

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

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
In situ исследование структурно - фазовых превращений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ методом дифрактометрии синхротронного излучения
УДК 669.018.2:544.344.01:621.384.634.4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4Б51	Миронова Анастасия Владимировна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Елена Сергеевна Дедова	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Подопригора Игнат Валерьевич	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Скачкова Лариса Александровна			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Планируемые результаты обучения по ООП 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов (бакалавриат)

Код результата	Результат обучения
P1	Применять основные положения и методы гуманитарных наук при решении социально-общественных и профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов
P2	Использовать современное информационное пространство при решении профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов
P3	Разрабатывать, оформлять и использовать техническую документацию, включая нормативные документы по вопросам интеллектуальной собственности в области материаловедения и технологии материалов
P4	Проводить элементарный экономический анализ ресурсов, технологий и производств при решении профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов
P5	Эффективно работать в коллективе на основе принципов толерантности, использовать устную и письменную коммуникации на родном и иностранном языках в мультикультурной среде.
P6	Эффективно выполнять трудовые функции по реализации высокотехнологичных производств материалов и изделий
P7	Проводить комплексную диагностику материалов, процессов и изделий с использованием технических средств измерений, испытательного и производственного оборудования
P8	Готовность к мотивированному саморазвитию, самоорганизации и обучению для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности в области материаловедения и технологии материалов
P9	Успешно использовать методы и приемы организации труда, обеспечивающие эффективное, экологически, социально и технически безопасное производство
P10	Использовать принципы производственного менеджмента и управления персоналом в производственной деятельности в области материаловедения и технологии материалов

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

Инженерная школа новых производственных технологий

Отделение материаловедения

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Б.Б. Овечкин

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
4Б51	Мироновой Анастасии Владимировной

Тема работы:

In situ исследование структурно - фазовых превращений системы $Al_2O_3-ZrW_2O_8$ методом дифрактометрии синхротронного излучения	
Утверждена приказом директора ИШ НПТ	Приказ № <u>1542/с</u> от <u>27.02.2019</u>

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объект исследования данной работы – порошковая система $Al_2O_3 - 30$ вес % ZrW_2O_8. Создание новых материалов с заданными свойствами являются приоритетной научно-технической задачей. Керамические материалы являются перспективным для создания прецизионных изделий, где главным требованием является постоянство линейных размеров под действием температуры, однако данное требование является недостатком корундовой керамики. Решением обозначенной проблемы является создание композитов с контролируемым коэффициентом термического расширения (КТР) путем введения в состав оксида алюминия материалов, обладающих отрицательным КТР. Перспективным материалом в данном случае
---------------------------------	---

	является вольфрамат циркония ($\alpha = -8,6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$), сохраняющийся в широком температурном диапазоне от -273 до 770 °C.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Обзор литературы Постановка задачи исследования Материалы и методики исследования Результаты исследования Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе
Перечень графического материала	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Подопригора Игнат Валерьевич, доцент отделения социально-гуманитарных наук
Социальная ответственность	Скачкова Лариса Александровна, старший преподаватель
Обзор литературы	Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения
Материалы и методика исследования	Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения
Результаты исследования	Дедова Елена Сергеевна, доцент отделения материаловедения
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1. Обзор литературы (русский язык)	
2. Материалы и методики (русский язык)	
3. Результаты исследования (русский язык)	
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (русский язык)	
5. Социальная ответственность (русский язык)	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	11.02.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Дедова Е.С.	к.т.н		11.02.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4Б51	Миронова Анастасия Владимировна		11.02.2018

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 83 с., 27 рис., 18 табл., 47 источников.

Ключевые слова: вольфрамат циркония, композиционные керамические материалы, оксид алюминия.

Объектом исследования является порошковая система Al_2O_3 – 30 вес % ZrW_2O_8 .

Цель работы – исследование фазовых превращений и параметров кристаллической структуры оксидной системы Al_2O_3 - ZrW_2O_8 методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры.

В процессе исследования проводились высокотемпературные *in situ* исследования, включающие в себя дифрактометрию синхротронного излучения и термический анализ, морфологические исследования, рентгеновский анализ.

В результате выполнения работы были определены параметры тонкой кристаллической структуры и исследованы структурно – фазовые превращения, протекающие в сложной оксидной системе Al_2O_3 – ZrW_2O_8 в температурном интервале от 30 до 1200 °С.

Содержание

Введение.....	7
1. Обзор литературы.....	9
1.1. Керамика на основе оксида алюминия.....	9
1.2. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$	11
1.3. Композиционные материалы на основе ZrW_2O_8	18
1.4. Синхротронное излучение: природа, свойства, источники разных поколений. Функционирующие источники	22
2. Материалы и методики.....	28
3. Исследование фазовых превращений оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ методом <i>in situ</i> дифрактометрии синхротронного излучения.....	31
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	47
5. Социальная ответственность.....	64
Заключение.....	78
Список литературы.....	79

Введение

Керамические композиционные материалы представляют значительный интерес не только в качестве материалов функционального назначения, но и в качестве материалов конструкционного назначения.

Керамика на основе Al_2O_3 устойчива к высокой температуре и агрессивной среде, является качественным изоляционным и экологически чистым материалом [1]. На изделия можно напылять металлы, композиты могут подвергаться механической обработке, что расширяет сферу использования технической керамики. Достоинствами применения данного керамического материала в технике являются высокие показатели твердости и износостойкости. Среди недостатков корундовой керамики можно выделить непостоянство линейных размеров под действием температуры. Решением обозначенной проблемы является создание композитов с контролируемым коэффициентом термического расширения (КТР) путем введения в состав оксида алюминия материалов, обладающих отрицательным КТР. Перспективным материалом в данном случае является вольфрамат циркония ($\alpha = -8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), сохраняющийся в широком температурном диапазоне от -273 до $770 \text{ } ^\circ\text{C}$ [2].

Изучение материалов с контролируемым коэффициентом термического расширения является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Стоит отметить, что на общее значение КТР композиционных материалов огромное значение оказывает фазовый состав. На сегодняшний момент в литературе наблюдается дефицит информации, касающейся фазового состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$. В последние годы узконаправленное и интенсивное синхротронное излучение используется во многих областях современной науки, где исследуется взаимодействие электромагнитного излучения с веществом [3], которые позволяет получить широкий комплекс данных, касающийся, в том числе фазового состояния материалов. Экспериментальная база и отработанные методики измерений позволяют

проводить исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ [4].

Цель работы – исследование фазовых превращений и параметров кристаллической структуры оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры.

1. Обзор литературы

1.1. Керамика на основе оксида алюминия

Керамика – это поликристаллические материалы и изделия из них, состоящие из соединений неметаллов III–VI групп периодической системы с металлами или друг с другом [5]. Исходным сырьем для формования и обжига материала служат вещества как природного происхождения (глины, кварц, силикаты), так и искусственного (карбиды, чистые оксиды, нитриды).

Важная роль в мире передовых материалов принадлежит керамике, о чем свидетельствует широкий спектр ее различных химических и физических свойств. Модуль упругости керамики на порядок выше, чем у металлов, она не окисляется, и по сравнению с большинством сталей и сплавов керамические материалы имеют более высокую термическую устойчивость [6].

Наиболее важными компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия, циркония, бериллия, титана, магния, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты [7].

По химическому составу керамики классифицируются на:

1. Оксидную керамику – состоящую из оксидов (алюминия, циркония, иттрия, кальция, титана и др.), а также механических смесей таких как: ZrO_2 - Al_2O_3 , твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 и др.

2. Безоксидную керамику – соединения на основе боридов, карбидов, нитридов и т.п., которые отличаются своей высокой температурой плавления и твердостью.

Керамику, которая в основном состоит из Al_2O_3 , в соответствии с названием минерала природного происхождения корунд, называют корундовой керамикой. Искусственно полученная корундовая техническая керамика содержит не только оксид алюминия, а в ряде случаев добавки и примеси [8].

Особенностью оксидной керамики при нагревании до температур, составляющих примерно 0,8 – 0,9 температуры ее плавления, является достаточно высокие прочностные свойства. Благодаря крепкой связи между

ионами в корундовой кристаллической решетке, достигается высокая прочность керамического изделия, и только постепенно и при очень высоких температурах тепловое движение ослабляет эту связь [9]. Основные свойства керамики на основе корунда показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства корундовой керамики

Плотность, г/см ³	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*10 ¹² (100°С) 9*10 ⁻² (1300°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)
ЛКТР, α*10 ⁶ град ⁻¹	8 (20-1400°С)

В настоящее время высокопрочная керамика нашла широкое применение в самых различных отраслях. Корундовая керамика на основе Al₂O₃ применяется с целью производства изделий конструкционного назначения, используемых в машиностроении, химической и огнеупорной промышленности, авиационной и космической технике [10]. С возникновением новейших технологий получения исходных порошков, формования и спекания изделий область применения керамики на основе корунда значительно продолжает расширяться.

1.2. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$

В данный момент керамические композиционные материалы на основе Al_2O_3 являются наиболее востребованными материалами благодаря продолжительной работоспособности в условиях высоких температур, малого веса и высокой электро- и теплопроводности. Также отличительной особенностью является способность выдержать многократные нагревы до высоких температур при достаточной стабильности размеров изделий. Однако, керамические изделия подвержены изменению линейных размеров при циклических температурных нагрузках. Для расширения спектра возможных применений композита, повышения его прочностных характеристик без потери теплопроводности и способа уменьшения размерной погрешности необходим компенсатор теплового расширения с околонулевым КТР [11].

В семействе керамик возможно найти материалы как с большими, так и с малыми (в том числе и отрицательными) значениями коэффициента теплового расширения [12].

Вольфрамат циркония (ZrW_2O_8) – это материал с аномальными тепловыми свойствами. Он обладает значительным отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР), $\alpha \approx -9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, в широком температурном интервале от -273 до $770 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Отрицательное тепловое расширение в кристаллической структуре ZrW_2O_8 объясняется наличием низкоэнергетических поперечных колебаний Zr-O-W [14]. Благодаря данной особенности вольфрамат циркония применяется для производства композитов с целью компенсации термического расширения [15].

Полученный твердофазной реакцией между оксидом циркония ZrO_2 оксидом и вольфрама WO_3 , вольфрамат циркония представляет собой кристаллическую кубическую нестабильную модификацию при комнатной температуре [16]. Достижение метастабильного состояния ZrW_2O_8 при комнатной температуре возможно в процессе синтеза с помощью закалки от высокой температуры. Закалка позволяет исключить распад вольфрамата циркония на составляющие оксиды WO_3 и ZrO_2 .

Необычные термические свойства вольфрамата циркония обусловлены структурным фактором. В частности, структура ZrW_2O_8 представляет собой жесткий каркас ZrO_6 и WO_4 , связанные в вершинах общими атомами O, рисунок 1. Каждый октаэдр соединен с шестью тетраэдрами, при этом у WO_4 задействованы только 3 из 4 вершин и тетраэдры имеют по одному свободному атому кислорода. Таким образом, на каждый WO_4 приходится по одному O, которые образуют $\text{W} - \text{O}$, не соединенные с ZrO_6 . Такое расположение атомов обуславливает высокую гибкость каркаса. В процессе нагрева атом кислорода в связи $\text{W} - \text{O} - \text{Zr}$ совершает поперечные движения, приводящее к повороту структурных составляющих ZrO_6 и WO_4 , и, как следствие, сжатие кристаллической решетки.

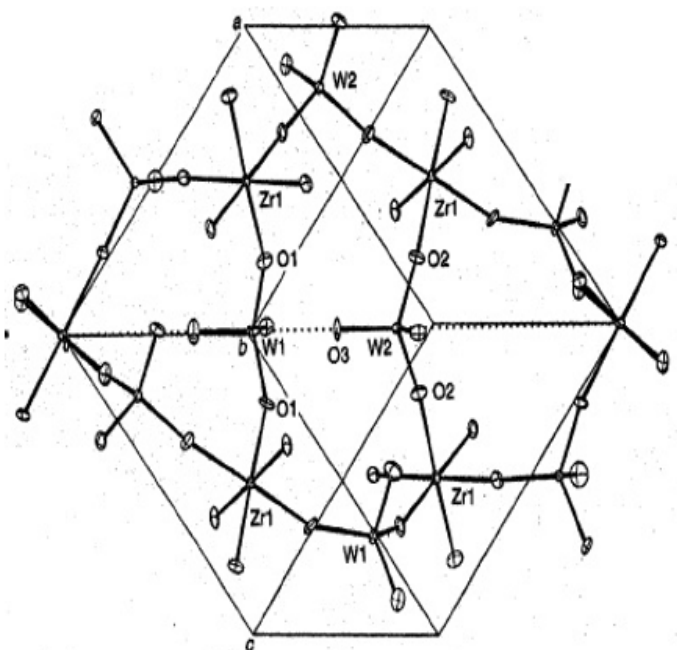


Рисунок 1– Схематическое изображение структуры ZrW_2O_8 : сеть связанных октаэдров ZrO_6 и тетраэдров WO_4

Порошки вольфрамата циркония возможно получить несколькими методами. Физический способ получения – смешивание солей циркония и вольфрама или порошков оксида циркония и оксида вольфрама в необходимом

соотношении. К методам «мягкой» химии следует отнести гидротермальный синтез, метод обратного осаждения и золь – гель метод.

В тройной системе $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ возможно формирование кристаллических, аморфных (стеклофаза) и промежуточных соединений [14]. Формирование стеклофазы находится в диапазоне 5-25 % ZrO_2 , $\text{WO}_3 - 65-75$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5-15$ %. Сплошной линией на рисунке показана псевдобинарная система $\text{ZrW}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, рисунок 2. Видно, что между данными соединениями промежуточных фаз не существует.

В тройной системе возможно формирование новых соединений между $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$ с образованием вольфрамата циркония (ZrW_2O_8) и образование алюмовольфрамовых бронз при химическом воздействии $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$.

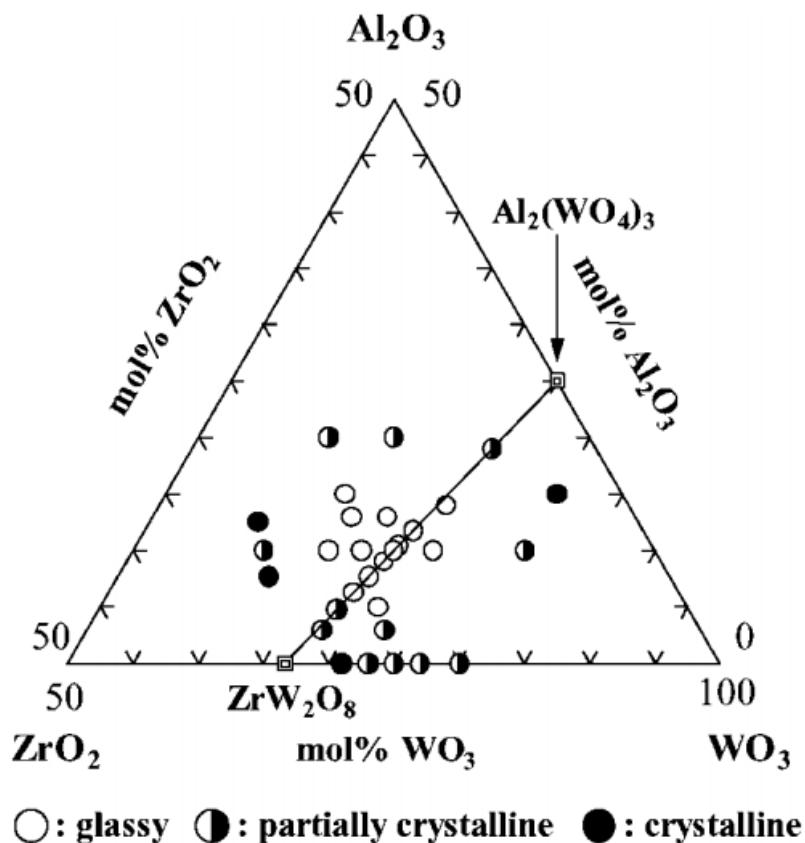


Рисунок 2 – Стеклообразующая область в тройной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{ZrO}_2$

Согласно диаграмме состояния [17] в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ синтезируются алюмовольфрамовые бронзы типа $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$ путем отжига порошков Al_2O_3 и WO_3 выше 1100°C . Алюмовольфрамовые соединения

получают как физическими и химическими методами. Традиционно $\text{Al}_2(\text{WO})_3$ образуется путем свободного спекания смеси исходных порошков в диапазоне температур от 1100 до 1175 °С при длительной изотермической выдержке. Спекание в защитных атмосферах способствует формированию бронз типа AlWO_4 , AlWO_3 при температурах выше 1100 °С. Приложение давления способствует уменьшению температуры спекания до 850 °С.

Алюмовольфрамовые бронзы актуальны для различных областей применения вследствие интересных физических и химических свойств. Алюмовольфраматы имеют необычно высокую ионную проводимость [18], обладают отрицательным значением теплового расширения ($\alpha = -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [19] и проявляют высокую адсорбцию и эмиссию. Низкое тепловое расширение обусловлено структурным фактором, в частности достаточно гибким структурным каркасом, состоящим из структурных единиц с общими вершинами. Таким образом, $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$ могут выступать в качестве компенсатора теплового расширения композиционных материалов с целью контроля общего КТР композитов.

Известно [20], что соединение $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ синтезируется путем твердофазной реакцией между Al_2O_3 и WO_3 и обладает отрицательным значением КТР ($\alpha = -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) в интервале температур 25 – 850 °С. $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ имеет ограниченную область стабильности: под действием давления и температуры происходит разложение $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ на AlWO_4 и WO_{3-x} с частичной потерей кислорода. С другой стороны, AlWO_4 образуются вследствие взаимодействия между оксидом алюминия и оксидом вольфрама в инертной среде выше 1110 °С [21]. Согласно диаграмме состояния Al_2O_3 и WO_3 , температуры плавления бронз в зависимости от стехиометрического соотношения варьируется незначительно и составляют $1225 \pm 25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Исследуемые композиционные материалы на основе оксида алюминия, полученные при 1200 °С, не имели в составе AlWO_4 , что, вероятно, обусловлено их плавлением.

Полученные керамические композиты, обладающие аномальными тепловыми свойствами, вызывают научный и практический интерес в связи с возможностью их широкого применения в таких областях как ракетостроение, авиакосмическая техника, микроэлектронике и медицине.

