок 5). Планетарные центробежные мельницы позволяют осуществлять тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах. Каждый из 2 - 6 расположенных вертикально барабанов с измельчаемым материалом вращается как вокруг собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они закреплены. Направления вращений противоположны [11].

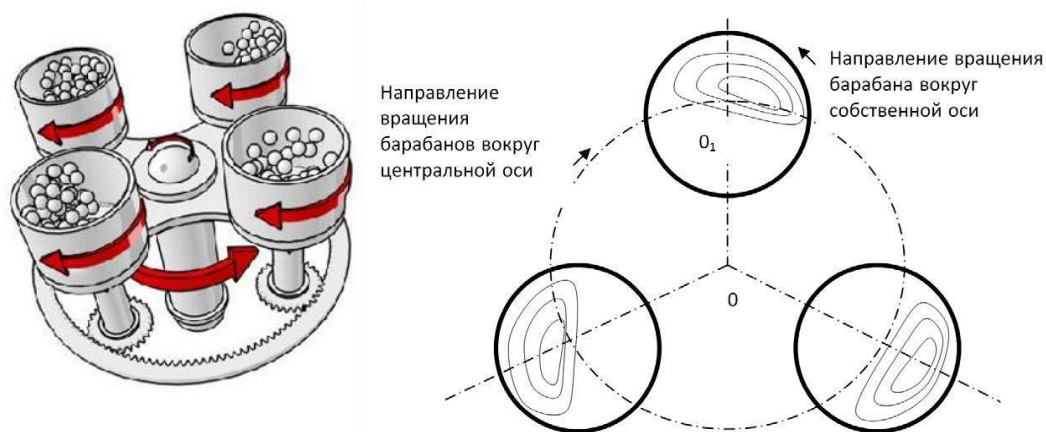


Рисунок 5 - Схема работы планетарной мельницы

Измельчение ультразвуком (рисунок 6). Ультразвуковой механизм отклонения состоит в заклинивании действии ударов кавитации. В первые



минуты воздействия ультразвука активируются все стыки между зернами, что приводит к максимальному разрушению материала. Определенный вклад в измельчение твердых частиц вносит их столкновение друг с другом и трение о жидкость, так как под воздействием ударной волны они приобретают очень значительное ускорение, начиная двигаться в жидкости со сверхзвуковой скоростью.

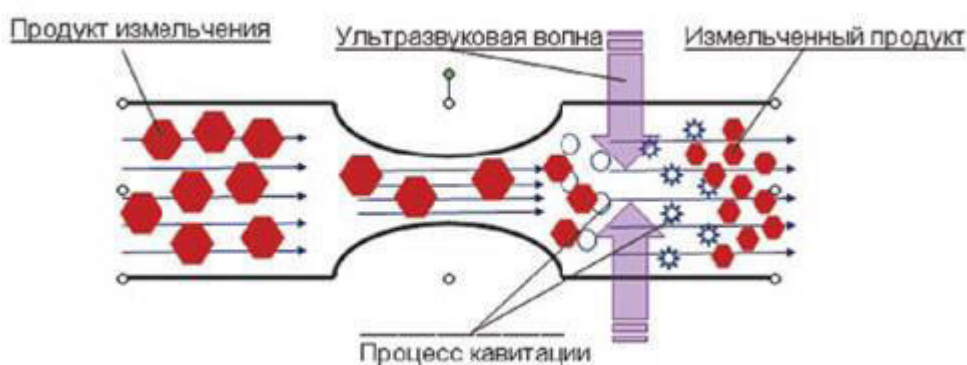


Рисунок 6 – Схема измельчения ультразвуком

Диспергирование ведут в спирте, воде, ацетоне и других жидкостях. Полученные порошки достаточно химически чистые, но частицы содержат больше микроискажений, чем после измельчения в шаровой мельнице [12].

### 1.3.2 Способы формирования оксидных порошков

Формование порошковых металлов – это одна из трудоемких операций, в результате которой под действием приложенной силы получается относительно твердое тело из бесформенного сыпучего порошка - прессования, которое по форме и размерам аналогично форме и размерам готового изделия с учетом размерных изменений в процессе спекания и дальнейшей обработки. Прессование порошковых материалов состоит из приготовления смеси порошков заданного химического и гранулометрического состава, дозирования и заполнения смеси в пресс-форму, собственно прессования, выдавливания заготовок и контроля качества.

Актуальных условий (давления, цепи, холодное, горячее и т. д.) определить физико-химические и механические свойства готовых изделий, их оперативного назначения. Взаимосвязь между давлением прессования и плотностью уплотнений. Увеличение плотности уплотнений при увеличении давления происходит неравномерно. На первом этапе прессования наибольшее увеличение давления уже вызывает значительное увеличение плотности уплотнений, а при дальнейшем прессовании, наоборот, даже очень большое давление приводит лишь к небольшому увеличению плотности [10-12].

Горячее прессование представляет собой совмещенный процесс прессования и спекания (рисунок 7).

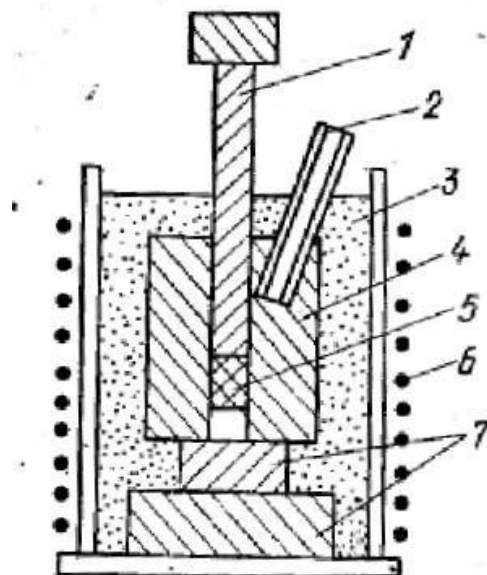


Рисунок 7 – Схема установки для горячего прессования керамики:

1 — графитовый пуансон; 2 — трубка для термопары; 3 — изоляционная засыпка; 4 — графитовая матрица формы; 5 — прессуемый порошок; 6 — нагреватель; 7 — конструкционные детали

В зависимости от свойств порошков и многих других факторов, процесс обычно проводят при температуре от 0,5 до 0,8 от температуры плавления формовочных материалов и при определенных давлениях от единиц до десяти МПа.

Горячее прессование позволяет увеличить текучесть материалов при повышении температуры, а в некоторых случаях получить практически беспористые изделия. За счет низких температур и короткого времени обработки, чем обычное спекание, достигается рост кристаллов и мелкозернистой структуры материала. Этот метод перспективен даже в том случае, если полное спекание материала не требуется [13].

Технология горячего прессования включает в себя следующие основные процессы: приготовление порошка, приготовление пресс-формы, заполнение порошка и холодное предварительное уплотнение; горячее прессование; возможная термическая обработка – отжиг.

Холодное прессование в закрытых пресс-формах (рисунок 10). Применяется при изготовлении конструкционных деталей. Легко автоматизировать и обеспечить заготовки в форме и размере для того чтобы соответствовать законченному-продукты. В большинстве случаев изделия, сформированные в закрытых формах, не подвергаются дальнейшей обработке, а после спекания вводятся в эксплуатацию или подвергаются дальнейшей обработке с целью улучшения площади поверхности, повышения точности размеров и добавления специальных свойств.

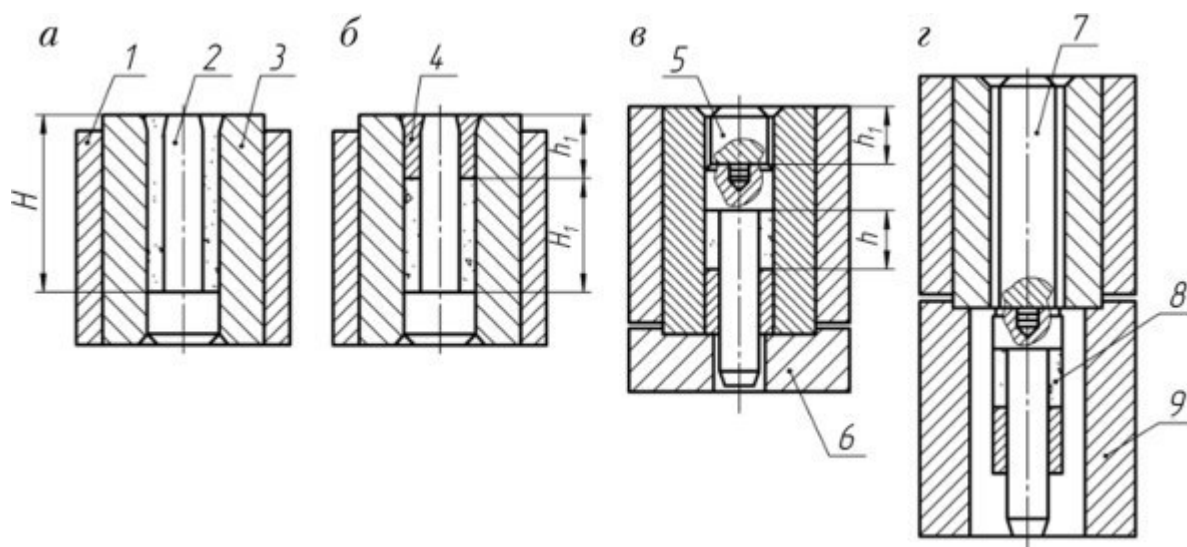


Рисунок 8 – Технологическая схема холодного прессования:

а – засыпка порошка; б – установка пуансона и прессование; в – переворачивание пресс-формы и установка ее на опоре; г – выталкивание

изделия из пресс-формы; 1- обойма; 2,4 – пуансоны; 3- матрица; 5-  
проставка; 6,9- опоры; 7 – стержень; 8 – изделие

Гидростатическое прессование. Процесс изостатического прессования осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под всесторонним сжатием рабочей среды, передающей давление (рисунок 11). Это исключает потерю давления из-за трения о металлическую форму и различия в соответствующих коэффициентах сжатия в определенных частях корпуса сопла. Этот способ особенно эффективен для производства изделий, высота которых значительно превышает их поперечные размеры (то есть труднодеформируемых обычным прессованием), полых изделий и изделий больших размеров, сжатие которых ограничено обычным способом при отсутствии прессования требуемых размеров и характеристик [12-13]. В некоторых случаях изостатическое прессование также используется для получения изделий с относительно простой и недорогой конфигурацией, когда необходимо обеспечить устранение внутренних напряжений и избежать их максимальной равномерной плотности, чтобы предотвратить даже незначительную деформацию при обжиге, вызванную изменчивостью усадки. За счет равномерного сжатия материала при изостатическом прессовании общая плотность полуфабриката выше, чем у образцов, полученных прессованием в металлических формах. В связи с этим для достижения одинаковой степени уплотнения при изостатическом сжатии требуется меньшее давление.

