

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

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

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка люминесцентных керамик на основе диоксида циркония и алюмо-магниево-шпинели

УДК 666.3:535.37:661.88

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Хасанов О.Л.	д.т.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ:

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
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	д.т.н.		

Томск – 2019 г.

*Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01*

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения</b> (выпускник должен быть готов)
P1	Осуществлять сбор, анализ и обобщение научно-технической информации в области материаловедения и технологии материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
P2	Работать с патентным законодательством и авторским правом при подготовке документов к патентованию и оформлению ноу-хау
P3	Выполнять маркетинговые исследования и анализировать технологический процесс как объекта управления, разрабатывать технико-экономическое обоснование инновационных решений в профессиональной деятельности
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов, быть готовым к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, позволяющих получать и диагностировать материалы и изделия различного назначения.
P6	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P7	Внедрять системы управления качеством продукции в области материаловедения, эксплуатировать оборудование, позволяющее диагностировать материалы и изделия из них, в том числе наноматериалы
P8	Действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения, выбирать наиболее рациональные способы защиты и порядка в действиях малого коллектива в чрезвычайных ситуациях
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии.
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности

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

---

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов  
Отделение школы Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

\_\_\_\_\_ Хасанов О.Л.

(Подпись) (Дата) (ФИО)

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич

Тема работы:

Разработка люминесцентных керамик на основе диоксида циркония  
и алюмо-магниево-шпинели

Утверждена приказом директора ИШ НПТ

Приказ № \_\_\_\_\_ от  
\_\_\_\_\_

Срок сдачи студентом выполненной работы:

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Работа посвящена получению люминесцентной прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниево-шпинели, допированными различной концентрацией оксида европия, используя метод электроимпульсного плазменного спекания. Влиянию оксида европия на получаемые керамические образцы, их оптические и физико-механические свойства.
---------------------------------	--

<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Провести литературный обзор работ, посвященных методам получения прозрачных керамик на основе YSZ и АМШ;</li> <li>2. Провести характеризацию порошков алюмомагниево-иттрий-стабилизированного диоксида циркония и оксида европия;</li> <li>3. Получение керамических образцов на основе АМШ и YSZ методом электроимпульсного плазменного спекания;</li> <li>4. Изучить влияние оксида европия на процесс электроимпульсного плазменного спекания.</li> <li>5. Изучить влияние оксида европия на физико-механические свойства полученных образцов керамики;</li> <li>6. Определить влияние оксида европия на оптические свойства полученных образцов керамики.</li> </ol>
---	--

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Д.В. Рагозин, старший преподаватель ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Е.С. Исаева, старший преподаватель ООД ШБИП
Раздел на иностранном языке	О.С. Квашнина, старший преподаватель ООД ШБИП

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

<p>Разделы на русском языке:</p> <p>ГЛАВА 1: Обзор литературы. Физико-химические свойства исследуемых материалов. Методы получения прозрачной керамики. Потенциальные и фактические области применения исследуемых типов керамики.</p> <p>Материалы, оборудование и методики проводимых исследований; экспериментальные данные по проведенным исследованиям; заключение; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность.</p>
Разделы на английском языке: ГЛАВА 1

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

**Задание выдал руководитель:**

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

		<b>звание</b>		
профессор	Хасанов О.Л.	Д.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич		

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

---

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов  
Отделение школы Отделение материаловедения

Уровень образования: магистратура

Период выполнения: Весенний семестр 2018/2019 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация
--------------------------

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
10.04.2019	Литературный обзор по теме магистерской работы	20
30.05.2019	Выполнение эксперимента по теме работы	30
15.06.2019	Обсуждение результатов и оформление работы	50

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Хасанов О.Л.	Д.т.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	д.т.н.		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа на \_\_\_ листах А4 содержит 20 рисунков, 20 таблиц, 104 источника литературы, 1 приложение.

Ключевые слова: прозрачная керамика, нанопорошок, диоксид циркония, алюмомагниева шпинель, оксид европия, электроимпульсное плазменное спекание, оптические свойства, иттрий стабилизированный диоксид циркония, твердость, трещиностойкость, светопропускание.

Объект исследования: нанопорошки  $MgAl_2O_4$ ,  $ZrO_2$  и  $Eu_2O_3$ . Прозрачная люминесцентная керамика на основе иттрий стабилизированного диоксида и алюмомагниева шпинели.

Цель работы заключалась в получении прозрачной люминесцентной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниева шпинели, допированной оксидом европия с различной концентрацией. Изучить влияние оксида европия на оптические и физико-механические свойства получаемой керамики.

В работе использовано следующее оборудование: установка электроимпульсного плазменного спекания SPS – 515S (Syntex Inc., Япония), лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония), БЭТ-анализатор Sorbi-M (МЕТА, Россия), двухлучевой спектрофотометр СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия), рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония), ультрамикротвердомер DUN-211S (Shimadzu, Япония), микротвердомер ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония). Обработка результатов экспериментов выполнена с использованием программного обеспечения “ImageJ”, “PowderCell” 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» Национально исследовательского Томского политехнического университета, в рамках проекта РНФ № 17-13-01233.

## ABSTRACT

Final qualifying work on \_\_\_ A4 sheets contains 20 figures, 20 tables, 104 references, 1 annex.

Keywords: transparent ceramics, nanopowder, zirconium dioxide, aluminum-magnesium spinel, europium oxide, spark plasma sintering, optical properties, yttrium stabilized zirconia, hardness, crack resistance, light transmission.

The object of study: nanopowders  $MgAl_2O_4$ ,  $ZrO_2$  and  $Eu_2O_3$ . Transparent luminescent ceramics based on yttrium stabilized dioxide and aluminum-magnesium spinel.

The aim of the work was to obtain transparent luminescent ceramics based on yttrium stabilized zirconia and aluminum-magnesium spinel doped with europium oxide with various concentrations. To study the effect of europium oxide on the optical and physicomechanical properties of the resulting ceramics.

The following equipment was used: the SPS-515S spark plasma sintering installation (Syntex Inc., Japan), the SALD 7101 laser particle size analyzer (Shimadzu, Japan), the Sorbi-M BET analyzer (META, Russia), the SF-256 dual beam spectrophotometer BIK (LOMO, Russia), XRD-7000S X-ray diffractometer (Shimadzu, Japan), DUH-211S ultrahardness tester (Shimadzu, Japan), PMT-3M microhardness tester (LOMO, Russia), JSM-7500FA scanning electron microscope (JEOL, Japan). The experimental results were processed using the software “ImageJ”, “PowderCell” and the Microsoft Office software package. The text of the explanatory note is typed using a text editor Microsoft Word.

