

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

Школа: Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки: Машиностроение
 Отделение школы (НОЦ): Материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания УДК <u>666.3.03-026.616</u>

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4AM71	Ибраймов Р.А.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	Д.Т.Н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер отделения материаловедения	Пайгин В.Д.	-		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Рагозин Д.В	к.и.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Е.С	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
15.04.01	Коростелева Е.Н.	к.т.н., доцент		

Планируемые результаты обучения

Код	Результат обучения	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
	<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно научные, математические и инженерные <i>знания</i> при разработке наукоемких технологий изготовления и обработки новых материалов и изделий из них	Требования ФГОС (ОК-1, ОПК-4, ПК-2, 3, 11, 12) ¹ , Критерий 5 АИОР (п.1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий машиностроительного производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач	Требования ФГОС (ОПК-1, 2, ПК-1, 5, 8, 9, 11, 12, 13), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием и обработкой материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов машиностроения	Требования ФГОС (ОК-5, ОПК-14, ПК-9, 11) , Критерий 5 АИОР (пп.1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P4	Разрабатывать технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование и инструменты для обработки материалов и изделий, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке машиностроительного производства, с подготовкой и анализом технической документации	Требования ФГОС (ОК-7, ПК-5, 6, 11, ОПК-11, 12), Критерий 5 АИОР (п.1.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> , <i>расчеты на прочность</i> в области современных технологий обработки материалов, производства узлов, деталей и конструкций в машиностроении	Требования ФГОС (ОПК-1, 2, 12, ПК-8, 13), Критерий 5 АИОР (п.1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> и обслуживать современное высокотехнологичное производство, обеспечивать его <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ОК-4, ОПК-6, ПК-3, 5, 7), Критерий 5 АИОР (п.1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
	<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной	Требования ФГОС (ОПК-7, 8, ПК-3, 4, 7), Критерий 5 АИОР (п.2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

¹ В скобках указаны коды компетенций ФГОС по направлению 15.04.01 «Машиностроение», квалификация «магистр».

	деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	
P8	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ОК-8, ОПК-3, 6), Критерий 5 АИОР (п.2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации.	Требования ФГОС (ОК-3, ОПК-5, 6, 10, ПК-10), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i> .	Требования ФГОС (ОК-2, ОПК-5, 6, 9, ПК-5, 10), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-3, 4, 6, ОПК-10, ПК-7), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

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

Школа: Инженерная школа производственных технологий
 Направление подготовки (специальность): Машиностроение
 Отделение школы (НОЦ): Материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4АМ71	Ибраймову Раимбеку Айдарбековичу

Тема работы:

Влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	28.05.2019, 4300/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Целью работы является исследование влияния добавки оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания. Работа проводится на специальном оборудовании удовлетворяющим требованиям техники безопасности, с использованием средств индивидуальной защиты.</p>
---	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Задачи работы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Изготовление керамических образцов на основе алюмагниево-шпинели допированного оксидами диспрозия, методом электроимпульсного плазменного спекания. 2. Изучение микроструктуры и эксплуатационных свойств полученных материалов. <p>Литературный обзор выполнен по направлениям:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Физико-химические свойства алюмомагниево-шпинели ($MgAl_2O_4$) 2. Физико-химические свойства оксида диспрозия (Dy_2O_3) 3. Современное состояние технологии производства керамики на основе $MgAl_2O_4$
--	--

<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация, выполненная в MS PowerPoint</p>
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рагозин Д.В
Социальная ответственность	Исаева Е.С

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Обзор литературы

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

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	Д.т.н., профессор		
Инженер отделения материаловедения	Пайгин В.Д.	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4AM71	Ибраймов Р.А.		

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

Студенту:

Группа	ФИО
4АМ71	Ибраймов Раимбек Айдарбекович

Школа	ИШНПТ	Отделение (НОЦ)	ОМ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	15.04.01 Машиностроение

Тема НИР:

Влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниевого шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания	
Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально – технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	- стоимость расходных материалов; - норматив заработной платы; - коэффициенты для расчета заработной платы; - тариф на электроэнергию;
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	- Анализ конкурентных технических решений; - Выполнение SWOT – анализа проекта
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	- Определение трудоемкости выполнения работ; - Разработка графика проведения научного исследования; - Расчет материальных затрат НТИ; - Формирование бюджета затрат научно – исследовательского проекта.
Перечень графического материала:	
1. Календарный график проведения исследования в виде диаграммы Ганта 2. Сегментирование рынка 3. Оценка конкурентоспособности технических решений 4. Матрица SWOT 5. График проведения и бюджет НТИ	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Рагозин Д.В.	к.и.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4АМ71	Ибраймов Р.А.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа 4AM71	ФИО Ибраймов Раимбек Айдарбекович
------------------------	---

Школа Уровень образования	ИШНПТ магистратура	Отделение (НОЦ) Направление/специальность	ОМ 15.04.01 машиностроение
-------------------------------------	------------------------------	---	---

Тема ВКР:

Влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.</i> <i>Рабочая зона – научно-исследовательская лаборатория в 10 корпусе ТПУ.</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – Трудовой кодекс Российской Федерации 30.12.2001 N 197-ФЗ – Защита информации. Обеспечение информационной безопасности в организации. ГОСТ Р 53114-2008 – Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78 – В соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 в помещении должен быть организован воздухообмен. – СН 181-70 Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров.
2. Производственная безопасность: <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Отклонение показателей микроклимата. – Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути. – Превышение уровня шума. – Отсутствие или недостаток естественного света. – Поражение электрическим током.
3. Экологическая безопасность:	<ul style="list-style-type: none"> – Воздействие на атмосферу вредными веществами. - Воздействие на литосферу путем сливания химических растворов.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<i>Типичной ЧС является возникновение пожара, в связи с этим разработан ряд действий по ликвидации его последствий.</i>

	<p><i>Лаборатория обеспечена пожарными оповещателями и: огнетушителями разного вида, песок.</i></p> <p><i>В помещении имеется огнетушитель химический порошковый ОП ручной 5 литров.</i></p>
--	--

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Е.С	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4АМ71	Ибраймов Р.А.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа (99)страниц, (19)рисунков, (19)таблиц, (65)источников литературы, 1 приложение.

Ключевые слова: оптическая керамика, нанопорошки, алюмомагниева шпинель, оксид диспрозия, электроимпульсное плазменное спекание.

Объект исследование: нанопорошки алюмомагниева шпинели и оксида диспрозия. Керамика на основе алюмомагниева допированной оксидом диспрозия полученная методом электроимпульсного плазменного спекания.

Цель работы: изучить влияние Du_2O_3 на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниева шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

В настоящей работе представлен аналитический обзор научных публикаций посвящённых получению оптической керамики на основе алюмомагниева шпинели. Проведена характеристика исходных порошковых материалов алюмомагниева шпинели и оксида диспрозия, изучены их морфологические и структурные характеристики. Керамические образцы изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания. В работе использовано следующее оборудование: установка электроимпульсного плазменного спекания SPS – 515S (Syntex Inc., Япония), электронные микроскопы JSM-7500FA, JEM-2100 (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа, лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония), БЭТ-анализатор Sorbi-M (МЕТА, Россия), рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония), ультрамикротвердомер DUH-211S (Shimadzu, Япония), двухлучевой спектрофотометр СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия). Обработка экспериментальных результатов выполнена с использованием программного обеспечения “ImageJ” и пакета программ Microsoft Office. Текст

пояснительной записки набран при помощи текстового редактора Microsoft Word.

Выпускная квалификационная работа выполнена на базе НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, в рамках проекта РФФ № 17-13-01233.

Список условных обозначений и сокращений

АМШ, MAS – алюмомагниева шпинель (англ. magnesium aluminate spinel)

ЭИПС, SPS – электроимпульсное плазменное спекание (англ. – Spark plasma sintering);

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ЛД – лазерная дифракция;

РФА – рентгенофазовый анализ;

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета, Теллера

Содержание

Введение.....	15
1 Обзор литературы	17
1.1 Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели	17
1.2 Физико-химические свойства оксида диспрозия	20
1.3 Современные методы изготовления оптической керамики на основе $MgAl_2O_4$	22
2. Материалы, оборудование и методы исследования	29
2.1 Методика изготовления образцов.....	29
2.2 Гранулометрический анализ.....	31
2.3 Анализ удельной поверхности.....	313
2.4 Рентгенофазовый анализ	34
2.5 Измерение упругоэластических свойств.....	36
2.6 Измерение оптических свойств	37
2.7 Электронная микроскопия.....	38
3. Экспериментальная часть.....	40
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	48
4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования.....	48
4.1.1 Анализ конкурентных технических решений.....	48
4.1.2 SWOT-анализ	51
4.2 Организация и планирование работ	51
4.2.1 Определение трудоёмкости выполнения работ трещиностойкость образцов	51
4.2.2 Расчет сметы затрат на выполнение проекта.....	57
4.2.3 Расчет затрат на материалы	57
4.2.4 Расчет затрат на оборудование.....	58
4.2.5 Расчет заработной платы.....	58
4.2.6 Расчет затрат на социальный налог	59

4.2.7 Расчет затрат на электроэнергию	60
4.2.8 Расчет прочих расходов	61
4.2.9 Расчет общей себестоимости разработки.....	61
4.2.10 Расчет прибыли	62
4.2.11 Расчет НДС	62
4.2.12 Цена разработки НИР	62
4.3 Заключение по разделу.....	63
5 Социальная ответственность	64
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	65
5.2 Производственная безопасность	68
5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	69
5.2.1.1 Отклонение показателей микроклимата	69
5.2.1.2 Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути	70
5.2.1.3 Превышение уровня шума	70
5.2.1.4 Отсутствие или недостаток естественного света	71
5.2.1.5 Поражение электрическим током.	71
5.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя.....	73
5.2.2.1 Отклонение показателей микроклимата	73
5.2.2.2 Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути	74
5.2.2.3 Превышение уровня шума	75
5.2.2.4 Отсутствие или недостаток естественного света	75
5.2.2.5 Поражение электрическим током	76
5.3 Экологическая безопасность.....	77
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	78
5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	78
5.4.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС	79

5.5 Заключение по разделу.....	81
Заключение	82
Список используемой литературы	83
Приложение А	89

Введение

Высокоплотная керамика на основе алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) с субмикронным размером зерен, обладает уникальным сочетанием, механических, оптически и термических свойств, высокой температурой плавления, химической и абразивной стойкостью [1, 2]. Она является перспективным материалом для замены монокристаллов и стекол, поскольку обладает явно выраженными преимуществами перед последними. Технологии производства оптически прозрачных керамик лишены основных недостатков традиционных методов выращивания монокристаллов и получения стекла, заключающихся в высокой длительности процессов, необходимости очистки материалов и наличии сложного технологического оборудования [1-3]. Прозрачные материалы на основе $MgAl_2O_4$ находят применение в авиационной, ракетной и космической технике [3-5], из нее производят элементы оптических телескопов, пассивной оптики, выводные окна ультрафиолетовых и инфракрасных лазерных устройств, работающих в экстремальных условиях [6].

Производят прозрачную керамику несколькими методами, среди которых наиболее перспективным является метод электроимпульсного плазменного спекания (Spark plasma sintering, SPS), поскольку он обеспечивает сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе компактирования, а продолжительность спекания этим способом составляет десятки минут, в результате чего рост зёрен минимален, а их размеры наследуют размеры частиц спекаемых порошков. В процессе SPS происходит равномерное распределение плотности в объеме спекаемой керамики относительно традиционных методов изготовления, формируются совершенные межзеренные границы [1-3, 7, 8].

В последние годы становится создание новых прозрачных керамических сцинтилляционных материалов и преобразователей излучения на основе алюмомагниевого шпинели допированной оксидами редкоземельных элементов, введение определенных концентраций которых

позволит создавать оптические материалы с предсказуемыми оптико-люминесцентными и упругопластическими свойствами.

В связи с этим, актуальным является изучение влияния оксидов редкоземельных элементов на структуру и свойства керамики.

В настоящей работе исследовано влияния добавки оксида диспрозия (0–10 вес. %) на свойства АМШ-керамики, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания

1 Обзор литературы

В данном разделе были рассмотрены характеристики исходных материалов и изучены особенности технологии производства керамических материалов на основе алюмомагниевого шпинели.

1.1 Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели

$MgAl_2O_4$ относится к обширному классу соединений кристаллизующихся в кубической системе, имеющему название - шпинель. В природе встречаются шпинели, которые могут выдерживать высокие температуры, могут находиться в метаморфических горных породах, а также присутствовать в виде неметаллических включений в стали. Имеют общие композиции AB_2O_4 , где А - двухвалентный ион, такие как Mg, Fe, Mn и Zn, а В - трехвалентный катион, такие как Al^{+3} , Fe^{+2} [9].

В таблице 1.1 представлены основные физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели [10].

Таблица 1.1. Основные физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели

Свойство	Значения
Температура плавления, °С	2105-2135
Плотность, г/см ³	3,58
Модуль Юнга, ГПа	260-310
Твердость по Кнупу, ГПа	14,5-16,8
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12-16,8
Прочность на изгиб, МПа	100-250
Вязкость разрушения, МПа/м ²	1,4-2
Диэлектрическая проницаемость	8,2-9,19
Показатель преломления n (532 нм)	1,7108
Теоретическое светопропускание, %	84-87
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	13,4-16

Термостойкость R' , кВт/м	1,1-2,1
Химическая стойкость	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

Рэнкин и Марвин открыли алюмомагниевою шпинель при исследовании системы MgO-Al₂O₃ [11]. Стехиометрический состав алюмомагниевого шпинели: MgO - 28,2 мол.% Al₂O₃ - 71,8 мол.%. Температура плавления шпинели составляет около 2135±30°C. От других соединений своего класса алюмомагниевого шпинель отличается - меньшим удельным весом и меньшим значением параметра элементарной ячейки [9,12,13].

На рисунке 1.1 представлена диаграмма состояния MgO-Al₂O₃ [10-12].

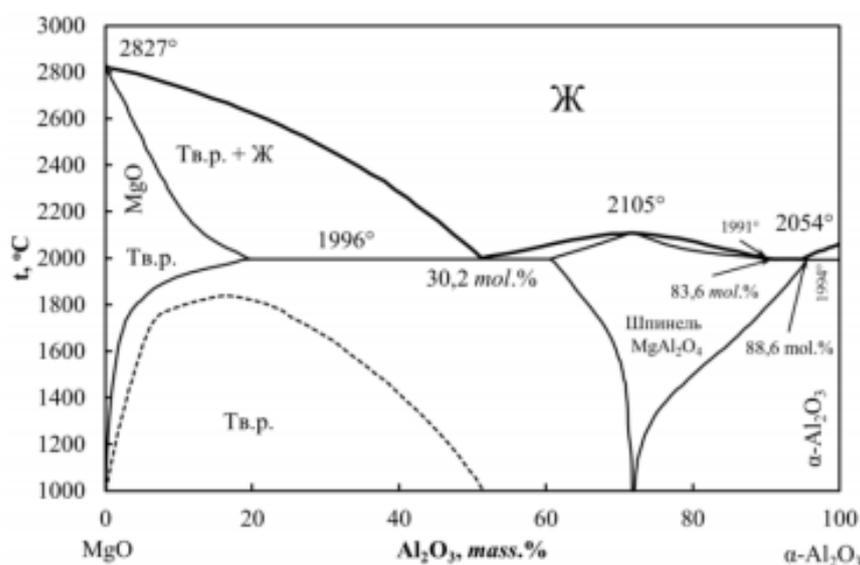


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы MgO-Al₂O₃ [9]

Структура алюмомагниевого шпинели является примером нормальной шпинели. Параметры кристаллической решетки MgAl₂O₄ следующие: $a=b=c=0,806-0,808$ нм, $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$, пространственная группа – Fd3-MS. Кристаллическая решетка алюмомагниевого шпинели представлена на рисунке 1.2. Теоретическая плотность составляет 3,58 г/см³. Удельная теплоемкость 0,194 Дж/г при комнатной температуре и несколько возрастает с увеличением температуры. Свойства алюмомагниевого шпинели сопоставимы со свойствами оксидной керамики, она имеет высокую температуру плавления, шпинель химически устойчива, не разлагается на

оксиды вплоть до температуры плавления, не реагирует с концентрированными минеральными кислотами. Воздействие щелочей не существенно. Она инертна по отношению к углероду, солям, многим металлам и шлакам [9-14].