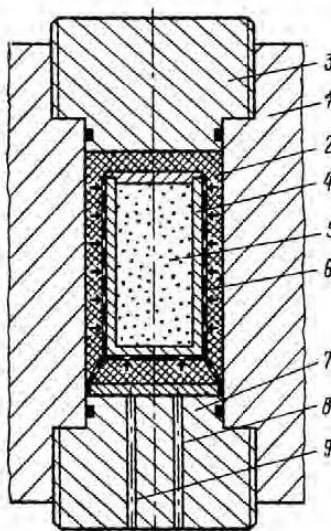


Рисунок 9 - Принципиальная схема изостатического прессования: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости

### 1.3.3 Спекание керамики на основе оксидов

Спекание порошковых материалов – это термическая обработка свободно насыпанного порошка или прессованных заготовок при  $0,7...0,9$  абсолютной температуры плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основного металла в многокомпонентной системе порошков. Спекание состоит из нагрева изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этой температуре и охлаждения до комнатных температур. В пористых порошковых компактах в частицы соприкасаются лишь на отдельных участках меньшего размера по сравнению с сечением частицы. Основной вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания [14].

В порошковой металлургии спекание является одной из основных технологических операций порошковой металлургии, в которой в результате диффузии, перекристаллизации уплотненный порошковый конгломерат

образует единое тело, обладающее специфической структурой и свойствами. С точки зрения физической химии твердофазное спекание представляет собой сложный многоэтапный процесс спонтанного кинетического конгломерата частиц, к термодинамическому подходу к равновесию.

При спекании прессовки увеличивается площадь контакта между частицами и сближение их центров. Основной вопрос теории и практики спекания порошкообразных твердых веществ - определение кинетики спекания. Авторами разработан метод определения кинетики спекания НЧ с использованием следующих уравнений:

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

где  $V_{н}$  – начальный объем пор,  $V_{\tau}$  – объем пор в момент времени  $\tau$ . Константа  $K$  может быть записана в виде:

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

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

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

После дифференцирования при постоянной температуре параметр  $n$  можно определить по формуле:

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

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

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

Движущей силой спекания является стремление термодинамической системы минимизировать поверхностную энергию. Усадка в процессе спекания жидкой фазы при удовлетворительном смачивании твердых частиц обусловлена как уменьшением, так и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и переносом твердых частиц жидкой фазы [15].

### 1.3.4 Активирование процесса спекания

Основы теории активированного спекания были установлены авторами. Говоря об активации процесса спекания, первое, что нужно помнить, что спеченные порошки находятся в особом, так называемом "активном" состоянии. Такое состояние, всегда характеризующееся избыточными запасами свободной энергии, может быть вызвано либо историей образования частиц порошка в процессе его восстановления (высокая поверхность, дефектностью кристаллической структуры и строения - наличие макро - или микродефектов), либо теми изменениями, которые произошли в процессе обжата (пластическая деформация) или явлениями активации, происходящими в процессе спекания (химические реакции, действие магнитных, электрических полей). Однако, как уже упоминалось, активация всегда связана с повышенным дисбалансом системы, которая подвергается спеканию, т. е. увеличением свободной энергии. Во всех случаях активация сводится к повышению активности порошка, независимо от того, является ли она "врожденной" или "приобретенной". Термин "активность" еще не имеет четкого определения, хотя считается, что порошок более активен, если в тех же условиях спекания образец спекается с большей скоростью.

Общая классификация методов активированного спекания

Методы физической активации.

1. Спекание в ультразвуковом, магнитном и электрическом полях.
2. Спекание под действием механических напряжений;  
- спекание механически деформированных образцов.
3. Циклическое спекание.
4. Спекание облученных образцов.

Химические методы активации.

1. Активация активаторами, которые остаются в спеченных изделиях:  
- реакционное спекание;

- спекание с добавками, которые химически не реагируют с основным металлом;

- влияние предварительного окисления на спекание.

2. Активация активаторами, которые не остаются в спеченных изделиях:

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

- спекание металлических порошков с реактивными поверхностями;

- циклическое окисление – восстановление;

- гидридная диссоциация.

#### **1.4 Керамики на основе оксинитридов алюминия, циркония и титана**

Материалы на основе оксинитридных фаз с регулярным распределением компонентов с различной степенью ионности химической связи характеризуются уникальным сочетанием прочностных, электро- и теплофизических свойств: низкой плотностью и высокой твердостью, высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью, повышенной термической стабильностью жаропрочностью и др. [16].

Несмотря на многообразие методов синтеза оксинитридов алюминия и циркония и титана и консолидирования керамики на их основе, разрабатываемых в настоящее время, научный и практический интерес представляет твердофазный синтез в процессе компактирования соответствующих смесей в инертной атмосфере. При этом порошки могут быть спрессованы в компакты, как до спекания, так и в его процессе. Во втором случае могут применяться различные варианты горячего прессования и искрового плазменного спекания (СПС). Для тугоплавких ионноковалентных оксинитридов переходных металлов активированное спекание является актуальной проблемой, так как оно осуществляется по диффузионному механизму. Для решения этой проблемы необходимо



исследование закономерностей и механизмов консолидирования оксинитридных керамических материалов и поиск соответствующих активирующих добавок и методов активирования. Анализ научно-технической литературы показывает, что варианты активированного спекания с применением добавок, в том числе, нанодисперсных порошков, разработаны недостаточно [12-16].

В настоящее время подавляющее большинство исследований области оксинитрида алюминия связано с разработкой прозрачной легкой защитной керамики на его основе. В этом классе материалов наиболее перспективным является прозрачная поликристаллическая керамика, обозначаемая общепринятой аббревиатурой AlON. Этот материал обладает уникальным комплексом свойств, необходимым для применения в средствах бронезащиты. При средней плотности AlON обладает достаточно высокой прочностью, сопоставимой с YAG (алюмоиттриевый гранат) и фианитом (стабилизированный  $ZrO_2$ ), а по уровню ударной вязкости AlON превосходит все прозрачные неорганические материалы.

В гражданских областях AlON уже применяется как керамика, прозрачная для инфракрасного излучения в области волны миллиметрового диапазона, для окон сканеров. Кроме того, она рассматривается как конкурент полупроводниковым подложкам с высокой теплопроводностью из нитрида алюминия для электронных устройств большой мощности.

Введение примесей щелочно-земельных, редкоземельных элементов в состав диоксида циркония с образованием твердых растворов является стандартным приемом стабилизации высокотемпературных модификаций  $ZrO_2$ , проявляющих высокую ионную проводимость и в ряде случаев повышенные прочностные свойства [17].

Иным способом стабилизации флюоритоподобной (F) структуры  $ZrO_2$  является гетеровалентное легирование кислородной подрешетки диоксида атомами неметаллов, среди которых наибольшее внимание привлекает азот. Было показано, что частичное замещение ионов  $O^{2-}$  на  $N^{3-}$  позволяет

стабилизировать высокотемпературный кубический диоксид циркония при обычных условиях.

Показано, что стабилизация флюоритоподобных диоксинитридов циркония при замещении  $O \rightarrow N$  происходит за счет образования сильных гибридных связей  $Zr4d - N2p$ . Роль анионных вакансий заключается в регулировании степени заполнения валентных зон. Оптимальная устойчивость структуры достигается при содержании дефектов (примесных атомов азота и анионных вакансий) в соотношении  $(2N^{3-} + V_O)$ . Изучение упорядочения дефектов показывает, что энергетический выигрыш достигается при образовании в структуре диоксинитридов компактных ассоциатов атомов азота; дополнительная стабилизация системы происходит при расположении анионной вакансии таким образом, что для ряда катионов атомная конфигурация их ближнего окружения соответствует условию их «локальной стехиометрии» ( $ZrO_5N_2V_O$ ). Указанные кластеры дефектов можно рассматривать как зародыши нитридной фазы в объеме диоксинитридов циркония, когда в результате образования сильных гибридных  $d - p$  - взаимодействий  $Zr - N$  происходит перестройка координационного полиэдра циркония от  $ZrO_8$  (для  $ZrO_2$ ) до  $ZrN_6$  (для  $ZrN$ ) [18].

### **1.5 Материалы на основе сложных оксикарбонитридов**

Сложные карбонитриды могут стать основой для получения различной по назначению технической керамики. Карбонитриды занимают промежуточное положение между карбидами и нитридами и обладают высокой тугоплавкостью, твердостью и теплопроводностью. В исследовании разработаны способы синтеза большой группы фаз переменного состава — сложных карбонитридов  $Ti(Zr)_{1-x}W_xC_{1-y}N_y$ , которые будут полезны при разработке новых видов технической керамики.

Авторами (Жилиев В. А., Патраков Е. И.) изучено влияние легирования карбонитрида титана  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  переходными металлами IV–VI групп на

механизм контактного взаимодействия с расплавом никеля. Установлено, что легирующие металлы оказывают на  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  сильное дестабилизирующее влияние, одновременно повышая как скорость его растворения в никеле, так и степень инконгруэнтности процесса (преимущественный переход в расплав легирующего металла и углерода). Влияние легирования на фазовую стабильность карбонитрида  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  в контакте с никелевым расплавом проявляется в его разгомогенизации или фазовом расслоении. Дестабилизирующий эффект легирующих добавок усиливается в ряду  $Me_{IV}-Me_V-Me_{VI}$  параллельно с уменьшением их сродства к азоту [17-18].

В описании изобретения к патенту представлен способ получения слитков на основе оксинитридов титана состава  $TiN_{0,35-0,7}O_{0,4-0,6}$ , который включает сжигание титансодержащей шихты в реакторе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в атмосфере азота под давлением 40-150 атм. В качестве титансодержащей шихты используют отход титанового производства в виде измельченного шлака огневого реза титана и его сплавов фракции минус 0,5 мм, содержащего титан, азот, кислород и механические примеси окислов титана. Способ обеспечивает получение однородных качественных слитков на основе оксинитридов титана.

Анализ научно-технической литературы по проблеме, заявленной в проекте, дает основание считать данное направление весьма актуальным. Большинство исследований сложных оксикарбонитридных фаз ограничивается теоретическими и лабораторными разработками. Значительный интерес исследователей в настоящее время связан с изучением карбидов и нитридов интерметаллидов, иначе называемых МАХ-фазами [19].

Исследования сложных тетраэдрических оксикарбонитридных фаз переходных металлов проводятся за рубежом (США, Великобритания, КНР, Израиль и др.). Новые тетраэдрические материалы перспективны в связи с уникальным сочетанием их физико-механических свойств.