The final qualifying work was carried out on the basis of the NOITS “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the National Research Tomsk Polytechnic University, in the framework of the project of the Russian Science Foundation No. 17-13-01233.

### Список условных сокращений.

- НИР – научно исследовательская работа;
- ЧС – чрезвычайная ситуация;
- НП – нанопорошок;
- АМШ – алюмомагниева шпинель;
- YSZ – иттрий стабилизированный диоксид циркония
- ЭИПС, SPS – электроимпульсное плазменное спекание (С англ. – Spark plasma sintering);
- ГП – горячее прессование;
- ГИП – горячее изостатическое прессование;
- ТКР – температурный коэффициент расширения;
- ТКУ – температурный коэффициент уплотнения;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ЛД – метод лазерной дифракции;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- БЭТ - метод Брюнера-Эммета-Теллера;
- $K_{Ic}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений;
- $H_v$  – микротвердость по Виккерсу;

## Содержание

Реферат .....	7
Список условных сокращений .....	9
Введение .....	12
1. Обзор литературы .....	14
1.1 Физико-химические свойства исследуемых материалов.....	14
1.2 Методы получения прозрачной керамики.....	17
1.3 Потенциальные и фактические области применения исследуемых типов керамики.....	30
2. Материалы, оборудование и методики проводимых исследований.....	32
2.1 Электроимпульсное плазменное спекание.....	32
2.2 Механическая обработка.....	35
2.3 Метод лазерной дифракции .....	36
2.4 Метод Брюнера-Эммета-Теллера.....	37
2.5 Плотность. Гидростатическое взвешивание. ....	39
2.6 Измерение физико-механических и оптических свойств.....	39
2.7 Электронная микроскопия. ....	42
2.8 Рентгенофазовый анализ .....	42
3. Экспериментальные данные по проведенным исследованиям .....	44
3.1 Характеризация порошков .....	44
3.2 Исследование полученных образцов .....	46
Заключение .....	57
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	60
4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования .....	60

4.2	Организация и планирование работ .....	62
4.3	Определение трудоемкости выполнения работ .....	63
4.4.	Расчет сметы затрат на выполнение проекта .....	67
4.5.	Расчет амортизационных расходов .....	68
4.6.	Расчет затрат на электроэнергию .....	69
4.7.	Основная заработная плата .....	70
4.8.	Расчет затрат на социальный налог .....	71
4.9	Накладные расходы .....	72
4.10	Расчет общей себестоимости разработки .....	72
4.11	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования ...	73
4.12.	Выводы по разделу .....	77
5	Социальная ответственность .....	80
5.1	Введение.....	80
5.2	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	81
5.3	Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	84
5.4	Мероприятия по снижению уровня воздействия опасных факторов на исследователя .....	88
5.5	Экологическая безопасность.....	90
5.6	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	92
5.7	Выводы по разделу .....	95
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	96
	Список литературы .....	115

## Введение

В настоящее время, в связи с развитием оптического приборостроения, возникает необходимость создания новых материалов с регулируемым эксплуатационными свойствами, задавать которые возможно путем изменения параметров и условий изготовления керамики, термической обработки или введением различных добавок в основной состав поликристаллического материала [1,2].

Получаемые различными методами керамические изделия обладают высокими эксплуатационными свойствами: высоким показателем прочности и пластичностью; твердостью; износостойкостью; повышенным сопротивлением мало- и много цикловой усталости и другими [3].

Прозрачная керамика в различных диапазонах длин волн востребована во многих областях науки и техники, например в фотоэлектронике (лазерная техника, передача тепловой энергии излучением), аэрокосмической технике. Прозрачные поликристаллические материалы обладают высокой химической инертностью и термической стойкостью при воздействии различных агрессивных сред, высокими механическими свойствами, а также ударной вязкостью достаточной для предотвращения поломки различных изделий в процессе эксплуатации [4].

Получение прозрачной керамики возможно методом электроимпульсного плазменного спекания, обеспечивающим высокую плотность консолидируемых материалов.

Актуальным, в последние годы, представляется задача регулирования оптических свойств прозрачной керамики различными способами, весьма перспективным среди которых представляется введение допантов Се [5,6], Eu [7,8], Tb, Dy [9] в основной материал. Это позволяет не только регулировать спектр светопропускания керамики, но и повышает её люминесцентные свойства керамики, что расширяет область вероятного

применения **[Ошибка! Закладка не определена.]** прозрачных  
оликристаллических материалов.

Для создания люминесцентной прозрачной керамики одним из актуальных выборов, являются керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, получаемые с помощью электроимпульсного плазменного спекания. Данные материалы привлекают все большее внимание из-за уникального сочетания механических и оптических свойств [9].

# 1. Обзор литературы

## 1.1 Физико-химические свойства исследуемых материалов

*Диоксид циркония.* Керамика на основе диоксида циркония является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Является одним из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Диоксид циркония проявляет амфотерные свойства – в зависимости от условий. Проявляет как основные так и кислотные свойства, нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щелочей, однако растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, расплавах щелочей и стёклах. Диоксид циркония обладает полиморфизмом (способностью существовать в различных кристаллических структурах, называемых полиморфными модификациями), имеет три модификации – моноклинная, тетрагональная и кубическая [10,11].

Моноклинный  $ZrO_2$  переходит при  $1197^\circ C$  в тетрагональный  $ZrO_2$ , который при  $2300^\circ C$  переходит в кубическую модификацию, и при  $2600^\circ C$  превращается в расплав. Чистый  $ZrO_2$  при атмосферном давлении может иметь три типа кристаллической решетки. Моноклинную (М), при температурах ниже  $1170^\circ C$ . Тетрагональную (Т), стабильную в диапазоне температуре от  $1170^\circ C$  до  $2370^\circ C$ , по другому называемая метастабильной среднетемпературной тетрагональной модификацией, присутствующая во многих циркониевых керамиках. Кубическую (С) стабильную при температурах выше  $2370^\circ C$ .

Один из методов сохранения одного типа кристаллической решетки диоксида циркония - это спекание при температуре ниже, чем температура полиморфных переходов. Спекание при низких температурах сопровождается слабой консолидацией частиц керамики, что приводит к меньшему росту размера зерен. Другой способ заключается в стабилизации

тетрагональной или кубической фазы при комнатной температуре. Основой путь для стабилизации тетрагональной и кубической фазы при комнатной температуре был предложен в [12,13]. Этот метод состоит в добавлении других оксидов к  $ZrO_2$ , который позволяет стабилизировать тетрагональную или кубическую фазу при комнатной температуре, в качестве самого часто используемого стабилизатора для этих целей выступает  $Y_2O_3$  [14].