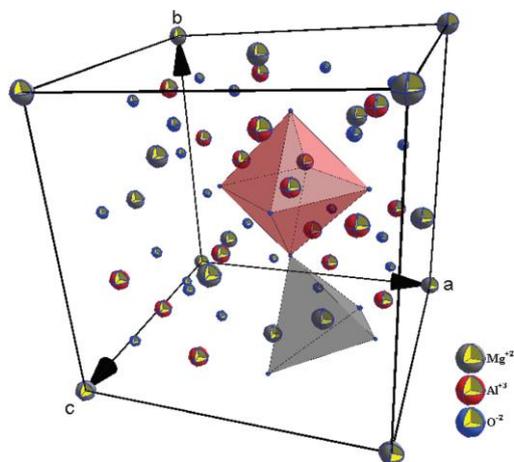


Рисунок 1.2 – Кристаллическая решетка $MgAl_2O_4$ [15]

1.2 Физико-химические свойства оксида диспрозия

Оксид диспрозия (Dy_2O_3) – неорганическое соединение кислорода и диспрозия, представляет собой кристаллический порошок, белого цвета. Содержание диспрозия в земной коре 5 г/т, рассеянный элемент, входит в состав минералов, таких как монацит (Ce, La, Pr) PO_4 , бастнезит (Ce, La, Pr) CO_3F , и других. Синтезируют диспрозий из смеси редкоземельных элементов методами ионной хроматографии или экстракции, переводят в оксид, затем во фторид. Металлический диспрозий получают термическим восстановлением DyF_3 [16].

В таблице 1.2 представлены основные физико-химические свойства оксида диспрозия.

Таблица 1.2 Основные физико-химические свойства оксида диспрозия

Свойство	Значения
Молекулярный вес	372.998г/моль
Электронная конфигурация диспрозия	$4f^{10} 6s^2$
Мол., теплоемкость	116,3Дж/(моль·К)
Температура плавления	2408°С
Плотность	7,81; 8,16 г/см ³
Энтальпия образования	-1868,35 кДж/моль
Теплоемкость при постоянном давлении	116,3 Дж/моль·К

Оксид диспрозия имеет низкую растворимость и является термически стойким. Он может использоваться в стеклах, и оптической керамике. Оксид диспрозия, реагируя с кислотами, образует соли диспрозия [17-18].

В настоящее время оксид диспрозия добавляют в состав оптического стекла, в качестве люминофора красного цвета свечения, поскольку он люминесцирует на длинах волн 470-500 и 570-600 нм. Кроме того, Dy_2O_3 используют при изготовлении магнитов на основе NdFeB.[19].

Оксидные соединения редкоземельных металлов, к которым относится Dy_2O_3 , являются основными ангидридами и поэтому могут реагировать с кислотами и сильными восстановителями в окислительно-восстановительных реакциях. Эти соединения содержат, по меньшей мере,

один кислородный анион и один металлический катион. Они, как правило, нерастворимы в водных растворах и чрезвычайно стабильны. [20].

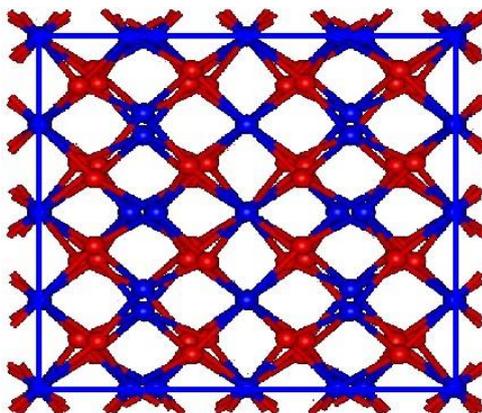


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решетка Dy_2O_3 [19]

1.3 Современные методы изготовления оптической керамики на основе $MgAl_2O_4$

В настоящее время оптическую керамику на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ) получают различными методами, а процесс её производства существенно не отличается от производства традиционной керамики. Технологическая схема производства оптической АМШ-керамики представлена на рисунке 1.4.

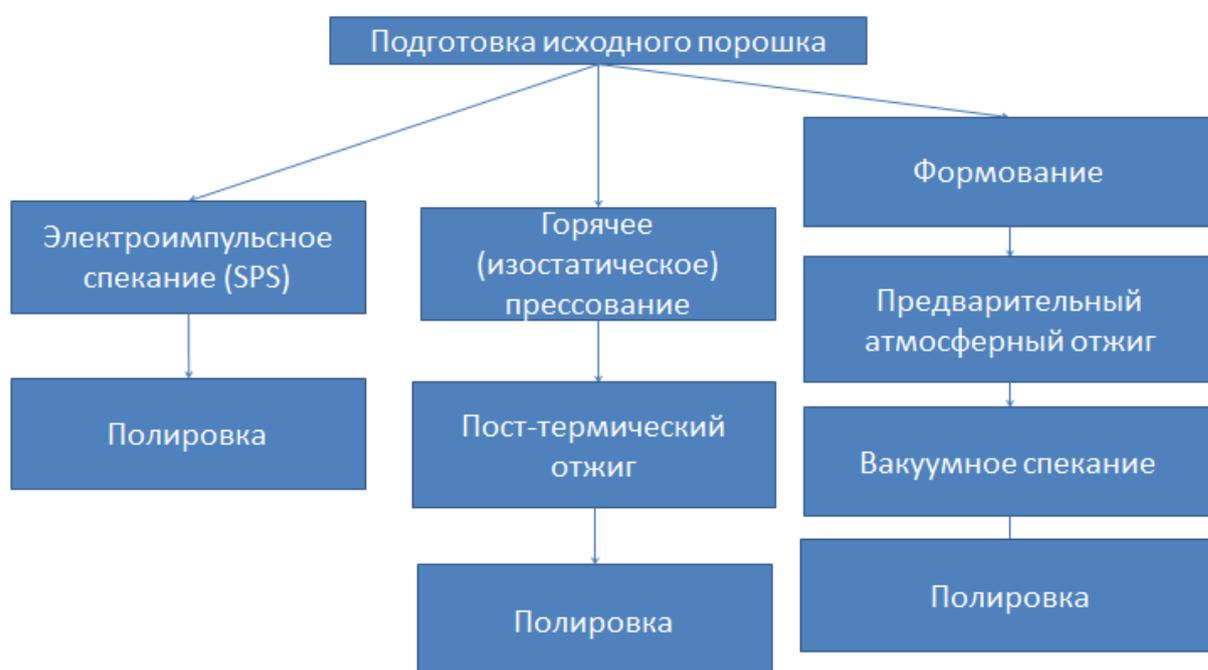


Рисунок 1.4 – Технологическая схема получения прозрачной керамики

Особенности процесса изготовления такой керамики основываются на общих положениях теории твердофазного спекания, с учетом свойств используемого сырья и поведения при термической обработке. Конечная цель, при получении любого керамического материала, заключается в том, чтобы керамический материал не содержал центров рассеяния. Микроструктура регулируется обеспечением соответствующего зернового состава исходных сырьевых материалов, видом и количеством добавок, режимами спекания и обжига [21,22].

Решается ряд вопросов, направленных на придание материалу определенных физико-технических характеристик, такие параметры

определяются микроструктурой спекаемого материала. Она регулируется обеспечением необходимого зернового состава исходных сырьевых материалов, количеством добавок, и режимами синтеза.

Изготовление оптических керамик, в значительной степени, связано с их размерами и конфигурацией. В зависимости от габаритов и формы изделия выбирают метод его компактирования, который диктует соответствующий способ подготовки масс.

Подготовленная керамическая масса в виде шликера, порошка или пластичной массы обеспечивает изготовление полуфабриката с максимально возможной плотностью. При изготовлении изделий методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, данная ступень пропускается, так как процесс спекания проходит под давлением.

После чего проводят спекание и последующий отжиг (при необходимости).

Процесс спекания керамики из чистых оксидов протекает в твердой фазе. Жидкость в таких материалах, при температурах спекания, практически не образуется, так как в исходном сырье практически не присутствует примесей. Такой вид консолидации называют твердофазным или диффузионным спеканием [23]. В ряде случаев используют методы, совмещающие в себе процессы твердофазного спекания и спекания за счет пластической деформации под давлением, такие как горячее прессование или электроимпульсное плазменное спекание.

Спекание представляет собой процесс изменения строения сформованного порошка в ходе повышения температуры, а именно изменение размеров частиц твердой фазы и пор, изменение характера их распределения по размерам. В некоторых случаях происходят также структурные изменения отдельных частиц. В ходе спекания происходит ряд физических процессов: дегидратация, химические реакции в твердой фазе, полиморфные превращения, изменение текстуры, образование новых фаз и другое [24].

Весь комплекс процессов происходящих при спекании разделяют на три стадии. На первой стадии происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и иногда сближением центров частиц. Контакты на этой стадии крайне малы и поры являются непрерывной фазой. На второй стадии спекаемый материал представляет собой сплошное пористое тело, так как поровая и твердая фазы непрерывны. Закрытая пористость на этой стадии не образовывается, однако конфигурация контактов между частицами порошка изменяется, границы расположены вне связи с начальным положением частиц. Третья стадия спекания характеризуется наличием закрытой пористости и уплотнением тела за счет сокращения общего числа пор и объема тела в целом. Однако данные разграничения являются весьма условными и четко разделить их в процессе спекания невозможно [24].

Таким образом, на разных стадиях спекания протекает ряд процессов: образование и рост контактов между частицами твердой фазы, уменьшение размеров пор и их исчезновение, рекристаллизация. Что способствует получению плотного твердого тела после спекания, с заметно, большими размерами зерен, чем частицы исходного порошка, в случае проведения спекания традиционными методами. Движущей силой спекания является избыточная свободная энергия порошкового тела по сравнению с плотными поликристаллическими материалами, обусловленная большей удельной поверхностью, большей дефектностью микроструктуры, несовершенством контакта между частицами [5,24-25].

Спеченное изделие подвергается механической обработке, для придания изделию окончательных габаритов, а его поверхности – необходимой чистоты [25].

Разработка оптической керамики на основе алюмомагниевого шпинели началась в начале 1960-х. Для производства прозрачной шпинели требуется использовать исходные порошки высокой чистоты. Её производство традиционными методами затруднительно [26-28]. Поэтому необходимо

использовать методы горячего прессования, горячего изостатического прессования и электроимпульсного плазменного спекания. Так же эффективным оказалось использование спекающих добавок, таких как B_2O_3 [29], CaO [30], LiF [31], при изготовлении керамики на основе алюмомагниевого шпинели, которые способствует образованию жидкой фазы, обеспечивающий процесс спекания. При высоких температурах добавки испаряются, обеспечивая твердофазное спекание.

Сообщается [32] о получении прозрачной керамики на основе шпинели с широким диапазоном свойств, посредством совмещения процесса предварительного обжига и горячего изостатического прессования. Оптически прозрачная шпинель $MgAl_2O_4$ толщиной до 200 мм и диаметром до 240 мм может быть изготовлена как из порошков с низкой удельной площадью поверхности, так и из наноразмерных порошков. Процесс, совмещающий в себе предварительный обжиг и горячее изостатическое прессование для крупномасштабного производства был разработан авторами [33].

Аналогичный двухстадийный процесс для получения прозрачной керамики был использован в статьях [26, 34]. Однако здесь, сначала образцы формовали методом горячего прессования при температурах 1400-1500°C в вакууме, под давлением 50 МПа, затем методом горячего изостатического прессования при температуре 1900°C, с выдержкой 1 час под давлением 189 МПа. Светопропускание полученной керамики в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях спектра составило 60% и 70% соответственно.

В последнее время, для получения шпинели, активно исследуется и развивается метод электроимпульсного плазменного спекания [34-39]. Данный метод позволяет получить прозрачную керамику на основе шпинели, с оптическими свойствами и механическими свойствами близкими к шпинели полученной методом горячего изостатического прессования или превосходящими их. Такие свойства достигаются путем регулирования

параметров спекания, таких как давление прессования, профиль приложения давления, температура, время выдержки, скорость нагрева, атмосфера спекания, кроме того немаловажную роль играет чистота исходных порошков и спекающие добавки.

Было исследовано влияние добавки LiF на оптические свойства прозрачной керамики полученной методом SPS из коммерческих нанопорошков шпинели. В исходную шихту вводили 1 масс.% LiF. Спекание проводили при малых скоростях нагрева - 10°C/мин. Установлено, что присутствие LiF способствует уплотнению, устраняет остаточные граничные фазы и позволяет достичь сравнительно высокого значения светопропускания.

В другом исследовании прозрачную шпинель получали при низких температурах синтеза (1300°C) и малых скоростях нагрева (меньше 10°C\мин). Светопропускание полученного материала составило 47% на длине волны 550 нм, а прочность на излом более 500 МПа. При использовании высоких давлений (350-400 МПа) в процессе электроимпульсного плазменного спекания возможно получить керамику с высокой прозрачностью – около 80% в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Предварительный нагрев (двухступенчатое спекание) способствует повышению прозрачности шпинели MgAl₂O₄.

Влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на свойства наноструктурной прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели исследовано в [39]. Керамика получена при температурах 1300, 1350 и 1400°C и давлении прессования 73 МПа.

Работ направленных на получение керамики на алюмомагниевого шпинели допированной оксидами редкоземельных элементов существенно меньше. В большинстве из них проводят исследование порошковых, а не консолидированных из них объемных материалов.

В работе [40] высокодисперсные порошки алюмомагниевого шпинели (MgAl₂O₄), допированные ионами Yb³⁺, были синтезированы золь-гель

методом. За счет гидролиза и поликонденсации, раствор алюмомагниевого шпинели допированной ионами иттербия переходит из жидкой фазы в гелевую. Затем полученный гель отжигается при относительно низкой температуре.

Авторы провели исследование влияния условий синтеза на микроструктуру и спектры люминесценции порошков алюмомагниевого шпинели, допированных Yb^{3+} .

В работе [41] керамику $\text{Yb}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ изготавливали методом горячего прессования с содержанием Yb^{3+} от 0,1 до 5 мол. %. Прямое светопропускание образцов с содержанием иттербия 0,1 и 0,5% составило 60 % и 20 % на длине волны 1 мкм соответственно. Содержание иттербия более 0,1% оказало небольшое влияние на интенсивность люминесценции, однако добавило новые полосы свечения.

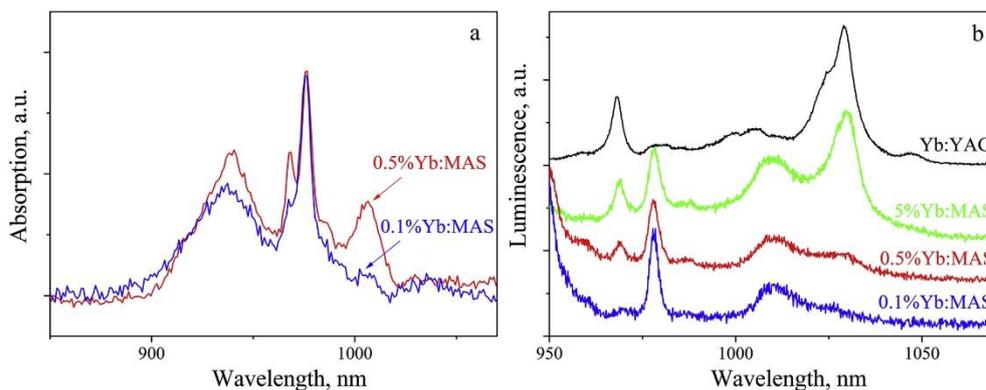


Рисунок 1.5 - Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) керамики АМШ с концентрацией ионов Yb^{3+} 0,1 мол. % (1); 0,5 мол. % (2); 5,0 мол. % (3) [41].

Установлено, что светопропускание керамики ухудшается вследствие образования фазы YbAG при концентрации Yb^{3+} выше 0,1 мол. %.

Было показано, что легированная 0,1% иттербия оптическая керамика MgAl_2O_4 является перспективной для применения в лазерах высокой мощности.

Авторы [42] изготавливали алюмомагниевою шпинель допированную ионами Nd^{3+} методом электроимпульсного плазменного спекания при

температуре 1400 ° С в течение 10 минут под давлением статической подпрессовки 100 МПа). Исследовали люминесцентные свойства керамики.

В данной статье [43] получили образцы прозрачной люминесцентной $MgAl_2O_4$ -керамики, допированной CeO_2 методом электроимпульсного плазменного спекания. Изучено влияние оксида церия на оптические, люминесцентные и механические свойства АМШ-керамики. Показано, что увеличение концентрации CeO_2 с 0 до 0,1 масс.% приводит к практически полной потере светопропускания (с 52,03 до 0,16).

Авторы [44] получили керамику на основе алюмомагниевого шпинели допированной ионами церия и европия методом электроимпульсного плазменного спекания. Провели исследование структурных, оптических и люминесцентных свойств керамики.

Таким образом, в результате проведенного литературного обзора, обнаружено относительно малое количество релевантных публикаций посвященных изготовлению оптической керамики на основе алюмомагниевого шпинели допированной оксидами редкоземельных элементов. Однако нельзя не отметить, тема изготовления керамики, в том числе прозрачной, на основе алюмомагниевого шпинели методом электроимпульсного плазменного спекания разработана достаточно хорошо и позволяет определить начальный диапазон режимов изготовления, позволяющие изготовить керамику оптического качества.

2. Материалы, оборудование и методы исследования

2.1 Методика изготовления керамических образцов

Материалом исследования является прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели с содержанием от 0 до 10 вес. % оксида диспрозия.

В качестве исходного материала были использованы коммерческий нанопорошок $MgAl_2O_4$ (Baikowski Malakoff Inc., США) чистота – 99,99%, средний размер частиц - 50 нм и порошок Dy_2O_3 (Чунцин, Китай).