## **1.6 Активирование материалов действием СВЧ-излучения и ионизирующего излучения высокой плотности мощности**

В работе исследовано влияние СВЧ-излучения с плотностью мощности потока  $80 \text{ W/cm}^2$  и несущей частотой  $9.4 \text{ GHz}$  на термическую стабильность нанопорошка алюминия после облучения в воздухе. Установлено, что после облучения нанопорошка алюминия увеличивается его химическая активность, а также уменьшается температура начала окисления на  $40^\circ\text{C}$  и снижается тепловой эффект окисления на  $13.5 \%$ .

Перспективным является активирование порошков действием СВЧ-излучения высокой плотности мощности. Методом оже-электронной спектроскопии *in situ* исследована начальная стадия восстановления оксида графита (GO) под действием малоинтенсивного пучка электронов, который не приводит к нагреву облучаемой области. Обнаружено, что эта стадия развивается со скоростью, в десятки раз большей скорости последующего восстановления. Показано, что быстрая стадия связана с удалением кислородных групп с поверхности GO. Определены эффективные поперечные сечения начального и последующего этапов восстановления GO электронами с энергией  $1500 \text{ eV}$ :  $\sigma_{\text{in}} \sim 0,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  и  $\sigma_{\text{av}} \sim 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ , соответственно [20].

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4БМ8И	Рога Никите Сергеевичу

<b>Школа</b>	<b>ИШНПТ</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОМ</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Инициатор проекта НИТПУ;</li> <li>- примерный бюджет проекта 104591тыс.руб.;</li> <li>- исполнители: руководитель проекта, инженер – разработчик (магистрант)</li> </ul>
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов»;</li> <li>- районный коэффициент- 1,3;</li> <li>- коэффициент доплат – 0,2;</li> <li>- накладные расходы – 16%;</li> </ul>
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2 %

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Технико-экономическое обоснование научно-исследовательской работы;</li> <li>- Потенциальные потребители результатов исследования;</li> <li>- Swot-анализ НТИ.</li> </ul>
2. Разработка устава научно-технического проекта	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Цель и результаты проекта</li> <li>- Организационная структура проекта</li> </ul>
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Планирование комплекса работ по проведению НТИ;</li> <li>- Расчет бюджета затрат на НТИ.</li> </ul>
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности исследования	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Оценка эффективности НТИ;</li> <li>- Определение научно-технического уровня проекта.</li> </ul>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. «Портрет» потребителя результатов НТИ</li> <li>2. Сегментирование рынка</li> <li>3. Оценка конкурентоспособности технических решений</li> <li>4. Диаграмма FAST</li> <li>5. Матрица SWOT</li> <li>6. График проведения и бюджет НТИ</li> <li>7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</li> </ol> <p>Потенциальные риски</p>
--

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	02.03.20
---	----------

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
-----------	-----	------------------------	---------	------

Доцент	Спицина Л.Ю.	к.э.н.		02.03.20
--------	--------------	--------	--	----------

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Рога Никита Сергеевич		02.03.20

### **3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Цель раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является анализ перспектив и успешности научно-исследовательского проекта. Разработка механизмов управления и других проектных решений этапа реализации проекта.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- дать оценку коммерческому потенциалу проекта и перспективам его разработки;
- обозначить поэтапный план выполнения исследования;
- произвести расчёт бюджета исследования;
- оценить эффективность проекта по ресурсным и экономическим показателям.

Технико-экономическое обоснование научно-исследовательской работы

Научное исследование посвящено исследованию химического и фазового состава, физико-химических свойств исходных оксикарбонитридных порошков, синтезированных различными способами; синтез оксикарбонитридных фаз алюминия, циркония и титана в условиях азотосодержащей плазмы тлеющего разряда, горячего прессования и искрового плазменного спекания; исследованию химического и фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов на основе оксикарбонитридов алюминия, циркония и титана, разработка технологических рекомендаций для производства керамических материалов нового поколения; разработка энерго- и ресурсосберегающих методов получения материалов на основе оксикарбонитридов алюминия, циркония и титана с использованием порошков, активированных воздействием ионизирующих излучений и СВЧ-излучения и 3D-печати [26].

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

В результате выполнения проекта будут разработаны новые материалы на основе тетраэдрических оксикарбонитридных фаз алюминия, циркония и титана с суперрадиативными механическими, электрофизическими и теплофизическими свойствами, обусловленными регулярным распределением компонентов с различной степенью ионности химической связи.

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

К изделиям, используемым в автомобилестроении и медицине, предъявляются высокие требования к механическим характеристикам. Составы связующего, описанные в данной работе, обладают высокими механическими характеристиками и могут быть использованы в этих отраслях промышленности.

### **3.1 Анализ конкурентных технических решений**

Для того чтобы оценить возможности противостоять конкуренции со стороны других производителей похожих продуктов был произведен анализ информации и конкурентных разработках [27].

В качестве основных конкурентов были выбраны следующие аналогичные материалы:

- Материал разрабатываемый в рамках ВКР (в таблице «Б1»);
- Российский химико-технологический университет, керамика  $Al_2O_3-ZrO_2$  в таблице «Б2»);
- Казанский национально исследовательский технологический университет, керамика  $Al_2O_3-ZrO_2$  (в таблице «Б3»);
- «Вириал» г. Санкт-Петербург, Керамика на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) частично стабилизированного оксидом иттрия ( $Y_2O_3$ ) (в таблице «Б4»).



Таблица 14 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность			
		Б <sub>1</sub>	Б <sub>2</sub>	Б <sub>3</sub>	Б <sub>4</sub>	К <sub>1</sub>	К <sub>2</sub>	К <sub>3</sub>	К <sub>4</sub>
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>									
Износостойкость	0.2	5	3	4	4	1	0.6	0.8	0.8
Жаропрочность	0.25	5	3	3	3	1.25	0.75	0.75	0.75
Твердость	0.08	5	4	3	4	0.4	0.32	0.24	0.32
Прочность	0.07	5	4	4	4	0.35	0.28	0.28	0.28
Функциональность	0.04	5	3	4	4	0.2	0.12	0.16	0.16
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>									
Конкурентоспособность на рынке	0.09	4	3	5	5	0.36	0.27	0.45	0.45
Уровень проникновения на рынок	0.03	5	3	5	3	0.15	0.09	0.15	0.09
Цена	0.08	4	5	4	4	0.32	0.4	0.32	0.32
Предполагаемый срок эксплуатации	0.09	5	4	4	4	0.45	0.36	0.36	0.36
Послепродажное обслуживание	0.07	4	4	4	5	0.28	0.28	0.28	0.35
<b>Итого:</b>	1	47	36	40	40	4.76	3.47	3.79	3.88

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V * B \quad (10)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V – вес показателя (в долях единицы);

B – балл показателя.

Итогами данного анализа является выработка конкурентных преимуществ, которые помогут новому материалу найти внимание покупателей. При стандартном наборе определяющих свойств и механических характеристик, которые заинтересовали бы покупателя, таких как износостойкость, прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам. Так как наш материал является новейшей разработкой, то он должен иметь самые высокие параметры [26-27].

### 3.2 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование

Из выявленных критериев целесообразно выбрать два наиболее значимых для рынка. На основании этих критериев строится карта сегментирования рынка.

В нашем случае целевым рынком является машиностроительная промышленность.

Проведем сегментирование и построим карту сегментирования рынка. Сегментировать рынок по данной технологии формования можно по следующим критериям: уровень цены, конкретные применения (таблица 15). В карте сегментирования показано, что данная технология производства керамических изделий имеет низкий уровень конкуренции. Как видно, для рынка медицинских инструментов и наручных часов, продукции с низкой ценой имеет низкую степень конкуренции. Следовательно, продукции полученная с применением данной технологии с низкой ценой, привлекают предприятия, занимающиеся медицинскими инструментами и наручными часами в будущем [28].

Таблица 15 - Карта сегментирования рынка технологии ИПС

		Конкретные применения			
		Медицинские инструменты	Наручные часы	Бронезащита	Дисковод компьютера
Уровень цены	Высокая	***	**	*	*
	Средняя	**	**	**	*
	Низкая	*	*	***	***

\*\*\* - очень высокая степень, \*\* - высокая степень, \* - невысокая степень.

### 3.3 FAST-анализ

FAST-анализ выступает как синоним функционально-стоимостного анализа. Суть этого метода базируется на том, что затраты, связанные с созданием и использованием любого объекта, выполняющего заданные функции, состоят из необходимых для его изготовления и эксплуатации и дополнительных, функционально неоправданных, излишних затрат, которые возникают из-за введения ненужных функций, не имеющих прямого отношения к назначению объекта, или связаны с несовершенством конструкции, технологических процессов, применяемых материалов, методов организации труда и т.д [26-28].

Стадия 1. Выбор объекта FAST-анализа.

Объектом для FAST-анализа является получение оксинитрида алюминия  $AlO_xN_y$ .

Стадия 2. Описание главной, основных и вспомогательных функций, выполняемых объектом.

1. Главная функция – получение оксинитрида алюминия.
2. Основная функция – преобразование смеси нанопорошка Al и  $Al_2O_3$ .
3. Вспомогательная функция – отделительная.

Таблица 16 - классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Количество деталей на узел	Выполняемая функция	Ранг функции		
			Главная	Основная	Вспомогательная
Установка УГД-5	-	Получение нанопорошков Al и $Al_2O_3$		X	
Печь	-	Получение оксинитрида алюминия		X	
Планетарной мельнице	-	Измельчение порошков и их механоактивация	X		

«Активатор SL»					
Стандартное сито № 004	-	Получение конечного продукта с требуемыми свойствами			X

Стадия 3. Определение значимости выполняемых функций объектом.

Таблица 17 - Матрица смежности

	Получение нанопорошков Al и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Получение оксинитрида алюминия	Измельчение порошков и их механоактивация	Получение конечного продукта с требуемыми свойствами
Получение нанопорошков Al и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	>	>	>
Получение оксинитрида алюминия	<	=	>	>
Измельчение порошков и их механоактивация	<	<	=	>
Получение конечного продукта с требуемыми свойствами	<	<	<	=

Примечание: «<» – менее значимая; «=» – одинаковые функции по значимости; «>» – более значимая

Второй этап связан с преобразованием матрицы смежности в матрицу количественных соотношений функций (табл. 18).