$MgAl_2O_4$ . *Алюмомагниева шпинель. АМШ.* Шпинель – обширный класс соединений, кристаллизующихся в кубической системе. Их общая формула  $Me_{2+}Me_{3+}O_4$ . Число шпинелей очень велико, наиболее изученной среди них является алюмомагниева шпинель. Теоретический состав алюмомагниева шпинели: MgO — 28,34;  $Al_2O_3$  — 71,66. Mg изоморфно замещается  $Fe^{2+}$ , Zn,  $Mn^{2+}$ , иногда в небольших количествах Co и Ni; Al замещается  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Температура плавления шпинели 2135 °C . Нагревание шпинели до 900 °C приводит к неупорядоченному распределению атомов Mg и Al [15].

Структура алюмомагниева шпинели является примером нормальной шпинели [15]. Параметры кристаллической решетки  $MgAl_2O_4$  следующие:  $a=b=c=0,806-0,808$  нм, ,  $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$ , пространственная группа – Fd3-MS. Удельная теплоемкость 0,194 Дж/г при комнатной температуре и несколько возрастает при повышении температуры.

Свойства алюмомагниева шпинели приведены в таблице № 1.1 [15]

Таблица №1.1. Свойства  $MgAl_2O_4$

Свойство	Значение
Температура плавления, °C	2105-2135
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,58
Модуль Юнга, ГПа	260-310
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12,0-16,8
Прочность на изгиб, МПа	100-250

Продолжение таблицы № 1.1 Свойства  $MgAl_2O_4$

Вязкость разрушения, МПа/м	1,4-2,0
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц-1МГц	8,2-9,19
Показатель преломления (532 нм)	1,7108
Теоретическое светопропускание, %	84-87
Параметр кристаллической решетки а, А	8,797-8,808
ТКЛР, $K^{-1}$	$(6,97-8,00) \cdot 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности, Вт/м-К	13,4-16,0
Термостойкость $K'$ , кВт/м	1,1-2,1

Оптическая керамика на основе АМШ обладает сравнимыми и зачастую превосходящими монокристаллы и стекла физическими и механическими характеристиками [16,17,18].

На сегодняшний день накоплен обширный материал по облучению монокристаллов и керамики шпинели различного состава ионами и нейтронами в диапазоне доз соответствующих повреждениям от долей сна до 250 сна [19] при температуре облучения от 30 К [20] до 1100 К [21]. Исследования влияние облучения нейтронами на линейные размеры (распухание) показало, что кристаллы практически не подвержены распуханию [22,23].

*Оксид европия.* Оксид европия(III) представляет собой порошок белого цвета с розоватым оттенком. Существует в следующих аллотропных модификациях [24,25]:

Кубической, объемноцентрированной типа биксбиита (пространственная группа Ia-3) с параметрами элементарной ячейки 1,0869 нм стабильной до 1050—1100 °С. Моноклинной, (пространственная группа C2/m) с параметрами решетки  $a = 1,4082$  нм,  $b = 0,3604$  нм,  $c = 0,8778$  нм,  $\beta = 100^{\circ}00'$ . Гексагональной, выше 2040 °С. Высокотемпературной,

гексагональной при нагреве выше 2140 °С. Высокотемпературной, кубической выше 2280 °С. Плотность кубического оксида европия составляет 7,29 г/см<sup>3</sup>, а моноклинного — 7,96 г/см<sup>3</sup> [26].

Как правило, оксид европия после спекания при температурах в области существования моноклинной фазы имеет метастабильную моноклинную фазу, которая практически не претерпевает фазового перехода в низкотемпературную модификацию вследствие очень малой скорости этого процесса [27].

Моноклинная модификация оксида европия имеет следующие физические свойства представленные в таблице № 1.2 [26,28].

Таблица № 1.2. Свойства моноклинного оксида европия

Коэффициент термического расширения	$10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Модуль упругости	120±3 ГПа
Прочность на сжатие	323±35 МПа
Прочность на растяжение	31,2±7,9 МПа

Люминесцентные свойства оксида европия уникальны. При энергетически эффективном флуоресцентном облучении оксид европия обеспечивает не только красный цвет, но и голубой. Потенциальный материал для использования в качестве поглотителя нейтронов в реакторах на быстрых нейтронах [29,30].

## 1.2 Методы получения прозрачной керамики

Исследование наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение для создания ряда новых изделий [31].

Широкое распространение в технологии создания прозрачной керамики получили методы холодного прессования с последующим

спеканием в вакууме – традиционный метод, методы горячего и горячего изостатического прессования (ГП и ГИП соответственно), а так же электроимпульсное плазменное спекание (СПС). Сами методы подразделяют на использующие давления в процессе спекания и не использующие. Классификация методов спекания представлена на рисунке 1 [32].

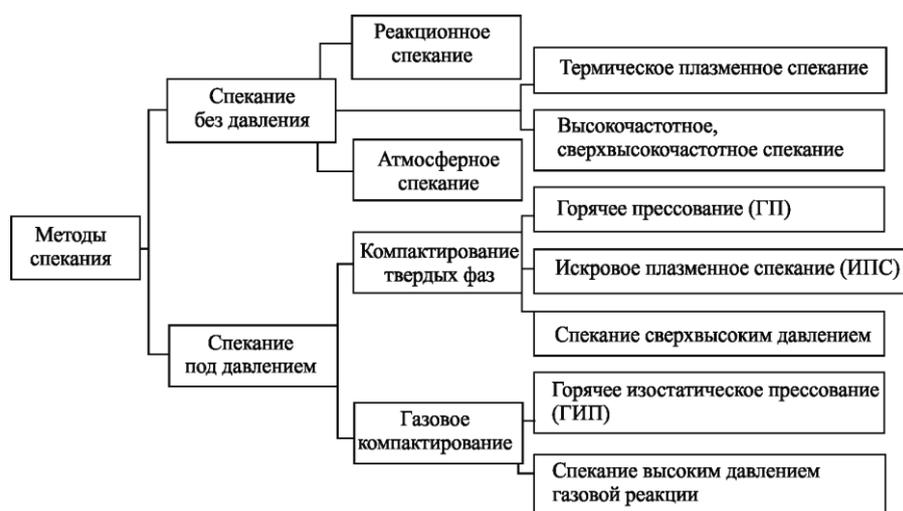


Рисунок 1. Классификация методов спекания

*Свободное спекание.* Так же называемое атмосферным спеканием, самый простой способ, подразумевает собой нагрев порошкового компакта, чаще всего заранее спрессованного, в муфельной печи. Один из главных недостатков технологии остаточная пористость возникающая в результате не возможности оказать давление в процессе спекания на получаемые компакты. Для получения прозрачной керамики с помощью свободного спекания проводят предварительную прессовку различными методами [33]:

*Холодное статическое прессование.* Универсальный метод для получения прессованных компактов любого состава. Закрытая пресс-форма в которой проводится уплотнение порошкового компакта состоит в из матрицы, нижнего и верхнего пуансонов – самый простейший случай. В случае когда нижний пуансон неподвижен метод носит название одноосного прессования. Процесс прессования очень прост - нижний пуансон закрывает соответствующее отверстие матрицы, сверху в матрицу засыпается прессуемый порошок, в последствии матрица закрывается

верхним пуансоном, непосредственно к которому прикладывают усилие в случае одноосного прессования, для двухстороннего прессования усилие задается как нижнему так и верхнему пуансону одновременно. При достижении определенного усилия, пресс форму оставляют на какое-то время под давлением, величина полученного времени называется временем выдержки. После снятия давления, полученное изделие извлекается из пресс-формы с помощью прикладывания давления на верхний пуансон, предварительно перед процессом выпрессовки нижний пуансон удаляется, чтобы свободно достать получаемое изделия. Существенный минус этого метода заключается в неравномерном распределении плотности получаемых изделий. При статическом прессовании керамического полуфабриката в металлических закрытых пресс-формах наибольшие трудности возникают при получении изделий сложной и неблагоприятной конфигурации, к равно плотности которых предъявляются высокие требования. Метод изостатического прессования, решает указанные проблемы [3].

*Изостатическое прессование.* Процесс изостатического прессования осуществляется в резиновых или других эластичных оболочках, находящихся под всесторонним сжатием рабочей среды, передающей давление. При этом устраняются как потери давления на трение о металлическую форму, так и различия в задаваемых коэффициентах сжатия на отдельных участках тела фасонного изделия. Метод изостатического прессования обеспечивают равномерную плотность прессовок, но в виду невозможности приложения давления в случае сложной геометрической формы внутренних поверхностей изделия его использование для получения таких изделий не является рациональным, так как изделия могут не достичь нужной формы или будут с очень низкой плотностью. Вследствие всестороннего сжатия материала при изостатическом прессовании общая плотность полуфабриката оказывается выше, чем при аналогичном давлении прессования в металлических формах. В связи с этим для

достижения равной степени уплотнения при изостатическом прессовании требуется более низкое давление [34].

*Квазиизостатическое прессование.* Главным отличием данного метода от изостатического прессования является использование эластичных оболочек, которые передают усилия прессования при приложении давления к пуансону обычной стальной пресс-формы непосредственно к будущему компакт. Принцип квазиизостатического прессования заключается в том, что средой, передающей равномерное давление, служит эластичный элемент (из резины, синтетического каучука и т.п.), который одновременно является деталью пресс-формы, оформляющей наружную и внутреннюю поверхность прессовки. Уплотнение порошка происходит за счёт сжатия эластичной оболочки, помещённой в закрытую жёсткую пресс-форму. Эластичный элемент при объёмной деформации передаёт приложенное давление на прессуемый порошок подобно жидкости высокой вязкости (квазижидкости). Благодаря этому полученные прессовки имеют одинаковую плотность в любом сечении.

Основной недостаток методов изостатического и квазиизостатического прессования, это сложность в изготовлении эластичных пресс-форм, невозможность их автоматизации и применения многоместной схемы прессования при массовом производстве.

Для снижения температуры спекания и подавления роста зерен, которые являются одним из критериев получения прозрачной керамики, в керамических образцах широко используют давление в процессе спекания: горячее прессование (ГП), *горячее изостатическое прессование* (ГИП) или электроимпульсное плазменное спекание (СПС) (с англ. SPS – spark plasma sintering).

Известно, что в случае добавки  $Y_2O_3$  к керамике на основе  $ZrO_2$  такая добавка способна, особенно в ультрадисперсном состоянии, повысить механические характеристики, а также дает возможность получить материалы с повышенным уровнем тепло- и электропроводности [2].

Свойства изделий из спеченного диоксида циркония также связаны со степенью стабилизации, видом и количеством введенного стабилизатора. Таким образом, данные, представленные в литературе, сильно отличаются друг от друга [35].

Стабилизированный диоксид циркония кубической модификации имеет показатель преломления 2,2. В связи с этим прозрачная керамика на основе диоксида циркония представляет большой интерес благодаря уникальным оптическим свойствам [9] в сочетании с таким широким спектром свойств как высокой температурой плавления, высокими значениями диэлектрической проницаемости [2], термической, механической и коррозионной стойкости [11], высоким коэффициентом теплового расширения [36,37].

В настоящее время прозрачную и светопропускающую керамику на основе диоксида циркония получают в основном методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, что подробно описано в обзорных работах [37,1].

О получении прозрачной керамики на основе  $ZrO_2$  методами прессования с последующим свободным спеканием сообщали авторы работы [2]. Авторы статьи [38] сообщали о получении полупрозрачных керамических образцов на основе YSZ кубической модификации (6 мол. %  $Y_2O_3$ ) используя обычную технологию спекания.

В другой работе изготовили полупрозрачные керамические образцы на основе YSZ, в которых использовалась тетрагональная модификация диоксида циркония допированная эрбием (3 мол. %  $Er_2O_3$ ) с использованием обычного спекания и предварительно синтезированных самих порошков методом алкоксидгидролиза [39].

*Горячее прессование и горячее изостатическое прессование.* Метод горячего прессования эффективен в производстве некоторых типов нанокерамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах. Существенный недостаток метода высокие требования к

материалу пресс-формы – относительная дешевизна материала пресс-формы, который в свою очередь является инертным к пресуемым порошкам даже при высоких температурах, должен быть жаропрочным а также не обладать свойством сверхпластичности. Горячее прессование керамических материалов осуществляется зачастую в графитовых пресс-формах в защитной атмосфере (например, в аргоне). Метод позволяет получать изделия с очень маленькими размерами, с высокими прочностными характеристиками, обладает короткой схемой спекания, поскольку процессы прессования и спекания совмещаются [40].

По сути эти методы являются имитацией процесса электроконсолидации. Они дают возможность проводить квазиизостатическое горячее прессование в вакууме исследуемых порошковых композиций, позволяя тем самым получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками [41].

Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм и невысокая производительность процесса. Зачастую пресс-формы используются одноразово. Кроме того, ряд авторов [42] отмечают значительный рост зёрен в циркониевой керамике, изготовленной методом горячего прессования.

В одной из работ отмечалось, что  $TiO_2$  является хорошим допантом к керамике на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония, так как повышает оптические свойства полученной керамики, для разработки прозрачной керамики на основе кубической модификации YSZ керамики используя метод HIP [43].