Из указанных выше порошков подготавливались смеси $MgAl_2O_4 - xDy_2O_3$, где $x = 0,1; 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5$ и 10 вес. %. Для диспергирования и гомогенизации порошки перетирали в ступке, затем осуществляли мокрое смешивание в ультразвуковой ванне (мощность ультразвукового воздействия 400 Вт) в течение одного часа, в этаноле. Полученные порошковые смеси сушили при температуре $90^\circ C$ до полного испарения влаги.

Электроимпульсное плазменное спекание порошковых смесей проводили на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония), изображенной на рисунке 2.1. Процесс проводился в вакууме 10^{-3} Па при температуре $1300^\circ C$ со скоростью нагрева $10^\circ C/мин$. Давление подпрессовки в графитовой пресс-форме было изменялось в диапазоне от 110 до 140 МПа. Длительность выдержки при заданной температуре спекания составляла 10 минут.

В результате были получены керамические образцы цилиндрической формы высотой 2 мм, диаметром 14 мм. Плотность образцов определялась путем измерения массы и линейных размеров. Дальнейшие исследования керамики выполняли после её механической полировки торцевых поверхностей, которую выполняли при помощи полировально-шлифовальной системы EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия).



Рисунок 2.1. - Установка спекания в плазме искрового разряда SPS-515S

Данные полученные в процессе SPS-спекания обрабатывали, производя расчёт коэффициента термического расширения порошковой шихты (ТКР) и коэффициента термического уплотнения (ТКУ) в процессе SPS, определяли относительную усадку компакта:

$$\chi \left[\frac{\Delta h}{h_0} \right] \quad (2.1)$$

Для расчета ТКР (a_1) выбирается участок, где порошковая шихта расширяется/сжимается только за счет воздействия температуры.

$$h_1(t) = a_1 x + b \quad (2.2)$$

Для расчета ТКУ (a_2) выбирается участок, где порошковая шихта испытывает интенсивное уплотнение.

$$h_2(t) = a_2 x + b \quad (2.3)$$

Исключение влияния воздействия температуры во время прессования:

$$k_i(t) = t_i - a_1 * U_i \quad (2.4)$$

Где, k_i - компенсация термического воздействия на образец;

U_i - усадка

Определение высоты компакта:

$$h_i(t) = h_{i+1} + (k_{i+1} - k_i) \quad (2.5)$$

Определение плотности компакта:

$$\rho_i(t) = \frac{4m}{\pi * d^2 * h_i} \quad (2.6)$$

Определение относительной усадки:

$$\chi_i(t) = \frac{h_{\max} - h_i}{h_{\max}} \quad (2.7)$$

Для адекватного представления о происходящих процессах усадки керамики, с использованием полученных данных о ТКР материала, из зависимостей были исключены факторы влияния температурного расширения/сжатия образцов [45].

2.2 Гранулометрический анализ

Наиболее информативной характеристикой дисперсной системы является гранулометрический состав – функция распределения частиц по размерам, выраженная в графическом или аналитическом виде.

Гранулометрический анализ исходных порошков и микродисперсных проводили по методу лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония) изображенного на рисунке 2.2.

Процесс анализа начинается с того, что источник света испускает луч монохроматического света. Пройдя через несколько оптических компонентов, исходный луч превращается в толстый коллимированный пучок. Этот световой пучок направляется на частицы и рассеивается ими в так называемом рассеивающем объеме. Генерируемые при этом уникальные

паттерны углового светорассеяния регистрирует многоэлементная фотодетекторная матрица. Возникающие в матрице фототоки оцифровываются и анализируются с построением диаграммы интенсивностей и оценкой распределения частиц по размерам [46].

Далеко не все порошковые материалы обладают формой частиц близкой к сферической, однако эффекты рассеяния на их углах и краях сглаживаются из-за вращения, происходящего благодаря циркуляции пробы во время измерения. Это позволяет применять как теорию Ми, так и теорию Фраунгофера к системам с одним параметром – диаметром. Важно понимать, что такой подход позволяет только примерно оценить размеры частиц и что результаты, получаемые большинством методов (включая лазерную дифракцию) могут сильно отличаться от реальных характеристик. Пока что в современных коммерческих инструментах для определения размеров частиц в широком спектре образцов используется только сферическая модель независимо от настоящей формы частиц. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема [47].

К достоинствам метода можно отнести:

- 1) Широкий динамический диапазон: начиная от размера меньше микрона и заканчивая несколькими миллиметрами.
- 2) Скорость измерения: результаты можно получить меньше чем за минуту.
- 3) За счёт того, что в каждом измерении необходимо анализировать большое количество частиц достигается высокая повторяемость.
- 4) Непрерывный контроль и управление процессом диспергирования частиц.
- 5) Благодаря большому количеству измерений в день высокая производительность.
- 6) Позволяет проводить мониторинг процессов рассеивания и агрегации в режиме реального времени.

7) Отсутствие необходимости калибровки - простая верификация осуществляется с использованием эталонных материалов.

8) Мощный метод оценки позволяет получать наночастицы, состоящие из одной цифры, путем рассеивания агрегатов вплоть до первичных частиц.

9) Общеизвестная технология, требования к которой определяет стандарт [47].

К недостаткам относятся:

- Зависимость результата от адекватности математической модели, положенной в основу корреляционного анализа.
- Сложность подбора в ряде случаев дисперсионной среды.
- Агломерация частиц в исследуемых суспензиях, которая приводит к тому, что оценивается не распределение частиц по размерам, а распределение агломератов частиц по размерам.

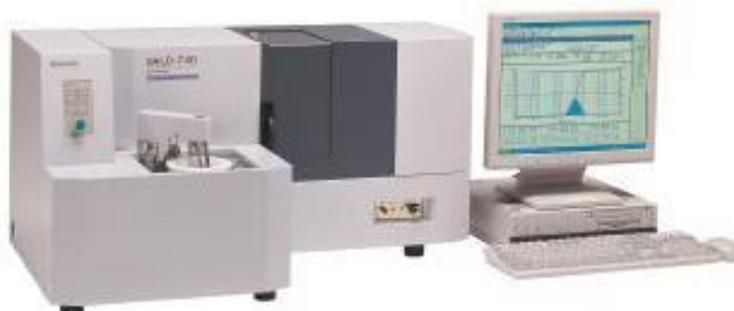


Рисунок 2.2 – Лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101

2.3 Анализ удельной поверхности

Для определения удельной поверхности, исследуемого порошков в работе, был использован БЭТ-анализатор Сорби-М (МЕТА, Россия), изображенный на рисунке 2.3.

Метод БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) является одним из наиболее распространенных методов для определения удельной поверхности. В нем применяются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее, чем адсорбат–адсорбат; а также взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в

направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Для вычисления площади поверхности адсорбента определяется объем газа относительно мономолекулярного слоя и площадь поперечного сечения молекулы адсорбированного газа. Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для измерения площади поверхности с точностью 5-10% в интервале значений относительного давления p/p^0 0,05-0,35 [48].

Прибор управляется при помощи персонального компьютера. Автоматическая обработка результатов анализа. Прямую БЭТ в графическом виде, а также представлять процессы адсорбции и десорбции в реальном времени позволяет специализированное программное обеспечение.

БЭТ-анализатор применяется как средство контроля текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе наноматериалов, при их производстве, для контроля качества, сертификации и паспортизации продукции, в научных исследованиях [49].



Рисунок 2.3 – БЭТ-анализатор Sorbi

2.4 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа позволяют определить области когерентного рассеяния (ОКР), фазовый состав и тип кристаллической решетки.

Область когерентного рассеяния является характерной областью кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение с постоянной разностью фаз, независимо от других аналогичных областей. Для оценки размеров зерен размер ОКР отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР, как правило, на 10-15% ниже результатов определения размера малых зерен с помощью электронной микроскопии, что обуславливается соответствием ОКР внутренней упорядоченности зерна и не включает сильно искаженные и аморфные границы кристаллитов [50].

Рентгеновский дифрактометр — это прибор, который на основе рентгеновского излучения исследует атомно-молекулярную структуру веществ [51].

Рентгенофазовый анализ исследуемых объектов проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) изображенном на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S

2.5 Измерение упругопластических свойств

Измерение упругопластических свойств, изготовленных керамических образцов выполняли на ультрамикротвердомере DUH-211S (Shimadzu, Япония), изображенном на рисунке 2.5.

Данный прибор позволяет определить следующие величины:

- с высокой точностью определять ультрамикротвердость;
- выявить модуль продольной упругости различных материалов - мягких, твердых, хрупких и эластичных;
- тестировать анализ текучести материала, исследование пленки на разрыв и усталость.

Реализована функция измерения микротвердости материалов с поверхности вглубь образца. Современное программное обеспечение включает все необходимые опции для управления и обработки данных [52].



Рисунок 2.5 – Ультрамикротвердомер DUH-211S

Стандартизированным методом измерения микротвердости материалов является метод Виккерса. Его суть заключается во вдавливании в исследуемый материал четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями.

Твердость вычисляется путём деления нагрузки на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка, по формуле:

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = k \frac{P}{d^2} \quad (2.8)$$

где α – угол при вершине алмазной пирамиды;

P – нагрузка;

M – площадь поверхности пирамидального отпечатка;

d – диагональ отпечатка;

k – коэффициент, зависящий от формы индентора и для пирамидки Виккерса равный 1,854.

Твёрдость по Виккерсу во всех случаях обозначается буквами H_V без указания размерности.

Применение алмазной пирамиды является существенным преимуществом из-за возможности испытывать материалы высокой твердости [53].

2.6 Измерение оптических свойств

Исследование спектров светопропускания полученных керамических образцов проводилось с использованием двухлучевого спектрофотометр, СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия) изображенный на рисунке 2.6.

Спектрофотометр – это прибор, предназначенный для измерения отношений двух потоков оптического излучения, один из которых поток, падающий на исследуемый образец, второй - поток, испытавший то или иное взаимодействие с образцом. Прибор позволяет проводить измерения в широком диапазоне длин волн.

Принцип работы спектрофотометра основан на регистрации интерференционных полос стоячей световой волны путём проецирования изображения системы интерференционных полос на фоточувствительные линейки. При этом метод обработки сигнала отличается от традиционной Фурье-спектроскопии лишь тем, что преобразованию подвергаются сигналы

не временной, а пространственной частоты. Спектрофотометр обладает высокой помехоустойчивостью к некогерентному световому излучению[54].



Рисунок 2.6 – Двухлучевой спектрофотометр, СФ-256 БИК

2.7 Электронная микроскопия

В работе использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) для определения гранулометрического состава порошка и формы частиц.

СЭМ – предназначен для получения изображения поверхности исследуемого объекта с высоким пространственным разрешением (до 0,4нм) пространственным разрешением, также информации о составе, структуре и некоторых других свойствах поверхностных слоёв. Принцип действия основан на взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом.

Перед сканированием образцы и порошки на основе керамики напыляют покрытием из платины для получения качественного изображения. Суть метода заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией излучения, возбужденного этим пучком. Это позволяет наблюдать рельеф поверхности образца [55]. В работе был использован сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA и просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония). На рисунке 2.8 представлено фото сканирующего электронного микроскопа, используемого в работе.



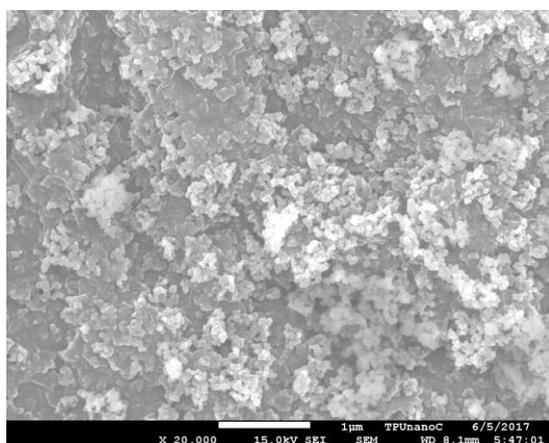
Рисунок 2.7 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA

3. Экспериментальная часть

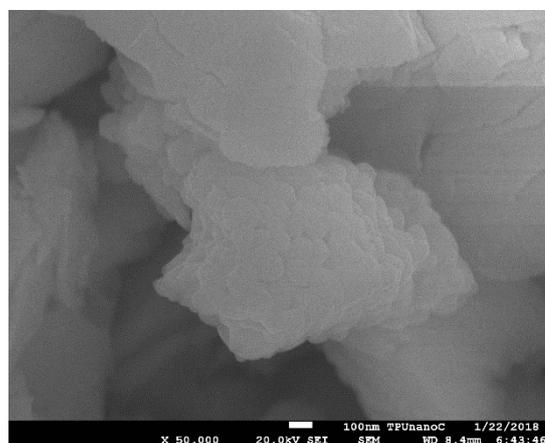
Для изготовления керамических образцов в качестве матричного материала был использован коммерческий нанопорошок $MgAl_2O_4$, в качестве материала допанта порошок Dy_2O_3 .

СЭМ-изображение нанопорошка алюмомагниевого шпинели представлено на рисунке 3.1а. Видно, что исследуемый порошок состоит как из первичных частиц, так и из агломератов. Частицы имеют форму близкую к сферической. По результатам рентгенофазового анализа посторонних примесей в порошке обнаружено не было.

СЭМ-изображение порошка оксида диспрозия представлено на рисунке 3.1б. Видно, исследуемый порошок состоит из первичных частиц размерами несколько 10 нанометров и формой близкой к сферической и агломератов размерами до нескольких микрон. По результатам рентгенофазового анализа посторонних примесей в порошке обнаружено не было.



(а)



(б)

Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения исходных порошков
(а) $MgAl_2O_4$ и (б) Dy_2O_3

Сводные данные о размерах структурных элементов исходных порошковых материалов, полученных методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), лазерной дифракции (ЛД) и площади удельной поверхности, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Размеры структурных элементов компонентов смеси

Материал	Средний размер структурных элементов по данным			Площадь удельной поверхности,
	РФА (ОКР), <i>мкм</i>	СЭМ, <i>мкм</i>	ЛД*, <i>мкм</i>	БЭТ, <i>м²/г</i>
MgAl ₂ O ₄	0,003	0,02	0,37	25
Dy ₂ O ₃	-	0,09	3,4	2,7

*Объемный гранулометрический состав, рассчитанный по методу лазерной дифракции.

Расхождения между данными о среднем размере структурных элементов Dy₂O₃, полученными методами СЭМ и ЛД обусловлены высокой степенью агломерации порошка и спецификой метода лазерной дифракции, который не разделяет агломерат на составляющие его первичные частицы.

Содержание большого количества агломератов в порошке Dy₂O₃ вызывает необходимость их диспергирования.

Таким образом, смешивание порошков целесообразно проводить, методами, позволяющими объединить процессы смешивания и диспергирования. Это возможно при помощи мощного ультразвукового воздействия в жидкой среде.

По данным зарегистрированным установкой в ходе электроимпульсного плазменного спекания были построены кривые изменения линейных размеров образцов, представленные на рисунке 3.2. Значительное уменьшение линейных размеров образцов до температуры 600 °С происходит в результате увеличения давления статической подпрессовки с 20 до 110 МПа. В диапазоне температур от 650 °С до 910 °С наблюдается увеличение линейных размеров, обусловленное процессами термического расширения материала. При температурах 910-925 °С, изменение линейных размеров образца происходящие вследствие термического расширения материала, начинает компенсироваться процессами консолидации материала. В диапазоне от 925 °С до 1230 °С происходит интенсивная усадка, сопровождающаяся снижением пористости образцов, процессы спекания преобладают над процессами термического расширения. При температурах

1230-1250 °С интенсивность уплотнения увеличивается, что объясняется увеличением давления подпрессовки от 110 до 140 МПа. В диапазоне температур 1250 – 1300 °С интенсивность усадки существенно замедляется, однако полностью не прекращается, что свидетельствует о достижении образцом плотности близкой к теоретической. В диапазоне температур остывания от 1300 °С до 600 °С наблюдается уменьшение линейных размеров спекаемого материала. Изменение высоты при температуре 1000 °С, обусловлено эффектами упругого последействия материала в результате уменьшения давления подпрессовки до 110 МПа.