В системе $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$ формирование вольфрамата циркония возможно при точной стехиометрии составляющих компонент: оксида циркония и оксида вольфрама в соотношении 1:2 [22]. Нарушение стехиометрического соотношения приводит к появлению второй фазы в виде ZrO_2 , WO_3 . Область стабильности вольфрамата циркония находится в температурном интервале от 1105 до 1257 °C, рисунок 3.

Нагрев вольфрамата циркония выше 770 °C приводит к распаду соединения на составляющие оксиды вольфрама (VI) и циркония (IV). При 1105 °C осуществляется повторный синтез вольфрамата циркония, который, согласно диаграмме состояния, является стабильным вплоть до 1257 °C с последующим плавлением с образованием жидкой фазы, рисунок 4 [23].

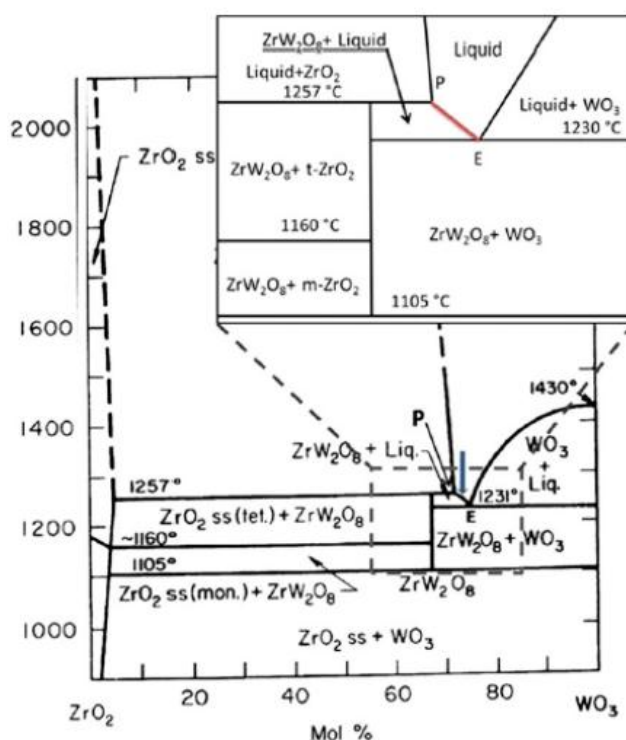


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$

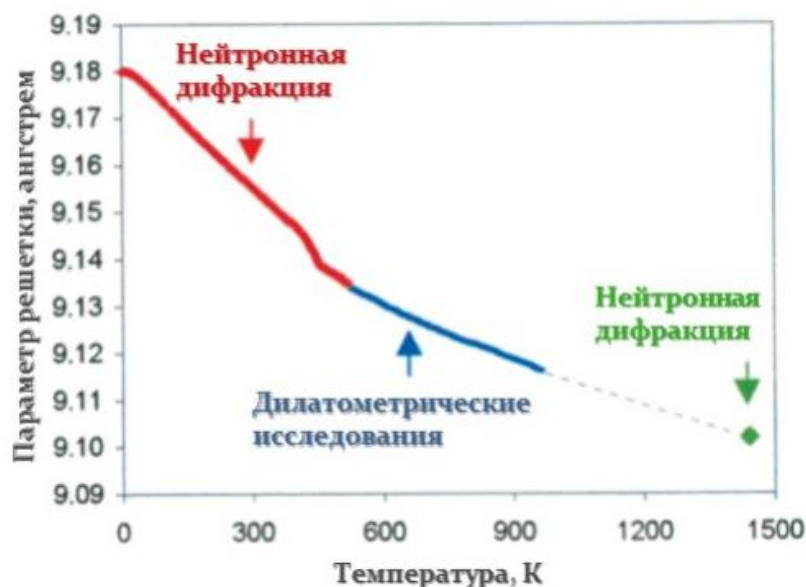


Рисунок 4 – Тепловое поведение ZrW_2O_8 в диапазоне от 0 до 1500 К

Система $Al_2O_3 - WO_3$. Авторы работы [24] говорят о действии оксида вольфрама на фазовые превращения в оксиде алюминия на примере системы $\gamma-Al_2O_3-WO_3$. Оксид вольфрама легко образует связь с $\gamma-Al_2O_3$ при нагревании до 500 °С. При дальнейшем увеличении температуры до 1050 °С, переход оксида алюминия в фазу корунда зафиксирован не был. На основании этого авторы делают вывод - оксид вольфрама обладает ингибирующим свойством при $\gamma \rightarrow \alpha$ переходе. Увеличение температуры до 1150 °С, приводит к выходу алюминия из системы $Al_2O_3 - W_xO_y$, и образованию соединения $Al_2(WO_4)_3$. На поверхности образцов $Al_2O_3-WO_3$ был обнаружен твёрдый защитный слой, насыщенный вольфрамовыми оксидами.

В работе [25] систему $\gamma-Al_2O_3 - WO_3$, нагревали до температуры 1150 К. Фазовых превращений типа $\gamma \rightarrow \alpha$, зафиксировано не было. Содержание оксида вольфрама составляло менее 7 мас.%, при увеличении WO_3 более 7 мас%, наблюдалось формирование шпинели $Al_2(WO_4)_3$ и переход оксида алюминия в корундовую фазу. В заключении авторы делают вывод о том, что полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходят вследствие наличия на поверхности зон типа $Al-O-Al$. Указанные зоны называют «напряжёнными группами», вероятно, в них происходит зарождение α -модификации Al_2O_3 .

В сборнике [26] была показана диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Фазовая диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ описывает фазы присутствующие выше 700°C . При низком содержании вольфрама в работе [27] фазовая диаграмма указывает на равновесный состав Al_2O_3 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Тот факт, что WO_3 был обнаружен при 500°C , а не $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ указывает, что либо $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ не является термодинамически предпочтительным, либо кинетика его формирования медленна при данной температуре. После термообработки при 700°C спектры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были сопоставимы с таковыми при 500°C . Пики $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не показали снижения интенсивности относительно пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образовавшийся WO_3 полностью прореагировал с Al_2O_3 до образования $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Этот состав соответствует предсказанию фазовой диаграммы в [26] при этой температуре.

На диаграмме Варинг обозначил устойчивое соединение $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, соотношение оксида алюминия к оксиду вольфрама должно составлять 2:5. Диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, представлена на рисунке 5.

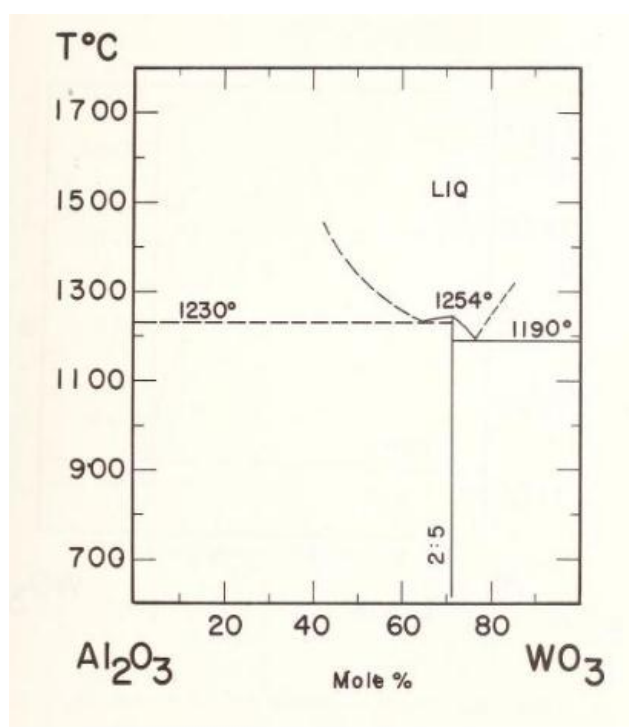


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

1.3. Композиционные материалы на основе ZrW_2O_8

В большинстве современных материалов требуются очень специфические свойства материалов, такие как проводимость, магнитные и оптические свойства, твердость, пластичность. В таких случаях, использование композитов является привлекательной альтернативой, которая может позволить сохранить желаемый материал с необходимыми характеристиками.

Вольфрамат циркония показывает превосходное изотропное отрицательное тепловое расширение. ZrW_2O_8 может быть использован для компенсации теплового расширения любого другого материала. В настоящий период известны три ключевые группы композитов, которые получены путем добавления вольфрамата циркония: полимеры, металлы и керамики. В настоящей работе подробно рассмотрены керамические композиционные материалы с добавлением вольфрамата циркония.

При добавлении ZrW_2O_8 в керамическую матрицу наблюдается хорошая совместимость, благодаря сходству компонентов. Однако использование значительного количества вольфрамата циркония в качестве компенсатора термического расширения негативно влияет на механические свойства, в частности, наблюдается катастрофическая деградация прочности. Общее значение КТР композитов зависит от массовой доли вольфрамата циркония в композите. Традиционно, для определения коэффициента теплового расширения композиционных материалов используется правило смеси: $\alpha_c = \sum \alpha_i V_i$, где α_i – тепловое расширение каждого компонента, V_i – объемная доля компонента. Таким образом, по мере увеличения концентрации вольфрамата циркония в смеси общая величина КТР должна уменьшаться.

Однако правило смеси не учитывает: появление новых фаз в материале, разного рода превращения компонентов композиции, особенности структуры материала. Наличие обозначенных выше факторов делает тепловое расширение более непредсказуемым, а его определение более сложным. Согласно проведенному аналитическому исследованию, расчет КТР композитов с вольфраматом циркония в составе не подчиняется правилу смеси.

На свойства вольфрамата циркония и, как следствие, его вклад на конечные свойства композиционных материалов, значительную роль оказывает способы получения.

В работе [28] керамические матричные композиты $\text{ZrO}_2\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ были получены двумя различными методами:

1. горячее прессование смеси порошков ZrO_2 и ZrW_2O_8 , полученного прямым смешиванием оксида циркония и оксида вольфрама, при 1200 °С и 1215 °С.

2. горячее прессование смеси порошков ZrO_2 и ZrW_2O_8 , полученного *in situ* реакцией между оксидом циркония и оксидом вольфрама, при 1200 °С и 1215 °С.

Композиты $\text{ZrO}_2 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$, после того как ZrW_2O_8 были получены путем реакции *in situ* исходных порошков ZrO_2 и WO_3 , были получены горячим прессованием при 1200 °С и 1215 °С.

Проведено сравнение микроструктуры, плотности и степени разложения ZrW_2O_8 среди спеченных образцов, изготовленных двумя различными методами, а также исследовано влияние различных температур спекания в рамках одного и того же метода подготовки.

Результаты показали, что керамические матричные композиты $\text{ZrO}_2\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ с высокой плотностью могут быть получены любым из двух различных методов. Конечная плотность композитов, полученных в результате реакции *in situ*, выше, чем у композитов, полученных прямым смешиванием, в то время как степень разложения ZrW_2O_8 ниже.

В работе [29] керамические композиты $\text{ZrO}_2 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ были приготовлены путем смешивания исходных порошков, холодного изостатического прессования и спекания в защитной атмосфере с последующим резким охлаждением на воздухе или в воду. Основное внимание уделено влиянию способов охлаждения на свойства и микроструктуру керамических композитов $\text{ZrO}_2 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$. Результаты показывают, что относительная плотность всех образцов составляет более 98%.

Для метода *in situ* плотность и прочность на изгиб образцов, охлажденных на воздухе и в воде, составляют 98,1% и 98,4%, 112,96 МПа и 45,23 МПа, соответственно. Содержание ZrW_2O_8 и коэффициент теплового расширения образцов, охлажденных на воздухе, меньше и выше, чем в воде, соответственно. Для метода прямого смешения плотность и прочность на изгиб образцов, охлажденных на воздухе и в воде, составляют 98,9% и 99,3%, 195,99 МПа и 58,71 МПа соответственно.

В работе [30] вольфрамат циркония использовали для керамических композитов с добавлением ZrO_2 или $Zr_2WP_2O_{12}$ в качестве второго компонента. Из-за сходства двух соединений наблюдалась хорошая совместимость. Формирование плотных керамических образцов (плотностью до 95%) было достигнуто путем добавления небольшого количества Al_2O_3 [31], было получено положительное значение КТР для ZrO_2 , в то время как смесь ZrW_2O_8 – $Zr_2WP_2O_{12}$ показала отрицательное расширение. α – β –переход ZrW_2O_8 был подавлен для композитов с содержанием $Zr_2WP_2O_{12}$ в количестве 75%.

Исследование [32] демонстрирует возможность синтеза керамических композитов с учетом коэффициента теплового расширения путем введения в материал ZrW_2O_8 . Синтезированы композиты ZrO_2 – ZrW_2O_8 , способные противостоять напряжениям, возникающим при спекании и последующей закалке. Коэффициенты теплового расширения композита, измеренные между комнатной температурой и 300 °С, уменьшаются с увеличением количества ZrW_2O_8 . Прессование порошковых смесей привело к частичному переходу α – ZrW_2O_8 в γ – ZrW_2O_8 . Этот переход все еще продолжался значительно выше 120 °С, что было объяснено большими тепловыми напряжениями, возникающими при инкапсуляции $\alpha \rightarrow \gamma$ –фазы.

Для комплексных исследований в работе [33] была выбрана система ZrW_2O_8 – ZrO_2 . При приготовлении композиционных материалов были использованы твердофазный синтез и искровой методы плазменного спекания. У исследуемых порошков ZrW_2O_8 и ZrO_2 были определены КТР, эксперименты проводились с разным временем и температурой синтеза. Спекание при 1200 °С

в течение 24 часов позволили получить композиты с нулевым коэффициентом тепловым расширением в твердофазном синтезе, в то время как температура и время в методе плазменного спекания могут быть снижены до 1000 °С и 5 минут, соответственно. Результаты показали, что КТР композитов были очень близки к тому, что были рассчитаны в соответствии с правилом смеси для плазменного спекания, тогда как было отклонение от правила смешивания при твердофазном синтезе и с последующим спеканием. Плотности композитов с нулевым тепловым расширением составляли 90 и 96% для обычного и плазменного метода соответственно.

1.4. Синхротронное излучение: природа, свойства, источники разных поколений. Функционирующие источники

Развитие представлений о модификациях структуры материалов с аномальными тепловыми свойствами требует получения достоверных данных об изменении химических соединений в момент взаимодействия, т.е. *in situ*. Непосредственно, это касается определения агрегатного состояния реагирующих веществ, установления фазового состава переходных продуктов и последовательности стадий, посредством которых происходит формирования окончательного продукта. Решение данных задач достигается с помощью рентгеновской дифрактометрии [34].

Синхротронное (магнитотормозное) излучение (СИ) - это излучение электромагнитных волн заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями в однородном магнитном поле [35]. Уникальные характеристики СИ – высокая интенсивность, незначительная расходимость пучка – дали возможность извлекать данные о состоянии вещества с большим временным разрешением напрямую во время химического процесса.

Синхротронное излучение определено ускорением, связанным с искривлением траекторий частиц в магнитном поле. Подобное излучение нерелятивистских частиц, перемещающихся по спиральным или круговым траекториям, называется циклотронным излучением; оно происходит на основной гироманитной частоте и ее первых гармониках.

Синхротрон электронный - кольцевой резонансный ускоритель электронов (позитронов), в котором частота электрического поля и равновесная орбита не изменяются в процессе ускорительного цикла, а основное магнитное поле возрастает во времени. Кольцевой резонансный ускоритель имеет энергию от нескольких мегаэлектронвольт (МэВ) до десятков гигаэлектронвольт (ГэВ).

Обращаясь в вакуумной камере ускорителя, электроны (позитроны) заполняют кольцевую область, далее частицы многократно возвращаются к одним и тем же ускоряющим интервалам, на которые подано переменное напряжение [36]. При каждом прохождении через промежуток фаза идеальной

(равновесной) частицы остается постоянной, однако фаза реальных частиц несколько изменяется, колеблясь около равновесного (синхронного) значения. На рисунке 6 изображена схема специализированного синхротрона, предназначенного для выработки СИ [37].

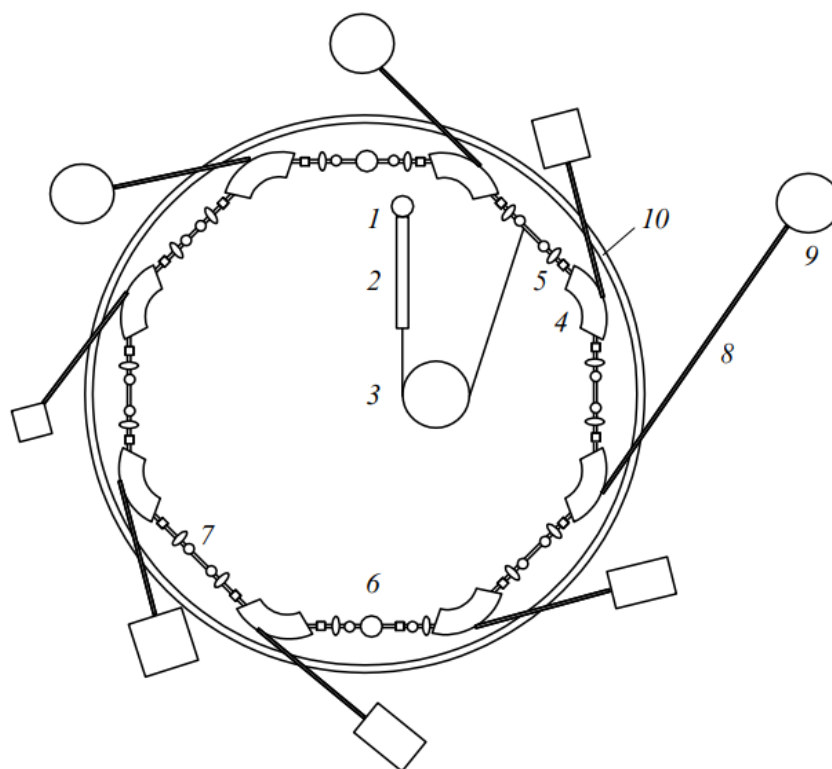


Рисунок 6 – Схематическое изображение источника синхротронного излучения:
 1 – электронная пушка, 2 –линейный предускоритель (лиак), 3 – кольцевой предускоритель (бустер), 4 – поворотный магнит, 5 – система магнитных линз, 6 – радиочастотный резонатор, 7 –линейный участок камеры для размещения специализированных (встроенных) устройств, 8 –канал, 9 – экспериментальная станция, 10 – бетонная стена биоаппаратуры

Источники синхротронного излучения имеют ряд значительных преимуществ. Интенсивность излучения даже самых мощных и современных рентгеновских трубок с вращающимся анодом на порядок уступает интенсивности СИ в рентгеновском диапазоне [38]. Это преимущество дает возможность исследовать тонкие эффекты, для регистрации которых с использованием традиционных источников потребовались бы очень длительные эксперименты. Кроме того, высокая интенсивность позволяет

уменьшить время, необходимое для сбора экспериментальных данных. Высокая параллельность рентгеновских пучков и относительно малое поперечное сечение является еще одним достоинством СИ, а также возможность дополнительно фокусировать их с помощью рентгеновской оптики.