Таблица 18 Матрица количественных соотношений функций

	Получение нанопорошков Al и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Получение оксинитрида алюминия	Измельчение порошков и их механоактивация	Получение конечного продукта с требуемыми свойствами	Итого
Получение нанопорошков Al и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1.5	1.5	1.5	5,5

Получение оксинитрида алюминия	0,5	1	1,5	1,5	4,5
Измельчение порошков и их механоактивация	0,5	0,5	1	1,5	3,5
Получение конечного продукта с требуемыми свойствами	0,5	0,5	0,5	1	2,5
<i>Примечание: 0,5 при «&lt;»; 1,5 при «&gt;»; 1 при «=»</i>					Итого 16

Стадия 4. Анализ стоимости функций, выполняемых объектом исследования.

Таблица 19 - Анализ стоимости функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Количество деталей на узел	Выполняемая функция	Трудоемкость детали, нормо-ч	Стоимость материала, тыс. руб.	Заработная плата, тыс. руб.	Себестоимость, тыс. руб.
Установка УГД-5	-	Получение нанопорошка в Al и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	450	45	495
Печь	-	Получение оксинитрида алюминия	6	300	50	350
Планетарная мельница «Активатор SL»	-	Измельчение порошков и их механоактивация	4	98	24,5	122,5
Стандартное сито № 004	-	Получение конечного продукта с требуемыми свойствами	1,2	5	4,2	9,2

Стадия 5. Построение функционально-стоимостной диаграммы объекта и ее анализ.

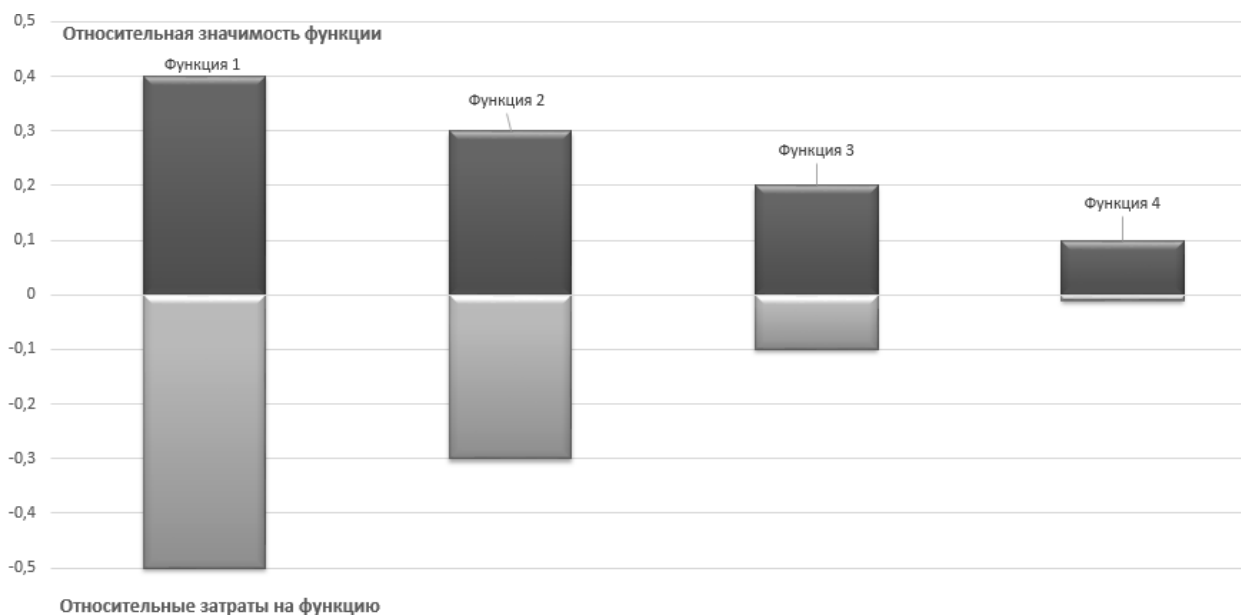


Рисунок 27 - Функционально-стоимостная диаграмма

Построенная функционально-стоимостная диаграмма позволяет выявить диспропорции между важностью (полезностью) функций и затратами на них. Анализ приведенной выше ФСД показывает пропорциональность функций [29].

Стадия 6. Оптимизация функций выполняемых объектом.

В конечном счете результатом проведения FAST-анализа высокотехнологической и ресурсоэффективной разработки должно быть снижение затрат на единицу полезного эффекта, достигаемое путем:

- Сокращения затрат при обоснованном снижении технических параметров до их функционально необходимого уровня;
- Повышения качества при некотором, экономически оправданном увеличении затрат.

### 3.4 SWOT-анализ

SWOT– (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) - комплексный анализ

исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ исследует внутреннюю и внешнюю среды проекта.

SWOT – анализ НИР позволяет оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению метода на рынок. В таблице 20 проведен анализ метода [26-29].

Изначально описываем сильные и слабые стороны исследования, для понимания перспектив и угроз реализации НИР, которые уже проявились, либо могут проявиться в его внешней среде.

Таблица 20 – SWOT–анализ НИР

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Повышение эффективности производственных процессов; С2. Уменьшение пористости, увеличение твердости С3. Наличие необходимых установок для проведения испытаний; С4. Меньшие затраты на выпуск изделия.	В1. Появление дополнительного спроса на конечный продукт; В2. Возможность использования на мировом уровне; В3. Использование во многих отраслях; В4. Появление дополнительного спроса на новый продукт.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Малое количество предприятий по распространению и производству технической керамики. Сл2. Отсутствие квалифицированных работников для применения концепции в различных отраслях.	У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Повышение стоимости оборудования

Дальнейшим этапом является выявление соответствия сильных и слабых сторон проекта условиям внешней среды. Данный анализ соответствий (или несоответствий) необходим для оценки необходимости каких-либо стратегических изменений. В табл. 21 представлены корреляции сильных сторон проекта и возможностей его реализации.

Таблица 21 – Сильные стороны проекта и возможности

Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+
	<b>B4</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>

Из таблицы 21 следует, что сильные стороны проекта соответствуют возможностям реализации по параметрам: B1C1C2C3C4; B2C1C2C3C4; B3C1C2C3C4.

Таблица 22 – Слабые стороны проекта и возможности

Возможности проекта		Сл1	Сл2
	B1	+	+
	B2	+	-
	B3	0	-
	<b>B4</b>	<b>-</b>	<b>0</b>

Из таблицы 22 следует, что слабые стороны проекта коррелируют с возможностями реализации по параметрам: B1Сл1; B2Сл2

Таблица 23 - Сильные стороны проекта и угрозы

Угрозы		C1	C2	C3	C4
	У1	+	+	0	+
	<b>У2</b>	<b>0</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

Из таблицы 14 следует, что сильные стороны проекта соответствуют угрозам реализации по параметрам: У1С1; У1С2; У1С4; У2С2.

Проанализировав полученные данные, можно сказать, что наибольшую угрозу проекту предоставляет увеличение цены на оборудование и отсутствие спроса на новые технологии.



### 3.5 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления. Данная диаграмма используется для выявления причин возникновения проблем, анализа и структурирования проекта, а также для оценки причинно-следственных связей[30]. Проблемной областью анализа является синтез оксинитрида алюминия. К факторам, влияющим на объект анализа, можно отнести:

- персонал;
- оборудование;
- технологию проведения работ.

Причинно-следственная диаграмма представлена на рисунке 28.



Рисунок 28 Диаграмма Исикава

### 3.6 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта. Устав научного проекта магистерской работы имеет следующую структуру:

#### Цели и результат проекта

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон проекта
Лаборатория композиционных материалов ОМ ИШНПТ НИТПУ.	Исследование физико-механических свойств керамических материалов нового поколения на основе многокомпонентных фаз алюминия, циркония и титана для дальнейшего использования в машиностроительной промышленности

В таблице 25 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 25 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка уникального метода получения высокопрочной керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония
Ожидаемые результаты проекта:	Получение высокопрочной оксинитридной керамики на основе порошков алюминия и циркония
Требования к результату проекта:	Высокие механические свойства полученных образцов.

Организационная структура проекта. Информация об участниках проекта представлена в табличной форме (таблица 26).

Таблица 26 – Рабочая группа проекта

№	ФИО, должность, место работы	Роль в проекте	Функции
1	Старший преподаватель к.т.н. Матренин С.В.	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию, координирует деятельность участников проекта.
2	Студент гр. 4БМ8И Рого Н.С.	Исполнитель по проекту	Выполнение экспериментальной части научного проекта.
3	Доцент к.э.н. Спицына Л.Ю.	Консультант по разделу «Финансовый менеджмент»	Консультирование и оценка правильности выполнения задания по разделу
4	Доцент к.т.н. Романцов И.И.	Консультант по разделу «Социальная ответственность»	
5	Доцент к.ф.н. Панамарёва А.Н.	Консультант по разделу «Иностранный язык»	

Ограничения и допущения проекта. Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта.

Таблица 27 - Ограничения и допущения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта	
Источник финансирования	НИ ТПУ
Сроки проекта	
Дата утверждения плана управления проектом	01.10.2019
Дата завершения проекта	01.06.2020

### 3.7 Планирование и график НИР

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Разделим исследование на этапы, представленные в таблице 28

Таблица 28 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, Инженер
Выбор направления исследований	2	Изучение литературы по теме НИР	Инженер
	3	Составление плана работ	Инженер
	4	Выбор направления исследований	Руководитель, Инженер
Теоритические и экспериментальные исследования	5	Выбор порошков, проведение ситового анализа	Инженер
	6	Измерение насыпной плотности порошков	Руководитель, Инженер
	7	Изготовление навесок	Инженер
	8	Помол порошков в шаровой планетарной мельнице	Руководитель, Инженер
	9	Добавление к помолотым порошкам КМЦ	Руководитель, Инженер
	10	Холодное односторонне прессование при давлении 200-600 МПа	Инженер
	11	Спекание образцов в печи высокого сопротивления при 1600°C с выдержкой 1 ч.	Инженер
	12	Определение твердости по Роквеллу	Инженер
	13	Построение графиков, диаграмм, таблиц	Инженер
	14	Сравнительный анализ полученных образцов	Инженер
	15	Научное обоснование результатов	Руководитель, Инженер

Обобщение и оценка результатов	16	Анализ полученных результатов	Руководитель, Инженер
	17	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Инженер
Оформление отчета, по ВКР (комплекта документации)	18	Сдача отчета по ВКР	Инженер

### 3.8 Определение трудоемкости работы выполнения вызванным работ

Для определения трудоёмкости работ используется опытно-статистический метод расчёта ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле:

$$t_{ожi} = \frac{3 \cdot t_{mini} + 2 \cdot t_{maxi}}{5}, \quad (11)$$

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

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

$t_{maxi}$  - максимально возможная трудоемкость выполнения заданной работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используем формулу:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{C_i}, \quad (12)$$

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

$t_{ожi}$  - ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$C_i$  - численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, человек

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k, \quad (13)$$

где  $T_{ki}$ -продолжительность выполнения одной работы, календ. дн.;

$T_{pi}$ -продолжительность одной работы, раб.дн.;

$k$ – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{КГ}}{T_{КГ} - T_{ВД} - T_{ПД}}, \quad (14)$$

где  $T_{КГ}$  – количество календарных дней в году;

$T_{ВД}$  – количество выходных дней в году;

$T_{ПД}$  – количество праздничных дней в году.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$k = \frac{T_{КГ}}{T_{КГ} - T_{ВД} - T_{ПД}} = \frac{365}{365 - 108 - 10} = 1,48$$

Длительность этапов в рабочих днях. Следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ  $T_K$  нужно округлить до целых чисел.