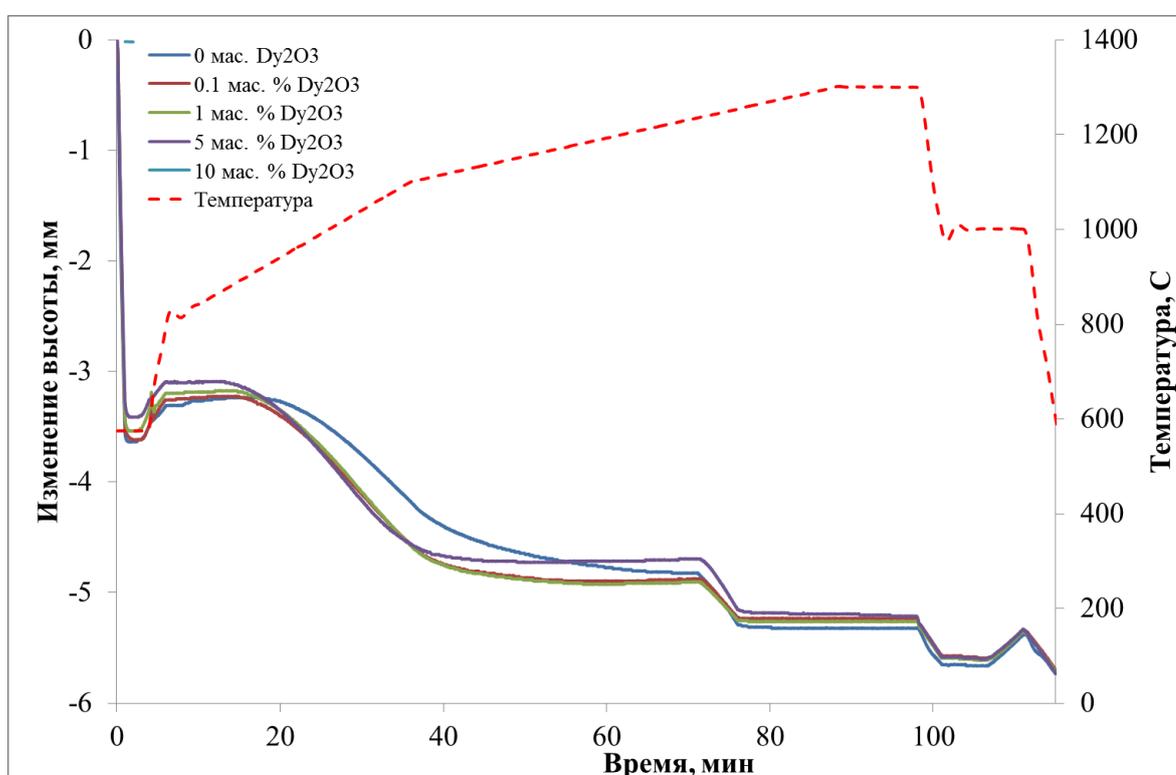


Рисунок 3.2 – Изменение линейных размеров образцов АМШ-керамики в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Введение оксида диспрозия (до 10 мас. %) в алюмомагниеую шпинель приводит к увеличению интенсивности усадки материала в диапазоне температур от 950 до 1100 °С.

Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы состоят из алюмомагниеовой шпинели кубической модификации и оксида диспрозия.

Посторонних рефлексов на экспериментальных рентгенограммах, представленных на рисунке 3.3, зафиксировано не было.

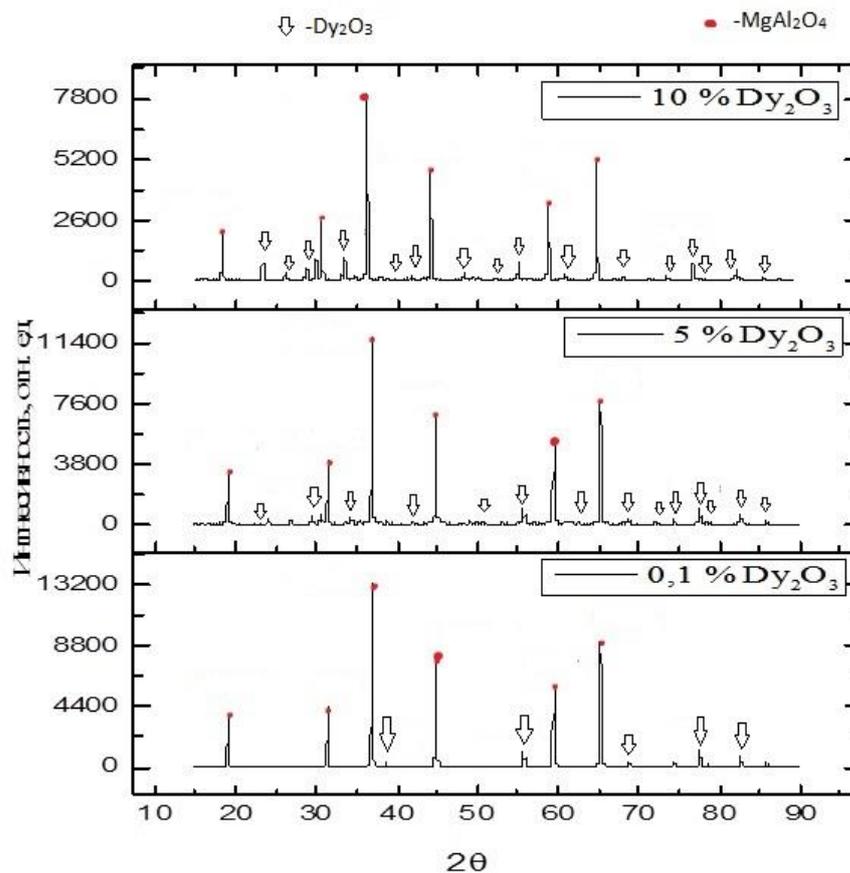
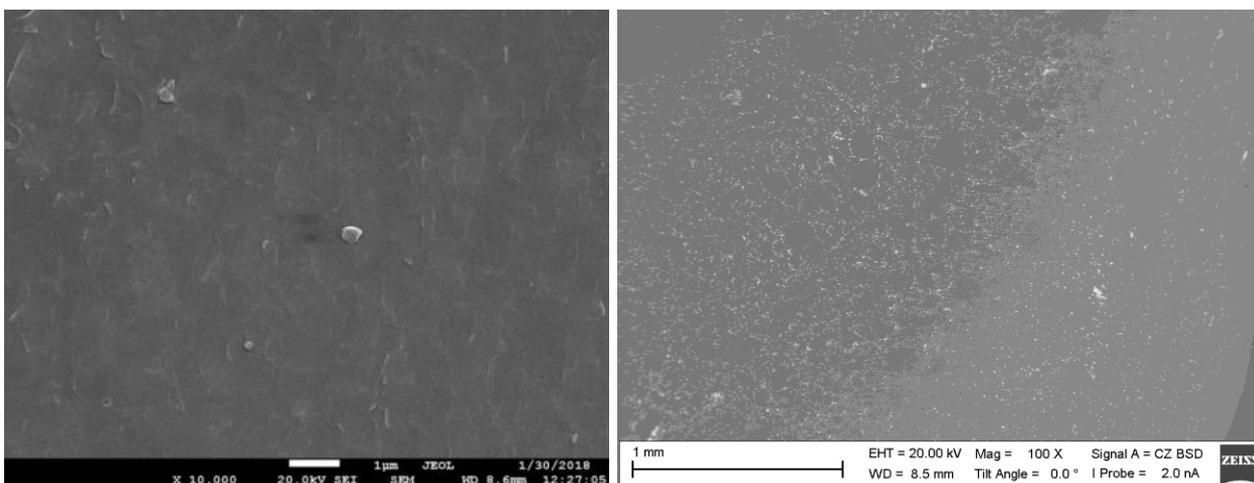


Рисунок 3.3 – Экспериментальные рентгенограммы образцов АМШ-керамики допированной Dy_2O_3 в различных концентрациях

Исследование поверхности скола АМШ-керамики, выполненное путем анализа СЭМ-изображений, одно из которых представлено на рисунке 3.4а, показал, что разрушение керамики происходит преимущественно по телу зерна, что свидетельствует о высокой прочности межзеренных границ. Средний размер зерен матричного материала не превысил 900 нм. На рисунке 3.4б представлено СЭМ-изображение полированной торцевой поверхности образца, видно, что зерна допанта (белые включения) распределены достаточно равномерно в объеме керамики, их средние достигают нескольких микрон, что сопоставимо с размерами агломератов частиц исходного порошка. По-видимому, для достижения полного разрушения агломератов необходимо увеличить длительность или мощность ультразвукового воздействия в процессе смешивания.



(а)

(б)

Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение (а) поверхности скола образца АМШ-керамики; (б) полированной торцевой поверхности образца АМШ-керамики допированного 5 мас. % Dy_2O_3

На рисунке 3.5 представлено типовое ПЭМ-изображение образцов керамики на основе алюмомагниево-шпинели допированной оксидом диспрозия, подтверждающее сделанные выше предположения о размерах зерен Dy_2O_3

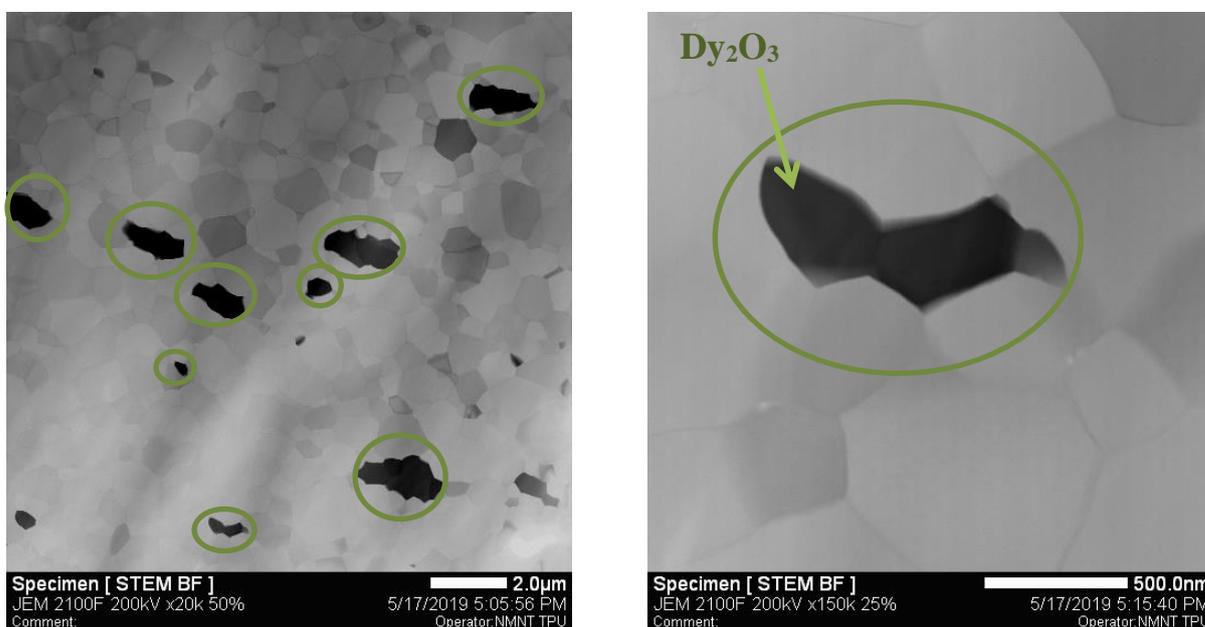


Рисунок 3.5. – Типовое ПЭМ-изображение АМШ-керамики допированной Dy_2O_3

Результаты измерения относительной плотности ($\rho_{отн}$), микротвердости (Hv), модуля упругости при вдавливании (E) и

коэффициента текучести при индентировании (C_{it}) представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Упругопластические характеристики образцов керамики на основе $MgAl_2O_4$ допированной Dy_2O_3 полученных методом SPS.

$\omega_{Dy_2O_3}, \text{ вес. } \%$	$\rho_{отн}, \%$	$H_v, \text{ ГПа}$	$E, \text{ ГПа}$	$C_{it}, \%$
0	98,6±1	16,62±0,46	123,9±3,02	2,15±0,32
0,1	98,4±1	17,64±2,21	128,5±18	2,17±0,9
0,5	98,3±1	17,5±1,62	163,2±41	1,78±0,46
1	99,2±1	17,86±1,39	146,3±24	2,1±0,51
2,5	99,1±1	17,98±1,32	173,5±12	1,93±0,47
5	99,2±1	17,51±1,43	138,1±17	1,88±0,56
7,5	98,5±1	17,21±1,34	141,5±19	1,93±0,43
10	98,7±1	16,88±1,33	165,3±14	2,1±0,41

Видно, что введение от 0 до 10 мас. % оксида диспрозия в алюмомагниевою шпинель приводит к немонотонному изменению микротвердости керамики от 16,62±0,46 ГПа до 16,88±1,33 ГПа, максимальное значение - 17,98±1,32 ГПа, наблюдается при содержании Dy_2O_3 – 2,5 мас. %, однако это изменение существенно не выходит пределы доверительного интервала измерения этой величины. Модуль продольной упругости при вдавливании изменяется от 123,9±3,02 ГПа до 165,3±14 ГПа, максимальное значение - 173,5±12 ГПа, наблюдается при содержании Dy_2O_3 – 2,5 мас. %. Изменения коэффициента текучести при индентировании находятся в пределах доверительного интервала измерения этой величины.

Исследование оптических свойств проводили на визуально прозрачных образцах. Содержание оксида диспрозия в них находилось в

диапазоне от 0 до 0,1 мас. %. Образцы с содержанием от 0,5 до 10 мас. % Dy_2O_3 оказались светопропускающими.

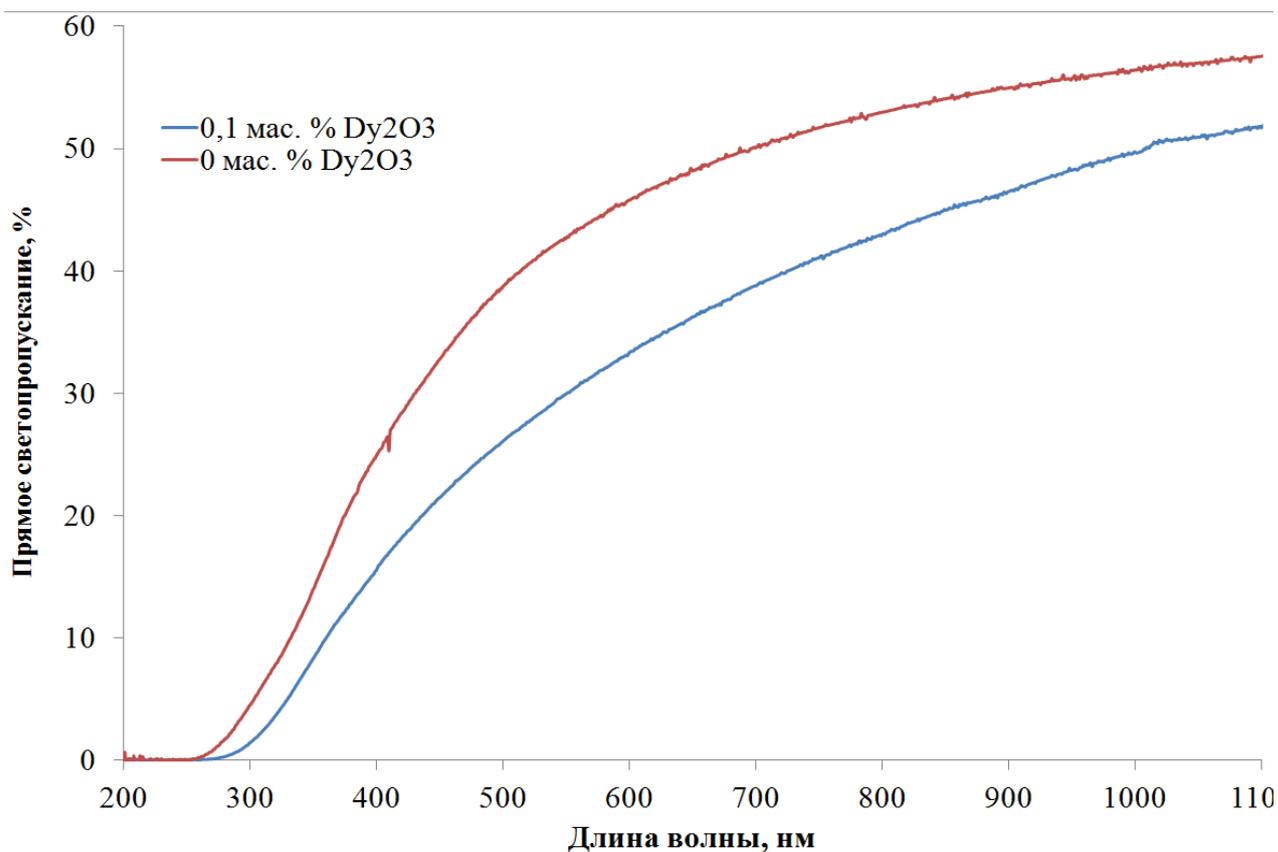


Рисунок 3.6 – Спектры светопропускания образцов АМШ-керамики допированной Dy_2O_3

Результаты исследование спектров светопропускания в диапазоне от 200 до 1100 нм прозрачных образцов представлены на рисунке 3.6. Граница светопропускания недопированной керамики лежит в области 250 нм, добавление 0,1 мас. % Dy_2O_3 приводит к смещению границы светопропускания в область 270 нм. Наблюдается интегральное увеличение светопропускания от видимого к инфракрасному диапазону. Светопропускание недопированной АМШ-керамики достигает 45,8% на длине волны 600 нм. Светопропускание допированного образца достигает 33,4% на длине волны 600 нм.