Источники синхротронного излучения принято делить на четыре поколения:

- Паразитическое излучение (источники 1ого поколения)

Синхротроны, для спектральных и рентгеновских дифракционных исследований, на которых велись первые исследования по практическому использованию СИ, не были предусмотрены для генерации излучения и создавались как ускорители заряженных частиц. Излучение в данных устройствах возникало при повороте пучка поворотными магнитами и являлось паразитным. Источники 1ого поколения стали прообразом для дальнейших многопользовательских конструкций, специализированных для производства фотонного испускания – источников СИ второго поколения.

- Источники второго поколения (накопительные кольца)

Накопительное кольцо — специализированный синхротрон, который предназначен для того, чтобы обеспечивать накопление высокого тока в пучке и его долговременную стабильность в течение 10 часов и более, с целью получения мощного фотонного излучения с высокой стабильностью и однородностью. Главная отличительная особенность источника второго поколения - специально оборудованные каналы для вывода из поворотных магнитов пучков излучения. Также, источники обеспечивали более совершенную защиту персонала, которые работали на данных пучках.

- Источники третьего поколения

Третье поколение источников идеологически не достаточно отличались от накопительных колец, за исключением большого числа встроенных прямолинейных участков достаточной (около 5 м) длины для встраивания ондуляторов или вигглеров. В них значительно увеличилось количество каналов вывода СИ [39]. Дополнительная отличительная черта — почти без

прерывания деятельности источника СИ обеспечение добавочной инжекции для поддержания тока электронного пучка в накопительном кольце. Эта особенность источника делает время жизни пучка практически неограниченным. Синхротроны этого поколения существенно повышают такие характеристики СИ, как яркость и поток [40].

- Четвёртое поколение источников синхротронного излучения

Это проекты, которые более не являются синхротронами. Увеличение яркости источника, длительность импульса излучения, повышение плотности электронов и другие последующее усовершенствование накопителей уже физически невозможны. Критическим параметром стал эмиттанс — фазовый объём, который занимают электроны при движении по орбите. Для снижения эмиттанса (и таким образом повышения яркости) предлагаются источники на базе лазеров на свободных электронах, а также линейных ускорителей с рекуперацией энергии «MARS» [41].

Так как экспериментальный потенциал типичных рентгеноструктурных методов ограничен, то дифракционные станции на пучках СИ в силу отличительных свойств источника, параметров прецизионной механики и специализированных систем детектирования имеют значительно усовершенствованные инструментальные характеристики, которые позволяют извлекать уникальные экспериментальные сведения. Именно поэтому методом, в большей степени соответствующим всем упомянутым требованиям, является метод *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения (СИ).

На данный момент в нашей стране функционируют два источника СИ - в Курчатовском институте в Москве (запущен в 1999 г. взамен работавшего с 1983 г.) и в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН в Новосибирске (работает с модификациями с 1973 г.).

Ускорительно-накопительный комплекс (УНК) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения («КИСИ-Курчатов») содержит в себе три ускорительные установки: линейный ускоритель электронов на энергию до 80 МэВ, малое накопительное кольцо

(МНК) на энергию 450 МэВ и большое накопительное кольцо (БНК) на энергию до 2,5 ГэВ [3].

Основной источник синхротронного испускания – большое накопительное кольцо. Малый накопитель используется с целью промежуточного ускорения электронов от 80 до 450 МэВ и инъекции в БНК, также является источником СИ в области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгена. Помимо этого в структуру УНК входят каналы перепуска электронов между ускорителями, инженерные и технологические системы для обеспечения их деятельности.

Основным оборудованием ЦКП в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения г. Новосибирск являются экспериментальные станции синхротронного излучения, позволяющие выполнять широкий круг разработок и исследований с использованием пучков СИ.

Весь комплекс ВЭПП-4 включает в себе следующие установки: линейный ускоритель (энергия пучка — до 50 МэВ), конверсионную систему, бустерный синхротрон Б-4 (350 МэВ), накопитель ВЭПП-3 (до 2 ГэВ) и электрон-позитронный коллайдер ВЭПП-4М, рисунок 7.

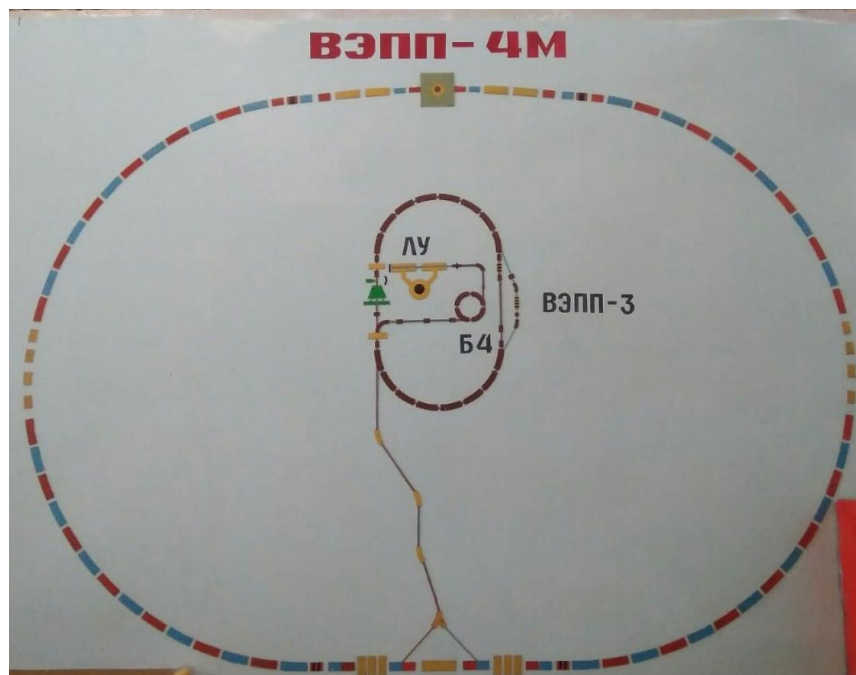


Рисунок 7 – Комплекс ВЭПП-4 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения

Действующие пользовательские станции синхротронного излучения (СИ), рисунок 8:

0a - LIGA-технология и рентгеновская литография

0b - "Взрыв" – субмикросекундная диагностика

2 - Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние

3 - Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ

4 - Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении

5a - Рентгеновская микроскопия и микротомография

5b- Дифракционное "кино" (дифрактометрия с временным разрешением) и малоугловое рассеяние

6 - Люминесценция с временным разрешением

7 - Прецизионная дифрактометрия

8 - EXAFS-спектроскопия

10 - Метрология и EXAFS-спектроскопия в мягком рентгеновском диапазоне

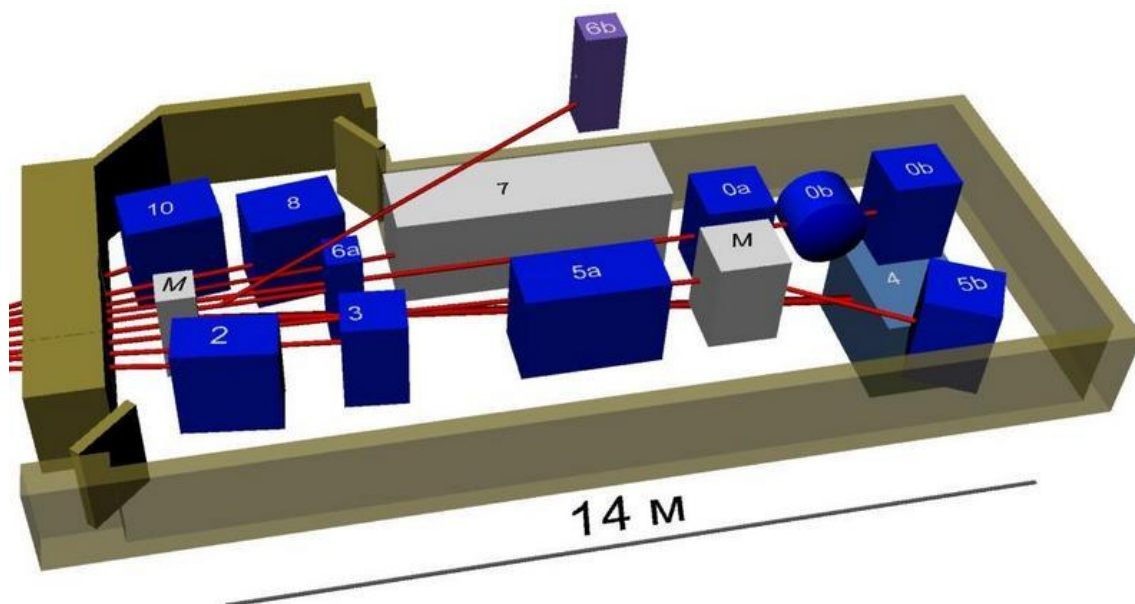


Рисунок 8 – Станции синхротронного излучения на ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения

2. Материалы и методики

Для равномерного распределения ZrW_2O_8 в порошковой смеси Al_2O_3 – 30 мас % ZrW_2O_8 исходные компоненты перемешивали в планетарной мельнице АГО-2, рисунок 9. Рабочая емкость представляла собой стальной барабан с керамическим вкладышем объемом 150 мл. Мелющие тела представляли собой корундовые шары с диаметром 8 мм. Продолжительность механической обработки осуществлялась на воздухе и составила 1 минуту.



Рисунок 9 – Внутренняя часть планетарной мельницы

Морфологические исследования материалов проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515. Средний размер частиц и зерен порошка определялся методом случайных секущих по микроскопическим изображениям:

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН с фильтрованным $CuK\alpha$ излучением. Съёмка велась с шагом 0.05° с экспозицией в течение 5 секунд в угловом диапазоне от 20 до 50° .

Идентификация фаз проводилась путем сопоставления дифракционных максимумов с картами базы данных ASTM и COD.

Для определения процессов, которые происходят при нагревании порошковой системы, проводили дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ). Термический анализ проводился на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter. Исследования осуществлялись в кислород-аргоновой атмосфере (20% O₂) в диапазоне температур 25 – 1200 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. В эксперименте использовались платиновые тигли. Обработка термических данных осуществлялась при помощи Microcal(TM).

Исследования структурно-фазовых превращений были проведены в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения г. Новосибирск на станции прецизионной дифрактометрии и аномального рассеяния, рисунок 10. Объектом исследований была порошковая система Al₂O₃ – 30 вес % ZrW₂O₈. Эксперимент проводился в воздушной среде. Температурный интервал съемки составил от 30 до 1200 °С со скоростью нагрева 25 °С/мин. Угловой диапазон съемки 20 – 50°, длины волны $\lambda = 1,6400 \text{ \AA}$.

Погрешность рентгеновского анализа определяется по формуле: $\varepsilon = \Delta d/d = \text{ctg } \theta \Delta \theta / \text{ctg } 2\theta$, где θ – угол дифракции, d – межплоскостное расстояние. Расчеты показали, что $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$.

Расчет микродисторсии (ε) осуществлялся по формуле $\varepsilon = \beta \times \text{ctg } \theta$, где β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ), θ — угол дифракции. Формула для расчета области когерентного рассеяния (ОКР) (формула Шеррера): $D = \frac{\lambda}{\beta \times \cos \theta}$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ), θ — угол дифракции.

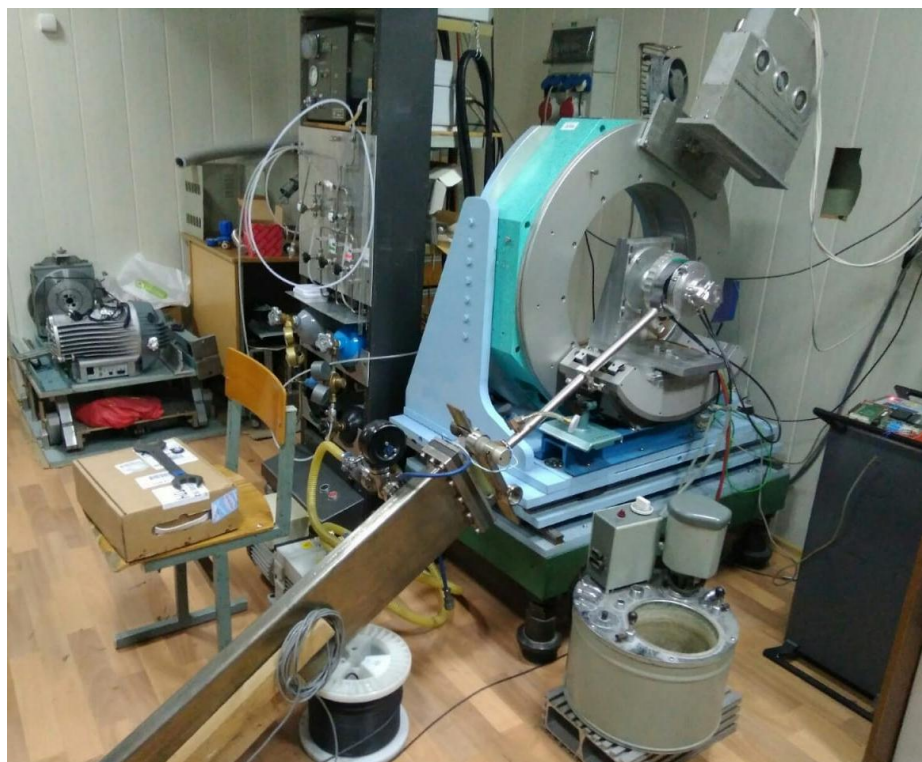


Рисунок 10 – Станция прецизионной дифрактометрии и аномального рассеяния

3. Исследование фазовых превращений оксидной системы Al_2O_3 – ZrW_2O_8 методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения

Порошок вольфрамата циркония был представлен в виде частиц вытянутой формы, средний размер которых составлял 0,2 мкм при среднеквадратичном отклонении $\sigma = 0,1$ мкм, рисунок 11. Распределение частиц по размерам носило унимодальный характер. Рентгенофазовый состав был представлен монофазной кубической фазой ZrW_2O_8 , рисунок 12.

