

Е.Г. Скрипняк, Д.В. Лобанов, В.В. Скрипняк,
А.С. Янюшкин, В.А. Скрипняк, Д.А. Рычков*

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ

В статье представлены результаты исследований, свидетельствующие о возможности создания высокопрочных объемных керамических наноконструкционных и функционального назначения на основе диборида циркония. Показано, что комбинированный метод электроалмазной обработки позволяет осуществлять механическую обработку данного класса материалов.

Ключевые слова: керамические композиты, механические свойства, трансформационное упрочнение, методы обработки.

Актуальность разработки новых наноструктурных керамических материалов на основе диборида циркония обусловлена уникальным комплексом физико-механических свойств боридов тугоплавких металлов, сочетающим высокую твердость в широком температурном интервале, высокую температуру плавления, износостойкость, химическую инертность к большинству металлов в процессе резания.

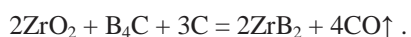
Керамические материалы на основе диборида циркония являются перспективными для использования в качестве конструкционных и функциональных материалов для изготовления элементов режущего инструмента, мишеней для магнетронного распыления и др.

Основным недостатком диборид-циркониевой керамики является ее хрупкость. Для повышения трещиностойкости керамических материалов на основе ZrB_2 применяются несколько подходов: создание композитов, содержащих частицы $t-ZrO_2$ [1] или волокна тугоплавких металлов, керамических соединений [2-4], создание ультрамелкозернистой керамики с регулируемой пористостью [4]. В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию наноконструкционных $ZrB_2 - t-ZrO_2$ [1, 4, 6].

Данная работа является продолжением исследований свойств наноконструкционных $ZrB_2 - t-ZrO_2$, результаты которых представлены в [5-7].

В данной работе исследовались механические и функциональные свойства объемных наноконструкционных $ZrB_2 - ZrO_2-3mol.\% Y_2O_3$, полученных методом горячего неизостатического прессования. Исследуемые наноконструкционные композиты обладают высокой твердостью, что существенно затрудняет механическую обработку изделий для получения геометрических размеров и требуемого класса шероховатости обработанной поверхности.

Для получения наноструктурных порошков ZrB_2 применялся карбидборный способ синтеза с использованием реакции [8]



Использовались химически чистые порошки ZrO_2 производства ОАО «СХК», полученные по

плазмохимической технологии [9]. В результате было получено содержание ZrB_2 в синтезированных порошках более 98 % масс.

Для получения объемных керамических изделий из порошков был использован метод неизостатического горячего прессования, позволяющий совместить процессы уплотнения и спекания тонкодисперсных порошковых систем [5]. Помол порошков производился в пневмоциркуляционном аппарате «Комби-90», разработанном в Томском государственном университете [10]. Указанная технология позволяет осуществлять механическую активацию и измельчение высокотвердых порошковых частиц в результате взаимодействия высокоскоростных газовых струй с дисперсными материалами. В результате множества соударений в процессе многократной рециркуляции дисперсного материала в зону измельчения происходит усталостное разрушение частиц [10]. Удельная поверхность порошков ZrB_2 после обработки, измеренная методом БЭТ на газовом хроматографе ГХ-1, составила $2,0 \pm 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Средний размер частиц порошка составил 2,7 мкм, при этом размер области когерентного рассеивания (ОКР), измеренный в порошках ZrB_2 рентгенографическим методом, был определен ~90 нм. Горячее прессование тонкодисперсных порошковых систем осуществлялось в неизостатическом режиме. Давление прессования поднималось до заданного значения, после чего фиксировалось положение пуансона. В результате деформации порошковой прессовки давление постепенно снижалось до определенной величины, после чего давление снова увеличивали. Циклы нагружения повторялись до достижения требуемой усадки (а следовательно и плотности) прессовки. Для планирования режимов неизостатического горячего прессования использовались результаты моделирования на основе модели, предложенной в [11]. Циклическое варьирование давления прессования способствует увеличению скорости уплотнения порошкового тела вследствие самоорганизации перестройки структуры. Используемая технология позволила получить объемные наноструктурные образцы с массовой

* - автор, с которым следует вести переписку.

плотностью $5,295 \text{ г/см}^3$, которая соответствует $\sim 95\%$ от теоретической плотности. Образцы керамического нанокompозита показаны на рис. 1.