Таким образом, увеличение концентрации оксида диспрозия с 0 мас. % до 0,1 мас. % приводит к понижению светопропускания на 12,4% на длине волны 600 нм, что согласуется с результатами работы [56] Дальнейшее

увеличение концентрации Dy_2O_3 от 0,1 до 10 мас. % приводит к потере прозрачности, что можно объяснить многофазностью керамики. Улучшение оптических свойств возможно при разрушении крупных агломератов порошка допанта путем увеличения длительности и мощности ультразвуковой обработки, а также при использовании альтернативных методов диспергирования и смешивания.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Целью данного раздела работы является технико-экономическое обоснование научно-исследовательских работ (НИР). Оно проводится с целью определения и анализа трудовых и денежных затрат, направленных на реализацию НИР, а также уровня научно-технической результативности НИР. Рамки данной работы НИР включают в себя влияние оксида диспрозия на структуру и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования

Актуальным, на сегодняшний день, представляется исследование структурных, упругопластических и оптико-люминесцентных свойств керамики на основе алюмомагниево-шпинели допированной ионами редкоземельных элементов, что позволит создавать новые эффективные керамические материалы и управлять их оптико-люминесцентными и упругопластическими свойствами.

В настоящей работе выполнено исследование микроструктуры керамики на основе алюмомагниево-шпинели допированной оксидами диспрозия. Он обладает высокой механической прочностью, хорошей химической стабильностью, превосходными термическими и оптическими характеристиками.

Результаты моей научно - исследовательской работы предназначены для производства светотехники, лазерного оборудования, а так же могут использоваться для изготовления люминесцентных дозиметров и детекторов.

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Основной проблемой при производстве высокоплотной АМШ-керамики является сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе прессования, что обуславливается

применением различных поверхностно активных веществ или связующих добавок для достижения большей плотности прессуемого материала без его разрушения. Решить данную проблему возможно при помощи методов горячего прессования или электроимпульсного плазменного спекания.

В таблице 4.1 приведена оценка конкурентов, где О – технологический процесс электроимпульсного плазменного спекания, к1 – технологический процесс горячего прессование.

Таблица 4.1 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _о	Б _{к1}	К _о	К _{к1}
1	2	3	4	6	7
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1.Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	3	0,4	0,3
2. Энергоэкономичность	0,1	3	4	0,3	0,4
3. Удобство в эксплуатации	0,08	5	4	0,4	0,32
4. Качество спекания	0,1	5	3	0,5	0,3
5. Подготовка образцов	0,1	4	4	0,4	0,4
6. Квалификация пользователя	0,08	3	3	0,24	0,24
7. Высокая скорость спекания	0,1	5	4	0,5	0,4
Экономические критерии оценки эффективности					
1.Конкурентоспособность	0,08	4	3	0,32	0,24
2.Использование в промышленности	0,1	4	4	0,4	0,4
3. Цена	0,1	3	5	0,3	0,5
4.Предполагаемый срок эксплуатации	0,06	4	4	0,24	0,24
Итого Σ	1	44	41	4	3,74

Исходя из таблицы 4.1 видно, что такие критерии как повышение производительности труда пользователя, удобство в эксплуатации, качество спекание, высокая скорость спекания выше, чем у конкурентов, тем самым технологический процесс электроимпульсного плазменного спекания является более перспективным.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT-анализ – это выявление сильных (S – strength) и слабых (W – weakness) сторон исследуемого объекта, что описывает внутреннюю среду, а также возможностей (O – opportunities) и угроз (T – troubles) внешней среды. SWOT-анализ дает возможность принимать любые управленческие решения.

Таблица 4.2 матрица SWOT

Сильные стороны	Возможности
<p>С1. Уникальность метода</p> <p>С2. Получение высококачественных изделий</p> <p>С2. Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной</p> <p>С3. Возможность применения методики для большинства керамических материалов</p> <p>С4. Методика является перспективной;</p> <p>С5. Меньшее время изготовления образцов по сравнению с аналогами.</p>	<p>В1. Возможность получения патента;</p> <p>В2. Использование во многих отраслях;</p> <p>В3. Появление большого спроса на продукцию.</p>
Слабые стороны	Угрозы
<p>Сл1. Сложное оборудование;</p> <p>Сл2. Сложность подбора режима;</p> <p>Сл3. Нет возможности поставить обеспечить крупносерийное производство.</p>	<p>У1. Неправильный выбор режима</p> <p>У2. Рост стоимости сырья;</p> <p>У3. Не обеспечение нужного количества выпускаемых деталей.</p>

По полученным данным можно сделать следующие выводы, что возможности, и сильные сторонами метода, способствуют развитию спроса.

Проведен комплексный анализ научного исследования. Самое большое негативное влияние оказывает возможность не подбора оптимального режима обработки деталей, вследствие чего, деталь будет не соответствовать техническим требованиям заказчика. Неотъемлемым плюсом считается, экологичность данной технологии, которая не несет каких-либо вредных воздействий на окружающую среду.

Что касается слабых сторон, то установка электроимпульсного плазменного спекания имеет небольшое количество потенциальных

потребителей из-за дороговизны и сложности метода, но, с развитием технологий, данная слабая сторона регулируется сама собой.

4.2 Организация и планирование работ

Таблица 4.3 Перечень работ и продолжительность их выполнения

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Исполнители
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания.	Руководитель(100%)
Выбор направления исследования	2	Поиск и изучение материалов	Руководитель(20%) Студент(100%)
	3	Календарное планирование работ	Руководитель(100%)
Теоретическая часть	4	Поиск и изучение литературы	Руководитель(15%) Студент(100%)
	5	Составление литературного обзора	Студент(100%)
	6	Оценка правильности полученных результатов	Руководитель(100%)
	7	Исправление недочетов	Студент(100%)
Экспериментальная часть	8	Подготовка и получение образцов для исследования	Руководитель(50%), Студент(60%)
	9	Проведение измерения плотности	Руководитель(20%), Студент(100%)
	10	Измерение микротвердости и трещиностойкости образцов	Руководитель(30%), Студент(100%)
	11	Исследование макро и микроструктуры образцов	Руководитель(40%), Студент(100%)
Оформление результатов исследования	12	Анализ результатов	Руководитель(80%), Студент (100%)
	13	Составление пояснительной записки	Студент(100%)
	14	Подготовка презентации и доклада	Руководитель(10%), Студент(100%)

4.2.1 Определение трудоёмкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение

трудоемкости работ каждого из участников научного исследования. Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож}$ используется следующая формула (4.1):

$$t_{ож} = \frac{3 \cdot t_{\min} + 2 \cdot t_{\max}}{5} \quad (4.1)$$

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

Для построения линейного графика необходимо рассчитать длительность этапов в рабочих днях, а затем перевести ее в календарные дни. Расчет продолжительности выполнения каждого этапа в рабочих днях ($T_{РД}$) ведется по формуле:

$$T_{РД} = \frac{t_{ож}}{K_{ВН}} \cdot K_{Д} \quad (4.2)$$

где $t_{ож}$ – продолжительность работы, дн.;

$K_{ВН}$ – коэффициент выполнения работ, учитывающий влияние внешних факторов на соблюдение предварительно определенных длительностей, в частности, возможно $K_{ВН} = 1$;

$K_{Д}$ – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсацию непредвиденных задержек и согласование работ ($K_{Д} = 1-1,2$; в этих границах конкретное значение принимает сам исполнитель).

$$T_{КД} = T_{РД} \cdot T_{К} \quad (4.3)$$

где $T_{КД}$ – продолжительность выполнения этапа в календарных днях;

T_K – коэффициент календарности, позволяющий перейти от длительности работ в рабочих днях к их аналогам в календарных днях, и рассчитываемый по формуле

$$T_K = \frac{T_{КАЛ}}{T_{КАЛ} - T_{ВД} - T_{ПД}} \quad (4.4)$$

где $T_{КАЛ}$ – календарные дни ($T_{КАЛ} = 365$);

$T_{ВД}$ – выходные дни ($T_{ВД} = 118$);

$T_{ПД}$ – праздничные дни ($T_{ПД} = 14$).

$$T_K = \frac{365}{365 - 118 - 14} = 1,56$$

В таблице 4.4 приведена продолжительность этапов работ и их трудоемкости по исполнителям, занятым на каждом этапе. В столбцах (3-5) реализован экспертный способ по формуле (4.1). Столбцы 6 и 7 содержат величины трудоемкости этапа для каждого из двух участников проекта (научный руководитель и инженер) с учетом коэффициента $K_d = 1,2$. Каждое из них в отдельности не может превышать соответствующее значение $t_{ож} * K_d$. Столбцы 8 и 9 содержат те же трудоемкости, выраженные в календарных днях путем дополнительного умножения на T_K (здесь оно равно 1,205). Итог по столбцу 5 дает общую ожидаемую продолжительность работы над проектом в рабочих днях, итоги по столбцам 8 и 9 – общие трудоемкости для каждого из участников проекта. Две последних величины далее будут использованы для определения затрат на оплату труда участников и прочие затраты. Величины трудоемкости этапов по исполнителям $T_{КД}$ (данные столбцов 8 и 9 кроме итогов) позволяют построить линейный график осуществления проекта – см. пример в табл. 4.3.

Расчёт трудозатрат на поиск и изучение материалов:

Определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож}$:

$$T_{ож} = \frac{3 \cdot 4 + 2 \cdot 5}{5} = 4,4;$$

Расчет продолжительности выполнения каждого этапа в рабочих днях ($T_{РД}$), при $K_{Д} = 1,2$:

$$T_{РД} = \frac{4,4 \cdot 1,2}{1} = 5,28;$$

Расчет продолжительности выполнения каждого этапа в рабочих днях ($T_{РД}$) для научного руководителя, при $K_{Д} = 1,2$:

$$T_{РД} = \frac{4,4 \cdot 1,2 \cdot 0,2}{1} = 1,05;$$

Расчет продолжительности выполнения каждого этапа в рабочих днях ($T_{РД}$) для студента, при $K_{Д} = 1,2$:

$$T_{РД} = \frac{4,4 \cdot 1,2 \cdot 1}{1} = 5,28;$$

Продолжительность выполнения этапа в календарных днях:

$$T_{КД} = 5,28 \cdot 1,56 = 8,24;$$

Продолжительность выполнения этапа в календарных днях ($T_{КД}$) для научного руководителя:

$$T_{КД} = 5,28 \cdot 1,56 \cdot 0,2 = 1,64;$$

Продолжительность выполнения этапа в календарных днях ($T_{КД}$) для студента:

$$T_{КД} = 5,28 \cdot 1,56 = 8,24.$$

Таблица 4.4 Трудозатраты на выполнение проекта

Этап	Исполнители	Продолжительность работ, дни			Трудоемкость работ по исполнителям чел.- дн.			
		t_{min}	t_{max}	$t_{ож}$	$T_{РД}$		$T_{КД}$	
					НР	С	НР	С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Составление и утверждение технического задания.	НР	1	3	1,8	2,16	–	3,37	–
2. Поиск и изучение материалов	НР,С	4	5	4,4	1,05	5,28	1,64	8,24
3. Календарное планирование работ	НР	1	2	1,4	1,68	–	2,62	–
4. Поиск и изучение литературы	НР,С	7	10	8,2	1,47	9,84	2,29	15,35
5. Составление литературного обзора	С	4	7	5,2	–	6,24	–	9,73
6. Оценка правильности полученных результатов	НР	1	2	1,4	1,68	–	2,62	–
7. Исправление недочетов	С	1	2	1,4	–	1,68	–	2,62
8. Подготовка и получение образцов для исследования	НР,С	5	6	4,8	2,88	3,46	4,49	5,4
9. Проведение измерения плотности	НР, С	1	6	4,8	1,15	5,76	1,794	8,98
10. Измерение микротвердости и трещиностойкость образцов	НР, С	5	6	4,8	1,72	5,76	2,68	8,98
11. Исследование макро и микроструктуры образцов	НР, С	5	6	4,8	2,3	5,76	3,58	8,98
12. Анализ результатов	НР, С	10	11	10,4	9,98	12,48	15,56	19,46
13. Составление пояснительной записки	С	10	11	10,4	–	12,48	–	19,46
14. Подготовка презентации и доклада	НР, С	6	7	7,8	0,93	9,36	1,45	14,6
Итого:		61	84	71.6	27	78,1	42,09	121,8

Таблица 4.5 Линейный график работ

Этап	НР	С	Февраль 2019			Март 2019			Апрель 2019			Май 2019		
			10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
1	3,37	–	■											
2	1,63	8,23	■	■										
3	2,62	–		■										
4	2,29	15,35		■	■									
5	–	9,73			■	■								
6	2,62	–					■							
7	–	2,62					■							
8	4,49	5,4					■	■						
9	1,794	8,98						■	■					
10	2,68	8,98							■	■				
11	3,58	8,98								■	■			
12	15,56	19,46									■	■		
13	–	19,46										■	■	
14	1,45	14,6											■	■

НР – С –

4.2.2 Расчет сметы затрат на выполнение проекта

В состав затрат на создание проекта включается величина всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данной разработки. Расчет сметной стоимости ее выполнения производится по следующим статьям затрат:

- материалы и покупные изделия;
- заработная плата;
- социальный налог;
- расходы на электроэнергию (без освещения);
- амортизационные отчисления;
- командировочные расходы;
- оплата услуг связи;
- арендная плата за пользование имуществом;
- прочие услуги (сторонних организаций);
- прочие (накладные расходы) расходы.

4.2.3 Расчет затрат на материалы

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода. Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов).

Таблица 4.6 – Расчет затрат на материалы

Наименование материалов	Цена за ед., руб.	Кол-во	Сумма, руб.
--------------------------------	--------------------------	---------------	--------------------

Порошок АМШ	20	50 г	100
Алмазная суспензия Полилаб PRO	1200	1,5 л	3600
Шлифовальная бумага Полилаб	450	3 уп	1350
Итого:			5050

4.2.4 Расчет затрат на оборудование

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стенов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 4.7 Список оборудования для исследования

№	Наименование оборудования	Количество
1	Установка «SPS-515S»	1
2	Установка «JSM-7500FA»	1
3	Шлифовально-полировальная система EcoMet 300 Pro	1
4	Установка XRD-7000S	1
5	Спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse	1
6	Ультрамикротвердомер «DUH-211S»	1

Вышеуказанное спецоборудование для научных работ были в лаборатории. Для оборудования не было финансовых расходов.

4.2.5 Расчет заработной платы

Данная статья расходов включает заработную плату научного руководителя и инженера (в его роли выступает исполнитель проекта), а также премии, входящие в фонд заработной платы. Расчет основной

заработной платы выполняется на основе трудоемкости выполнения каждого этапа и величины месячного оклада исполнителя.

Среднедневная тарифная заработная плата ($ЗП_{дн-т}$) рассчитывается по формуле:

$$ЗП_{дн-т} = MO/20,58 \quad (4.5)$$

учитывающей, что в году 247 рабочий день и, следовательно, в месяце в среднем 20,58 рабочих дня (при пятидневной рабочей неделе).

Расчет затрат на полную заработную плату приведены в таблице 4.5. Затраты времени по каждому исполнителю в рабочих днях с округлением до целого взяты из таблицы 4.2. Для учета в ее составе премий, дополнительной зарплаты и районной надбавки используется следующий ряд коэффициентов: $K_{ПР} = 1,1$; $K_{доп.ЗП} = 1,113$; (при пятидневной рабочей неделе) $K_p = 1,3$. Таким образом, для перехода от тарифной (базовой) суммы заработка исполнителя, связанной с участием в проекте, к соответствующему полному заработку (зарплатной части сметы) необходимо первую умножить на интегральный коэффициент $K_{и} = 1,1 * 1,113 * 1,3 = 1,62$.

Таблица 4.8 Затраты на заработную плату

Исполнитель	Оклад, руб./мес.	Среднедневная ставка, руб./раб.день	Затраты времени, раб.дни	Коэффициент	Фонд з/платы, руб.
НР	47 104	2288,82	30	1,62	111 236,65
И	10 633	516,6	76	1,62	63 603,79
Итого:					174 840,44

4.2.6 Расчет затрат на социальный налог

Затраты на единый социальный налог (ЕСН), включающий в себя отчисления в пенсионный фонд, на социальное и медицинское страхование, составляют 30 % от полной заработной платы по проекту, т.е. $C_{соц.} = C_{зп} * 0,3$.

Итак, в нашем случае $C_{\text{соц.}} = 174\,840,44 * 0,3 = 52\,452,13$ руб.

4.2.7 Расчет затрат на электроэнергию

Данный вид расходов включает в себя затраты на электроэнергию, потраченную в ходе выполнения проекта на работу используемого оборудования, рассчитываемые по формуле:

$$C_{\text{эл.об.}} = P_{\text{об.}} \cdot t_{\text{об.}} \cdot Ц_{\text{Э}} \quad (4.6)$$

где $P_{\text{об.}}$ – мощность, потребляемая оборудованием, кВт;

$Ц_{\text{Э}}$ – тариф на 1 кВт·час;

$t_{\text{об.}}$ – время работы оборудования, час.