### 3.9 Техническая готовность НИР

Техническая готовность исследования отражает то, насколько выполнены запланированные этапы или работа. Численно показатель технической готовности выражается как отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период исследования составляет примерно 6 месяцев, студент-дипломник выступает в качестве основного исполнителя [28-30].

Для выделения удельного значения отдельной работы из общей продолжительности работ используется формула:

$$Y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где  $Y_i$  – удельное значение каждой работы в%;

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

$T_p$  – суммарная продолжительность работ, раб.дн.

Техническую готовность индивидуальной работы определим по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{i=1} T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где  $\sum_{i=1} T_{pi}$  – нарастающая продолжительность на момент выполнения  $i$ -той работы. [17]

Результаты расчетов приведены в таблице 29.

По данным таблицы 29 видно, что в исследовании для данной работы задействовано два человека (руководитель и инженер), а на отдельных выполнении НИР требуется 119 календарных дней.

Таблица 29 – Временные показатели проведения НИР

№ Работы	Исполнители	Продолжительность работ				
		$t_{\min}$ , чел-дн.	$t_{\max}$ , чел-дн.	$t_{\text{ож}}$ , чел-дн.	$T_p$ , раб. дн.	$T_k$ , кал. дн.
1	Руководитель, Инженер	1	3	2	1	2
2	Инженер	20	30	24	24	35
3	Инженер	1	3	2	2	3
4	Руководитель, Инженер	2	5	3	2	3
5	Инженер.	2	8	4	4	6
6	Руководитель, Инженер	3	8	5	3	5
7	Инженер	1	15	7	7	10
8	Руководитель, Инженер	2	10	5	3	4
9	Руководитель, Инженер	3	7	5	3	5
10	Инженер	2	4	3	3	4
11	Инженер	1	2	1	1	2
12	Инженер	1	5	3	3	5
13	Инженер	2	7	4	4	6
14	Инженер	3	4	3	3	5
15	Руководитель, Инженер	1	3	2	1	2
16	Руководитель, Инженер	2	14	7	4	6
17	Руководитель, Инженер	2	6	4	2	3
18	Инженер	2	6	4	4	6
Руководитель					19	30
Инженер					74	112



### 3.10 Построение графика белого работ

В качестве графика можно использовать диаграмму Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в рамках таблицы 30 с разбивкой по месяцам и неделям (7 дней) за период времени всех работ. При этом работы на графике выделяются различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за тот или иной этап работы.

Таблица 30 - Диаграмма Ганта

Этапы	Вид работы	Исполнители	$T_k$	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
1	Составление и утверждение технического задания	Доцент, Инженер	1					
2	Изучение литературы по теме НИР	Инженер	28					
3	Составления плана работ	Инженер	3					
4	Выбор направления исследований	Доцент, Инженер	1					
5	Выбор порошков, проведение ситового анализа	Инженер	6					
6	Измерение насыпной плотности порошков	Доцент, Инженер	3					





Таблица 31 – Материальные затраты

Наименование материалов	Цена ед. (руб.)	Количество	Сумма, (руб.)
Порошок Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , УДП TiO <sub>2</sub>	1800	0,5 кг	900
Флеш-карта 32GB	350	1 шт.	350
Бумага формата А4	250	1 уп.	250
Картридж для принтера	500	1 шт.	500
Канцтовары	100	1 шт.	100
Тетрадь	20	1 шт.	20
Итого			2120

Согласно таблице 31 расходы на материалы составляют  $C_{\text{мат}}=900+350+250+500+100+20.=2120$  рублей.

### **3.12 Расчет затрат на специальное оборудование для научных характерной (экспериментальных) работ.**

Для проведения научно-исследовательской работы проекта требуются следующие виды оборудования: Шаровая мельница «МШ-2», гидравлический пресс, Муфельная печь, Твердомер Роквелла. Оборудование имеется в наличии НИТПУ ИШНПТ.

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{\text{об}} = (Ц * F_{\text{ф}}) / (F_{\text{н}} * F_{\text{сс}}), \quad (18)$$

где Ц – цена оборудования, р.;  $F_{\text{н}}$  – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;  $F_{\text{сс}}$  – срок службы оборудования, год;  $F_{\text{ф}}$  – фактическое время занятости оборудования в НИР, ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 14. Данные взяты на основе отчета лаборатории [29-31].

Результаты расчетов представлены в таблице 22. Амортизация рассчитана на оборудование стоимостью более 100 тысяч рублей. Итоговые затраты на амортизацию оборудования составили 8392 рублей.

Таблица 32 – Расчет величины амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Цена, Ц, руб.	Срок службы, F <sub>сс</sub> , год	Время эксплуатации, F <sub>ф</sub> , дн.	Затраты, Z <sub>об</sub> , руб.
Наноиндентор	100000	15	10	183
Гидравлический пресс	120000	15	6	132
Высокотемпературная печь сопротивления	4000000	10	3	3288
Твердомер роквелла	100000	15	4	73
Итого			3676	

### 3.13 Расчет заработной платы конус

Для выполнения данной работы требуется 2 исполнителя: руководитель (доц.) и инженер (инж). Исходными нормативами заработной платы данных категорий, работающих является оклад, определяющий уровень месячной заработной платы в зависимости от объема и ответственности работ. Месячный оклад руководителя составляет 33664 руб.,

Средняя заработная плата рассчитывается следующим образом:

Дневная з/плата = Месячный оклад/ 21 день.

Соответственно дневной оклад руководителя равен 1294 руб., а инженера-технолога –452 руб.

Расчеты затрат на основную заработную плату приведены в таблице 19. При расчете учитывалось, что в году 250 рабочих дней и, следовательно, в месяце 21 рабочий день, а затраты времени на выполнение работы по каждому исполнителю брались из таблицы 19. Коэффициент, учитывающий коэффициент по премиям  $K_{пр}=50\%$ , районный коэффициент  $K_{рк}=30\%$ . ( $K = K_{пр} * K_{рк} = (1 + 0,5) * (1+0,3) = 1,95$ );

Таблица 33 – Расчет основной заработной платы

Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата по тарифу (окладам) с учётом РК, руб.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., руб.	Итого вая з/п
1-18	Инженер	74	9489	$9489/21=452$	33448
1,4,6,8,9,15,16,17	Руководитель	19	33664	$33664/26=1294$	24586
Итого					58034

Таблица 34 – Расчет бюджета затрат

Наименование	Сумма, руб.	Порядок расчета
Материальные затраты	2120	Таблица 9
Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	3676	Таблица 10
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	58034	Таблица 12
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	6964	$(\text{осн. З. П.}) \cdot 0,12$ $58034 \cdot 0,12$
Отчисления на социальные нужды	19629	$(\text{осн. З. П.} + \text{доп. З. П.}) \cdot 0,302$ $(58034 + 6964) \cdot 0,302$
Затраты на научные и производственные командировки	-	-
Контрагентские расходы	-	-
Накладные расходы	14168	$(\text{сумма пунктов 1-7}) \cdot 0,16$ $(2120 + 3676 + 58034 + 6964 + 19629 + 0 + 0) \cdot 0,16$
Бюджет затрат НИР	104591	сумма всех затрат $2120 + 3676 + 124303 + 14916 + 42044 + 0 + 0 + 26852$

\*Для расчета отчислений на социальные нужды использован процент для ТПУ 30,2% (0,302)

### 3.14 Интегральный показатель финансовой эффективности

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 [31].

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^i = \frac{\Phi_i}{\Phi_{max}} \quad (19)$$

где  $I_{\Phi}^i$  - интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_i$  - стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{max}$  - максимальная стоимость исполнения научно исследовательского проекта.

Допустим, что существуют два аналога-исполнителя по данному проекту где:

Текущий проект  $\Phi_i = 104\,591$  руб

Аналог-исполнитель 2  $\Phi_{i2} = 120\,219$  руб

Аналог-исполнитель 3  $\Phi_{i3} = 114\,208$  руб

Используя данные таблицы - Расчет бюджета затрат НТИ получаем:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп1}} = 0.87$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп2}} = 1$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп3}} = 0,95$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности можно определить следующим образом:

$$I_i = \sum a_i b_i \quad (20)$$

где  $I_i$  - интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта разработки,

$a_i$ - весовой коэффициент  $i$ -го варианта разработки,  
 $b_i$ - балльная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки,  
устанавливаемая экспертным путем по выбранной шкале оценивания,  
 $n$  - число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности в форме таблицы.

Таблица 35 Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.1	Исп.2
Износостойкость	0,45	5	3	4
Жаропрочность	0,38	5	4	4
Твердость	0,05	5	3	4
Прочность	0,04	5	3	5
Функциональность	0,2	4	3	3
Вязкость	0,06	4	4	4
Итого:	1	28	20	24
$I_i$		5,64	4,08	4,56

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ( $I_{исп.i}$ ) определяется по формулам:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр.i}} \quad (21)$$

Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{ср}$ ):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (22)$$

Сравнительная эффективность разработок приведена в таблице:



Таблица 36 - Сравнительная эффективность разработок

Показатели	Текущий проект	Исп.1	Исп.2
Интегральный финансовый показатель разработки $I_{финр}$	0.87	1	0.95
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки $I_p$	5.64	4.08	4.56
Интегральный показатель эффективности $I$	6.48	4.08	4.8
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1.56	0.85	1.17

Наименьший бюджет минимальных расходов для реализации работы проходится на текущий проект, разработка изделия составила 104591 руб.

Так же из данных проведенного анализа эффективности, можно заключить, что вариант текущего проекта является наиболее эффективным с позиции ресурсоэффективности.

Основными затратами в ходе разработки являются материальные затраты и амортизация, а так же накладные расходы на исследование и разработку, поэтому для выполнения рассматриваемого проекта сэкономить на этом виде ресурса нельзя [30-31].