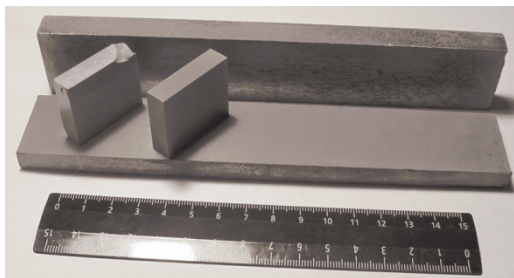


Рис. 1. Образцы керамического нанокompозита $\text{ZrB}_2\text{-30 vol. \% ZrO}_2\text{-3mol.\% Y}_2\text{O}_3$.

Исследование механического поведения композита в условиях трехточечного изгиба и осевого сжатия выполнено на сервогидравлическом стенде Instron VHS 40/50/20. Характерная диаграмма деформирующего напряжения при осевом сжатии образца нанокompозита от времени показана на рис. 2.

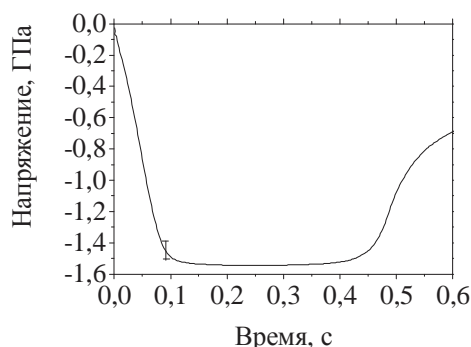


Рис. 2. Диаграмма напряжений при осевом сжатии нанокompозита ZrB_2 .

Регистрируемый горизонтальный участок диаграммы при максимальном напряжении свидетельствует о блокировании распространения микротрещин в результате трансформационного упрочнения. Предел прочности исследуемого нанокompозита на сжатие составил $1,52 \pm 0,1 \text{ ГПа}$, а прочность на изгиб, соответственно, $550 \pm 30 \text{ МПа}$. Твердость по Виккерсу в образцах нанокompозита варьировалась от 16,1 до 19,2 ГПа, что связано с наличием в материале кластеров микропор. Значение трещиностойкости, полученное в рамках метода индентации по формуле Г.Р. Энтиса, составило $17,7 \text{ МПа м}^{-1/2}$.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами работ [1, 4]. Таким образом, полученные методом неизостатического горячего прессования нанокompозиты $\text{ZrB}_2 - \text{ZrO}_2$ с содержанием диоксида циркония $\sim 30\%$ сочетают высокую прочность, твердость и трещиностойкость.

Механическая обработка изделий из нового композиционного материала предполагает использование в качестве инструмента на операциях чернового шлифования круги из карбида кремния черного или зеленого, а на доводочных операциях – алмазные круги на органических связках. Однако применение указанных технологий для получения изделий с качественно подготовленными поверхностями является нецелесообразным, т. к. круги, рекомендуемые для шлифования, значительно увеличивают температуру обрабатываемой поверхности, наносят серьезные дефекты обрабатываемому материалу в виде сколов, макро- и микротрещин.

Использование при шлифовании абразивных кругов из синтетических алмазов позволяет частично решить эти проблемы. На практике чаще используются алмазные круги с керамическими и органическими связками. Но в силу особых свойств этих связок такие круги интенсивно и неравномерно изнашиваются, быстро теряют геометрическую форму профиля. Поэтому они в основном рекомендуются для доводки изделий из труднообрабатываемых композиционных материалов. В тоже время алмазные круги на органических связках оставляют на поверхности дефекты, как правило, в виде микро- и макротрещин, растягивающих напряжений [11].

Наличие таких дефектов на обрабатываемых поверхностях может в дальнейшем привести к разрушению материала, а следовательно, к выходу из строя готового изделия. Также возможно разрушение изделий из нанокompозиционных материалов в процессе обработки.

Для достижения рациональных качественных характеристик изделий из труднообрабатываемых керамических композиционных материалов наиболее перспективны методы электрофизического и электрохимического алмазного шлифования, позволяющие достаточно эффективно обработать высокопрочные труднообрабатываемые композиционные материалы и обеспечить необходимые параметры качества изделий [11, 12].

К таким методам можно отнести электроэрозионное и электрохимическое алмазное шлифование, при которых обрабатываемое изделие подключается к положительному полюсу источника постоянного тока, а алмазный круг – к отрицательному. При этом электрическая цепь замыкается через электролит, подаваемый в зазор, образуемый между алмазными зернами и обрабатываемой поверхностью. Однако поверхности, обработанные такими методами, по внешнему виду также дефектны, с сильно растравленными участками, на них видны отдельные глубокие кратеры, образованные действием локальных эрозионных процессов. Такие изделия не всегда отвечают требованиям, предъявляемым к качеству поверхностного слоя изделия.