Для ТПУ $Ц_{\text{Э}} = 5,748$ руб./кВт·час (с НДС).

Время работы оборудования вычисляется на основе итоговых данных таблицы 4.4 для инженера ($T_{\text{РД}}$) из расчета, что продолжительность рабочего дня равна 8 часов.

$$t_{\text{об.}} = T_{\text{РД}} * K_t, \quad (4.7)$$

где $K_t \leq 1$ – коэффициент использования оборудования по времени, равный отношению времени его работы в процессе выполнения проекта к $T_{\text{РД}}$, определяется исполнителем самостоятельно. В ряде случаев возможно определение $t_{\text{об.}}$ путем прямого учета, особенно при ограниченном использовании соответствующего оборудования.

Мощность, потребляемая оборудованием, определяется по формуле:

$$P_{\text{об.}} = P_{\text{ном.}} * K_C \quad (4.8)$$

где $P_{\text{ном.}}$ – номинальная мощность оборудования, кВт;

$K_C \leq 1$ – коэффициент загрузки, зависящий от средней степени использования номинальной мощности. Для технологического оборудования малой мощности $K_C = 1$.

Пример расчета затраты на электроэнергию для технологических целей приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.9 – Затраты на электроэнергию технологическую

Наименование оборудования	Время работы оборудования $t_{об}$, час	Потребляемая мощность $P_{об}$, кВт	Затраты $\Delta_{об}$, руб.
Установка «SPS-515S»	15,4	50	4 425,96
Установка «JSM-7500FA»	14	30	172,44
Шлифовально-полировальная система EcoMet 300 Pro	12	1,2	220,72
Установка XRD-7000S	10	2,4	151,74
Спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse	2,4	0,04	0,55
Ультрамикротвердомер «DUH-211S»	16	0,03	2,76
Итого:			4 974,17

4.2.8 Расчет прочих расходов

В статье «Прочие расходы» отражены расходы на выполнение проекта, которые не учтены в предыдущих статьях, их следует принять равными 10% от суммы всех предыдущих расходов, т.е.

$$C_{\text{проч.}} = (C_{\text{мат}} + C_{\text{зп}} + C_{\text{соц}} + C_{\text{эл.об.}}) \cdot 0,1$$

Для нашего примера это

$$C_{\text{проч.}} = (5050 + 174\,840,44 + 52\,452,13 + 4\,974,17) \cdot 0,1 = 23\,731,674 \text{ руб.}$$

4.2.9 Расчет общей себестоимости разработки

Проведя расчет по всем статьям сметы затрат на разработку, можно определить общую себестоимость проекта «Влияние оксида диспрозия на

структуру и свойства керамики на основе алюмомагниевого шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания».

Таблица 4.10 – Смета затрат на разработку проекта

Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб.
Материалы и покупные изделия	$C_{\text{мат}}$	5050
Основная заработная плата	$C_{\text{зп}}$	174 840,44
Отчисления в социальные фонды	$C_{\text{соц}}$	52 452,13
Расходы на электроэнергию	$C_{\text{эл.}}$	4974,17
Прочие расходы	$C_{\text{проч}}$	23 731,674
Итого:		261 048,414

Затраты на разработку составили $C = 261\,048,414$

4.2.10 Расчет прибыли

Прибыль от реализации проекта в зависимости от конкретной ситуации может определяться различными способами. Если исполнитель работы не располагает данными для применения «сложных» методов, то прибыль следует принять в размере $5 \div 20\%$ от полной себестоимости проекта. В нашем примере она составляет 51 313,38 руб. (20 %) от расходов на разработку проекта.

4.2.11 Расчет НДС

НДС составляет 20% от суммы затрат на разработку и прибыли. В нашем случае это $(261\,048,414 + 51\,313,38) * 0,2 = 62\,472,36$ руб.

4.2.12 Цена разработки НИР

Цена равна сумме полной себестоимости, прибыли и НДС, в нашем случае

$$\text{ЦНИР(КР)} = 261\,048,414 + 51\,313,38 + 62\,472,36 = 374\,834,154 \text{ руб.}$$

4.3 Заключение по разделу

В ходе проделанной работы определены затраты на научно исследовательскую работу. Из чего следует, что данное исследование является целесообразным и перспективным с точки зрения ресурсоэффективности.

5 Социальная ответственность

В данной научно-исследовательской работе проводится исследование физико – механических свойств функциональных керамик на основе алюмомагниевого шпинели. В ходе оценки показателей качества разработанной методики необходимо проведение работ, связанных с наноструктурными материалами, которые могут оказать вредное воздействие на организм человека. В лабораториях используются приборы и оборудование, неосторожное обращение с которыми может стать причиной травм. В условиях производственной деятельности безопасность работника определяется соблюдением им специальных правил.

В части социальной ответственности проанализирован рабочий кабинет сотрудников десятого корпуса научно исследовательского томского политехнического университета. В данной главе будет проведен анализ опасных и вредных производственных факторов, и разработан комплекс мероприятий, который позволит свести к минимуму или ликвидировать негативные влияния факторов, возникающие при разработке методики в лабораторных условиях.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В соответствии с законодательством Российской Федерации режим рабочего времени должен предусматривать продолжительность рабочей недели (пятидневная с двумя выходными днями, шестидневная с одним выходным днем, рабочая неделя с предоставлением выходных дней по скользящему графику, неполная рабочая неделя), работу с ненормированным рабочим днем для отдельных категорий работников, продолжительность ежедневной работы (смены), в том числе неполного рабочего дня (смены), время начала и окончания работы, время перерывов в работе, число смен в сутки, чередование рабочих и нерабочих дней, которые устанавливаются правилами внутреннего трудового распорядка в соответствии с трудовым законодательством и иными нормативными правовыми актами, содержащими нормы трудового права, коллективным договором, соглашениями, а для работников, режим рабочего времени которых отличается от общих правил, установленных у данного работодателя, трудовым договором [57].

Нормальная продолжительность рабочего дня не может превышать 40 часов в неделю. При наличии вредных условий труда рабочий день лимитирован 26 часами в неделю. Рабочим временем является совокупный период выполнения индивидуальных трудовых обязанностей, определяемый договором и ПВР (правилами внутреннего распорядка), и иные, не связанные с фактической работой периоды. К иным периодам законодательно относятся:

- вынужденный простой, связанный с техническими, экономическими и другими причинами;
- время приёма пищи без оставления рабочего места, если отдельные перерывы для этих целей не предусмотрены;

Защита персональных данных – определяет порядок обработки персональных данных субъекта, обеспечивает защиту прав и свобод при

обработке их персональных данных, а также устанавливает ответственность должностных лиц, имеющих доступ к персональным данным, за невыполнение требований законодательства, регулирующих отношения, связанные с обработкой и защитой персональных данных.

К субъектам персональных данных относятся:

Носители персональных данных, передавшие их (как на добровольной основе, так и в рамках выполнения требований нормативно-правовых актов) для приема, получения, поиска, сбора, систематизации, накопления, хранения, уточнения, обновления, изменения, использования, распространения.

В целях информационного обеспечения могут создаваться общедоступные источники персональных данных, в которых с письменного согласия субъекта персональных данных могут содержаться фамилия, имя, отчество и иные персональные данные.

Персональные данные защищаются от несанкционированного доступа в соответствии с нормативно-правовыми актами, нормативно распорядительными актами и рекомендациями регулирующих органов в области защиты информации, а также утвержденными положениями.

Сбор, хранение, использование и распространение персональных данных лица без письменного его согласия не допускаются. Персональные данные относятся к категории конфиденциальной информации. Режим конфиденциальности персональных данных прекращается в случаях обезличивания или по истечении 75 – летнего срока хранения, если иное не предусмотрено законодательством.

Персональные данные не могут быть использованы в целях:

- причинения имущественного и морального вреда гражданам;
- затруднения реализации прав и свобод граждан Российской Федерации.

Рабочее место должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.032-78: рабочий стол должен быть устойчивым, иметь однотонное

неметаллическое покрытие, не обладающее способностью накапливать статическое электричество; рабочий стул должен иметь дизайн, исключаящий онемение тела из-за нарушения кровообращения при продолжительной работе на рабочем месте; рабочее место должно соответствовать техническим требованиям и санитарным нормам.

В соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 в помещении должен быть организован воздухообмен. Для улучшения воздухообмена необходимо выполнить следующие технические и санитарно-гигиенические требования: общий объем притока воздуха в помещении должен соответствовать объему вытяжки; правильное размещение приточной и вытяжной вентиляции.

В соответствии с СН-181-70 рекомендуются следующие цвета окраски помещений: потолок – белый или светлый цветной; стены - сплошные, светло-голубые; пол – темно-серый, темно-красный или коричневый. Применение указанной палитры цветов обусловлено ее успокаивающим воздействием на психику человека, способствующим уменьшением зрительного утомления. При выполнении интерьера, обычно выбирают не более трех основных цветов небольшой насыщенности. Окраска оборудования и приборов, в основном, имеет светлые цвета с высококонтрастными органами управления и надписями к ним.

5.2 Производственная безопасность

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, при разработке проекта.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разрабо тка	Изготов ление	Эксплуа тация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [63] Требования к микроклимату помещений устанавливаются в соответствии СанПиН 2.2.4.548 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений[64]
2.Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути		+	+	ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности[65]
3.Превышение уровня шума		+	+	ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности[66]
4.Отсутствие или недостаток естественного света.	+	+	+	Требования к освещению устанавливаются СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95[67].
5.Поражение электрическим током.		+	+	1) ГОСТ Р 12.1.009-2009 ССБТ. Электробезопасность. Термины и определения [68]; 2) ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [69]; 3) ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов [70].

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

5.2.1.1 Отклонение показателей микроклимата

Микроклимат производственных помещений – это комплекс физических факторов, оказывающих влияние на теплообмен человека и определяющих самочувствие, работоспособность, здоровье и производительность труда. Поддержание микроклимата рабочего места в пределах гигиенических норм – важнейшая задача охраны труда.

Показатели микроклимата:

1. Температура воздуха;
2. Относительная влажность воздуха;
3. Скорость движения воздуха;
4. Мощность теплового излучения.

При высокой температуре воздуха в помещении кровеносные сосуды поверхности тела расширяются. При понижении температуры окружающего воздуха реакция человеческого организма иная: кровеносные сосуды кожи сужаются. Приток крови к поверхности тела замедляется, и отдача тепла уменьшается. Влажность воздуха оказывает большое влияние на терморегуляцию (способность человеческого организма поддерживать постоянную температуру при изменении параметров микроклимата) человека.

Повышенная влажность ($\varphi > 85\%$) затрудняет терморегуляцию вследствие снижения испарения пота, а слишком низкая влажность ($\varphi < 20\%$) вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей. Движение воздуха в помещении является важным фактором, влияющим на самочувствие человека. Таким образом, для теплового самочувствия человека важно определенное сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха.

5.2.1.2 Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути

Действие вредных химических веществ на организм человека обусловлено их физико-химическими свойствами. Согласно ГОСТ 12.1.007 под вредным веществом понимается такое вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызывать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья.

Нанопорошковые материалы могут вызывать раздражение слизистой оболочки и кожного покрова, засорение дыхательных путей организма. Для обеспечения безопасности труда при контакте с наноматериалами обязательно должны применяться средства индивидуальной защиты (маски, респираторы), технические средства (приточная и вытяжная вентиляция), а также необходимо проводить инструктаж обслуживающего персонала.

5.2.1.3 Превышение уровня шума

Шум в условиях производства оказывает неблагоприятное влияние на здоровье человека. Шум – это механические колебания, распространяющиеся в газообразной и твердой средах.

Шум может создать стрессовую ситуацию для сотрудников, в ходе которой возможны сложные изменения в нервной системе. Эти изменения сопровождаются бессонницей, нервозностью, сонливостью, ухудшением памяти. Люди, работающие в условиях шума, чувствуют постоянную усталость, их одолевают головные боли и головокружения. Для измерения характеристики шума на производстве существуют специальные приборы – шумомеры и анализаторы частоты шума. Уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ по СанПиН 2.2.4/2.1.8.562.

В научно-исследовательской лаборатории источниками шума являются:

- установка электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС);
- вытяжная вентиляция лаборатории;

Для снижения уровня шума в лабораторном помещении, стены и потолок облицованы звукопоглощающими материалами.

5.2.1.4 Отсутствие или недостаток естественного света

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

Правильно спроектированное и выполненное производственное освещение улучшает условия зрительной работы, снижает утомляемость, способствует повышению производительности труда, благотворно влияет на производственную среду, оказывая положительное психологическое воздействие на работающего, повышает безопасность труда и снижает травматизм.

Недостаточность освещения приводит к напряжению зрения, ослабляет внимание, приводит к наступлению преждевременной утомленности. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение и резь в глазах. Неправильное направление света на рабочем месте может создавать резкие тени, блики, дезориентировать работающего. Превышение нормативных параметров освещения ведет к снижению работоспособности, так как чрезмерная яркость и блескость слепит глаза и искажает видимость. Все эти причины могут привести к несчастному случаю или профзаболеваниям.

5.2.1.5 Поражение электрическим током.

Современное производство характеризуется широким применением различных электроустановок. В соответствии с ГОСТ 12.1.009 под электробезопасностью понимается система организационных, технических

мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока и электрической дуги и статического электричества.

Согласно ПУЭ (7-е изд.) рабочее помещение относится к категории помещений без повышенной опасности. Помещение сухое, с нетокопроводящим полом и без токопроводящей пыли. В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019 в рабочем кабинете электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и соответствуют требованиям электробезопасности.

Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов отражены в ГОСТ 12.1.038. При нормальном режиме электроустановки (неаварийном) напряжение прикосновения и токи, проходящие через тело человека не должны превышать значений представленных в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов

Род тока	U, В	I, мА
	не более	
Переменный, 50 Гц	2,0	0,3

Основными причинами поражения человека электрическим током могут быть следующие:

- непосредственное прикосновение к токоведущим частям, оказавшимся под напряжением;
- соприкосновение с конструктивными частями, оказавшимися под напряжением.

С целью предотвращения поражений электрическим током каждый сотрудник должен проходить инструктаж по охране труда на рабочем месте.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут

оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, необходимо:

1. применять:
 - защитное заземление; зануление и отключение;
 - защитное экранирование;
 - систему защитных проводов;
2. проводить контроль состояния изоляции электрических установок;
3. приводить организационные мероприятия по обеспечению электробезопасности (обучение и инструктаж сотрудников).

5.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя

5.2.2.1 Отклонение показателей микроклимата

Оптимальные нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха производственных помещений для работ, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением (категория Ib), приведены в таблице 5.3, в соответствии с СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и СанПиН 2.2.4.548-96.

Таблица 5.3 Нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влаж. воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Ia	21-23	40-60	0,1
Теплый	Ia	22-24	40-60	0,1

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

технологическим требованиям, техническим и экономически обоснованным причинам не могут быть обеспечены оптимальные величины.

Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Допустимые величины показателей микроклимата

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влаж. воздуха, %	Скорость движения воздуха, не более м/с
Холодный	Ia	19-23	40-60	0,1
Теплый	Ia	20-24	40-60	0,1

Для обеспечения установленных норм микроклиматических параметров и чистоты воздуха на рабочих местах и в помещениях применяют вентиляцию. Обще обменная вентиляция используется для обеспечения в помещениях соответствующего микроклимата. В холодное время года предусматривается система отопления. Для отопления помещений используются водяные системы центрального отопления. При недостаточной эффективности центрального отопления должны быть использованы масляные электрические нагреватели.

5.2.2.2 Воздействие химических веществ на кожу и верхние дыхательные пути

При работе с опасными веществами применяют средства индивидуальной защиты (перчатки латексные, защитные маски, защитные очки). Хранение и работа опасных веществ производится в вытяжном шкафу.

При термических ожогах первой степени (краснота и припухлость) обожженное место надо обработать спиртовым раствором танина, 96%-ным этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степени (пузыри и язвы) допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия,

При ожогах кислотами необходимо промыть пораженное место большим количеством проточной воды, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего – снова водой. При ожогах щелочами нужно промыть очаг поражения проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислоты.

При попадании щелочи или кислоты в глаза необходимо промыть их проточной водой (3 – 5 мин), а затем раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи) или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты)

При попадании на кожу едких органических веществ, не растворимых в воде, их необходимо смыть большим количеством подходящего растворителя. После оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

5.2.2.3 Превышение уровня шума

Для уменьшения шума в лаборатории были применены следующие меры: оборудование, которое производит сильный шум располагается в отдельных комнатах, благодаря чему сотрудники лаборатории не подвержены воздействию вредного шума. При работе с шумным оборудованием выдаются средства индивидуальной защиты в виде противошумных наушников.