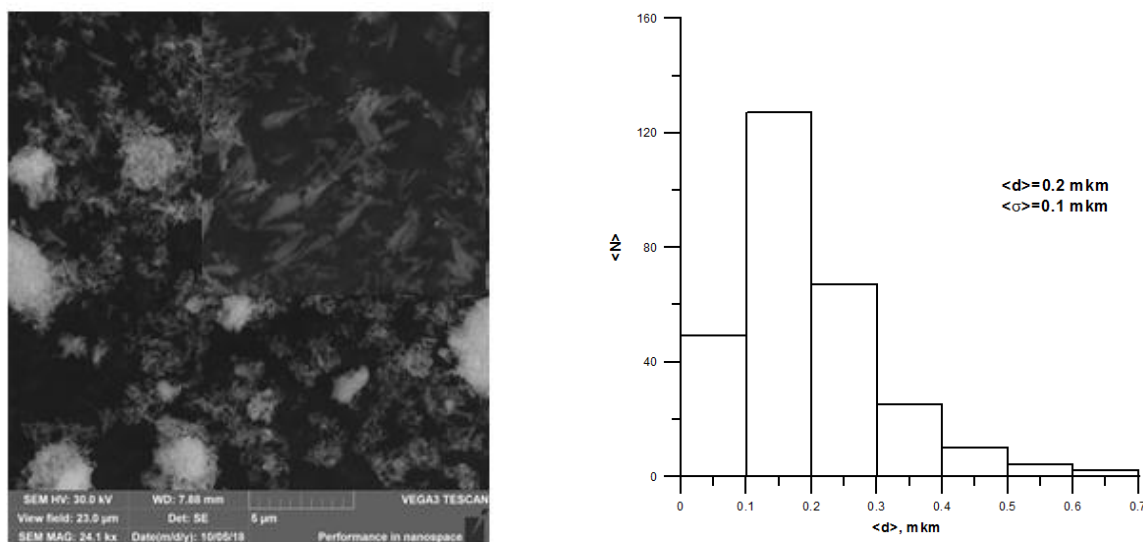


Рисунок 11 – Морфология исходного порошка ZrW_2O_8

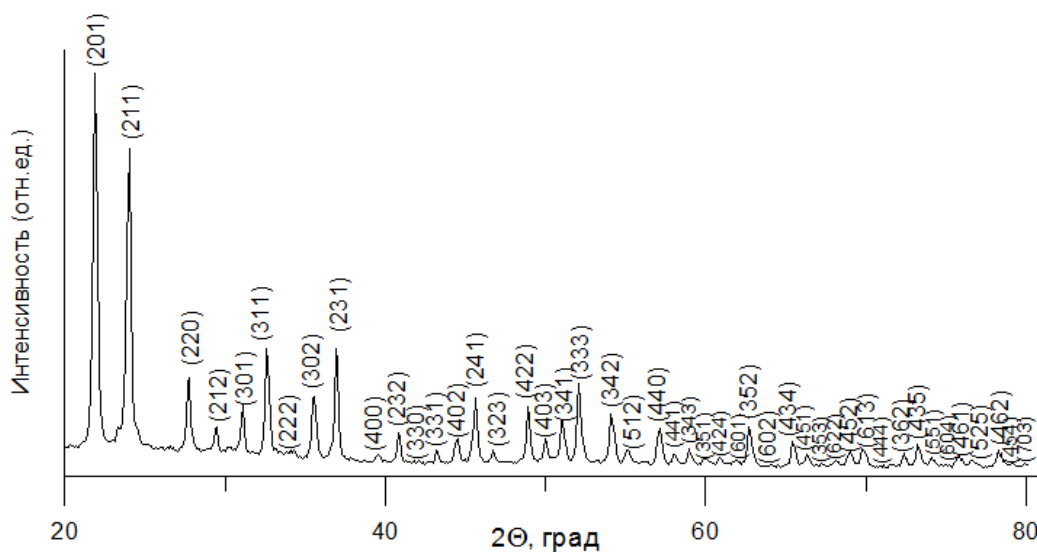
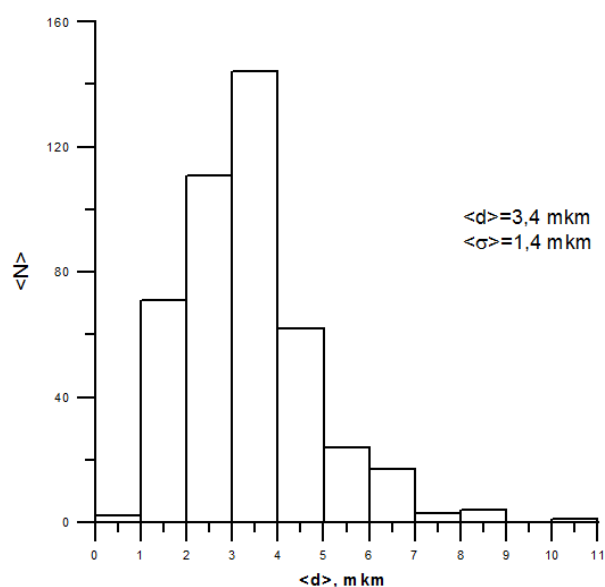
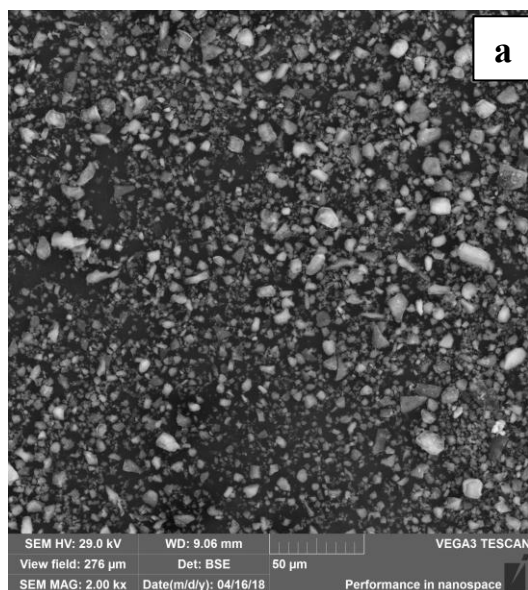
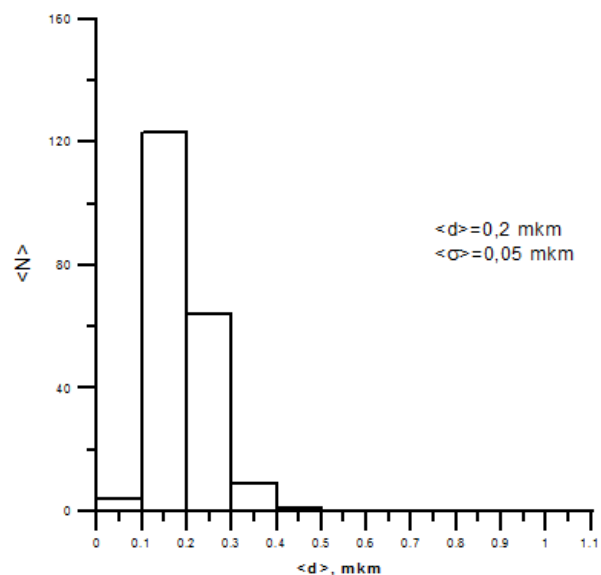
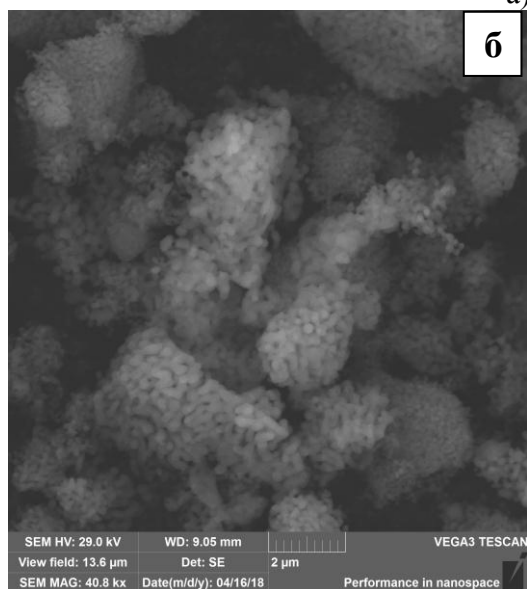


Рисунок 12 – Рентгенофазовый состав ZrW_2O_8

Морфология порошка оксида алюминия была представлена в виде плотных частиц нерегулярной формы, средний размер которых составлял 3,4 мкм, $\sigma = 1,4$ мкм, рисунок 13 (а). В свою очередь агломераты состояли из частиц со средним размером 0,2 мкм, $\sigma = 0,05$ мкм, рисунок 13 (б). В обоих случаях, распределение частиц по размерам носило унимодальный характер. Рентгенофазовый состав представлен корундом в ромбоэдрической модификации.



а) агломераты



б) частицы

Рисунок 13 – Морфология порошка Al_2O_3 и распределение частиц оксида алюминия по размерам

Для определения фазовых превращений, протекающих в порошковой смеси Al_2O_3 – 30 мас % ZrW_2O_8 под действием температуры, были проведены термический анализ и исследование методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения.

На рисунке 14 представлены результаты термического анализа порошковой системы Al_2O_3 – ZrW_2O_8 . Данные термогравиметрии (ТГ) свидетельствуют о том, что нагрев порошка сопровождался незначительной потерей массы ($\Delta g = 1.35 \%$) от комнатной температуры до 1180°C и сопровождался тепловыми эффектами, присутствующими на ДСК - кривой. Вероятно, это обусловлено выходом влаги, которую порошковая смесь впитала из атмосферы, так как предварительно каждый компонент системы был отожжен для стабилизации фазового состава.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) порошковой системы показала изменения тепловых процессов с экзо и эндотермическими эффектами при нагреве. На ДСК – кривой фиксируются несколько тепловых эффектов, характеризующие фазовые превращения. В частности на термической кривой можно различить два широких экзотермических эффекта с максимумами при $210 \pm 10^\circ\text{C}$ и $825 \pm 10^\circ\text{C}$, которые, вероятно, протекают с медленной скоростью. Второй экзотермический пик характеризуется более сильным выделением тепла по сравнению с первым эффектом. Также на ДСК – кривой регистрируются два эндотермических пика с экстремумами при $660 \pm 10^\circ\text{C}$ и $1090 \pm 10^\circ\text{C}$.

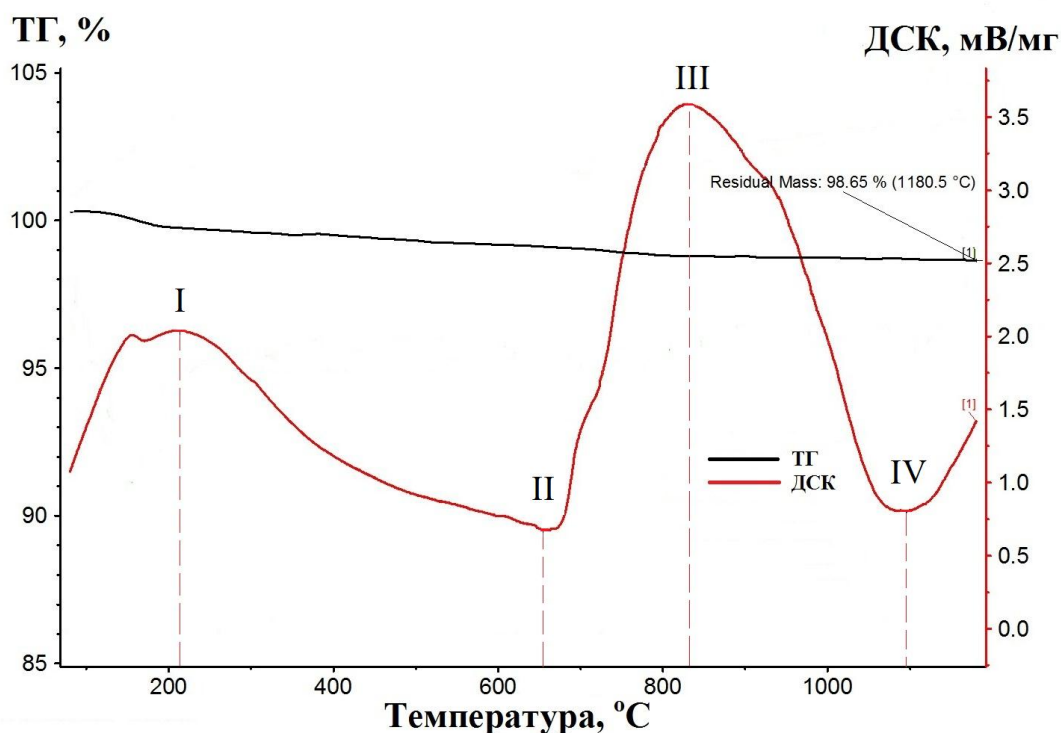


Рисунок 14 – Термогравиметрический анализ порошковой смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$

Согласно проведенной дифрактометрии синхротронного излучения, по мере увеличения температуры от 30 до 1200 $^{\circ}\text{C}$ наблюдалось изменение дифракционной картины порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$, рисунок 15. Видно, что по мере роста температуры до 700 $^{\circ}\text{C}$ не регистрировалось качественного изменения фазового состава, который было представлен корундом и вольфрамом циркония. Увеличение температуры до 800 $^{\circ}\text{C}$ привело к исчезновению рефлексов, принадлежащих вольфраму циркония, и появлению пиков оксида вольфрама. На дифрактограммах, соответствующих нагреву до 1000 $^{\circ}\text{C}$, присутствуют максимумы алюмовольфрамов, которые исчезают по мере роста температуры до 1200 $^{\circ}\text{C}$.

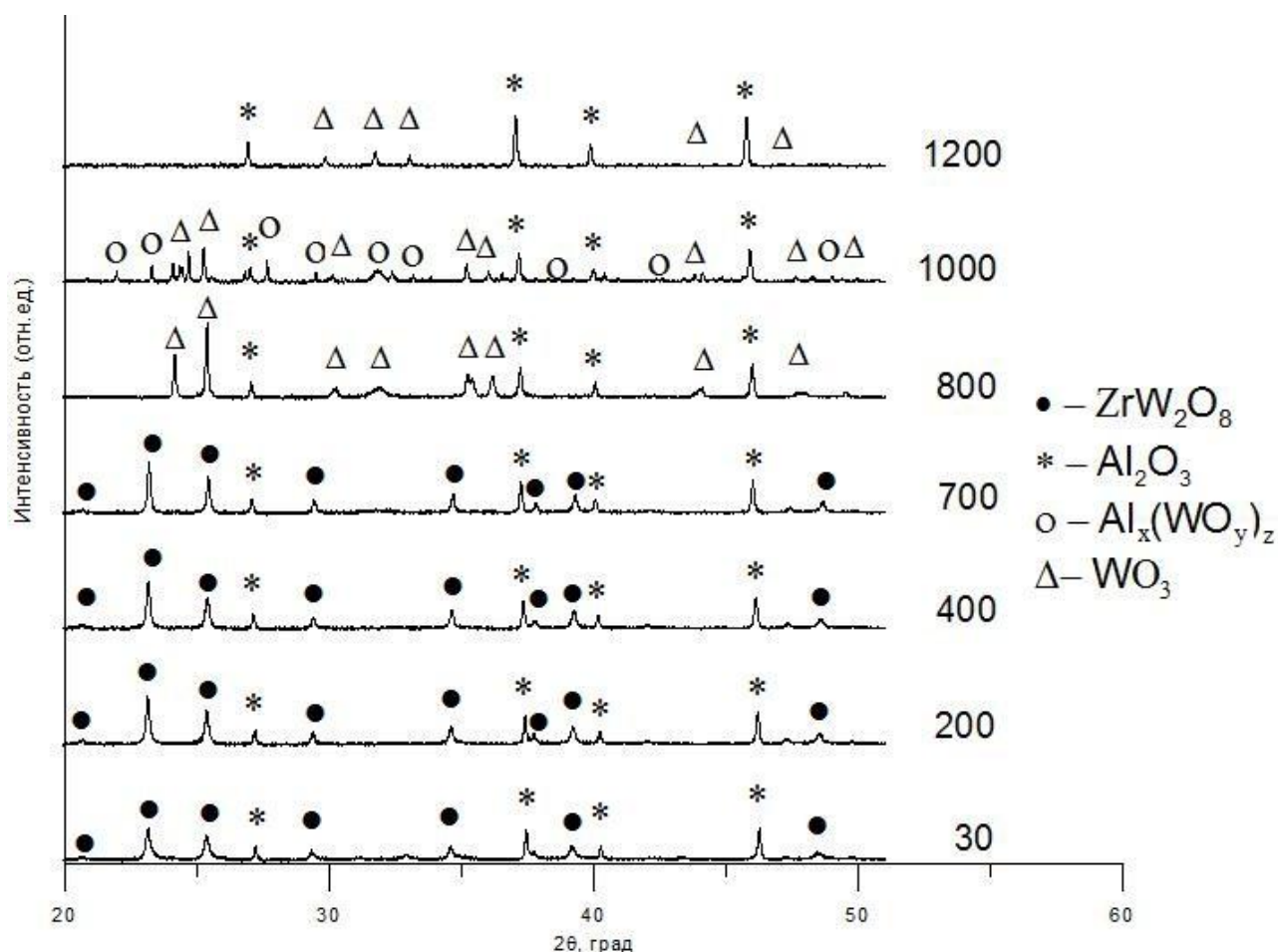


Рисунок 15 – Дифрактограммы порошковой системы Al_2O_3 – ZrW_2O_8 при повышении температуры от 30 до 1200 °С

На рисунке 16 приведена температурная зависимость суммарной интенсивности дифракционных максимумов (ΣI). Полученную кривую можно условно разделить на несколько участков с различным наклоном к оси абсцисс. На первом участке от 30 до 200 °С наблюдается рост ΣI с последующим плато вплоть до 700 °С. Выше 700 °С виден значительный рост значений суммарной интенсивности рефлексов вплоть до 1000 °С с резким понижением ΣI до исходного значения. Точки пересечения аппроксимирующих линий соответствовали температурам: 242 °С, 712 °С, 1018 °С. Вероятно, при указанных температурах протекали фазовые превращения.

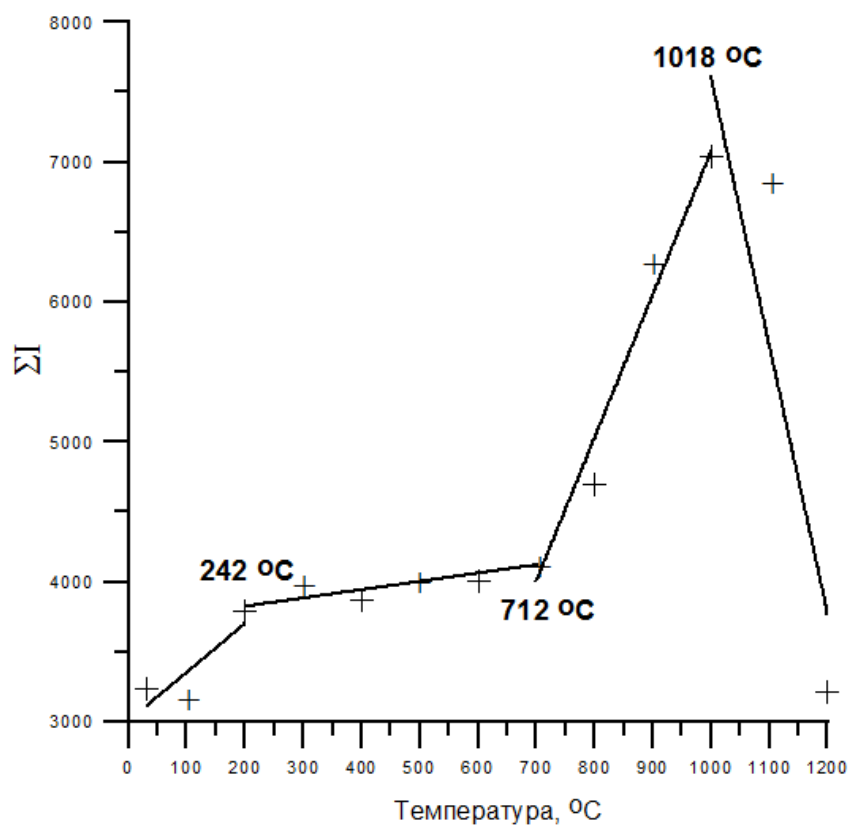


Рисунок 16 – Сумма интенсивностей порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$

Фазовый состав в температурном интервале 30 – 800 °C изменялся. Проведенные рентгенофазовые исследования показали, что фазовый состав порошковой системы Al_2O_3 – 30 мас % ZrW_2O_8 был представлен ромбоэдрической фазой Al_2O_3 и кубической модификацией ZrW_2O_8 , рисунок 17.

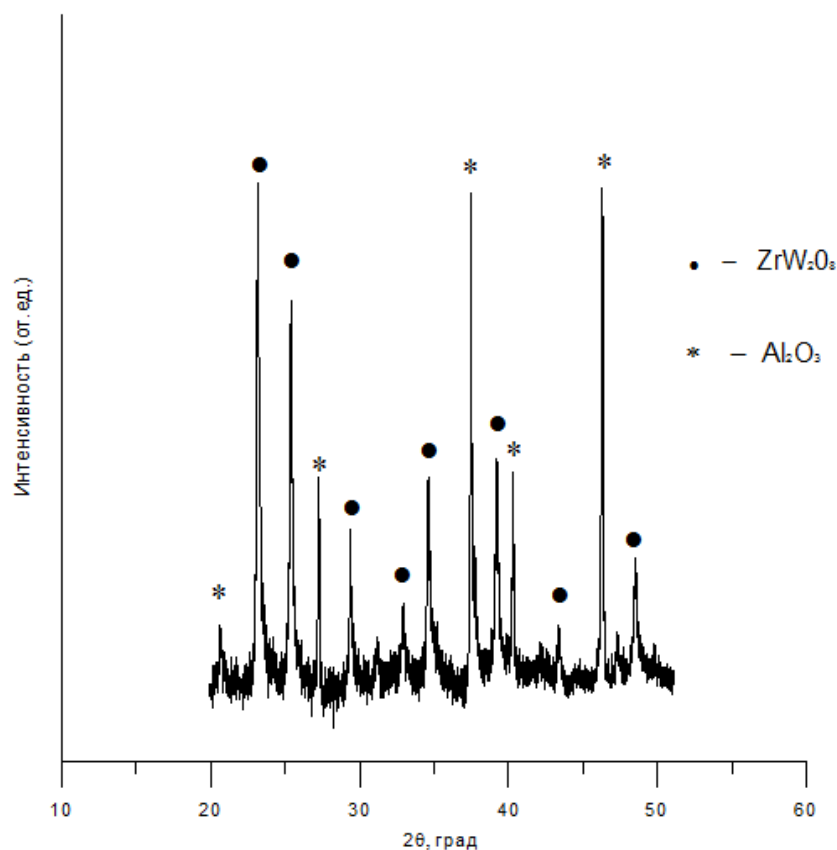


Рисунок 17 – Рентгенограмма порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ при комнатной температуре

При повышении температуры корунд оставался стабильным, при этом параметр решетки увеличивался с $a = b = 4,7615 \text{ \AA}$, $c = 13,0029 \text{ \AA}$ при начальной температуре до $a = b = 4,8071 \text{ \AA}$, $c = 13,1458 \text{ \AA}$ при 1200°C , рисунок 18. Повышение параметра решетки свидетельствует о положительном коэффициенте теплового расширения. Также о стабильности Al_2O_3 показывают зависимости изменения величины областей когерентного рассеяния D и микроискажений ε Al_2O_3 от температуры, рисунок 19, 20, соответственно.