Нами для обработки образцов нанокompозитов $ZrB_2 - ZrO_2$ на данном этапе применен метод алмазного шлифования с непрерывной электрохимической правкой круга [13]. При использовании указанного метода алмазный круг подключается к положительному полюсу источника постоянного тока, специальный катод – к отрицательному, а изделие является электронейтральным. При подаче электролита в область контакта шлифовального круга с катодом и включении источника постоянного тока образуется замкнутая электрическая цепь, способствующая непрерывной электрохимической правке круга, что обеспечивает освобождение затупившихся алмазных зерен, его работу в режиме самозатачивания и сохранение чистоты алмазного слоя. Таким образом, обеспечиваются высокие и постоянные во времени режущие свойства алмазного круга.

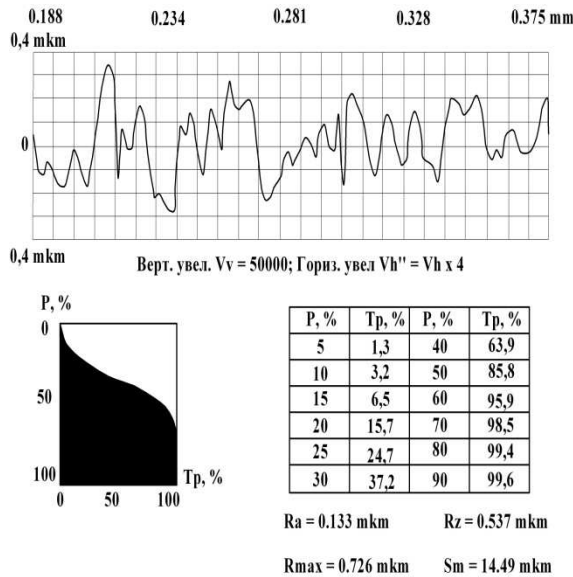


Рис. 3. Шероховатость обработанной поверхности сплава $ZrB_2 - ZrO_2$ алмазным кругом АС6 50/40 В2 – 100 %.

Хотя при данном методе условия резания неизмеримо благоприятнее, чем при обычном шлифовании, все же обработанные поверхности также могут иметь микродефекты, которые можно выявить применением оптической и растровой электронной микроскопии.

Для определения шероховатости обработанные поверхности нанокompозитных пластин исследовалась на приборе «Абрис-ПМ7». В качестве примера на рис. 3 показана шероховатость поверхности нанокompозита $ZrB_2 - ZrO_2$, обработанная алмазным кругом АС6 50/40 В2 – 100 %.

Дополнительная обработка образцов на алмазной пасте (рис. 4) с зерном 28/20 позволяет получить поверхность нанокompозита шероховатостью 0,033 мкм.

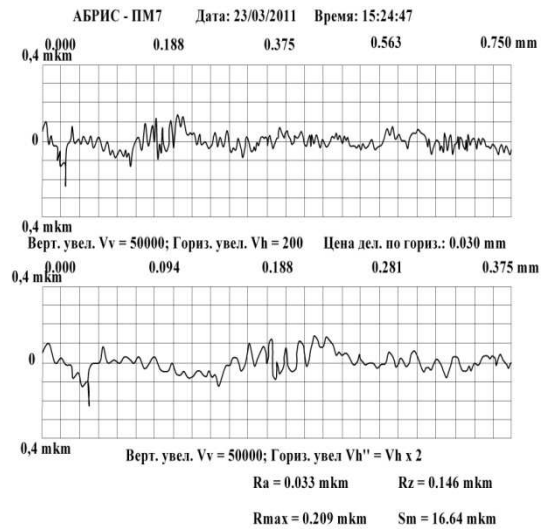


Рис. 4. Шероховатость поверхности нанокompозита $ZrB_2 - ZrO_2$, обработанная алмазной пастой зернистостью 28/20 мкм.

Таким образом, применение комбинированного метода электроалмазного шлифования с непрерывной электрохимической правкой алмазного круга позволит улучшить качество изделий из труднообрабатываемых керамических нанокompозитов $ZrB_2 - ZrO_2$, повысить производительность и эффективность обработки.

Авторы благодарят сотрудника ФГУП «Сибирский химический комбинат» И.А. Степанова за полезные обсуждения результатов и предоставленные материалы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П604 от 06.08.2009 г., ГК № П1247 от 07.06.2010., АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» по проекту № 2.1.2/10295 и РФФИ «Научная работа молодых российских ученых в ведущих научных организациях Российской Федерации» («моб_ст 2011», № проекта 11-08-90709).