5.2.2.4 Отсутствие или недостаток естественного света

Помещения подразделяются по задачам зрительной работы. Лаборатории относятся к I группе – помещения, в которых производится различение объектов зрительной работы при фиксированном направлении линии зрения работающих на рабочую поверхность. В лаборатории используется совмещенное освещение. Научно – технические лаборатории средняя освещенность должно быть равным 400 люкс. В лаборатории находятся ЭВМ, крайне важно, чтобы все поле зрения было освещено равномерно. Степень освещения помещения и яркость экрана ЭВМ должны

быть примерно одинаковыми, так как яркий свет в районе периферийного зрения значительно увеличивает напряженность глаз, что приводит к быстрой утомляемости глаз. Для работы с ЭВМ рекомендуются помещения с односторонним боковым естественным освещением с северной, северо-восточной или северо-западной ориентацией светопроемов.

5.2.2.5 Поражение электрическим током

Перед допуском к проведению операций, выполняемых на оборудовании проводится инструктаж по безопасности с регистрацией в журнале. Инструктаж должен производиться периодически.

К работам по проведению технологических операций при проведении технологического процесса допускаются лица, имеющие квалификационную группу не ниже III по электробезопасности для работы с электроустановками напряжением до 1000 В.

Для предотвращения поражения электрическим током в лаборатории применяются следующие основные методы защиты:

- изоляция, защитное заземление;
- недоступность токоведущих путей;
- использование двойной (рабочей и дополнительной изоляции);
- защитное отключение;
- применение специальных электрозащитных средств;
- организация безопасной эксплуатации.

При обнаружении неисправности обслуживающий персонал обязан отключить оборудование и принять меры к немедленному устранению обнаруженных неисправностей.

5.3 Экологическая безопасность

Под экологической безопасностью следует понимать состояние защищенности окружающей среды и здоровья человека от возможного негативного влияния производственной деятельности. Для охраны окружающей среды необходимо проводить комплекс мероприятий, предназначенный для ограничения отрицательного влияния человеческой деятельности на следующие природные зоны: гидросфера; атмосфера; литосфера.

Физико-техническая лаборатория ТПУ не является промышленным предприятием, все продукты производятся в лабораторных количествах, следовательно, создание санитарно-защитной зоны не требуется.

Таблица 5.5 Вредные воздействия на природные ресурсы и мероприятия по их устранению

Природные ресурсы и компоненты окружающей среды	Вредные воздействия	Природоохранные мероприятия
Земля и земельные ресурсы	Загрязнение почвы, химреагентами и др.	Методы переработки отходов, вывоз, уничтожение и захоронение остатков химреагентов, мусора, загрязненной земли.
Вода и водные ресурсы	Загрязнение сточными водами и мусором (металлами, оксидами металлов в микро- и наноразмерном состоянии), загрязнение жидкими химическими реагентами	Установление специальных фильтров на опасных вредных фабриках, отвод, складирование и обезвреживание сточных вод; сооружение водоотводов, накопителей, отстойников.
Воздушный бассейн	Попадание наночастиц оксида алюминия в воздух	Установка вытяжных и фильтрующих устройств и изолирующих коробок для работ.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

На таком объекте как физическая лаборатория могут возникнуть такие чрезвычайные ситуации как:

- техногенные (пожары, взрывы);
- природные (землетрясение, наводнение).

Рассмотрим наиболее типичную ЧС, такую как пожар в лаборатории.

Здание, в котором находится лаборатория по пожарной опасности строительных конструкций относится к категории Б, поскольку здесь присутствуют горючие (легковоспламеняющиеся жидкости, книги, документы, мебель и т.д.) и трудносгораемые вещества (сейфы, различное оборудование и т.д.), которые при взаимодействии с огнем могут гореть без взрыва.

По конструктивным характеристикам здание можно отнести к помещениям с несущими и ограждающими конструкциями из естественных или искусственных каменных материалов, бетона или железобетона, где для перекрытий опускается использование деревянных конструкций, защищенных штукатуркой или трудногорючими листовыми, а также плитными материалами. Следовательно, здание имеет третью (III) степень огнестойкости.

Помещение лаборатории по функциональной пожарной опасности относится к классу Ф 4.2 – высшие учебные заведения, учреждения повышения квалификации.

Основные причины возникновения пожара:

- нарушение порядка хранения пожароопасных материалов;
- нарушение правил эксплуатации электрического оборудования, эксплуатация его в неисправном состоянии;

- применение неисправных осветительных приборов, электропроводки и устройств, дающих искрение, замыкание и т. п.;
- перегрузка электрических сетей;
- курение в неустановленных местах;
- нарушение правил пожарной безопасности при проведении огневых работ и др.

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

Для профилактики пожара необходимо проводить комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на обеспечение безопасности людей, на предотвращении пожара, ограничение его распространения, а также создание условий для успешного тушения пожара.

Одно из условий обеспечения пожаробезопасности – ликвидация возможных источников воспламенения. В лаборатории источниками воспламенения могут быть неисправное электрооборудование, неисправности в электропроводке, электрических розетках и выключателях.

Для исключения возникновения пожара по этим причинам необходимо вовремя выявлять и устранять неисправности, проводить плановый осмотр и своевременно устранять все неисправности и неисправные электроприборы и не использовать неисправные электроприборы.

Обогревание помещения открытыми электронагревательными приборами могут привести к пожару, т.к. в помещении находятся химические реактивы, бумажные документы и справочная литература, все это является легковоспламеняющимися предметами.

В случае возникновения пожара необходимо отключить электропитание, вызвать по телефону пожарную команду, эвакуировать людей из помещения согласно плану эвакуации, представленному на рисунке 5.1, и приступить к ликвидации пожара огнетушителями.



Рисунок 5.1 – План эвакуации из помещения НИ ТПУ корпус 10

При наличии небольшого очага пламени можно воспользоваться подручными средствами с целью прекращения доступа воздуха к объекту возгорания. В химической лаборатории средствами тушения являются: порошковые огнетушители (ОП-4 (з) – АВСЕ, масса заряда 4 кг, по одному баллону в каждом кабинете), песок, вода и асбестовое одеяло.

В целях профилактики пожара предлагается не использовать открытые обогревательные приборы в помещении лаборатории;

Для уменьшения вероятности возникновения пожара, вследствие короткого замыкания, необходимо, чтобы электропроводка была скрытой.

Несоблюдение мер пожарной безопасности и курение в помещении также может привести к пожару. Поэтому курения в помещении лаборатории категорически запрещено.

В целях предотвращения пожара также необходимо проводить с инженерами, работающими в лаборатории, противопожарный инструктаж.

5.5 Заключение по разделу

При рассмотрении безопасности и гигиены труда при исследовании физико – механических свойств функциональных керамик на основе алюмомагнетитовой шпинели, были выявлены вредные факторы рабочей зоны такие как шум и вибрация, освещенность, микроклимат, содержания токсических и раздражающих веществ в воздухе рабочей зоны, а также опасные – поражение электрическим током, пожаро- и взрывоопасность. Проведен их анализ по воздействию фактора на организм человека, по допустимым нормам и предлагаемым средствам защиты. Рассмотрена типичная чрезвычайная ситуация, поведение в ней и представлены превентивные меры по ее предупреждению. Проведено знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по данной теме.

Заключение

В результате выполненной работы были изготовлены высокоплотные образцы керамики на основе алюмомагниевого шпинели допированной оксидом диспрозия (от 0,1 до 10 мас. %). Изучено влияние оксида диспрозия на свойства АМШ-керамики.

Сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что увеличение концентрации Dy_2O_3 от 0 до 0,1 мас. % приводит к понижению светопропускания на 12,4% на длине волны 600 нм. Изменение упругопластических свойств керамики существенно не выходит за пределы доверительного интервала их определения. Увеличение концентрации Dy_2O_3 от 0,1 до 10 мас. % приводит к потере прозрачности керамических образцов.
2. Введение оксида диспрозия (до 10 мас. %) в алюмомагниевого шпинель приводит к увеличению интенсивности усадки материала в диапазоне температур от 950 до 1100 °С.
3. Определена оптимальная концентрация допанта Dy_2O_3 – 0,1 мас. % позволяющая сохранить приемлемые оптические и упругопластические свойства керамики.

Результаты, полученные в работе, позволят улучшить качество производимых в настоящее время керамических материалов на основе алюмомагниевого шпинели и снизить экономические затраты на их производство.

Список используемой литературы

1. E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, E.F. Polisadova, et. al. The criteria for optimization of spark plasma sintering transparent MgAl₂O₄ ceramics, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 65 (2019) 513-518.
2. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et. al. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications, Progress in Solid State Chemistry 41 (2013) 20-54.
3. A.A. Kachaev, D.V. Grashchenkov, Y.E. Lebedeva, et. al. Optically Transparent Ceramic (Review), Glass and Ceramics 73 (2016) 117-123.
4. M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, et. al. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend, American Ceramic Society Bulletin, 92 (2013) 20-25.
5. A. Goldstein, Correlation between MgAl₂O₄ - spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review), Journal of European Ceramic Society, 32 (2012) 2869-2886.
6. M.K. Alekseev, G. I. Kulikova, M.Yu. Rusin et. al. Transparent ceramics prepared from ultrapure magnesium aluminate spinel nanopowders by spark plasma sintering, Inorganic Materials 52 (2016) 324-330.
7. O.L Khasanov., E.S.Dvilis, A.O.Khasanov, E.F.Polisadova, A.A. Kachaev, Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel depending on SPS conditions, Physica. Status Solidi C, 10 (2013) 918-920. C.
8. V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, D.K. Kim, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2067-2074
9. В.Л. Балкевич. Техническая керамика. - Москва, Стройиздат, 1984г., 256 с.
10. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. - №3. – С. 24-36.
11. Renkin C.A., Merwin H.E. The system MgO-Al₂O₃ // Journal of American Ceramic Society. - 1962. - Т. 45. - №6. С.263-265.

12. Schramm W. Ceramic Bull., V 60, N 11, 1981, p. 1194-1195.
13. Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology Rourkela, Dr. Ritwik Sarkar. 2013
14. Ropp R. C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds. – Newnes, 2012
15. Wang, Z Zhao., Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia. – 2009. - Т. 61. – С. 193 – 196.
16. Оксид диспрозия электронный ресурс:
http://kontren.narod.ru/x_el/info66.htm.
17. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, and M. Bochmann, in Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 1999
18. N.N. Greenwood and A. Earnshaw in Chemistry of the Elements, 2nd edition, Butterworth, UK, 1997
19. Оксид диспрозия электронный ресурс:
<https://www.reade.com/products/dysprosium-oxide-powder-dy2o3>
20. This journal is The Royal Society of Chemistry 2014 Dalton Trans., 2014, 43, 7752–7759.
21. Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. Прозрачная керамика. – Москва, Энергия, 1980. – 5-9, 96 с.
22. Качаев А.А., Гращенко Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С. Ст., Хасанов О.Л. Оптически прозрачная керамика (обзор) // Стекло и керамика. - 2016. - №4. - С. 4-11.
23. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Полубояринов Д.Н., Попильский Р.Я. Керамика из высокоогнеупорных окислов. – Москва, Металлургия, 1977. – 304 с.
24. Ю.Д. Третьяков. Нанотехнологии. Азбука для всех. – Москва, Физматлит, 2008. - 368 с.
25. Dericioglu A.F., Kagawa Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄ // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. - Т. 23. - №6. – С.951-959.

26. Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews (2013). - T. 58. - № 2. - C. 63 – 112.
27. Kim W. et al. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL // Applied optics. – 2015. – T. 54. – №. 31. – C. F210-F221.
28. Dericioglu A.F., Kagawa Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. - T. 23. - №6. – C.951-959.
29. Dericioglu A.F., Kagawa Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. - T. 23. - №6. – C.951-959.
30. Bratton R.J. Translucent sintered MgAl_2O_4 // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – T. 57. - №7. – C.283-286.
31. Villalobos G.R., Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – T. 88. - №5. – C.1321-1322.
32. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T. Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – T. 83. - №11. – C.2866-2868.
33. Tsukuma K. Transparent MgAl_2O_4 spinel ceramics produced by HIP postsintering // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2006. – T. 114 - №1334. – C.802-806.
34. Krell A., Hutzler T., Klimke J., Potthoff A. Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93. - №9. – C.2656-2666.
35. Wang C., Zhao Z. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia. - 2009. - T. 61. - C.193-196.
36. Morita K., Kim N.-B., Yoshida H. и др. Effect of loading schedule on densification of MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) processing // Journal of the European Ceramic Society. - 2012. - T. 32. - C.2303-2309.

37. Morita K., Kim B.-N., Hiraga K., Yoshida H. Fabrication of transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing // Scripta Materialia. - 2008. - T. 58. - С.1114-1117
38. DiGiovanni A.A., Fehrenbacher L., Roy D.W. Hard transparent domes and windows from magnesium aluminate spinel. // Window and Dome Technologies and Materials IX. – 2005. T. 5786. – С. 56-63.
39. Benaissa S., Hamidouche M., Kolli M., Bonnefont G., Fantozzi G. Characterization of nanostructured MgAl₂O₄ ceramics fabricated by spark plasma sintering // Ceramics International. - 2016. - T. 42. - С.8839-8846.
40. Ceramics International, Volume 54, Issue 1, January–February 2015, Pages 1-10.
41. S.S.BalabanovaA.V.BelyaevaE.M.GavrishchukaI.B.MukhincA.V.Novikov abO.V.PalashovcD.A.PerminaI.L.Snetkovc. Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb:MgAl₂O₄ ceramics // Optical Materials. Volume 71, September 2017, Pages 17-22
42. R. Boulesteix et al. / Journal of Alloys and Compounds 722 (2017) 358-364.
43. Оптические свойства прозрачной керамики MgAl₂O₄ // Сборник трудов конференции «Прикладная оптика-2014». – 2014. – Т. 3. – С. 14-17..
44. Sokol M., Kalabukhov S., Dariel M.P., Frage N. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS) // Journal of European Ceramic Society. - 2014. - T. 34. – С.4305-4310.
45. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.О. Хасанов, З.Г. Бикбаева, В.В. Полисадова, В.М. Соколов, А.А. Качаев, Я.В. Валова. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 2. С 58-62.
46. Лазерная дифракция электронный ресурс:
<https://www.mybeckman.ru/resources/technologies/laser-diffraction>

47. Анализатор размеров частиц SALD 7101 электронный ресурс: malvernpanalytical.com
48. Метод БЭТ электронный ресурс: <https://ru.wikipedia.org>
49. А.А Носенко. С.И Половнева. Методы и устройства измерения удельных поверхностей дисперсных материалов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т7. №2. С 113-119. 2017
50. Громилов С. А. Введение в рентгенографию поликристаллов: учеб. пособие / Громилов С. А. – Новосибирск, 2008. - 50 с
51. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, М., 1963.- 122с
52. Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет. Электронный ресурс// Центр измерений свойств материалов http://portal.tpu.ru:7777/departments/centre/cism_fti/tech_base/nanotverdome
53. Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Методы измерения механических свойств наноразмерных // Научное мнение.- 2008.-№4.- С.8-12.г.
54. Никитин В. А. Спектрофотометр // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. — Т. 4. — С. 626. — 704.
55. Эгертон, Рэй Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию: пер. с англ. / Р. Ф. Эгертон. — Москва: Техносфера, 2010. — 300 с.
56. S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb:MgAl₂O₄, 71 (2017), 17-22
57. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018).
58. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

59. СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
60. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
61. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
62. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
63. ГОСТ Р 12.1.009-2009 ССБТ. Электробезопасность. Термины и определения.
64. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
65. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.

Приложение А

Literature review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4AM71	Ибраймов Раимбек Айдарбекович		

Консультант школы отделения ИШНПТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Коростелева Е.Н.	к.т.н.		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Рыбушкина С.В.	-		

1.1 Physical and chemical properties of magnesium aluminum spinel (MgAl₂O₄)

Spinel is an extensive class of compounds that crystallize in a cubic system. There are spinels in nature that can withstand high temperatures, can be found in metamorphic rocks, and can also be present in the form of non-metallic inclusions in steel. They have common compositions AB₂O₄, where A is a divalent ion, such as Mg, Fe, Mn, and Zn, and B is a trivalent cation, such as Al₊₃, Fe₊₂. MgAl₂O₄ is a material often used in various fields of technology [9].

Table 1.1 presents the main physicochemical properties of magnesium aluminum spinel [10].

Table 1.1 Basic physical chemical properties of magnesium aluminum spinel

Property	Values
Melting point, °C	2105-2135
Density, g/cm ³	3.58
Young's modulus, GPa	260-310
Knoop hardness, GPa	14.5-16.8
Vickers microhardness, GPa	12-16.8
Bending strength, MPa	100-250
Fracture toughness, MPa/m ²	1.4-2
Dielectric constant	8.2-9.19
The refractive index of n (532 nm)	1.7108
Theoretical light transmission, %	84-87
Heat conductivity coefficient, W/m·K	13.4-16
Heat resistance R', kW/m	1.1-2.1
Chemical resistance	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

Rankin and Marvin discovered magnesium aluminum spinel in the study of the system MgO-Al₂O₃.

The stoichiometric composition of magnesium aluminum spinel is MgO - 28.2 mol.% Al₂O₃ - 71.8 mol.%. Figure 1.1.1 presents a state diagram of MgO-Al₂O₃.