Авторами [44] прозрачная АМШ-керамика была получена методом горячего прессования с применением спекающей добавки LiF. В качестве исходного сырья авторы использовали коммерческие высокочистые (99,99%) порошки  $\alpha-Al_2O_3$ , MgO, LiF. Были приготовлены три порошковые смеси с содержанием LiF 0, 0,5 и 1,0 вес. %. Гомогенизацию смеси проводили в шаровой мельнице. Горячее прессование проводили в вакууме

при температуре 1600 °С в диапазоне давлений от 10 МПа до 100 МПа, выдержка – 60 – 180 минут. В результате были получены прозрачные образцы толщиной 7 мм.

Методом ГП нагревая графитовую пресс-форму с помощью пропускания тока получили высокоплотный (плотность ~ 5.92–6.08 г/см<sup>3</sup>, пористость ~ 3.1–0.2%) керамический материал из нанопорошков состава ZrO<sub>2</sub> – 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1050°С, давлении 45 МПа и времени выдержки 120с, с равномерным распределением зерен величиной 250–300 нм [41].

Ряд авторов отмечал что, прозрачная кубическая керамика ZrO<sub>2</sub> представляет интерес из-за высокого показателя преломления, но обращал внимание что механическая прочность кубической модификации относительно низкая (<600 МПа) по сравнению с тетрагональной модификацией прочность которой более 900 МПа. Были проведены данные по исследования, в которых получили высокоплотную керамику YSZ тетрагональной модификации с размером зерна <100 нм с показателем вязкости разрушения около 8 МПа м<sup>1/2</sup>, которая превосходит типичную кубическую модификацию у которой значение ударной вязкости 2,8 МПа м<sup>1/2</sup> [45,46].

Полупрозрачные керамические образцы на основе кубического диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия (15 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; YSZ), были получены используя высокое давление методом горячего прессования [47]. Авторы этой работы отмечают что прозрачные керамические образцы на основе кубической-YSZ, можно получить методом горячего изостатического прессование (HIP). Горячее изостатическое прессование плазменно-напыленного покрытия YSZ освещалось в работе [48], авторы отметили что получаемое покрытие, используя метод HIP обработки привел к снижению пористости на ~2,5%, а также показатель микротвердости получаемого покрытия вырос более чем

на 40%. Также было отмечено положительное влияние на теплопроводность.

В тоже время в ряде научных работ провели сравнение оптических свойств тетрагональной и кубических модификаций YSZ керамики, обнаружили, что тетрагональный ZrO<sub>2</sub> керамика с размерами зерна 50-55 нм может быть получена с помощью СПС, который успешно подавлял рост зерен наноразмерных порошков и отметили, что получаемая высоко плотная керамика тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub> имеет более низкую прозрачность, чем кубическая [9,45].

Авторы работы [49] проводили исследование сравнения СПС и ГП методов получения керамических образцов на основе YSZ, в работе был использован коммерческий порошок TZ3Y (ZrO<sub>2</sub> + 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), авторы отмечают что при использовании порошка с субмикронными размерами зерен, процессы спекания происходящие в СПС и ГП приводят к одинаковым результатам по предотвращению роста зерен и достижению относительной плотности образцов до 98%.

Авторы работы [50] предлагают использовать одностадийное горячее прессование для получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели прозрачной для электромагнитного излучения. Процесс проводят при температуре 1600 °С в течение 10 – 70 минут, нагрев осуществляют со скоростью 70-200°С/мин, давление варьируется от 50 МПа до 100 МПа.

Оптическая керамика на основе алюмомагниевого шпинели была получена методом горячего прессования шихты при температурах ~ 3/4T плавления. Размер зерна керамики получаемый в ходе горячего прессования составил 0,5-0,8 мкм. Синтез шихты проводили из алюмоаммонийных квасцов и сульфата магния с температурой обработки 1100-1240°С и временем от 0,5 до 2 часов. На окончательной стадии порошок шпинели подвергался спеканию при температуре 1380°С при давлении 1,5 Т/см<sup>2</sup> в течение 60 мин [51].

Многие исследования показывают, что процесс, а именно выбранный метод спекания который влияет на размер зерен, значительную долю границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры, определяющими свойствами создаваемого материала [33], а также чистота исходных порошков являются критическим параметром для полупрозрачности получаемых образцов [40,52].

Одна из групп исследователей получила прозрачную керамику на основе алюмомагниевого шпинели методом СПС проходящим в вакууме. Температура консолидации- 1250 – 1375 °С, скорость нагрева составила 10 °С/мин, выдержка – 20 минут, давление 80 МПа. В результате были получены светопропускающие образцы диаметром 15 мм, толщиной 1 мм. Светопропускание образцов полученных при температурах 1275 °С и 1300 °С составило 70% на длине волны 550 нм [53].

Оптические свойства прозрачной шпинели, полученной методом электроимпульсного плазменного спекания в вакууме при использовании скорости нагрева, установленной на 100°С/мин, были исследованы авторами работы [54] в их работе показано, что остаточная пористость и частицы графита второй фазы оказывают непосредственное влияние на светопропускание образцов.

*Электроимпульсное плазменное спекание (СПС).* Воздействие импульсов электрического тока на различные материалы и порошки сопровождается рядом уникальных явлений. На контактных участках происходит интенсивный массоперенос под действием импульсов электрического тока в твердой фазе, так же возможное испарение или расплавление используемого материала приводит к увеличению массопереноса. Это приводит к тому что однокомпонентные компакты быстро спекаются. В случае многокомпонентных систем характерно интенсивное сплавообразование или возникновение новых фаз («реакционное спекание»). В зависимости от параметров процесса (давление на порошковую среду, амплитуда и длительность импульсов

электрического тока) процесс спекания может протекать по-разному. В связи с этим в широких пределах изменяются структура и свойства спеченных материалов [36].

С помощью метода электроимпульсного спекания порошка можно получать материалы, обладающие неоспоримыми преимуществами перед аналогичными порошковыми материалами, изготовленными без пропускания электрического тока. Примерами служат материалы для алмазных инструментов, конструкционного и антифрикционного назначения. Использование электрического тока в методах спекания дает возможность не использовать защитные газовые среды, а также совмещает аналогично ГП и ГИП методам, спекание и прессование порошковых заготовок в одной операции [3].

СПС позволяет добиться снижения энергоемкости процесса получения керамических материалов. Суть электроимпульсного плазменного спекания заключается в совместном воздействии на порошковый материал импульсного постоянного тока и механического давления. Материал в зоне воздействия разогревается до очень высоких температур, вплоть до плазменного состояния. Процесс спекания основан на принципе искрового разряда: высокоэнергичный, низковольтный импульс генерирует плазменные разряды между частицами спекаемого материала, локально нагревая частицы порошка до температур от единиц до десятков тысяч °С, что приводит к оптимальной термической и электролитической диффузии [37,55]. При этом механическое давление в зоне формирует требуемые свойства получаемых изделий [56].