### 3.15 Оценка ресурсоэффективности

Поскольку данная НИР относится к поисковым работам, то оценивать её эффективность преждевременно. Эффективность может быть определена только после проведения прикладных исследований, результатом которых будет получение конечного продукта, поэтому раздел оценки и сравнения эффективности результата научного исследования для нашей работы не имеет значение.

Основная часть работы выполнялась с применением следующего оборудования; пресс машины, планетарной мельницы «Активатор 2XL», печи высокого сопротивления, также в ходе работы был проведен эксперимент с

применением полученных в ходе смешивания, прессования и спекания порошков. Полученные во время проведения эксперимента образцы не представляется возможным использовать повторно в других целях т. к. образец подвергался механическим воздействием и не сохранил первоначальных свойств [32].

**Приложение II**  
(справочное)

**Research of the synthesis of new generation ceramic based on tetra-  
oxycarbonitride phases of zirconium and titanium**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ8И	Рога Никита Сергеевич		

Руководитель ВКР

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

Консультант отдела иностранных языков

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Панамарёва А.Н.	к. филол. н		

## 1.1 Alumina Ceramics

Alumina is a refractory chemical compound with an ion-covalent type of crystal lattice bond. It has several crystalline modifications. The  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -modifications of alumina have been established, with  $\alpha$ - and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  being pure aluminum oxide, and the  $\beta$ -modification being a compound of aluminum oxide with alkaline and alkaline-earth oxides.

Under natural conditions, only  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  occurs in the form of minerals of corundum, ruby, sapphire, which crystallizes in trigonal crystal system. Cubic  $\gamma$ - and hexagonal  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  are unstable modifications, which, when heated above  $1500^\circ\text{C}$ , transform into  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Corundum technical ceramics refers to ceramics containing more than 95%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In scientific works, there are private names for corundum ceramics: alumina, corundum, synoxol, minalund, M-7, 22XC, microlite, sapphire, polycor, etc.

All these types of technical corundum ceramics differ in the composition and content of the added additives. The technology of various types of corundum ceramics can vary significantly. Both traditional ceramic technologies using natural raw materials and advanced technological methods are used, especially for the production of high-strength ceramics.

The starting materials in the technology of corundum ceramics are alumina powders obtained in various ways.

Technical clay (technical alumina) is traditionally one of the main types of raw materials for the production of corundum ceramics. It is obtained by decomposition of the bauxite mineral, which is a mixture of aluminum hydroxides with a solution of caustic alkali to form sodium aluminate, which passes into the solution. The aluminate solution is cleaned of impurities, after which pure aluminum hydroxide is isolated, which is roasted at a temperature of  $1150$ – $1200^\circ\text{C}$ . As a result, technical clay powder is formed. The obtained powders are spherical (spherulitic) agglomerates  $40$ – $70\ \mu\text{m}$  in size, consisting of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystallites, the size of which does not exceed  $0.1\ \mu\text{m}$ .

Alumina powders are also obtained by thermal decomposition of certain aluminum salts, for example, aluminum nitrate. The average size of the resulting particles is 0.1  $\mu\text{m}$ , as a result of which it has high chemical activity.

To obtain ultrafine powders of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which are used in the technology of structural and instrumental ceramics, the method of co-precipitation of hydroxides (SOG) and plasma chemical synthesis (PCS) is widely used. The essence of the SOG method is the dissolution of aluminum salts, for example,  $\text{AlCl}_3$  in an ammonia solution and the subsequent precipitation of the resulting hydrates. The process is carried out at low temperatures and long exposure times. The resulting hydroxides are dried and calcined; as a result,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with a particle size of 10–100 nm is formed. In PCS technology, an aqueous solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  is served into the plasma torch nozzle. Extremely high temperature gradients appear in solution droplets; a very fast process of synthesis and crystallization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  occurs. Powder particles have a spherical shape and a size of 0.1–1  $\mu\text{m}$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$  powders, irrespective of the technology of their preparation, are subjected to calcination at 1500 °C before molding for the purpose of dehydration and transfer to a stable and denser  $\alpha$ -modification.

To obtain dense sintered corundum ceramics, industrial alumina and electrocorundum should be crushed to particles with a size of 1-2 microns, and in some cases even finer. For this, ball, vibration and jet mills are used. Ball mills lined with alundum riveting or rubber. Alumina clogging in such mills practically does not occur.

Corundum products are formed by casting from aqueous suspensions, injection molding, uniaxial static pressing, hydrostatic pressing, hot pressing.

In slip casting technology, the first step is to prepare an aqueous suspension - slip with the desired casting properties, which are determined by its pH. Alumina slips are liquefied both in acidic and alkaline environments, and there are certain ranges of pH values, which correspond to the greatest dilution. Before casting, the prepared slip is evacuated at a residual pressure of 15–20 mm Hg. Products are cast in plaster molds in both a drain and a bulk way. The shrinkage of molded products

in the mold as they dry is 1–1.5%. Cast products are dried at room temperature. Casting is used to form thin-walled corundum products of complex shape that do not experience significant mechanical stresses during operation.

For the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  products, a simple enough shape, for example, bushings, cutting inserts, nozzles, dies, uses uniaxial static pressing in metal molds. In this case, a plasticizer is added to the powder, most often rubber, in an amount of 1–2% wt.

The most durable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  products are obtained by hot pressing (GP) in graphite molds coated with BN and hot isostatic pressing (GUI) in gas baths. At the same time, the powder is densified into the product and sintered. The used pressure is 20–40 MPa, and the sintering temperature is 1200–1300 ° C. GP and GUI methods are technologically sophisticated and energy-intensive and are used to obtain critical ceramic parts for structural purposes, operating in high temperature and aggressive environments

Sintering of corundum ceramics in most cases is solid phase. Sintering temperature depends on the dispersion and activity of the starting powders, sintering conditions, type and amount of additives. The dispersion of corundum powders has a decisive influence not only on the sintering temperature, but generally on the possibility of sintering of corundum. The maximum particle size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder should not exceed 3-5 microns. For  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders with a dispersion of 1–2  $\mu\text{m}$  without additives, the sintering temperature is in the range of 1700–1750 ° C. In this case, a density of 3.7–3.85 g /  $\text{cm}^3$ , or a relative density of 0.94–0.96, is achieved. For such a compaction, with a dispersion of 2  $\mu\text{m}$ , a temperature of 1750–1800 ° C is already required, and with a dispersion of about 5  $\mu\text{m}$ , even at 1850 ° C, the density is only 0.82–0.84 of the theoretical. Ultra- and nanodispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders are very active due to the high surface energy and crystal structure imperfection. Corundum compacts from such powders can be sintered to a high density (0.95) at a temperature of 1600 ° C without a significant increase in grain size.

In many cases, various additives in the form of oxides or salts are introduced into the corundum mixture. This is done in order to reduce sintering temperature and change the nature of crystallization during sintering.

The addition of  $\text{TiO}_2$  reduces the sintering temperature of corundum to 1500–1550 ° C. In this case, a  $\text{TiO}_2$  solid solution in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is formed, which causes distortion of the corundum crystal lattice and, as a result, more active sintering and recrystallization. The  $\text{TiO}_2$  additive causes an intensive grain growth of corundum ceramics up to 200–350  $\mu\text{m}$ .

A number of additives inhibit the growth of corundum crystals. This effect is most pronounced with the introduction of  $\text{MgO}$ . When 0.5–1%  $\text{MgO}$  is introduced into the charge, the size of the crystals of sintered ceramics does not exceed 2–10  $\mu\text{m}$ . This is explained by the formation on the surface of corundum of micron interlayers of magnesia spinel, which inhibit crystal growth. The fine-grained structure of corundum with the addition of  $\text{MgO}$  improves the mechanical properties of corundum. A decrease in the sintering temperature of corundum with the introduction of  $\text{MgO}$  is not observed.

In addition to oxide additives, additives are often used, the action of which is based on the formation of a vitreous substance. Such additives reduce the firing temperature and at the same time cause a decrease in crystal growth, a decrease in porosity. Glass-forming additives in most cases are alkaline-earth aluminosilicate glass of various compositions.

It should be noted that the strength characteristics of corundum ceramics are to a decisive extent determined by the properties of the initial powder (purity, dispersion, activity) and the technology for producing the material and vary widely. Thus, the bending strength of corundum ceramics obtained from industrial alumina by pressing and sintering does not exceed 450 MPa. At the same time, the strength of hot-pressed ceramics from ultrafine powders  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reaches 650MPa. The crack resistance of corundum ceramics to a lesser extent depends on the manufacturing technology and does not exceed  $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ .

Table 1 presents the main physicommechanical characteristics of sintered corundum ceramics.

Corundum has an extremely high chemical resistance to acids and alkalis. At normal temperature, hydrofluoric acid practically does not act on it. Corundum is resistant to most alkali metal melts.

Table 1 - Properties of corundum ceramics

Density, g / cm <sup>3</sup>	3,96
Melting point, ° C	2050
Thermal conductivity, W / m deg	30,14 (100°C) 12,4 ( 400°C) 6,4 ( 1000°C)
Electrical resistivity, Ohm m	3*10 <sup>12</sup> (100°C) 9*10 <sup>-2</sup> (1300°C)
LKTR, α 10 <sup>6</sup> deg <sup>-1</sup>	8 (20-1400°C)
Modulus of elasticity, GPa	374 (20°C) 315 (1000°C) 147 (1500°C)
Bending Strength, MPa	до 650 (20°C) 50 (1500°C)
Microhardness, GPa	до 26 (20°C)

Corundum ceramics is widely used in various fields. Traditional areas of its application: refractory, chemical industry, electrical and radio engineering. With the development of new technologies for the preparation of initial powders, molding and sintering of products, the field of application of corundum ceramics has significantly expanded. Currently, high-strength ceramics based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are used for the manufacture of structural products used in mechanical engineering, aviation and space technology.

Corundum is the main material in the technology of mineral ceramics. Mineraloceramic tool materials have high hardness, heat and wear resistance. They are used for the finishing of cast irons and some steels. The basis of mineral ceramics is Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or its mixture with carbides, nitrides, etc. The main characteristics and applications of various grades of mineral ceramics are given in Table 2. In addition



to traditional brands of oxide ceramics and cermets, oxide-nitride ceramics are widely used, for example, «cortinite» ceramics (a mixture of corundum and titanium nitride).