Spinel is different:

- 1) From corundum – isotropy;
- 2) From the original garnets – intense color in thin sections, lower refractive index value and lower specific gravity;
- 3) From other compounds – lower specific gravity and lower value of the unit cell parameter [9, 12-13].

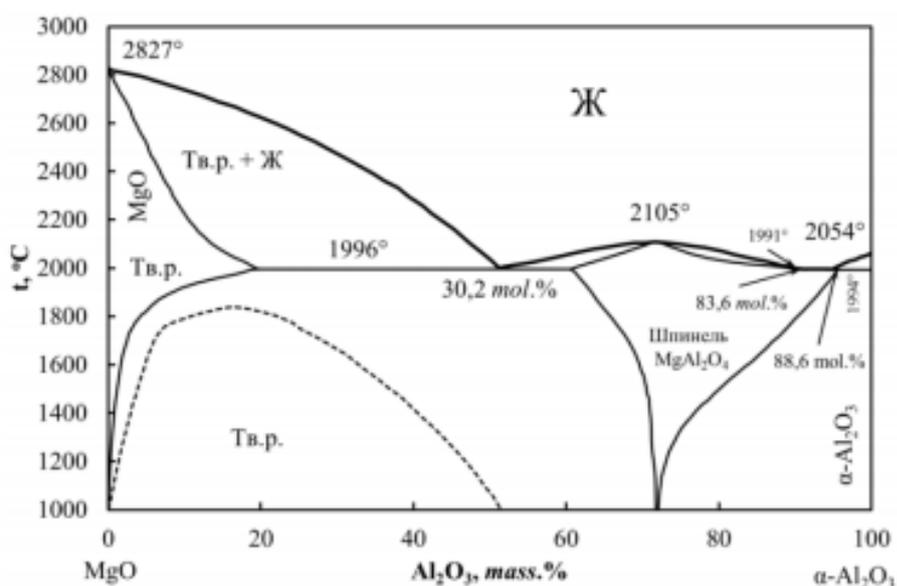


Figure 1.1.1 - The diagram of the system MgO-Al₂O₃

The binary phases of MgO and Al₂O₃ are shown in the diagram above. From the diagram it is clear that the melting point of magnesia is 2800°C and alumina is 2020°C. A spinel phase formation occurs at the 50:50 molar compositions of MgO and Al₂O₃. The spinel formed is a eutectic compound which has a congruently melting nature.

The structure of the magnesium aluminum spinel is an example of a normal spinel [24]. The crystal lattice parameters of MgAl₂O₄ are as follows: a = b = c = 0.806-0.808 nm, α = γ = β = 90 °, the spatial group is Fd3-MS. The image of the crystal lattice of the magnesium aluminum spinel is shown in Figure 1.2.2. Theoretical density is equal to 3.58 g/cm³. Specific heat is equal to 0.194 J/g at room temperature and slightly increases with increasing temperature. The

properties of magnesium aluminum spinel are comparable with the properties of oxide ceramics: it has a high melting point, spinel is chemically stable, does not decompose into oxides up to the melting point, does not react with concentrated mineral acids. The effect of alkalis is not essential. Many salts and slags do not react with spinel. It is resistant to carbon, many metals and slags can melt in the crucibles from spinel without reacting with it [9-14]

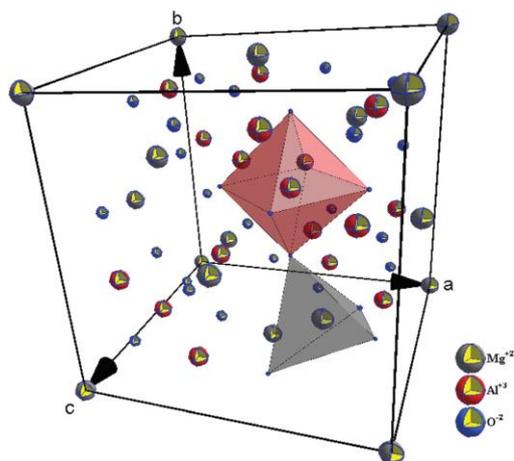


Figure 1.1.2 - Crystalline lattice $MgAl_2O_4$ [15]

1.2 Physico-chemical properties of dysprosium oxide (Dy_2O_3)

Dysprosium oxide (Dy_2O_3) – inorganic compound of oxygen and dysprosium, is a white crystalline powder. The dysprosium content in the earth's crust is 5 g/t; it is a part of minerals, such as monazite (Ce, La, Pr) PO_4 , bastnesite (Ce, La, Pr) CO_3F , and others. Dysprosium is synthesized from a mixture of rare-earth elements by ion chromatography or extraction methods, converted to oxide, then to fluoride. Metallic dysprosium is obtained by calcium thermal reduction of DyF_3 [16]

Table 1.2.1 presents the main physico-chemical properties of dysprosium oxide.

Table 1.2.1 Basic physico-chemical properties of dysprosium oxide

Property	Values
Molecular Weight	372.998 g/mol
Electronic configuration of dysprosium	$4f^{10} 6s^2$
Mol., Heat capacity	116,3 J/(mol·K)

Melting temperature	2408°C
Density	7,81; 8.16 g/cm ³
Enthalpy of formation	-1868.35 kJ/mol

Dysprosium oxide has a low solubility and is thermally stable. It can be used in glass and optical ceramics. Dysprosium oxide, reacting with acids, forms dysprosium salts [17-18].

Currently, dysprosium oxide is added to the composition of optical glass, as a red phosphor glow, because it luminesces at wavelengths 470-500 and 570-600 nm. In addition, Dy₂O₃ is used in the manufacture of magnets based on NdFeB [19].

Oxide compounds of rare-earth metals, to which Dy₂O₃ belongs, are the main anhydrides and therefore can react with acids and strong reducing agents in redox reactions. These compounds contain at least one oxygen anion and one metal cation. They are usually insoluble in aqueous solutions and extremely stable.

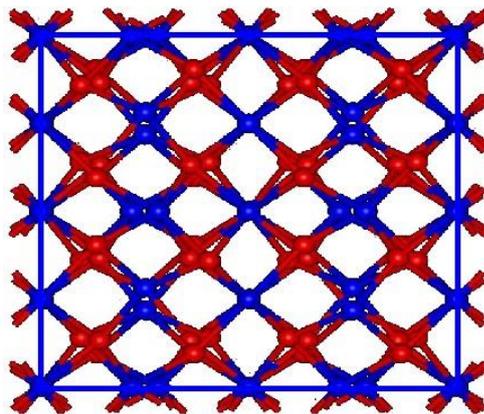


Figure 1.2.1 – Crystalline lattice Dy₂O₃[19]

1.3 The current state of the technology of production of luminescent ceramics based on MgAl₂O₄

Over the past half century, various methods have been developed for producing optical-luminescent ceramics.

Magnesium aluminum spinel powders are obtained by various methods, such as solid-phase synthesis, SHS, cryochemical, mechanochemical, spray hydrolysis and coprecipitation from solutions, sol-gel technology.

The features of the process of making such ceramics are based on the general principles of the theory of solid phase sintering, taking into account the properties of the raw materials used and the behavior during heat treatment. The ultimate goal, upon receipt of any ceramic material, is to ensure that the ceramic material does not contain scattering centers. The microstructure is regulated by ensuring the appropriate grain composition of the raw materials, the type and amount of additives, sintering and roasting modes [21,22].

A number of issues are addressed in this study aimed at imparting certain physico-technical characteristics to the material. Such parameters are determined by the microstructure of the sintered material and regulated by providing the required grain composition of the raw materials, the amount of additives, and the modes of synthesis.

The manufacture of optical ceramics is largely related to its size and configuration. Depending on the size and shape of the product, the method of its compaction is chosen, which dictates the appropriate method of mass preparation.

The prepared ceramic mass in the form of a slip, powder or plastic mass ensures the production of a semi-finished product with the highest possible density. In the manufacture of products by hot pressing and spark plasma sintering, this stage is skipped, since the sintering process takes place under pressure.

After that, sintering and subsequent annealing are carried out (if necessary)

The process of sintering ceramics from pure oxides proceeds in the solid phase. Liquid in such materials, at sintering temperatures, is practically not formed, since there are practically no impurities in the feedstock. This type of consolidation is called solid-phase or diffusion sintering [23]. In some cases, methods are used that combine the processes of solid-phase sintering and sintering due to plastic deformation under pressure, such as hot pressing or spark plasma sintering.

Sintering is a process of changing the structure of the molded powder during the temperature increase, namely the change in the size of the particles of the solid phase and the pores, the change in the nature of their size distribution. In some cases, structural changes in individual particles also occur. During sintering,

a number of physical processes take place: dehydration, chemical reactions in the solid phase, polymorphic transformations, changes in texture, the formation of new phases and more [24].

The whole complex of processes occurring during sintering is divided into three stages. In the first stage, mutual sintering of particles occurs, accompanied by an increase in the contact area between them and sometimes by the convergence of particle centers. The contacts at this stage are extremely small and the pores are a continuous phase. In the second stage, the material to be sintered is a solid porous body, since the pore and solid phases are continuous. Closed porosity at this stage is not formed, however, the configuration of contacts between the powder particles changes, the boundaries are located out of communication with the initial position of the particles. The third stage of sintering is characterized by the presence of closed porosity and compaction of the body by reducing the total number of pores and volume of the body as a whole. However, these distinctions are very conditional and it is impossible to clearly separate them in sintering [24].

Thus, at different stages of sintering a number of processes take place, i.e. the formation and growth of contacts between particles of a solid phase, reduction of pore sizes and their disappearance, recrystallization. This contributes to obtaining a dense solid after sintering, with markedly larger grain sizes than the particles of the initial powder, in the case of sintering by traditional methods. The driving force of sintering is the excess free energy of the powder body compared to dense polycrystalline materials, due to the higher specific surface area, greater defective microstructure, imperfect contact between the particles [5,24-25].

The sintered product is machined to give the product the final dimensions, and its surface – the necessary purity [25].

The development of optical ceramics based on magnesium aluminum spinel began in the early 1960s. The production of transparent spinel requires the use of high-purity starting powders. Its production by traditional methods is difficult [26-28]. Therefore, it is necessary to use the methods of hot pressing, hot isostatic pressing and spark plasma sintering. The use of sintering additives, such

as B_2O_3 [29], CaO [30], LiF [31], was also effective in the manufacture of ceramics based on magnesium aluminum spinel, which promotes the formation of a liquid phase, providing a sintering process. At high temperatures, the additives evaporate, providing solid phase sintering.

It has been reported [32] about obtaining transparent spinel-based ceramics with a wide range of properties by combining the preliminary calcination process and hot isostatic pressing. Optically transparent $MgAl_2O_4$ spinel with a thickness of up to 200 mm and a diameter of up to 240 mm can be made from both powders with a low specific surface area and from nanoscale powders. A process combining preheating and hot isostatic pressing for large-scale production was developed in [33].

A similar two-stage process for obtaining transparent ceramics was used in [26, 34]. However, here, first, the samples were molded by hot pressing at temperatures of 1400-1500°C in vacuum under a pressure equal to 50 MPa, then by hot isostatic pressing at the temperature of 1900°C, pressure of 189 MPa during 1 hour. The light transmission of the obtained ceramics in the ultraviolet and near infrared regions of the spectrum was 60% and 70%, respectively.

Recently, to obtain spinel, the method of spark plasma sintering has been actively investigated and developed [34–39]. This method allows obtaining transparent spinel-based ceramics with optical properties and mechanical properties close or superior to those obtained by hot-isostatic pressing. Such properties are achieved by adjusting the sintering parameters, such as pressing pressure, pressure application profile, temperature, holding time, heating rate, sintering atmosphere, besides, the purity of the original sills and sintering additives play an important role.

The influence of LiF additive on the optical properties of transparent ceramics obtained by SPS from commercial spinel nanopowders was investigated. 1 wt.% LiF was introduced into the initial mixture. Sintering was carried out at low heating rates of 10°C/min. It has been established that the presence of LiF

contributes to compaction, eliminates residual boundary phases and makes it possible to achieve a relatively high value of light transmission.

In another study, transparent spinel was obtained at low synthesis temperatures (1300°C) and low heating rates (less than 10°C/min). The light transmission of the material obtained was 47% at a wavelength of 550 nm, and the fracture strength was more than 500 MPa. When using high pressures (350-400 MPa) in the process of spark plasma sintering, it is possible to obtain ceramics with high transparency of about 80% in the visible and near infrared regions of the spectrum. Preheating (two-stage sintering) contributes to an increase in the MgAl₂O₄ spinel transparency.

The effect of the temperature of spark plasma sintering on the properties of nanostructured transparent ceramics based on magnesium aluminum spinel was studied in [39]. Ceramics obtained at temperatures of 1300, 1350 and 1400°C and a pressing pressure of 73 MPa.

There are significantly less works aimed at obtaining ceramics on magnesium aluminum spinel doped with oxides of rare-earth elements. In most of them, bulk materials are being studied for powders rather than consolidated ones.

In work [40], highly dispersed powders of magnesium aluminum spinel (MgAl₂O₄) doped with Yb³⁺ ions were synthesized by the sol-gel method. Due to hydrolysis and polycondensation, the solution of magnesium aluminum spinel doped with ytterbium ions passes from the liquid phase to the gel phase. Then the resulting gel is annealed at relatively low temperatures.

The authors studied the effect of synthesis conditions on the microstructure and luminescence spectra of magnesium aluminum spinel powders doped with Yb³⁺.

In [41], Yb³⁺:MgAl₂O₄ ceramics were made by hot pressing with a Yb³⁺ content of 0.1 to 5 mol. % The direct light transmission of samples with ytterbium content of 0.1 and 0.5% was 60% and 20% at a wavelength of 1 μm, respectively. The ytterbium content of more than 0.1% had a slight effect on the luminescence intensity, but added new luminescence bands.

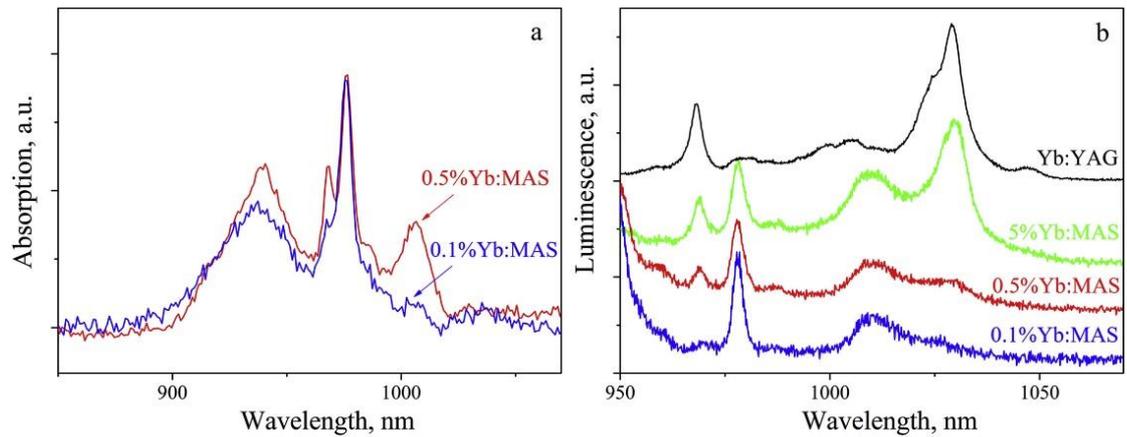


Figure 1.5 - The absorption (a) and luminescence spectra (b) of AMS ceramics with a Yb^{3+} ion concentration of 0.1 mol. % (one); 0.5 mol. % (2); 5.0 mol. % (3) [41].

It is established that the light transmission of ceramics deteriorates due to the formation of the YbAG phase at a concentration of Yb^{3+} above 0.1 mol. %

It was shown that MgAl_2O_4 optical ceramics doped with 0.1% ytterbium is promising for use in high-power lasers.

The authors of [42] manufactured magnesium aluminum spinel doped with Nd^{3+} ions by the method of spark plasma sintering at the temperature of 1400°C for 10 minutes under a static pre-pressure of 100 MPa. They further investigated the luminescent properties of the resulting ceramics.

In [43], samples of transparent luminescent MgAl_2O_4 ceramics doped with CeO_2 using the method of spark plasma sintering were obtained. The effect of cerium oxide on the optical, luminescent, and mechanical properties of AMS ceramics has been studied. It is shown that an increase in the concentration of CeO_2 from 0 to 0.1 wt.% leads to an almost complete loss of light transmission (from 52.03 to 0.16).

The authors of [44] obtained ceramics based on magnesium aluminum spinel doped with cerium and europium ions by spark plasma sintering and conducted a study of the structural, optical and luminescent properties of the ceramics.

Thus, as a result of the literature review, a relatively small number of relevant publications on the manufacture of optical ceramics based on magnesium

aluminum spinel doped with oxides of rare-earth elements were found. However, it should be noted that the topic of making ceramics, including transparent ceramics based on magnesium aluminum spinel by the method of spark plasma sintering has been developed quite well and allows you to determine the initial range of manufacturing modes, allowing you to make ceramics of optical quality.