В результате между частицами спекаемого материала концентрируется энергия высокой плотности, дающая возможность получить однородные продукты обладающие высокой пространственной точность прессовки [57].

Плазма — частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически

одинаковы. Плазма обычно разделяется на идеальную и неидеальную, низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную: Поскольку для осуществления процесса ионизации необходимы температуры, сравнимые с потенциалом ионизации, равновесная плазма обычно является горячей (с температурой больше нескольких тысяч К) [58].

Техническая реализация метода СПС стала возможна за счет использования прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. В неметаллических материалах возникают высокие плотности электронов и дырок, и в макроскопически большом объеме диэлектрика может генерироваться электронно-дырочная плазма. Свойства неметаллических материалов при средних и высоких плотностях ионизации плазмы, создаваемой электрическим разрядом, существенно изменяются [1,33].

Процесс спекания проходит при температуре образца от 300 до 2000°C и выше. Методом СПС можно выполнять высококачественное спекание и «сплавление» при температурах, которые ниже температуры стандартных процессов спекания при горячем прессовании (HP), горячем изостатическом прессовании (HIP) и прессовании без давления (PLS) на 200-500°C за короткое время от 5 до 20 мин, включая время нагрева и время выдерживания. Прессование методом СПС является уникальным новым процессом синтеза и изготовления новых материалов. Особенности СПС-процесса [59]:

Преимущества технологии СПС: Высокая скорость нагрева. До 1000°C/мин. Равномерное распределение тепла по образцу. Возможность достижения 100%-ой плотности от теоритической или контролируемая пористость. Отсутствие необходимости в связке (пластификаторы и т.п.). Минимальное время синтеза изделия: минимальный рост зёрен, минимальное влияние на микроструктуру. Равномерное спекание

однородных и разнородных материалов. Схема установки для электроимпульсного спекания приведена на рисунке 2 [59].

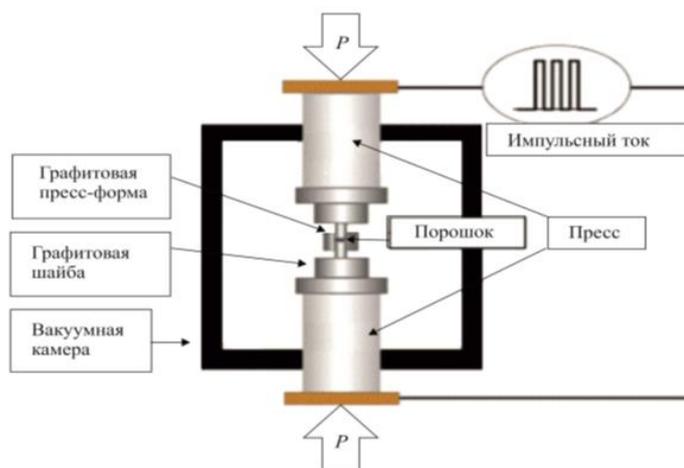


Рисунок 2. Установка для электроимпульсного спекания.

*Механизмы ускорения консолидации при СПС.* Различие между СПС и обычным процессом горячей консолидации порошков заключается в следующем ряде физических явлений тепловой и нетепловой природы – эффектом влияния электрического поля. Первая группа явлений предполагает, что плазменно-искровое спекание приводит к чрезвычайно высоким скоростям нагрева, которые обеспечивают порошковым системам повышенную спекаемость и вызывают очень неоднородные локальные и эффективные температурные градиенты. Это приводит к увеличению концентрации вакансий (обеспечивая условия для термодиффузии) и вызывает локальное плавление в зонах контактов между частицами, при этом возникают термические напряжения, которые стимулируют дислокационную ползучесть. Эти явления инициируют, в свою очередь, ускоренную диффузию и увеличивают скорость уплотнения в течение плазменно-искрового спекания. Вторая группа явлений связана с прямым воздействием электромагнитного поля на диффузионный массоперенос посредством электромиграции, механизмами электропластичности, пинч-эффектом, и разрушением диэлектрических оксидных пленок (эффект очистки

поверхности частиц), включая генерацию дефектов на границах зерен. «Пинч-эффект» вызывающий прессовку порошкового образца с помощью сильного магнитного поля направленного по радиусу к центру. Поле возникает из-за высоковольтного импульса тока который помимо пинч-эффекта вызывает пробой оксидных пленок и нагрев порошкового материала [3].

### **1.3 Потенциальные и фактические области применения исследуемых типов керамики.**

Поликристаллические материалы на основе алюмомагниевого шпинели и кубического диоксида циркония сочетают в себе ряд уникальных свойств, благодаря чему имеют широкий диапазон применения во многих областях науки и технике [60,61,62].:

АМШ керамика используется для производства ИК-окон и куполов. УФ- и ИК- прозрачность в сочетании с высокой твердостью и устойчивостью к эрозии делают шпинель отличным материалом для защитных окон летательных аппаратов, кораблей и подводных лодок. Благодаря своим механическим и баллистическим свойствам, шпинель может применяться в качестве прозрачной брони для военных автомобилей. Высокая стоимость получения высокоплотной керамики АМШ является основной причиной ее ограниченного использования в гражданских областях промышленности [63].

В оптике одним из видов применения YSZ керамики является создание химически инертных покрытий. Обладая уникальными термическими свойствами, может применяться в роли керамики с высоким сопротивлением термическому шоку, как термобарьерные покрытия, радиаторы и газовые сенсоры. Поскольку YSZ обладает хорошей биологической совместимостью с организмом человека, её весьма часто применяют в качестве различных имплантатов для тазобедренных суставов, а также в качестве материала покрытия для эндопротезов [64]. В стоматологии наблюдается большой спрос на материалы оксидных нанокерамических композиций, которые называют биокерамикой, где особый интерес представляют керамические композиции на основе диоксида циркония [65, 66, 67,68].

Кроме того, YSZ-керамика может использоваться в машиностроении (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред) [69].

Добавление различных допантов в АМШ и YSZ керамику позволяет влиять на оптические и физико-механические свойства. Керамические изделия на основе АМШ и YSZ используются в качестве абразивного материала, так же в качестве высоко износостойких материалов, что находит широкое применение для различных видов промышленности а также в качестве изделий для режущих материалов [70].

## 2. Материалы, оборудование и методики проводимых исследований

### 2.1 Электроимпульсное плазменное спекание

Смеси порошков используемые для получения образцов с различным содержанием допанта готовились следующим образом: Оксид европия предварительно измельчался в агатовой ступке, в последствии растворялся в этиловом спирте и подвергался ультразвуковому диспергированию в течении 5 минут. Заранее рассчитанные навески порошков алюмомагниевого шпинели и иттрий стабилизированного диоксида циркония смешивались с оксидом европия для достижения следующих массовых долей: для АМШ- 0 и 0,1%, для YSZ – 0, 0,1, 0,5, 1 и 3 %. Полученные смеси снова подвергались ультразвуковому диспергированию в среде этилового спирта в течении 5 минут. После чего высушивались на плите на воздухе до полного испарения этилового спирта.