Рассчитаем значение КТР через параметр решетки для каждой модификации вольфрамата циркония: $\alpha = \Delta a / a_0 \cdot 1 / \Delta T$, где a_0 – исходный параметр решетки, Δa – изменение параметра решетки при повышении температуры, ΔT – изменение температуры.

Рентгеноструктурный анализ показал, что оксид алюминия имеет ромбоэдрическую решетку, которая характеризуется анизотропией свойств, в

том числе термическим расширением. В связи с этим значение КТР по направлениям a , c будут отличными. Расчеты показали, что $\alpha_a = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Полученные данные хорошо согласуются с литературой [42].

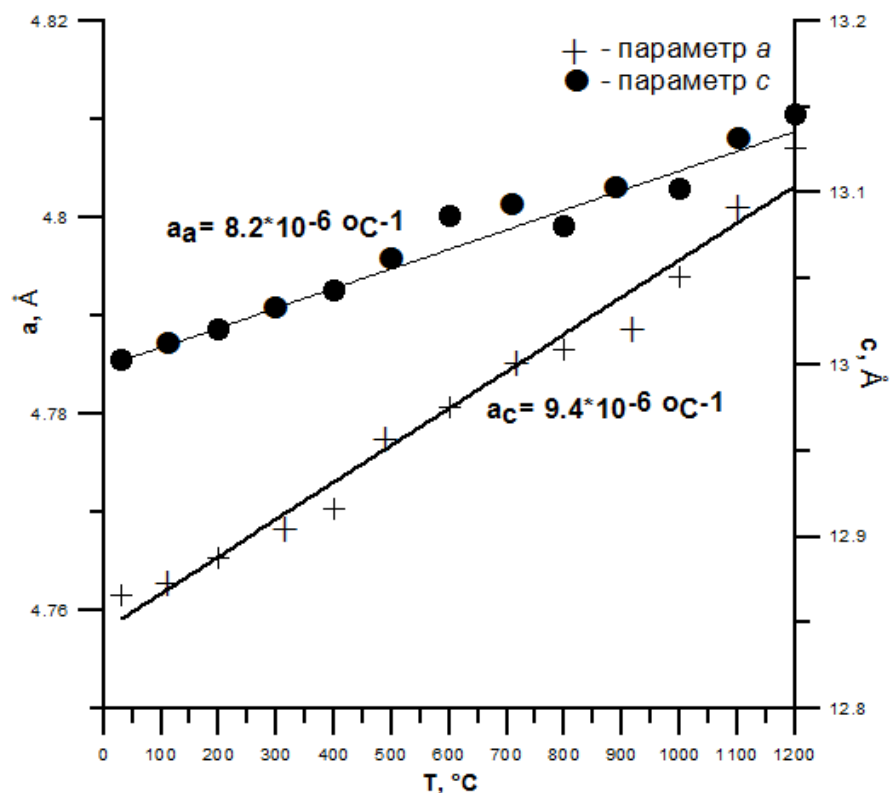


Рисунок 18 – Зависимость изменения параметра a и c в температурном интервале 30-1200 $^\circ\text{C}$ гексагональной решетки Al_2O_3 от температуры

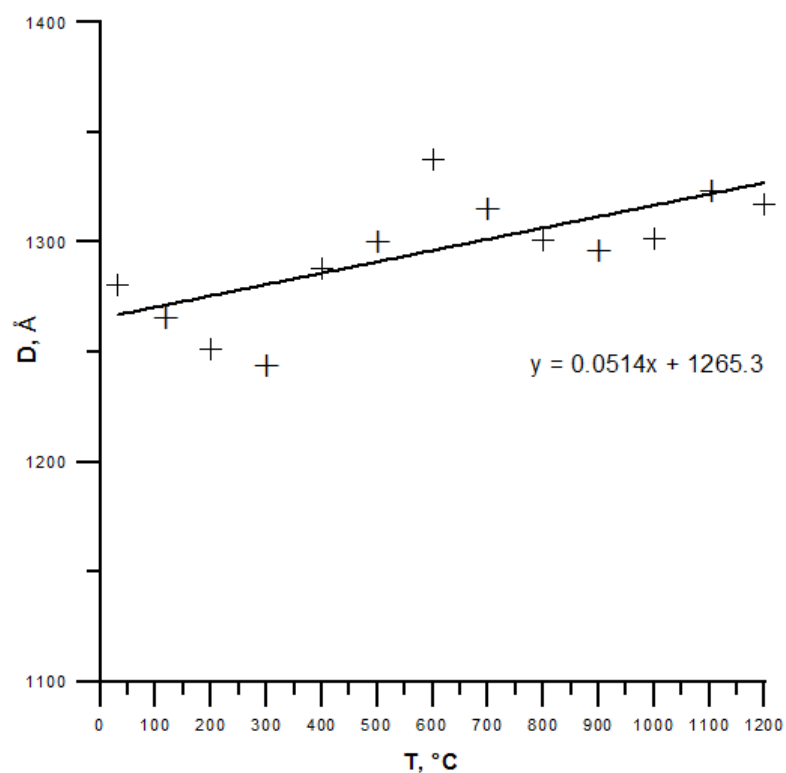


Рисунок 19 – Зависимость изменения величины областей когерентного рассеяния $D \text{ Al}_2\text{O}_3$ от температуры

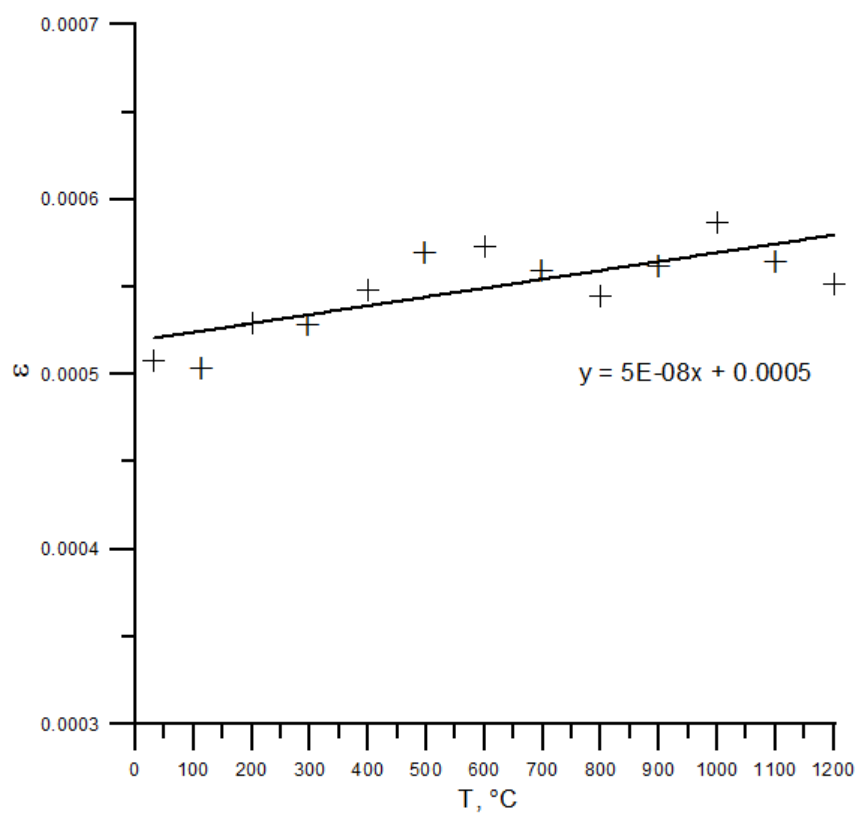


Рисунок 20 – Зависимость изменения микроискажений $\varepsilon \text{ Al}_2\text{O}_3$ от температуры

С ростом температуры наблюдается уменьшение параметра кубической решетки a ZrW_2O_8 , т.е. происходит сжатие решетки, что свидетельствует об отрицательном значении коэффициента термического расширения (КТР) рисунок 21.

На зависимости изменения параметра решетки от температуры наблюдается два участка с различным углом наклона аппроксимирующих линий к оси абсцисс. Точка пересечения линий составила 257°C . Для каждого участка был рассчитан коэффициент термического расширения, который составил что $a_1 = -9.1 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$, $a_2 = -3.2 \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$.

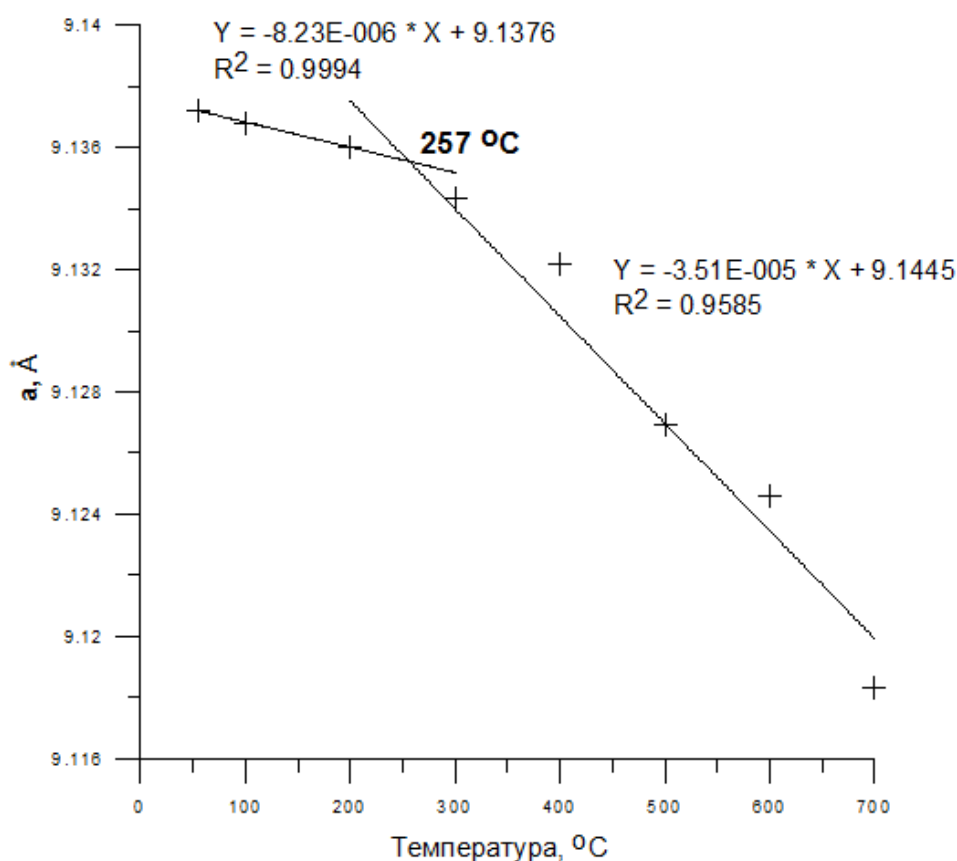


Рисунок 21 – Зависимости изменения параметра a кубической решетки ZrW_2O_8 от температуры

Зависимость изменения величины областей когерентного рассеивания от температуры приведена на рисунке 22. На полученной кривой можно выделить три участка. Точки пересечения аппроксимирующих кривых соответствовали температурам 315 и 593°C . На первом участке наблюдается резкое увеличение

D по мере роста температуры до 250 °С с плато до 600 и резким увеличением значений областей когерентного рассеивания до 700 °С. Вероятно, увеличение D связано с диффузионными процессами, способствующих росту кристаллитов вольфрамата циркония.

На температурной зависимости микроискажений кристаллической решетки вольфрамата циркония также наблюдается резкое уменьшение микроискажений до 300 °С с последующим монотонным падением значений ε , рисунок 23. Точка пересечения аппроксимирующих кривых соответствовала температуре 266 °С.

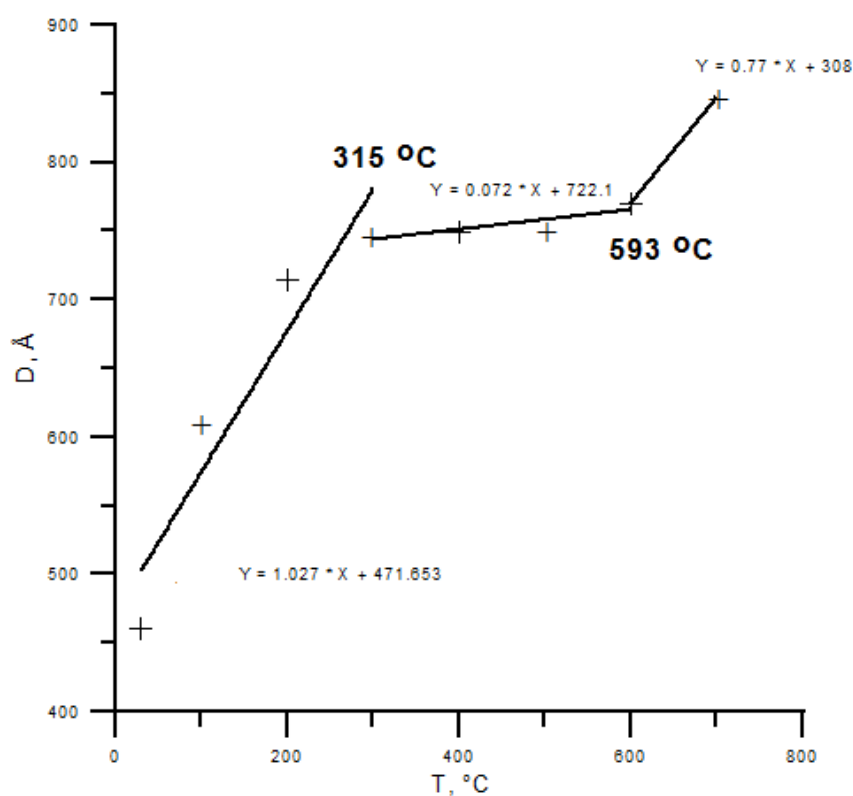


Рисунок 22 – Зависимость изменения величины областей когерентного рассеивания (D) ZrW_2O_8 от температуры

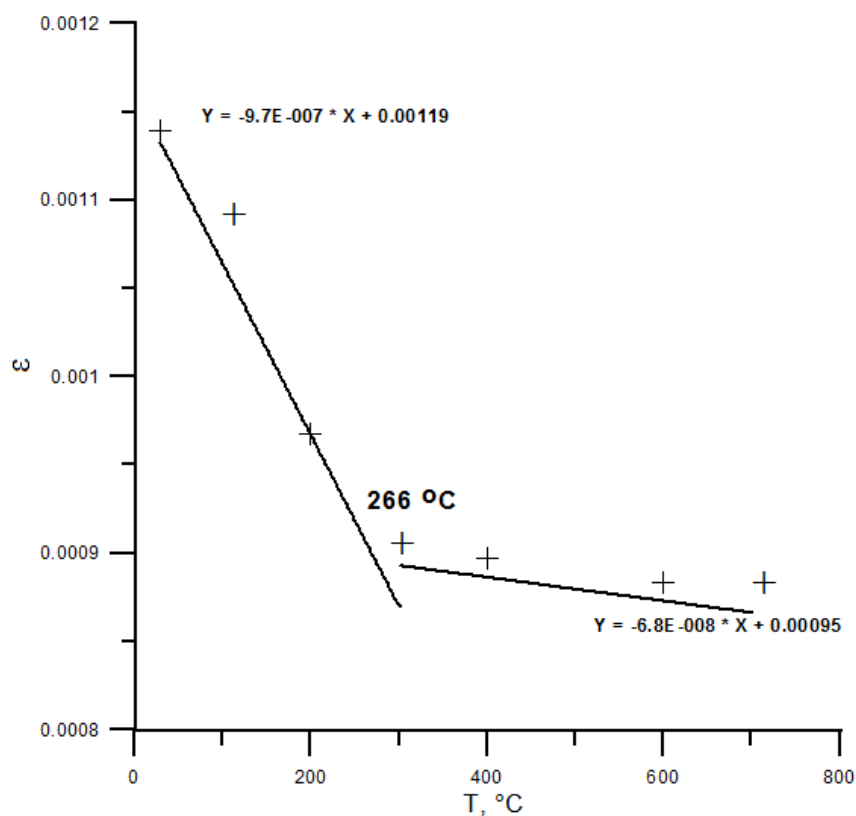


Рисунок 23 – Зависимость изменения микроискажений (ε) ZrW_2O_8 от температуры

Интерпретация полученных результатов возможно при комплексном рассмотрении результатов термического анализа и дифрактометрии синхротронного излучения. Согласно данным термического анализа, на ДСК - кривой регистрируется широкий термический эффект при 210 ± 10 °C, который протекает с медленной скоростью. Рентгеноструктурный анализ показал, что в температурном интервале от 257 до 315 °C наблюдаются изменения характера температурных зависимостей параметра решетки, областей когерентного рассеивания и микродисторсии. Согласно [43], при этой температуре 180 ± 25 °C зарегистрирован фазовый переход типа «порядок - беспорядок», когда кубическая низкотемпературная α фаза ZrW_2O_8 переходит в кубическую высокотемпературную β модификацию. В подтверждение сделанному предположению стоит отметить, что рассчитанные значения коэффициентов термического расширения для двух участков ($a_1 = -9.1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $a_2 = -3.2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

хорошо согласуются с литературными данными о величинах КТР для низко – и высокотемпературных фазах вольфрамата циркония ($a_\alpha = -8.7 \sim -9.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $a_\beta = -4.5 \sim -5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [44, 45].