Литература

1. Bakshi S. D., Basu B., Mishra S. K. Microstructure and mechanical properties of sinter-NiPd $ZrO_2 - ZrB_2$ composites // Composites. 2006. Part A 37. P. 2128–2135.
2. Microstructure and mechanical properties of $ZrB_2 - Nb$ composite / X. Sun., W. Han, P. Hu [et. al] // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2010. Vol. 28. P. 472–474.
3. Preparation of ZrB_2 based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC particles by hot-pressing /D. Chen, L. Xu, X. Zhang [et.al] // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials.

2009. Vol. 27. P. 792–795.

4. Guo S.-Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29. P. 995–1011.

5. Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г. Моделирование процесса уплотнения наноструктурной керамики при неизостатическом высокотемпературном прессовании // Труды междунар. конф. «XI Харитоновские научные чтения». Саров: ФГУП РФЯЦ ВНИИЭФ, 2009. С. 367-371

6. Моделирование деформации и разрушения композиционных керамических материалов с трансформационно-упрочненной матрицей при динамическом нагружении / Е.Г. Скрипняк [и др.] // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53, № 12/2. С. 213-219.

7. Сопротивление разрушению композиционных керамических материалов с трансформационно-упрочненной матрицей / Е.Г. Скрипняк [и др.] // Там же. С. 219-226.

8. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.

Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 377с.

9. Структурные исследования порошков на основе диоксида циркония, полученных методом ВЧ-плазмохимической денитрации / Н.В. Дедов [и др.] // Стекло и керамика. 1991. № 10. С. 17-19.

10. Бирюков Ю.А., Пачин В.Н., Росляк А.Т. Пневматические методы и аппараты порошковой технологии. Томск: Том. ун-т, 1990. 272 с.

11. Совершенствование технологических процессов машиностроительных производств: монография / А.С. Янюшкин [и др.]; Братск гос. ун-т. Братск, 2006. 302 с.

12. Янюшкин, А.С. Исследование работоспособности алмазных кругов при обработке композиционных материалов / А.С. Янюшкин [и др.] // Системы. Методы. Технологии. 2010. № 3 (7). С. 87-91.

13. Устройство для комбинированной электроалмазной обработки с непрерывной правкой круга : пат 2239525 Рос. Федерация. № 2003105413; заяв. 25.02.04; опубл. 11.10.04, Бюл. № 31.

УДК 620.92

А.Н. Емцев, В.А. Шакиров*, А.Ю. Артемьев

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК В СЕВЕРНЫХ РАЙОНАХ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

Рассматриваются факторы, обуславливающие актуальность использования возобновляемых источников энергии в северных районах России. Проводится анализ ветрового потенциала северных улусов республики Саха (Якутия). На примере поселка Кюсюр проводится сравнительный анализ эффективности ветроэнергетических установок с помощью мощностных характеристик и данных о повторяемости ветра по скорости. Проводится оценка возможных сроков окупаемости использования ветроэнергетических установок.

Ключевые слова: децентрализованная система электроснабжения, ветроэнергетическая установка, мощностная характеристика.

Энергия ветра известна человечеству не менее 2000 лет, в последние 10-15 лет отмечен бурный рост ее использования для производства электрической энергии. Установленная мощность мировой ветроэнергетической отрасли достигла 159213 МВт, из которых 38312 МВт были введены в 2009 году [1]. Динамика ввода мощностей ветроэнергетических установок (ВЭУ) представлена на рис. 1.

Доля Европы в установленной мощности ВЭУ составляет 47,9 %. Европейский ветроэнергетический сектор в 2009 году ввел в строй 10,5 ГВт. Общая установленная мощность ветроэнергетики Азии достигла 40 ГВт. Азиатский континент занимает второе место по темпам роста среди всех регионов мира. Так, в 2009 году было введено 15,5 ГВт новых ветроустановок [1].

Россия находится на 54 месте, имея 16,5 МВт установленной мощностей ВЭУ [1]. В то же время

валовой ветровой потенциал России оценивается в $80 \cdot 10^{15}$ кВт·ч/год, технический – в $6,2 \cdot 10^{15}$ кВт·ч/год, экономический – в $31 \cdot 10^{12}$ кВт·ч/год.



Рис. 1. Динамика ввода мощностей ВЭУ.

* - автор, с которым следует вести переписку.