Концентрация АМШ с 0,1% мас., добавкой оксида европия выбрана на основании результатов предыдущих исследований, где установлено, что увеличение концентрации европия выше 0,1 мас. % существенно снижает оптические свойства АМШ керамики [71].

Керамические образцы изготавливались на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC, Япония).

Процесс изготовления образцов проходил следующим образом: порошковая навеска массы ~1,4г помещалась в графитовую пресс-форму (Диаметр полости пресс-формы составлял 14,4 мм – для YSZ, для алюмомагниевого шпинели – 20 мм)

Между материалом и пресс-формой была положена графитовая бумага для исключения припекания толщиной 0,2 мм.

Спекание керамических образцов. Сборка пресс-формы показана на рисунке 3.

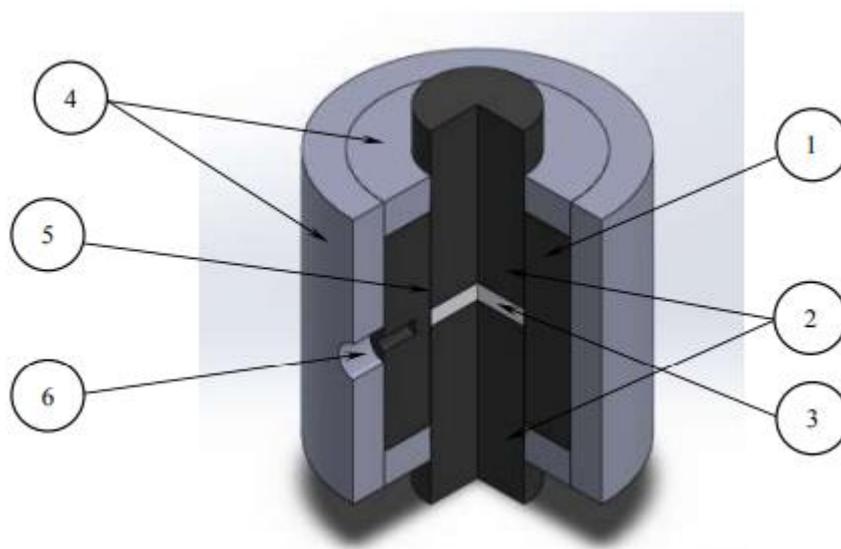


Рисунок 3. Графитовая пресс-форма для электроимпульсного плазменного спекания (СПС), где 1 – пресс-форма; 2 – пуансоны; 3 – образец; 4 – графитовый войлок; 5 – графитовая прокладка; 6 – углубление для термопары.

Пресс-форму в сборе помещали в рабочую камеру установки СПС, затем в камере создавался вакуум до остаточного давления 10-20 Па. При помощи программируемого контроллера, задавалась программа прессования и спекания образцов

Процесс спекания проходил в вакууме при 1300 °С, с выдержкой в течении 10 минут, скорость нагрева составляла 5 °С /мин. Давление изменялось с 110 до 140 МПа и обратно для керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония.

Для алюмомагниевои шпинели режим спекания был следующим: процесс также проходил в вакууме при 1400 °С, при скорости нагрева 10 °С /мин время выдержки составляло 10 минут. Давление прессования составило 72 МПа и не изменялось в процессе спекания.

Все оборудование имеет соединение с управляющей станцией, что дает возможность контролировать процесс спекания в режиме реального времени.

После спекания и остывания пресс-формы естественным путем (за счет теплопроводности и излучения) до комнатной температуры

производилось ее извлечение из камеры, в которую предварительно запустили атмосферу [59].

Пресс-форма со спеченным образцом извлекалась из рабочей камеры, с последующим извлечением образца из пресс-формы.

Отжиг образцов керамики на основе YSZ проводился в высокотемпературной печи LHT 02/18 Nabertherm (Германия) на воздухе в течении 4 часов, при температуре 900 °С.

При обработке полученных данных, рассчитывается коэффициент термического расширения порошковой шихты (ТКР) и коэффициент термического уплотнения (ТКУ) при СПС-процессе. Так же определяется относительная усадка ( $\chi$ ) компакта: изменение высоты( $\Delta h$ ) компакта относительно начальной высоты( $h_0$ ):

$$\chi = \left[ \frac{\Delta h}{h_0} \right] \quad (1.1)$$

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

$$h_1(t) = a_1 x + b \quad (1.2)$$

Для расчета ТКУ ( $a_2$ , мм/°С) выбирается участок, где порошковая шихта испытывает интенсивное уплотнение.

$$h_2(t) = a_2 x + b \quad (1.3)$$

Исключение влияния воздействия температуры во время прессования:

$$k_i(t) = t_i - a_1 * U_i \quad (1.4)$$

где  $k_i$  – компенсация термического воздействия на образец, мм;  
 $U_i$  – усадка компакта на  $i$ -ом шаге, мм;  $t_i$  – значение температуры на  $i$ -м шаге, °С.

Формулы для обработки данных полученных в ходе СПС

Определение высоты компакта: 
$$h_i(t) = h_{i+1} + (k_{i+1} - k_i) \quad (1.5)$$

Определение плотности компакта: 
$$\rho_i(t) = \frac{4m}{\pi * d^2 * h_i} \quad (1.6)$$

Определение относительной усадки: 
$$\chi_i(t) = \frac{h_{max} - h_i}{h_{max}} \quad (1.7)$$

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.

## 2.2 Механическая обработка

Механическая обработка проводилась на установке Buehler AutoMet 300. Предварительно с поверхностей полученных методом электроимпульсного плазменного спекания образцов, механически удалялся облой и элементы графитовой бумаги путем шлифования.

Механическая обработка осуществлялась путем истирания поверхности образца при подачи воды, с последовательным переходом от крупнозернистого к более мелкозернистому абразивному материалу в роле которого выступала шлифовальная бумага (наждачная), проводилась до того момента, чтобы последние следы механической обработки можно было удалить полированием.

Полированием удалялись оставшиеся после механической обработки мелкие дефекты поверхности. Полировка осуществлялась полировальными суспензиями с размерами частиц 15, 9, 3 мкм, переходя от большего размера частиц к меньшему.

После полировки измеряли массу образца и его геометрические размеры, для расчёта плотности геометрическим методом.

## 2.3 Метод лазерной дифракции

Построение гистограмм распределения частиц по размерам проводилось методом лазерной дифракции (ЛД) на установке SALD–7101 (SHIMADZU, Япония) согласно стандартной методике ГОСТ Р 8.777-2011 «Определение состава аэрозолей и взвесей».[72]

Анализатор состоит из трех основных блоков: измерительный блок, пробоотборник и персональный компьютер. В измерительном блоке расположена оптическая система и проточная кювета.