## 1.2 Zirconia Ceramics

Ceramics based on zirconium dioxide occupies a special place in the list of promising types of ceramics for the development. It has high mechanical properties (bending strength up to 2.5 GPa), which are comparable to the properties of special alloy steels. This is due to the effect of the so-called “transformation hardening”, which is characteristic of only a few materials possessed by partially stabilized zirconia (CSDS). In addition, zirconia-based ceramics are durable and especially crack resistant, have high acid resistance and corrosion resistance, wear resistance and heat resistance, biocompatibility. This material also has an extremely low metal friction coefficient. A unique property of zirconia ceramics is that at temperatures from 9000 ° C the ceramic becomes electrically conductive, which makes it possible to use it as a solid electrolyte. Zirconia-based nanoceramic materials are also capable of absorbing and retaining a significant amount of active fluid in the pore space. It should be noted that the creation of new samples of zirconium ceramics with improved performance properties is associated with the use of nanodispersed powders.

A feature of zirconium dioxide is its polymorphism. Pure  $ZrO_2$  at room temperature is in the monoclinic phase and undergoes phase transformations upon heating (Fig. 4).

The  $t-ZrO_2 \leftrightarrow c-ZrO_2$  transition has a diffusion nature and plays a very important role in the production of the so-called partially stabilized zirconia. The transformation of  $m-ZrO_2 - t-ZrO_2$  proceeds according to the martensitic mechanism and is accompanied by volume changes of 5–9%. Such a significant expansion of the material upon cooling, accompanied by cracking, does not make it possible to obtain compact products from pure  $ZrO_2$ . For this reason, only solid solutions of

various oxides based on  $ZrO_2$  or mechanical mixtures with a rigid matrix capable of stabilizing the high-temperature phases of  $ZrO_2$  at low temperature are of practical importance [3].

Figure 3 shows the equilibrium state diagram of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system.

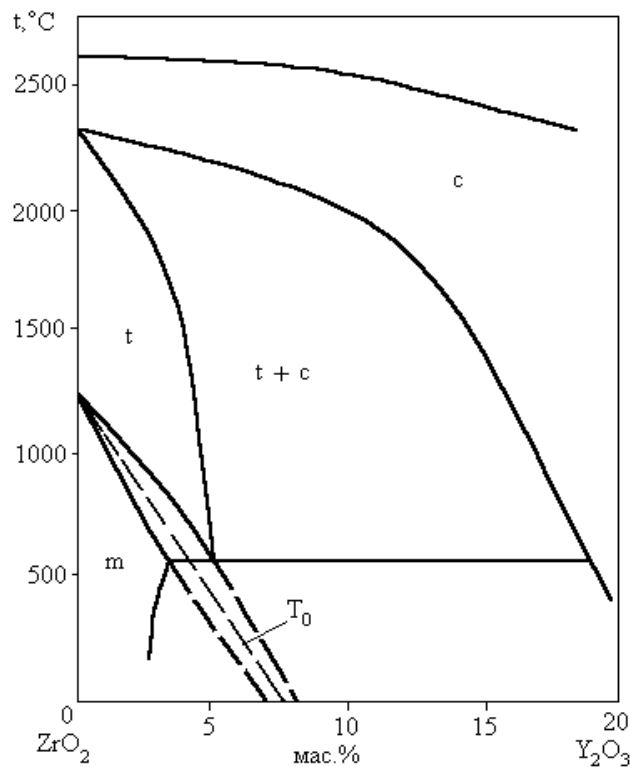


Figure 3 -  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  system state diagram:  $T_0$  -  $m-ZrO_2 \leftrightarrow t-ZrO_2$  transition temperature

The temperature ranges are arbitrary and depend on the size of the grain. The  $T_0$  line is the geometrical places of temperatures at which the free energies of  $m-ZrO_2$  and  $t-ZrO_2$  are the same. The given temperature ranges are arbitrary and strongly depend on the cooling rate of solid solutions and grain size.

In the production of high-strength ceramics, a different stabilization method is used. After sintering a mixture of  $Al_2O_3$  - $ZrO_2$  (Fig. 4) with a  $SiO_2$  content of less than 30%, a corundum matrix is formed, which preserves  $t-ZrO_2$ .

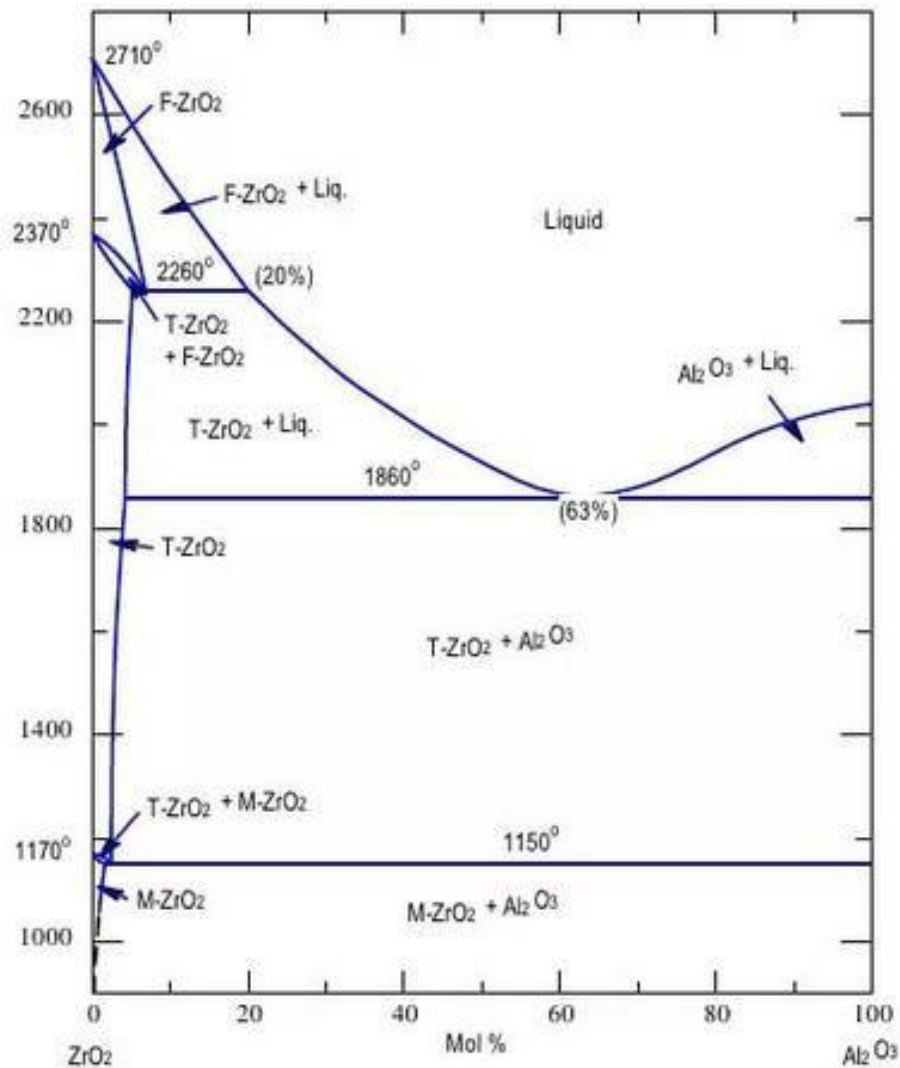


Figure 4 - State diagram of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ZrO<sub>2</sub> system

### 1.3 Ceramics based on aluminum, zirconium and titanium oxynitrides

Materials based on oxynitride phases with a regular distribution of components with different degrees of chemical bond ionization are characterized by a unique combination of strength, electro - and thermophysical properties: low density and high hardness, high thermal conductivity and low electrical conductivity, increased thermal stability, heat resistance, etc. [16].

Despite the variety of methods for the synthesis of aluminum and zirconium oxynitrides and titanium and the consolidation of ceramics based on them that are

currently being developed, solid-phase synthesis in the process of compacting the corresponding mixtures in an inert atmosphere is of scientific and practical interest. In this case, powders can be compressed into compacts, both before sintering and during its process. In the second case, various variants of hot pressing and spark plasma sintering (SPS) can be used. For refractory ionic-covalent oxynitrides of transition metals, activated sintering is an urgent problem, since it is carried out by a diffusion mechanism. To solve this problem, it is necessary to study the regularities and mechanisms of consolidation of oxynitride ceramic materials and search for appropriate activating additives and activation methods. The analysis of scientific and technical works shows that the variants of activated sintering with additives, including nanodisperse powders, are insufficiently developed [12-16].

Currently, the vast majority of research in the field of aluminum oxynitride is related to the development of transparent light protective ceramics based on it. In this class of materials, the most promising is transparent polycrystalline ceramics, designated by the common abbreviation AlON. This material has a unique set of properties necessary for use in means of armor protection. At an average density, AlON has a fairly high strength, comparable to YAG (aluminum yttrium garnet) and fluorapatite (stabilized  $ZrO_2$ ), and in terms of impact strength, AlON surpasses all transparent neoganic materials.

In civilian areas, AlON is already used as a ceramic transparent to infrared radiation in the millimeter wave range, for scanner Windows. In addition, it is considered a competitor to high-thermal conductivity aluminum nitride semiconductor substrates for high-power electronic devices.

The introduction of impurities of alkaline-earth, rare-earth elements into the composition of zirconium dioxide with the formation of solid solutions is a standard technique for stabilizing high-temperature modifications of  $ZrO_2$ , which exhibit high ionic conductivity and in some cases increased strength properties [17].

Another way to stabilize the fluorite-like (F) structure of  $ZrO_2$  is the heterovalent doping of the oxygen sublattice of the dioxide with nonmetal atoms, among which nitrogen attracts the most attention. Partial substitution of  $O^{2-}$  for  $N^{3-}$

ions makes it possible to stabilize high-temperature cubic zirconium dioxide under normal conditions.

The stabilization of fluorite-like zirconium dioxinitrides with  $O \rightarrow N$  substitution occurs due to the formation of strong  $Zr4d - N2p$  hybrid bonds. The role of anion vacancies is to regulate the degree of filling of the valence bands. Optimal stability of the structure is achieved with the content of defects (impurity nitrogen atoms and anion vacancies) in the ratio  $(2N^{3-} + V_O)$ . The study of the ordering of defects shows that the energy gain is achieved when compact nitrogen atom associates are formed in the structure of dioxinitrides; additional stabilization of the system occurs when the anion vacancy is located in such a way that for a number of cations, the atomic configuration of their near environment corresponds to the condition of their "local stoichiometry" ( $ZrO_5N_2V_O$ ). These defect clusters can be considered as nuclei of the nitride phase in the volume of zirconium dioxinitrides, when as a result of the formation of strong hybrid  $d - p$  interactions  $Zr - N$ , the coordination polyhedron of zirconium is rearranged from  $ZrO_8$  (for  $ZrO_2$ ) to  $ZrN_6$  (for  $ZrN$ ) [18].