Увеличение значений ОКР выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и рост суммарной интенсивности рентгеновских рефлексов выше $712 \text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, связано перераспределением атомов в решетке вольфрамата циркония для формирования подрешеток ZrO_2 и WO_3 с окончательном разложением вольфрама циркония при $795 \text{ }^\circ\text{C}$. Согласно аналитическому обзору [24], декомпозиция вольфрамат циркония распадается на составляющие оксиды выше $770 \text{ }^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами.

На рентгенограммах, соответствующих температуре 810°C , присутствуют только рефлексы оксида циркония и оксида алюминия, рисунок 24.

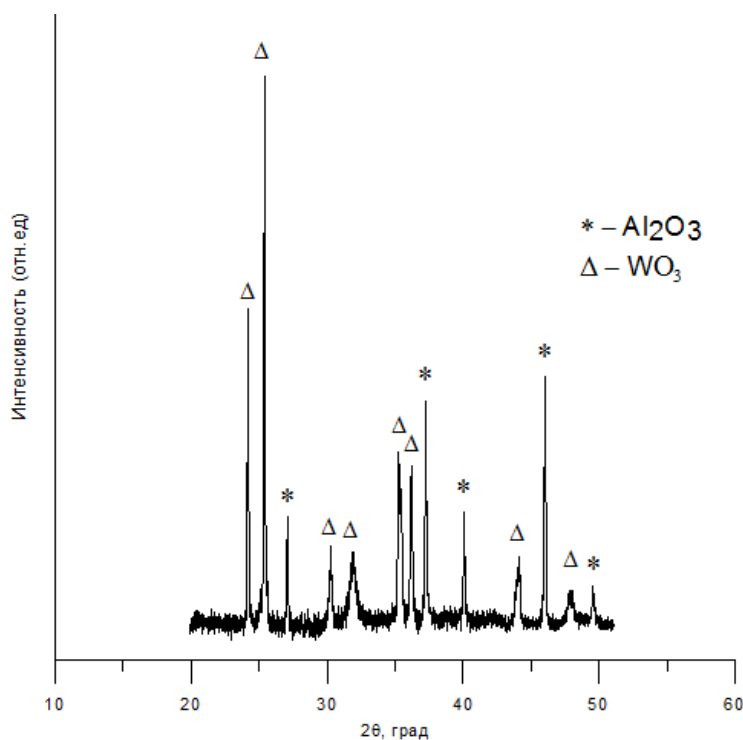


Рисунок 24 - Рентгенограмма порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ при температуре нагрева $810 \text{ }^\circ\text{C}$

Дальнейшее увеличение температуры выше 900 °С способствует качественному изменению фазового состава порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$. На рисунке 25 приведены дифрактограммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ в температурном интервале 900 – 1000 °С. Видно, что при температуре 982 °С на рентгенограммах наряду с рефлексами оксида алюминия и оксида вольфрама появляются пики, соответствующие $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$. Согласно данным термического анализа, при указанном температурном интервале на ДСК кривой присутствует тепловой эффект, который подтверждает формирование новой фазы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$.

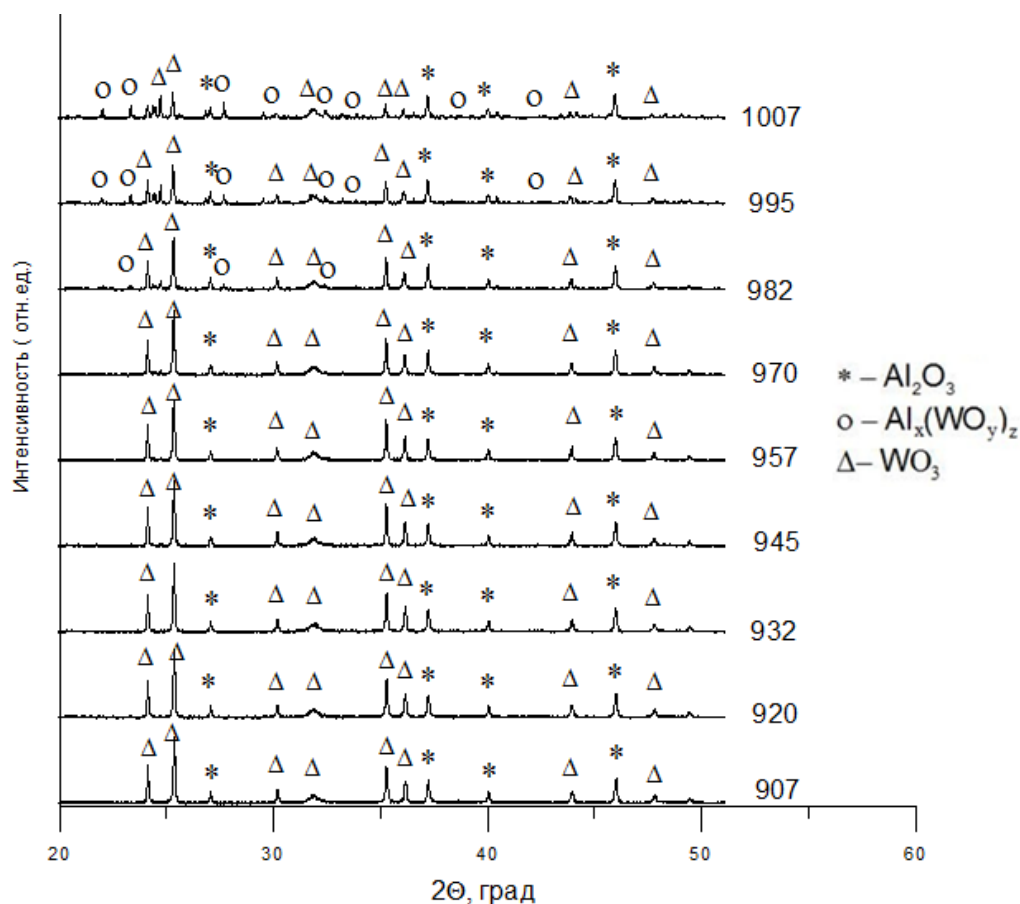


Рисунок 25 – Дифрактограммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ в температурном интервале 900 – 1000 °С.

Согласно литературным данным [25, 46], при температурах выше 900 °С между Al_2O_3 и WO_3 протекает химическая реакция с формированием алюмовольфраматов типа $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$ ($\text{Al}_2(\text{WO})_3$, AlWO_4 , AlWO_3 и Al_xWO_3).

Начало разложения алюмовольфрамовых бронз начинается при 1018 °С с окончательным распадом при 1160 °С, когда на рентгенограммах не регистрируются пики $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$, рисунок 26. В подтверждение сделанного заключение выступают данные термического анализа, согласно которым на ДСК – кривой регистрируется тепловой эффект, рисунок 14.

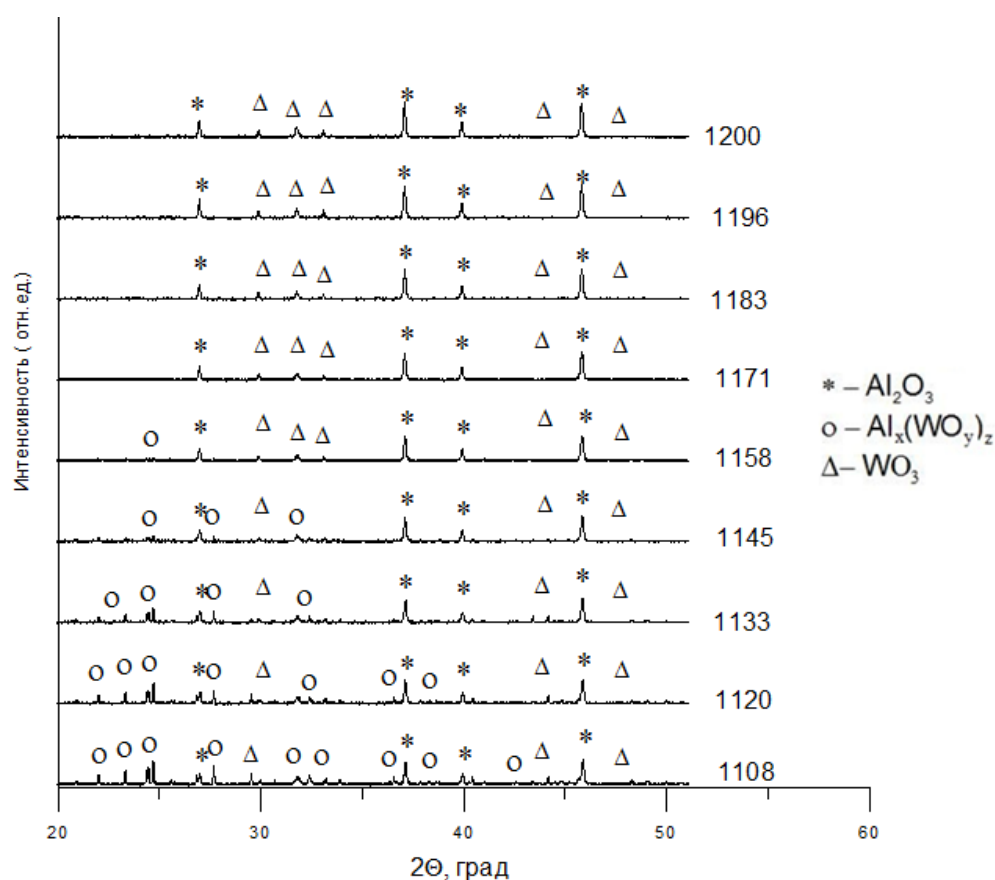


Рисунок 26 – Порошковая система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ в температурном интервале 1100 – 1200 °С

Согласно диаграмме состояния Al_2O_3 и WO_3 , температуры плавления бронз в зависимости от стехиометрического соотношения варьируется незначительно, и составляют 1225 ± 25 °С [47]. Распад алюмовольфраматов в

значительной мере связан с испарением оксида вольфрама и, как следствие, нарушением стехиометрии соединений.

Исследуемая порошковая система на основе оксида алюминия, нагретая до 1200 °С, не имела в составе AlWO_4 , что, вероятно, обусловлено их плавлением, рисунок 27. При температуре нагрева 1200 °С $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ распадается на α -корунд Al_2O_3 и W_xO_y в различных модификациях.

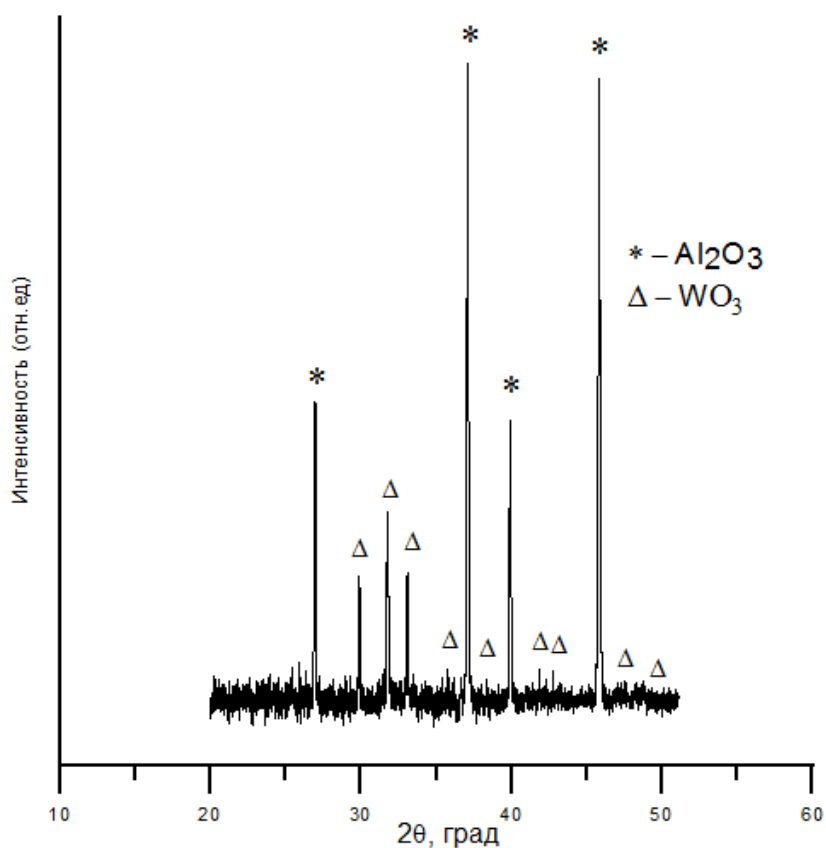


Рисунок 27 - Рентгенограмма порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ при температуре нагрева 1200 °С

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

Студенту:

Группа	ФИО
4Б51	Мироновой Анастасии Владимировной

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

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

1. Стоимость ресурсов проектной работы: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	- Инициатор проекта ИФПМ СО РАН; - Примерный бюджет проекта 2 млн.руб.; - В исследовании задействованы 2 человека: руководитель проекта, инженер-исследователь;
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	- Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов». - Минимальный размер оплаты труда в 2019 году составляет 11 280руб.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	- Тариф страховых взносов в 2019 году для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2019 г. составляет 28%. В том числе: 20 процента в ПФ РФ; 2,9 процента в ФСС России; 5,1 процента - в ФФОМС.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

Перечень графического материала:

1. Матрица SWOT
2. Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально-гуманитарных наук	Подопригора И.В.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4Б51	Миронова Анастасия Владимировна		

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Темой дипломного исследования является «In situ исследование структурно - фазовых превращений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом дифрактометрии синхротронного излучения». Объектом исследования является порошковая система $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас \% ZrW}_2\text{O}_8$.

Цель работы – исследование фазовых превращений и параметров кристаллической структуры оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры.

В результате исследования была получена порошковая смесь, изучен фазовый состав методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры и определены параметры тонкой кристаллической структуры системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности исследования, оценка его эффективности, уровня возможных рисков. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) оценка коммерческого потенциала НТИ;
- 2) оценка научно-технического уровня исследования;
- 3) планирование этапов исследования;
- 4) оценка материально-технической стоимости исследования;
- 5) оценка ресурсоэффективности.

4.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Одна из перспективных групп материалов - керамика на основе оксида алюминия. Достоинствами применения данного материала в технике являются высокие показатели твердости, износостойкости. Среди недостатков корундовой керамики можно выделить непостоянство линейных размеров под действием температуры.

Композиционные материалы при повышении температуры могут вести себя по-разному, так как состав композиции может иметь разный коэффициент термического расширения.

Вольфрамат циркония – керамика с отрицательным КТР, благодаря этой особенности, данный материал возможно использовать в композиционном материале как компенсатор термического расширения. На сегодняшний момент в литературе наблюдается дефицит информации, касающейся фазового состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$. Узконаправленное и интенсивное синхротронное излучение в последние годы используется практически во всех областях современной науки, где изучается взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, которые позволяет получить широкий комплекс данных, касающийся, в том числе фазового состояния материалов.

Проводимое научное исследование не имеет коммерческого потенциала, т.к. проводится в рамках научной исследовательской работы. Инновационность данного исследования весьма значительна. Потенциальными потребителями результатов этого исследования могут быть предприятия машиностроительного профиля, включающие в себя авиакосмические, военно-промышленные, автомобильные отрасли.

4.2. SWOT-анализ

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

SWOT – анализ проекта даёт возможность оценить факторы и явления, помогающие или препятствующие продвижению проекта на рынок. Анализ проекта возможен с помощью таблицы 2.

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

Таблица 2 – SWOT–анализ проекта

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1.Дефицит информации, касающейся фазового состояния системы $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$; С2.Методика исследования является ресурсо-эффективной; С3.Используемая методика – перспективна; С4.Наличие квалифицированного руководителя.	В1.Возможность использования на мировом уровне; В2.Использование во многих отраслях; В3.Адаптация исследования под иностранные языки.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1.Мало данных о некоторых фазах, возникающих в процессе изготовления образцов; Сл2.Мало информации по компенсатору теплового расширения и его модификациям; Сл3.Отсутствие квалифицированных работников для применения исследования в различных отраслях.	У1.Более качественное исследование в других научных центрах; У2.Отсутствие интереса к исследованию со стороны промышленности; У3.Закрытие машиностроительных предприятий на территории РФ.

Следующий этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

Таблица 3 – Сильные стороны исследования

		С1	С2	С3	С4
Возможности исследования	В1	+	+	+	+
	В2	-	+	+	-
	В3	+	+	+	-

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие сильные сторон и возможности: В1С1С2С3С4, В2С2С3, В3С1С2С3.

Таблица 4 - Слабые стороны исследования

		Сл1	Сл2	Сл3
Возможности исследования	B1	0	0	+
	B2	-	-	+
	B3	-	-	+

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие слабых сторон и возможности: B1Сл3, B2Сл3, B3Сл3.

Таблица 5 – Угрозы исследования

		С1	С2	С3	С4
Угрозы	У1	+	+	+	+
	У2	+	+	+	+
	У3	+	+	+	+

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие угрозы исследования: У1С1С2С3С4, У2С1С2С3С4, У3С1С2С3С4.

Таблица 6 – Слабые стороны исследования

		Сл1	Сл2	Сл3
Слабые стороны исследования	У1	+	+	+
	У2	+	+	+
	У3	-	-	+

При анализе данной интерактивной таблицы можно выявить следующие слабые стороны исследования: У1Сл1Сл2Сл3, У2Сл1Сл2Сл3, У3Сл3.

По полученным данным можно сделать следующие выводы - возможности, совместно с сильными сторонами, благоприятствуют развитию спроса на проводимое исследование.

Возможные угрозы: более качественные исследования композиционного керамического материала.

Данное исследование не является конечным и не имеет коммерческого потенциала, но отличается инновационностью. При окончании исследования, коммерческий потенциал довольно велик, так как результаты исследования позволят усовершенствовать практически любое оборудование, эксплуатируемое в агрессивных средах, сделает возможным создание новых композиционных материалов и покрытий. Также стоит отметить, что исследование, проводимое в лаборатории, является ресурсоэффективным, так как позволяет определить характеристики материала и его фазовый состав с минимальными затратами.

Однако исследование имеет и слабые стороны. Одна из основных слабых сторон присущее любое исследованию – проведение более качественного исследования за рубежом и отсутствие рекомендаций и инструкций к проведению данного исследования.