#### **1.4 Materials based on complex oxycarbonitrides**

Complex carbonitrides can become the basis for obtaining various technical ceramics. Carbonitrides occupy an intermediate position between carbides and nitrides and have high refractoriness, hardness and thermal conductivity. The study developed methods for the synthesis of a large group of phases of variable composition-complex carbonitrides  $Ti (Zr)_{1-x}W_xC_{1-y}N_y$ , which will be useful in the development of new types of technical ceramics.

The authors (Zhilyaev V. A., Patrakov E. I.) studied the effect of titanium carbonitride doping With  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  transition metals of groups IV–VI on the mechanism of contact interaction with a Nickel melt. It was found that alloying metals have a strong destabilizing effect on  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ , simultaneously increasing both the rate of its dissolution in Nickel and the degree of incongruence of the

process (preferential transition to the melt of the alloying metal and carbon). The effect of doping on the phase stability of  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  carbonitride in contact with a Nickel melt is manifested in its homogenization or phase separation. The destabilizing effect of alloying additives increases in the  $\text{Me}_{\text{IV}}\text{--Me}_{\text{V}}\text{--Me}_{\text{VI}}$  series in parallel with a decrease in their affinity for nitrogen [17-18].

The description of the invention for the patent presents a method for producing ingots based on titanium oxynitrides of the composition  $\text{TiN}_{0,35-0,7}\text{O}_{0,4-0,6}$ , which involves burning a titanium-containing charge in a self-propagating high-temperature synthesis reactor in a nitrogen atmosphere at a pressure of 40-15 atm. As a titanium-containing charge, waste from titanium production is used in the form of crushed slag of a fire cut of titanium and its alloys of a fraction of minus 0.5 mm, containing titanium, nitrogen, oxygen and mechanical impurities of titanium oxides. The method provides the production of homogeneous high-quality ingots based on titanium oxynitrides.

The analysis of scientific and technical literature on the problem stated in the project gives reason to consider this direction very relevant. Most studies of complex oxycarbonitride phases are limited to theoretical and laboratory developments. A significant interest of researchers is currently associated with the study of carbides and nitrides of intermetallides, otherwise called MAX-phases [19].

Studies of complex tetra oxycarbonitride phases of transition metals are conducted abroad (USA, Great Britain, China, Israel, etc.). New tetra materials are promising due to their unique combination of physical and mechanical properties.

### **1.5 Activation of materials by microwave and high-density ionizing radiation**

The effect of microwave radiation with a flux power density of  $80 \text{ W/cm}^2$  and a carrier frequency of 9.4 GHz on the thermal stability of aluminum nanopowder after irradiation in air is studied. After irradiation of aluminum nanopowder, its

chemical activity increases, as well as the temperature of the beginning of oxidation decreases by 40°C and the thermal effect of oxidation decreases by 13.5 %.

The activation of powders by high-density microwave radiation is promising. The initial stage of reduction of graphite oxide (GO) under the action of a low-intensity electron beam, which does not lead to heating of the irradiated area, was studied using auger electron spectroscopy in situ. This stage develops at a rate ten times higher than the rate of subsequent recovery. The rapid stage is associated with the removal of oxygen groups from the GO surface. The effective cross sections of the initial and subsequent stages of reduction of GO by electrons with an energy of 1500 eV were determined:  $\sigma_{in} \sim 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  and  $\sigma_{av} \sim 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ , respectively [20].

## **2 Experimental part**

### **2.1 Research materials and methods**

#### **2.1.1 Method of microwave irradiation of powders**

To study the effect of microwave radiation on the stability of metal powders, an experimental stand was developed (Fig. 1) which includes a microwave radiation source based on a magnetron generator (1), an anechoic chamber (6), an antenna-feeder system including a ferrite valve (2), a directional coupler (3), a waveguide path (5), and a horn antenna (7). Irradiated powder (8) is placed as a thin layer (2 mm thick) on a dielectric substrate made of aluminum oxide (9), which is "optically transparent" for microwave radiation at these frequencies. An oscilloscope DS 091204 A (4) was used for monitoring and measuring the parameters of radiation pulses. Anechoic chamber had an electromagnetic radiation absorption coefficient of 26-27 dB. The object of research was located in the working area of the camera at a distance of up to 0.5 m from the radiating antenna. A waveguide horn used as the antenna. In the experiment, the power flow density measured on the object using a PO-01 meter. The pulse duration and repetition rate measured using an oscilloscope [21]. The following radiation parameters were provided in the sample

placement area: a stream with a power density of  $80 \text{ W / cm}^2$ , a pulse duration of 3 MS, a pulse repetition frequency of 400 Hz, and a carrier frequency of 9.4 GHz. In addition, for more intensive energy input, a radiation generator with a power density of  $8 \text{ kW/cm}^2$ , which had a carrier frequency of 2.85 GHz, and a pulse duration of 25 NS, was used.

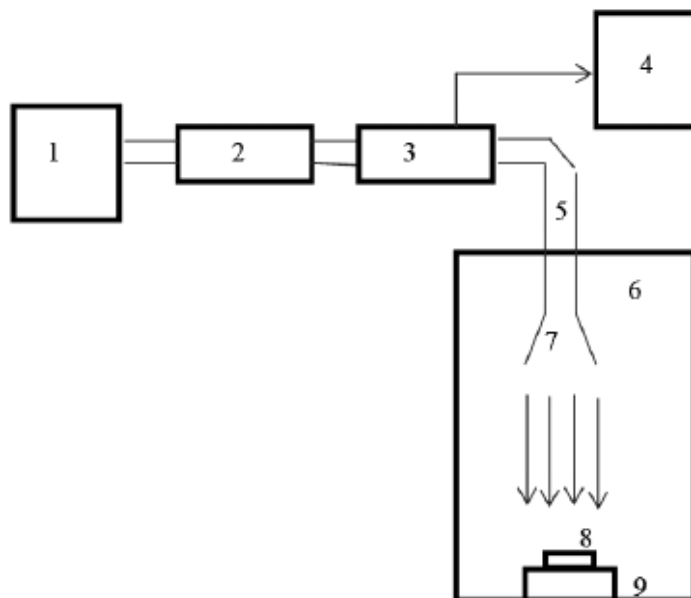


Figure 10 - Diagram of an experimental stand for studying the effect of microwave radiation on metal powders

### 2.1.2 Production of zirconium oxide and nitride

To obtain a powder mixture of zirconium oxide and nitride in the ratio of 50%  $\text{ZrO}_2$  – 50%  $\text{ZrN}$ , we used industrial nanocrystalline oxide powder  $\text{ZrO}_2$  -3 mol. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  of the UDPO VTU 25-90 ◦- 4 brand, obtained under the conditions of plasma chemical synthesis of PCs and  $\text{ZrN}$  powder of the "CH" TU 6 - 9-4050-75 ◦ 0 brand. We also used industrial zirconium carbide powder, which is a chemical compound of zirconium and carbon with the formula  $\text{ZrC}$ . It is an implementation phase with a wide area of homogeneity that ranges from 38.4 to 50 at. % carbon, what corresponds to the formulae  $\text{ZrC}_{0,62}$  and  $\text{ZrC}_{1,0}$ , respectively [19-21]. The experiment was conducted in a planetary mill Activator 2SL at the speed of 20 Hz of the grinding



vessels. The mixing time was 10 minutes, the ratio of the mass of the powder and grinding media-1:4. Powder mixtures were pressed by uniaxial static pressing at pressures of 100, 200, 300, 400 MPa. Sintering was carried out in an electric furnace SNVE-1.3.1/16, the sintering mode is shown in figure 11.

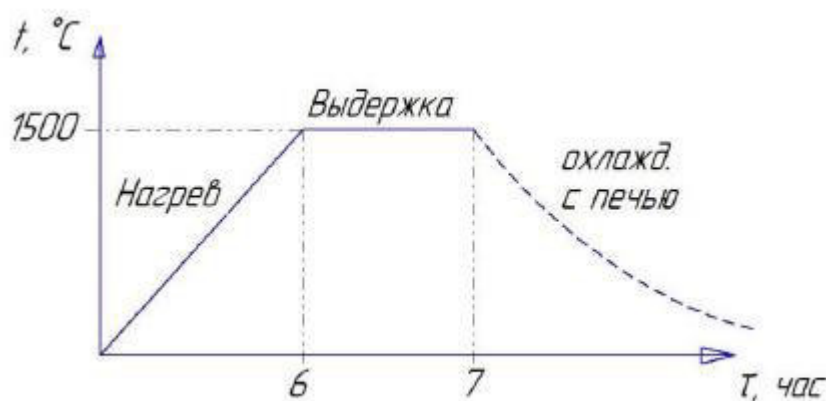


Figure 11 - Mode of sintering

The powder mixtures processed in a planetary mill were consolidated by hot pressing (GP) in a graphite mold in an argon atmosphere at the Institute of strength physics and materials science SB RAS. GP modes are shown in table 2.

Table 2-hot pressing Modes in argon atmosphere

Mixture composition	The pressure of pressing, MPa	Isothermal exposure time, min	Sintering temperature, $^\circ\text{C}$
33% $\text{ZrO}_2$ -33% $\text{ZrN}$ - 34% $\text{ZrC}$	40	20	2000
50% $\text{ZrO}_2$ – 50% $\text{ZrN}$	40	20	1700

### 2.1.3 Materials and methods for obtaining titanium, aluminum, and zirconium oxycarbonitrides

For the synthesis of aluminum oxynitride, a nanocrystalline aluminum powder obtained by an electric explosion of conductors was used. The explosion process was carried out in the laboratory installation UDG-5 in the argon atmosphere and

was studied in detail in the works. To produce aluminum oxynitride, a mixture of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders was burned in the air atmosphere. The regularities and mechanisms of Gorenje of metal powders are studied in detail in a number of previous works of the project participants [22].

Aloxny specks were obtained by burning Al nanopowder in air processed in the planetary mill "Activator SL" for 20 minutes, the rotation speed of the grinding glasses was 20<sup>s-1</sup>. Mechanical processing was performed for the purpose of grinding powders and their mechanical activation. With grinding media was Zirconia balls. As a result of mechanical action, significant plastic deformation occurred in the contact areas of the particles. Relaxation of the resulting stresses can occur by the release of heat, the formation of a new surface, the appearance of various defects in the crystals, and the initiation of solid-phase chemical reactions. As the power of the mechanical impulse and the time of exposure increased, there was a gradual transition from relaxation by heat release to relaxation associated with the destruction, dispersion and plastic deformation of the material and the appearance of amorphous structures of various nature. The stress field relaxation channel can also be a chemical reaction initiated by various mechanisms, such as direct excitation and bond breaking, which can be implemented at the crack vertex. Processed aloxny powders sifted through a standard sieve No. 004 [22].