4.3. Планирование работ по НТИ

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научно-исследовательского проекта;
- определение участников каждого этапа работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Структура работ. Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Разделим выполнение дипломной работы на этапы, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка ТЗ	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Проведение НИР			
Выбор способа решения поставленной задачи	2	Углубленное исследование рабочего материала	Студент-дипломник
	3	Составление системы исследуемого вещества	Руководитель, студент-дипломник
	4	Составление схемы исследования	Студент-дипломник, руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование эксперимента над порошковой системой $ZrW_2O_8 - Al_2O_3$	Руководитель, студент-дипломник
	6	Изучение/повторение устройства и техники безопасности при работе с необходимым оборудованием	Студент-дипломник
	7	Получение исследуемого образца и его исследование	Руководитель, студент-дипломник
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ полученных результатов НИР	Студент-дипломник
	9	Оценка эффективности результатов	Руководитель
Оформление отчета, НИР	10	Составление отчёта	Студент-дипломник

4.4. Определение трудоемкости работ

Расчет трудоемкости осуществляется опытно-статистическим методом, основанным на определении ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле:

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

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел.-дн.; $t_{min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.; $t_{max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Рассчитаем значение ожидаемой трудоёмкости работы:

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используем формулу:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i} \quad (4)$$

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

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

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

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

$$T_{ki} = T_{pi} * k \quad (5)$$

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:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}} \quad (6)$$

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:

$$k = \frac{T_{\text{кг}}}{T_{\text{кг}} - T_{\text{вд}} - T_{\text{пд}}} = \frac{365}{365 - 104 - 10} = 1,45 \quad (7)$$

тогда длительность этапов в рабочих днях, следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ T_k нужно округлить до целых чисел.

Таблица 8 – Временные показатели проведения ВКР

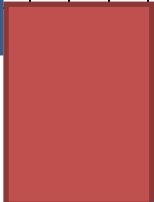
№ работы	Исполнители	Продолжительность работы						
		$t_{\min}$, чел-дн	$t_{\max}$, чел-дн	$T_{\text{ож}}$, чел-дн.	T_p , раб. дн	T_k , кал.дн	$У_i$, %	Γ_i , %
1	Руководитель	1	7	3	3	4	3,37	3,37
2	Студент-дипломник	14	30	20	20	29	22,48	25,85
3	Руководитель, студент-дипломник	4	15	8	4	5	4,49	30,34
4	Руководитель, студент-дипломник	1	7	3	1,5	2	1,7	32,04
5	Руководитель, студент-дипломник	2	14	7	3,5	5	3,87	35,91
6	Студент-дипломник, руководитель	15	45	27	27	29	22,6	66,21
7	Руководитель, студент-дипломник	5	18	14	5	12	9,3	67,91
8	Студент-дипломник	7	21	13	13	20	15,5	83,41
9	Руководитель	1	2	1	1	1,45	1,12	84,5
10	Студент-дипломник	7	21	13	13	20	15,5	100
Итого						128		

Разработка графика выполнения научно-исследовательского проекта.

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 8 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 9 - Календарный план-график проведения НИР (Диаграмма Ганта)

Этап	Вид работы	Исполнитель	t_k	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4					
2	Изучение тех. документации	Студент-дипломник	29					
3	Выбор материалов, для эксперимента	Руководитель, студент-дипломник	5					
4	Составление схемы исследования	Руководитель, студент-дипломник	2					
5	Планирование эксперимента	Руководитель, студент-дипломник	5					

$$K_{\text{проекта}} = I_{\text{мат}} + I_{\text{ам.техн}} + I_{\text{зп}} + I_{\text{соц.отч.}} + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} \cdot \quad (8)$$

Материальные затраты отражают стоимость приобретенных материалов и сырья, которые входят в состав вырабатываемой продукции, образуя ее основу, или являются необходимыми компонентами при изготовлении продукции.

Таблица 10 – Затраты на получение образца порошковой системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас \% ZrW}_2\text{O}_8$

Наименование статей	Кол-во/1 изд	Цена, руб./кг	Итого затраты, руб.
Порошок оксида алюминия ГОСТ 30559 - 98, кг	0,164	120	19,68
Порошок вольфрамата циркония, кг.	0,287	21 600	6199,2
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, л	1	14	14
Рукавицы специальные, термостойкие – 6 мес.	1	15	15
Мыло туалетное ГОСТ 28546- 2002 ГОСТ 790-89	1	35	35
Очки защитные ГОСТ Р 12.4.013-97, шт.	1	58	58
Перчатки резиновые, технические ГОСТ 20010-93, пар	1	12	12
Итого			6353

Для проведения научно-исследовательской работы требуются разные виды оборудования. Результаты расчета материальных затрат сведем в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальные затраты

Наименование статей	Количество, шт.	Итого затраты, руб.	Поставщик услуг
Весы аналитические	1	1400000	ЦКП ИФПМ СО РАН
Стол лабораторный, до 250 кг	1		
Мельница шаровая барабанного типа	1		
Растровый электронный микроскоп «LEO EVO 50»	1		
Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100	1		
Прибор синхронного излучения	1		

Амортизация основных фондов – сумма амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов, вычисленная исходя из их балансовой стоимости и утвержденных норм амортизации. Корректно при расчете затрат учитывать в году приобретения и в последующие годы только ту часть затрат, которая происходит от старения основных фондов в каждом году.

Так как предполагается использовать оборудование по контракту со специализирующейся на этом организацией, расчёт амортизации не нужен.

Расчет заработной платы – заработная плата рассчитывается в соответствии с занятостью исполнителей, с учетом районного и тарифного коэффициентов исполнителей.

В состав затрат на оплату труда включаются:

- выплаты заработной платы за фактически выполненную работу;
- выплаты стимулирующего характера по системным положениям;
- выплаты по районным коэффициентам;

- компенсации за неиспользованный отпуск;
- другие виды выплат.

Примем, что полный фонд заработной платы ($\Phi_{зп}$):

$$\Phi_{зп} = 30000 \text{ руб} \quad (19)$$

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина этих отчислений определяется по следующей формуле:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot \Phi_{зп},$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Тариф страховых взносов в 2019 году для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2019 г. составляет 28% (п. 6 ч. 1 ст. 58 Закона 212-ФЗ). В том числе: 20 процента в ПФ РФ; 2,9 процента в ФСС России; 5,1 процента - в ФФОМС.

Рассчитываем отчисления во внебюджетные фонды ($З_{внеб}$):

$$З_{внеб} = 0,28 \times \Phi_{зп} = 0,28 \times 30000 = 8400 \text{ руб}. \quad (20)$$

Накладные расходы используют на следующее:

- затраты на текущий ремонт;
- амортизацию основных производственных фондов;
- затраты на охрану труда и пожарную безопасность.

Для проектных отделов накладные затраты составляют 200% от полного фонда заработной платы, тогда:

$$И_{накл.расх.} = 2 \times \Phi_{зп} = 2 \times 30000 = 60000 \text{ руб} \quad (21)$$

Прочие затраты – затраты, к которым относятся налоги, сборы, отчисления в специальные внебюджетные фонды, платежи по обязательному страхованию имущества, вознаграждения за изобретение и рационализаторские

предложения, за подготовку кадров, оплата услуг связи и т.д. Эти затраты составляют 2% от всех издержек и вычисляются по формуле:

$$I_{\text{прочие}} = 0,02 \times (I_{\text{мат.}} + \Phi_{\text{зп.}} + I_{\text{ам.обор.}} + Z_{\text{внеб.}}) \\ = 0,02 \times (1400000 + 30000 + 8400) = 28768 \text{ руб.} \quad (22)$$

Рассчитываем себестоимость проекта ($K_{\text{проекта}}$):

$$K_{\text{проекта}} = I_{\text{мат}} + \Phi_{\text{зп}} + I_{\text{ам.обор}} + Z_{\text{внеб.}} + I_{\text{накл.расх}} + I_{\text{прочие}} \quad (23) \\ = 1400000 + 30000 + 8400 + 60000 + 28768 = 1527168 \text{ руб}$$

Рассчитываем плановые накопления (ПР). Стоимость проекта включает в себя 30% прибыли, таким образом:

$$\text{ПР} = 0,3 \times K_{\text{проекта}} = 0,3 \times 1527168 = 458150 \text{ руб} \quad (24)$$

Рассчитываем стоимость проекта (Ц):

$$\text{Ц} = K_{\text{проекта}} + \text{ПР} = 1527168 + 458150 = 1985318 \text{ руб} \quad (25)$$

В таблице 12 представлена смета затрат на НИИ.

Таблица 12 - Смета затрат на научно-исследовательскую работу

Виды затрат	Обозначение	Сумма затрат, руб.
Материальные затраты	$I_{\text{мат}}$	1400000
Амортизация оборудования	$I_{\text{ам,обор}}$	-
Затраты на оплату труда	ЗП	30000
Отчисления на социальные нужды	$Z_{\text{внеб.}}$	8400
Накладные расходы	$I_{\text{накл.расх}}$	60000
Прочие затраты	$I_{\text{прочие}}$	28768
Себестоимость проекта	$K_{\text{проекта}}$	1527168
Плановые накопления (прибыль)	ПР	458150
Стоимость проекта (цена)	Ц	1985318

4.6. Определение научно-технического уровня проекта

Для оценки научной ценности, технической значимости и эффективности проекта необходимо: рассчитать коэффициент научно-технического уровня. Коэффициент НТУ рассчитывается при помощи метода балльных оценок, в котором каждому из признаков НТУ присваивается определенное число баллов по принятой шкале. Общую оценку приводят по сумме баллов по всем показателям с учетом весовых характеристик. Общая оценка рассчитывается по формуле:

$$HTU = \sum_{i=1}^n k_i \cdot P_i, \quad (26)$$

где k_i – весовой коэффициент i – го признака; P_i – количественная оценка i – го признака.

Таблица 13 - Весовые коэффициенты НТУ

Признаки НТУ	Весовой коэффициент
Уровень новизны	0,5
Теоретический уровень	0.4
Возможность реализации	0.2

Таблица 14 - Шкала оценки новизны

Баллы	Уровень
1-4	Низкий НТУ
5-7	Средний НТУ
8-10	Сравнительно высокий НТУ
11-14	Высокий НТУ

Таблица 15 - Значимость теоретических уровней

Характеристика значимости теоретических уровней	Баллы
Установка законов, разработка новой теории	10

Глубокая разработка проблем, многосторонний анализ, взаимозависимость между факторами	8
Разработка способа (алгоритм, устройство, программы)	6
Элементарный анализ связей между факторами (наличие гипотезы, объяснение версий, практические рекомендации)	2
Описание отдельных факторов (вещества, свойств, опыта, результатов)	0.5

Таблица 16 - Возможность реализации по времени

Время реализации	Баллы
В течение первых лет	10
От 5 до 10 лет	4
Свыше 10 лет	2

$$k_1 = 0.5, P_1 = 6, k_2 = 0.4, P_2 = 7, k_3 = 4, P_3 = 0.2$$

$$НТУ = 0.5 * 6 + 0.4 * 7 + 0.2 * 10 = 7, \text{€} \quad (27)$$

По полученным результатам расчета коэффициента научно-технического уровня можно сделать вывод, что данный проект имеет хорошие показатели новизны, значимости теоретического уровня. Также при продолжении данного исследования и его завершения работа может получить огромный потенциал, так как будет способствовать:

- 1) развитию новых материалов с регулируемыми тепловыми свойствами;
- 2) замене большинства дорогостоящих металлических и полимерных материалов на керамические композиты;
- 3) развитию машин с более высоким КПД;
- 4) увеличению срока службы особо ответственных деталей.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4Б51	Мироновой Анастасии Владимировной

Школа	Новых производственных технологий	Отделение (НОЦ)	Материаловедение
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

In situ исследование структурно - фазовых превращений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом дифрактометрии синхротронного излучения	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования и области его применения	Объектом исследования является порошковая система $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$. Данный материал может применяться в машиностроении, например, как защитное покрытие.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ. – ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда. – ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. – ГОСТ 22614-77. Система «человек-машина». Выключатели и переключатели клавишные и кнопочные. Общие эргономические требования. – ГОСТ EN 894-1-2012. Безопасность машин. Эргономические требования к оформлению индикаторов и органов управления. Часть 1. Общие руководящие принципы при взаимодействии оператора с индикаторами и органами управления.
2. Производственная безопасность: 1.2.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: 1.2.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:	Вредные факторы: 1.Повышенная или пониженная температура на рабочем месте. 2.Запылённость. 3.Уровень шума. 4. Влажность. 5.Отсутствие или недостатки естественного света.

	6. Не достаточная освещённость рабочей зоны. Опасные факторы: 7. Пожар. 8. Электробезопасность
3. Экологическая безопасность:	В ходе производственного цикла материала, возможны вредные последствия для окружающей среды. Необходимо учитывать способы создания материала, а также соблюдать баланса качества / негативные последствия.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	1. Одна из наиболее вероятных чрезвычайных ситуаций – пожар. Данное происшествие может негативно повлиять на весь комплекс проводимых работ. 2. В связи с неспокойной ситуацией в мире, возможно такое происшествие как теракт. Данное происшествие негативно повлияет на здоровье членов лаборатории и на их исследования. 3. В связи с географическим расположением лаборатории, возможная ЧС – морозы. Данная ЧС может замедлить или ненадолго приостановить работу лаборатории.

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4Б51	Миронова Анастасия Владимировна		

5. Социальная ответственность

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала. Для решения задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности внедряется система специальной оценки условий труда. Совершенствуется система и методы проведения предварительных при поступлении на работу и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых во вредных и опасных условиях труда, совершенствуется система обеспечения работающих современными средствами индивидуальной защиты.

Темой дипломного исследования является «*In situ* исследование структурно - фазовых превращений системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом дифрактометрии синхротронного излучения». Объектом исследования является порошковая система $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас \% ZrW}_2\text{O}_8$.

Цель работы – исследование фазовых превращений и параметров кристаллической структуры оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры.

В результате исследования была получена порошковая смесь, изучен фазовый состав методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры и определены параметры тонкой кристаллической структуры системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$.

Целью раздела «Социальная ответственность» является выявление вредных и опасных факторов в процессе труда, способы избегания их вредного воздействия, определение поведения при чрезвычайных ситуациях. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности;
- 2) выявление вредных и опасных факторов;
- 3) экологическая безопасность;
- 4) безопасность в чрезвычайных ситуациях.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Специальные правовые нормы трудового законодательства.

На производстве необходимо следовать требованиям Трудового кодекса Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 1.04.2019). Согласно Приказу Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12 апреля 2011 г, необходимо проводить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры (обследования) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

Рабочее место в лаборатории максимально приближенно к требованиям ГОСТ 12.2.032-78, выполняемая работа в основном происходит в положении сидя. Для предотвращения вредного влияния от малоподвижной работы, работники могут вставать и разминаться при желании.

Необходимо руководствоваться техническим регламентом от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты источником, так как в настоящей работе предусмотрено взаимодействие с вредными веществами, также применяются меры по минимизации вредных эффектов на организм человека (индивидуальные средства защиты, инструкции к работе и рабочему месту).

Во избежание несчастных случаев следует проводить обучение и проверять знания работников согласно ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда. 01.07.1991.

Виды компенсаций, предусмотренные российским законодательством работникам, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда:

1. Сокращенная продолжительность рабочего времени, устанавливаемая для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

2. Ежегодные дополнительные отпуска, которые устанавливаются работникам, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

3. Оплата труда работников в повышенном размере, занятых на тяжелых работах, работах с вредными и (или) опасными и иными особыми условиями труда.

4. Лечебно-профилактическое питание для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда бесплатно по установленным нормам.

5. Досрочное назначение трудовой пенсии для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, на работах в особых условиях труда.

Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Расположение оборудования в лаборатории и компоновка рабочей зоны, проходила в соответствии с ГОСТ 12.2.032-78. В лаборатории присутствуют выключатели и переключатели, они располагаются в соответствии с ГОСТ 22614-77, так же в соответствии с ГОСТ 23000-78 в лаборатории располагаются пульта управления. Безопасность оборудования в лаборатории соответствует ГОСТ EN 894-1-2012.

Для более комфортной работы в лаборатории в соответствии с ТК РФ необходимо специальное место на этаже для морального расслабления (комната отдыха), так же специально отведённое помещения для курения. В рассматриваемой рабочей лаборатории отсутствуют и комната отдыха, и комната для курения, для лучшего морального духа рабочих необходимо организовать эти помещения.

5.2. Производственная безопасность

В данном пункте проанализированы вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, при разработке или эксплуатации проектируемого решения. Для идентификации

потенциальных факторов использовался ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды, представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Возможные вредные и опасные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разра ботка	Изгот овлен ие	Экс плуа таци я	
Вредные факторы:				СанПиН 2.2.4-548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. СП 60.13330.2016. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуализированная редакция СНиП 41-01-2003. СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-
1. Повышенная или пониженная температура на рабочем месте.	+	+	+	
2. Запылённость.	—	+	+	
3. Уровень шума.	—	+	—	
4. Влажность.	+	+	+	
5. Отсутствие или недостаток естественного света.	+	+	+	
6. Не достаточная освещённость рабочей зоны.	+	+	+	
Опасные факторы:				
1. Пожар.	+	+	+	
2. Электробезопасность	+	+	+	

				05-95* Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
--	--	--	--	--

5.2.1. Анализ вредных факторов

Повышенная или пониженная температура на рабочем месте.

Источниками данного вредного фактора могут являться погодные условия, частота и продолжительность проветривания помещения, исправная работа системы теплоснабжения. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. Такой вредный фактор может повлечь за собой уменьшение работоспособности сотрудников, также может стать катализатором для появления разного рода заболеваний простудного класса. Для минимизации вредоносного влияния этого фактора на работника, применены следующие меры: в лаборатории имеется два масляных обогревателя марки BalluBOH/CL – 09 на случай отключения или неисправности системы теплоснабжения, проветривания необходимо проводить в отсутствие рабочих, материалы должны быть убраны в безопасное от попадания потоков воздуха место (во избежание распыления). В лаборатории поддерживается температура воздуха 20 – 23⁰С, что соответствует нормам СанПиН 2.2.4-548-96.

Запылённость.

Источником данного вредного фактора является работа с порошками диоксида циркония, вольфрамата циркония и оксида алюминия. Данный фактор относится к физическим вредным факторам. Последствиями для человека от запылённости такими наночастицами как соединения циркония и алюминия могут быть весьма серьёзны – это болезни дыхательной системы, её внутренние повреждения, повышенная вероятность появления аллергий и раздражений. Для минимизации этого вредного фактора, в лаборатории предусмотрены следующие меры: необходимо аккуратно работать с порошками, при проветривании помещения, необходимо убирать порошки от прямого

воздействия поступающего воздуха. Если порошки всё же распылились, необходимо надеть защитную повязку для предотвращения попадания циркониевой и алюминиевой пыли в организм через органы дыхания. Оптимальное содержание циркониевой и алюминиевой пыли для безопасной работы в лаборатории составляет 0 г/м^3 , что меньше чем предельно допустимая норма, регламентированная ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ [10] 6 г/м^3 .

Уровень шума.

Источником данного вредного фактора может являться шаровая мельница. Повышенный уровень шума негативно влияет на работоспособность рабочего, повышает вероятность возникновения проблем со слуховой системой, уменьшает степень согласованности рабочих при проведении каких либо работ, может повлечь за собой аварии разного вида. Данный фактор классифицируют как физический вредный фактор. По ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ и СН 2.2.4/2.1.8.562 – 96 данный вид работы классифицируется как научная деятельность, уровень шума не должен выходить за рамки 86 Дб, при частоте 32 Гц. По Р 2.2.2006-05, рассматриваемый вид деятельности – интеллектуальная нагрузка. В ходе работы, задачи решались по инструкциям, что соответствует напряжённости средней степени. Уровень шума в рабочей лаборатории не выходит за рамки, представленные в ГОСТе.

Влажность.

Источником данного вредного фактора является тот факт, что лаборатория расположена в подвальном помещении. Повышенная влажность может оказать такое влияние на работника как: высокая вероятность заболеваний внешнего покрова кожи. Также высокий уровень влажности повышает вероятность прихода в негодность используемого материала, наличие в воздухе большого количества воды может повлечь за собой непроизвольные фазовые превращения, образование новых соединений которые загрязнят чистый порошок, образование агломератов и обособление некоторых частей материала. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. В рабочей лаборатории средняя влажность

составляет порядка 50%. Для рабочих мест производственных помещений, по СанПиН 2.2.4.548–96 оптимальная влажность воздуха при холодном климате (работа выполнялась с февраля по апрель) составляет 60 – 40%.

Отсутствие или недостаток естественного света.

Источником данного фактора является тот факт, что лаборатория размещена в подвальном помещении, а значит, прямой контакт с естественным светом ограничивается окнами. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. В проводимом типе работ разница освещения естественным или искусственным светом не играет решающей роли.

Недостаточная освещённость рабочей зоны.

Источником данного фактора служат лампы искусственного освещения. Малая освещённость может повлечь за собой ухудшение зрения работника, появление болезней связанных с глазами, например, астигматизм, близорукость. Рассматриваемый вредный фактор может ухудшить состояние и самого исследования если речь пойдёт об исследовании поверхности полученных образцов на оптических средствах работы, например, микроскопах. Данный фактор классифицируется как физический вредный фактор. Для работ по изучению структуры материалов очень важно иметь хорошее освещение в помещении. По СП 52.13330.2016 характеристика зрительной работы – очень высокая точность, IIг разряд зрительной работы, оптимальное освещение 400 лк (система общего освещения). Данная норма выполняется в рабочей лаборатории полностью.

5.2.2. Анализ опасных факторов

Пожар.

Источником данного фактора может являться короткое замыкание, неаккуратное обращение с оборудованием. Данный фактор является физическим опасным фактором. В соответствии с Федеральным закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ статья 52 в лаборатории приняты следующие меры по

обеспечению безопасности рабочего и его ограждения от возможного опасного фактора:

- 1) применение объемно-планировочных решений и средств, обеспечивающих ограничение распространения пожара за пределы очага;
- 2) устройство эвакуационных путей, удовлетворяющих требованиям безопасной эвакуации людей при пожаре;
- 3) устройство систем обнаружения пожара (установки и системы пожарной сигнализации), оповещения и управления эвакуацией людей при пожаре;
- 4) применение систем коллективной защиты и средств индивидуальной защиты людей от воздействия опасных факторов пожара;
- 5) применение первичных средств пожаротушения;
- 6) применение автоматических и автономных установок пожаротушения;
- 7) организация деятельности подразделений пожарной охраны.

Электробезопасность.

Источником данного фактора является работа с электроприборами. Данный фактор рассматривается как физический опасный фактор. В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ, в лаборатории приняты следующие меры безопасности:

- защитное заземление;
- защитное отключение;
- изоляцию нетоковедущих частей;
- электрическое разделение сети;
- электроизоляционные средства;
- средства индивидуальной защиты.

5.3. Экологическая безопасность

Целью данной работы является создание порошковой смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$ с регулируемым КТР, изучить структуру системы, понять

имеется ли связь между структурой материала и способом его получения. В перспективе, созданный материал с регулируемым КТР возможно будет использовать в различных сферах производства, где необходимо чёткое соблюдение размеров детали при высоких эксплуатационных температурах, например, космостроение, авиастроение.

Производственный цикл композиционного материала состоит в смешивании исходных материалов, их формовании, дифрактометрии синхротронного излучения при повышении температуры.

Одним из возможных вредных факторов для окружающей среды при создании композиционного материала может быть нежелательное испарение используемых продуктов для создания вольфрамата циркония способом смешивания кислот $ZrOCl_2 \cdot NH_3 + (NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$. Влияние объекта и процесса исследования на окружающую среду предоставлены в таблице 18.

Таблица 18 – Влияние объекта и процесса исследования на окружающую среду

Атмосфера	Попадание в атмосферу летучих веществ через вытяжные установки, загрязнение воздуха, разрушение озонового слоя, которые оказывают пагубное влияние на здоровье человека.
Гидросфера	Возможность попадания отходов через канализационную систему. Загрязнение воды, оказывающее негативное влияние на человека.
Литосфера	Механическое загрязнение литосферы (утилизационный мусор).

Защита атмосферы

Ограниченные размеры атмосферы делают ее весьма чувствительной к локальному, региональному и глобальному загрязнению. В городах и регионах атмосферный воздух загрязняется, прежде всего, выбросами промышленных предприятий, ТЭС и автомобильного транспорта.

В реальных (производственных, городских, региональных и т.п.) условиях атмосферный воздух практически всегда оказывается одновременно загрязненным несколькими веществами.

Средства защиты атмосферного воздуха от выбросов включают: очистку выбросов от примесей в специальных аппаратах, таких как циклоны, обеспечивающие улавливание частиц крупнее 5 мкм с эффективностью до 0,95, рукавные фильтры - улавливание частиц крупнее 0,1 мкм с эффективностью до 0,999, и устройствах перед поступлением газов в атмосферу; рассеивание очищенных выбросов в атмосферном воздухе.

Защита гидросферы

При выполнении работы основными отходами в сточную воду был слив воды, которой мылась посуда после эксперимента. Для создания замкнутых систем водоснабжения промышленные сточные воды подвергаются очистке механическими, химическими, физико-химическими, биологическими и термическими методами до необходимого качества. Для очистки сточных вод от органических растворителей используют методы экстракции, ректификации, абсорбция, обратный осмос и ультрафильтрация и др.

Защита литосферы

Утилизация отходов должна осуществляться в соответствии с "Санитарными правилами порядка накопления, транспортирования, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов" (N 8180-84 от 28.12.84). Твердые отходы, а также порошковые системы собираются в специальные сборники и увозятся для уничтожения.

5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одной из вероятных чрезвычайных ситуаций в рабочей лаборатории является возникновение пожара. Источником данной ЧС может послужить короткое замыкание в электроприборах, неаккуратное обращение с огнём.

В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ в лаборатории приняты меры предосторожности для возможности максимально быстро среагировать на

возможную чрезвычайную ситуацию. В лаборатории установлены два порошковых огнетушителя ОП – 5, в здании имеется охранно-пожарная сигнализация, в каждом рабочем помещении расположена схема эвакуации из здания, при невозможности остановить или предотвратить пожар следует покинуть здание как можно быстрее. Также каждые полгода проводятся учения для быстрой эвакуации из здания.

Следующая возможная чрезвычайная ситуация – морозы. Источником данной ЧС служит тот факт, что лаборатория находится в Сибири. Для минимизации вероятности возникновения данной ЧС в лаборатории предусмотрены два масляных обогревателя марки BalluBOH/CL – 09, которые так же могут быть использованы при неисправностях в обогревательной системе здания или этажа где расположена лаборатория. При выходе из строя этого оборудования любые запланированные работы переносятся на время стабильной работы отопительной системы.

В связи со сложностями в современном мире, актуальной стала проблема терроризма, однако возможны и ложные вызовы (в основном). Источником данного фактора могут послужить разработки лаборатории, а также её ценные для технологического прогресса продукты. Для предотвращения данной ситуации, в здании имеется контрольно-пропускной пункт, на котором рабочему необходимо отметить, для прохода в здание необходимо иметь при себе удостоверение личности или же пропуск. Для людей, не связанных с лабораторией какой бы то ни было деятельностью, проход в здание возможен только по веской причине, при этом так же необходимо удостоверение личности, а также гражданство РФ. Люди без гражданства РФ (как правило студенты), должны предупреждать о своём визите работников лабораторий, в здании они находятся под их ответственностью. В здании лаборатории расположена сеть видеонаблюдения, под наблюдением находятся все входы и выходы из здания, также в каждом помещении здания и на контрольно-пропускном пункте находятся стационарные телефоны для удобства и на случай невозможности

использования мобильной связи. В здании, где находится рабочая лаборатория, во всех помещениях расположены сигнализации, при входе в лабораторию необходимо как можно быстрее отключить её, при выходе нажав на соответствующую кнопку включить.

В разделе ВКР «Социальная ответственность», был произведён анализ рабочего места во время исследовательской работы, а также:

- Рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности;
- Обнаружены и подробно проанализированы возможные вредные и опасные факторы на рабочем месте;
- Проведён анализ возможного вредного воздействия исследования на экологию и способы защиты атмосферы, гидросферы и литосферы;
- Рассмотрены возможные чрезвычайные ситуации на рабочем месте. Проанализировано поведение работника при различных чрезвычайных ситуациях.

Заключение

Высокотемпературные *in situ* исследования в температурном диапазоне от 30 до 1200 °С позволили получить информацию о структурно – фазовых превращениях, протекающих в оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$, что дает информацию об области стабильности, параметрах тонкой кристаллической структуре компонентов.

Установлено, что вольфрамат циркония сохраняет стабильность до 593 °С, где начинается процесс перестройки решетки для формирования подрешеток оксида вольфрама и оксида циркония, с окончательным распадом на составляющие оксиды при 795 °С.

Фазовый переход из низко – в высокотемпературную кубическую фазу вольфрамата циркония протекает в широком температурном интервале от 257 до 315 °С. Коэффициент термического расширения для каждой модификации ZrW_2O_8 составил $\alpha_\alpha = -9.1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_\beta = -3.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно.

Показано, что выше 900 °С в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ вследствие химического взаимодействия между Al_2O_3 и WO_3 происходит формирование алюмовольфрамовых бронз типа $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$. Температурный диапазон существования алюмовольфраматов в исследуемой системе составил 980 – 1160 °С.

Список литературы

1. Ю. М. Лахтин, В.П. Леонтьева. Материаловедение. - М.: Альянс - 2013.- 528 с.
2. Е.С. Дедова, В.С. Шадрин, А.И. Губанов, С.Н. Кульков. Получение и свойства вольфрамата циркония с аномальными тепловыми характеристиками. - Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2014. – Т. 324. – № 3, С 20-25.
3. Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения [Электронный ресурс]. – Обращение к документу 12.03.2019 <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/> – Загл. с экрана.
4. Гинзбург В.Л. Синхротронное излучение.- М., 1966 – 505 с.
5. Матренин С.В., Слосман А.И. М 34 Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004 – 75 с.
6. Физика. Большой энциклопедический словарь.- М.: Большая Российская энциклопедия, 1999 – 944 с.
7. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993 – 187 с.
8. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем. М.: Изд-во МГУ, 1988. 53-59 с.
9. Болтон У. Конструкционные материалы, сплавы, полимеры, керамика, композиты: Карманный справочник / Пер с англ — М Издательский дом «Додэка-XXI», 2004 — 320 с.
10. Рубе А. Корундовая керамика, модифицированная ультрадисперсным оксидом алюминия: ВКР. — Красноярск, 2010 — 41 с.
11. Н.О. Ханзина, В.Р. Ше, Е.С. Дедова. Изучение влияния ZrW_2O_8 на фазовый состав оксидной керамики // Перспективные материалы. – 2016. – С. 73-75.
12. С.Н. Кульков, Е.С. Дедова, А.И. Губанов. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2013. -Т.56. - №12/2. - С. 151-155.

13. С.О. Каспарян, В.С. Шадрин, С.Н. Кульков, Шадрин В.С., Кульков С.Н. Исследование формирования интерметаллидов в алюминии при его спекании с вольфрамом циркония формирования // Перспективные материалы. – 2016. – № 11. – С. 48-54.
14. T. Tachibana, S. Uchida, Teiichi Hanada. Preparation and Thermal Expansion of Novel Glasses in the System $\text{ZrO}_2\text{--WO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ / Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2004 – 1254–1256 pp.
15. Петросян А. Порошковая металлургия и технология композиционных материалов. – М.: А. С. Петросян. - 2007. - 240 стр.
16. Н.А. Конева. Физика прочности металлов и сплавов. // СОЖ. – 1997. – № 7. – с. 95 – 105.
17. Л.Ф. Григорьева. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник вып. 5, часть 4 / Григорьева Л.Ф., Галахов Ф.Я. – Ленинград: «Наука» - 1988. – 349 с.
18. Evans J. S. O., Negative Thermal Expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ / Evans J. S. O, Mary T. A. and Sleight A. W. // J.Solid State Chem. – 1998. – V. 137. – p. 148 – 160.
19. Витязь П., Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. Витязь, А. Ильющенко, Л. Судник. – Минск: Беларус. Навука, 2010. – 183 с.
20. S. N. Achary Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // S. N. Achary , G. D. Mukherjee, and A. K. Tyagi, J. Mater. Sci. 37, 2501, (2002)
21. Галахов Ф.Я. (отв. ред.). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Часть 4
22. M. G. Tucker, D. A. Keen, J. S. O. Evans, M. T. Dove. Local structure in ZrW_2O_8 from neutron total scattering. // Journal of Physics Condensed Matter. – 2007. – V.19. – p. 335215.
23. A. W. Sleight. Isotropic negative thermal expansion. // Annual Reviews Science. – 1998. – V. 28. –P. 29 – 43.

24. L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips. Condensed phase relations in the systems $\text{ZrO}_2\text{-WO}_2\text{-WO}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-WO}_2\text{-WO}_3$ // J. Amer. Chem. Soc.– 1967. – V.50 (4). – P.211-215.
25. Soled S., Solid State Chemistry of Tungsten Oxide Supported on Alumina / S. Soled, I. E. Murrell, G. B. Mc Vicker, L. G. Sherman, S. Chan, N. C. Dispenziere, and R. T. K. Baker // Exxon Research & Engineering Company, Annandale – 1985. - doi: 10.1021/bk-1985-0279.ch010.
26. Tohru SEKINO, Reduction and Sintering of Alumina/Tungsten Nanocomposites / Tohru SEKINO, Ji-Hun YU, Yong-Ho CHOA, Jai-Sung LEE and Koichi NIIHARA // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2000. – V. 108. –541 - 547 pp.
27. S. Matthews, F. Taliana, B. James. Heat treatment of plasma-sprayed Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ coatings between 500 and 1000 °C / Surface & Coatings Technology – 212 (2012) – 109–118 pp.
28. Carter G.C., Applications of Phase Diagrams Metallurgy and Ceramics / Carter G.C // National Bureau of Standards Gaithersburg, Maryland – 1977. - 784 p.
29. Jinping Li., Preparation Processes of the $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ Ceramic Composites. / Jinping Li., Li Yuhua., Meng Songhe // Rare metal materials and engineering 44 – 2015 – 311-315 pp.
30. Cora Lind. Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where Do We Stand? // Cora Lind. Materials – 2012, 5, 1125-1154 pp.
31. Yang, X.; Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ composites with low thermal expansion. / Cheng, X.; Yan, X.; Yang, J.; Fu, T.; Qiu, J. // Compos. Sci. Technol. 2007, 67, 1167–1171 pp.
32. Christy De Meyer. Perspectives in the chemistry of negative thermal expansion. // Christy De Meyer. Universiteit Gent – 2004, 254 p.
33. Irem Vural. Synthesis of zirconium tungstate and its use in composites with tunable thermal expansion coefficient. // Irem Vural. Middle East Technical University – 2011, 147 p.

34. J. P. Li et al., Effect of the Cooling Ways on the Properties and Microstructure of $\text{ZrO}_2\text{--ZrW}_2\text{O}_8$ Ceramic Composites / Key Engineering Materials, Vol. 697, pp. 381-385, 2016.
35. М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочко, Б.Б. Бохонов, В.М. Титов Исследование методами in situ дифрактометрии синхротронного излучения образования упорядоченных структур из наночастиц серебра при термическом разложении его карбоксилатов. // ИЯФ 2009 – 25 – 2009 – 12 с.
36. Blanton T.N., et al. An in situ high-temperature diffraction study of phase transformations in silver behenate. // Powder diffraction. - 2005, №20 (2), p.94-96.
37. Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов. Развитие синхротронного излучения в физико-химических исследованиях. / Успехи химии – 2011, 70 (5), 429-463 с.
38. Богдан Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии. / Учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия». Москва, 2012. –64 с.
39. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Под редакцией Л.А.Асланова. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.
40. Шильштейн С.Ш., Подурец К.М., Соменков В.А., Манушкин А.А. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1996. №3-4. С.231-241.
41. Михайлин В. В. Синхротронное излучение в спектроскопии: учебное пособие / В. В. Михайлин. — Изд. 2-ое испр. и доп. — М.: Университетская книга, 2011 — 164 с.
42. Диоксид циркония, оксид алюминия и их соединения [Электронный ресурс]. – Обращение к документу 15.05.2019 <http://www.virial.ru/materials/95/> – Загл. с экрана.

43. T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in ZrW_2O_8 // Science. –1996. – V. 272. – pp. 90–92.
44. J. S. O. Evans, W. I. F. David, A. W. Sleight. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW_2O_8 . // Acta Crystallographica. – 1999. – V. 330. – pp. 333–340.
45. J. S. O. Evans. Negative thermal expansion materials. // The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans. – 1999. – pp. 3317–3326.
46. S. N. Achary Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ // S. N. Achary , G. D. Mukherjee, and A. K. Tyagi, J. Mater. Sci. 37, 2501, (2002).
47. Nihtianova D. Characterization of nanosized $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ / D. Nihtianova, N. Velichkova, R. Nikolova, I. Koseva, A. Yordanova, V. Nikolov // Materials Research Bulletin – 2011. – V 46. - p. 2125–2130