Оптическая система включает в себя: детектор, который в общей сложности состоит из 81 элемента фотосенсоров с углом охвата 60 градусов, что дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне. На рисунке 4 представлена принципиальная схема лазерного анализатора SALD – 7101 [73].

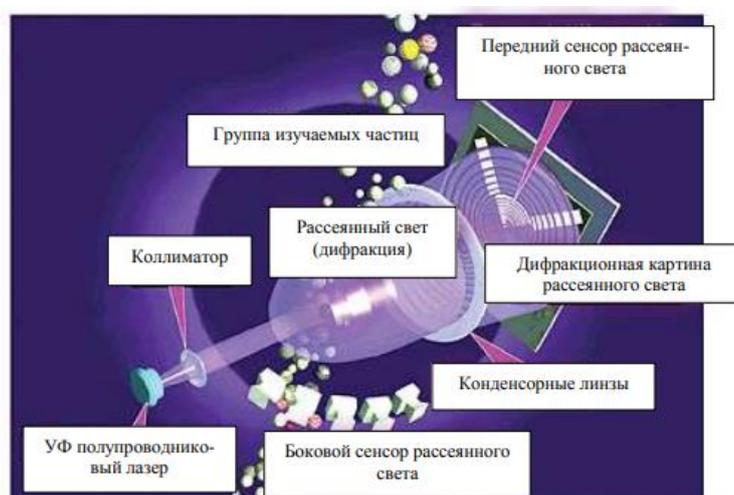


Рисунок 4 – Принципиальная схема лазерного анализатора SALD – 7101 [73]

Водная суспензия для анализа, содержащая навеску порошка определенной массы предварительно перемешанная и помещенная в активатор, из которого насосом прокачивается через стеклянную кювету. Кювета просвечивается лазерным лучом, который рассеиваясь на частицах порошка попадает на светочувствительные датчики, фиксирующие дифракционную картину рассеянного излучения. Зарегистрированные

различными фотосенсорами данные после обработки используются встроенной программой для построения гистограммы распределения частиц исследуемого порошка по размерам в диапазоне от 10 нм до 300 мкм.

Эксперимент проводили при включенной лопастной мешалке и при обработке ультразвуком (50 Вт). Коэффициент преломления гематита - 2,5075. К 250 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании добавляли навеску порошка. Критерием выбора навески являлся коэффициент адсорбции, который должен иметь значение в интервале 0,1...0,3 для данного прибора. Эксперимент повторили 3 раза.

Результаты использовались для вычисления среднего диаметра частиц/агломератов ( $d_{cp}$ ):

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)}$$

Где  $d$  – размер частиц в дисперсии,  $q$  – процентное содержание частиц с размером  $d$  в дисперсной системе.

## 2.4 Метод Брюнера-Эммета-Теллера

Определение удельной поверхности проводилось стандартным методом БЭТ на установке SORBI-M (ЗАО МЕТА, г. Новосибирск), предназначенной для анализа дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве стандартного материала использовался государственный стандартный образец гранул оксида алюминия ГСО-64 с удельной поверхностью 64 м<sup>2</sup>/г. Измерение проводится по 4-х точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовался газообразный азот высокой чистоты. В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты. Циклы адсорбции-десорбции проводятся при четырех составах газовой смеси, соответствующих четырем парциальным давлениям газа-адсорбата.

При этом первый цикл адсорбции-десорбции проводится при парциальном давлении, соответствующему завершению образования мономолекулярного слоя газа адсорбата на поверхности образца. По результатам этого измерения вычисляется удельная поверхность по однотоочечному методу. По результатам измерений объёмов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырёх значениях парциального давления с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности по формуле:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$$

где  $V$  – объём адсорбированного газа на грамм образца;  $V_m$  – удельная ёмкость монослоя - количество газа-адсорбата в нсм<sup>3</sup> (в см<sup>3</sup>, приведенных к нормальной температуре  $T = 0^\circ\text{C}$  и барометрическому давлению  $P = 760$  мм рт.ст.) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей поверхности молекулами газа-адсорбата,  $C$  - безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры.

На основе полученных данных рассчитывался средний размер частиц порошка, однако с допущением, что частицы имеют одинаковую форму. Однако большинство использованных в работе порошковых материалов имеют равноосную форму частиц, геометрию которых можно описать близкой к сферической. Исходя из этого, средний размер частиц порошков рассчитывали по формуле:

$$d_{нов} = \frac{6}{\rho * S}$$

где  $d_{нов}$  – среднеповерхностный диаметр, м;  $\rho$  – плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $S$  – площадь удельной поверхности, м<sup>2</sup>/кг.

## 2.5 Плотность. Гидростатическое взвешивание.

Плотность полученных методом СПС образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Высушив образцы при 100<sup>0</sup>С на воздухе в течении 60 минут исключили влияние влажности воздуха.

Высушенный образец взвешивался на аналитических весах, где отмечалась его масса на воздухе ( $m_1$ ), в последствии измерялась масса образца в воде ( $m_2$ ). После образец вытирался фильтровальной бумагой либо просто высушивался, и измерялась его последняя масса ( $m_3$ ).

Значение плотности рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{образца}} = \rho_{\text{воды}} \left( \frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \quad (2.5.1)$$

где  $\rho$  воды – плотность дистиллированной воды при температуре испытания [74].

Также плотность рассчитывалась геометрическим методом, используя измерения линейных размеров образца. Расчётная формула:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.5.2) \quad V = \pi h R^2 \quad (2.5.3)$$

Где  $m$  - масса образца,  $\pi$  - число Пи,  $R$  – радиус образца,  $h$  – высота образца.

## 2.6 Измерение физико-механических и оптических свойств

Твердость является технической характеристикой и не может быть определена однозначно, так как она зависит от целого ряда физических свойств, внешних условий и метода испытания. В отличие от таких характеристик вещества как модуль упругости, коэффициент теплового расширения, температура плавления твердость не является физической

постоянной. Это сложная характеристика материала, зависящая от его упругих свойств, предела текучести, хрупкости и т. п.

Для соединений с более высоким модулем упругости характерна и большая твердость, как отмечается в работах [75,76].

В лабораторных и заводских условиях применяют различные способы определения твердости материалов для характеристики их механических свойств. Разнообразные способы определения твердости можно классифицировать следующим образом: [77,78]

Методы, основанные на вдавливании жесткого наконечника в виде шара, конуса, пирамиды, цилиндра, лезвия в испытуемое тело, обычно с плоской поверхностью. Им родственны методы, базирующиеся на взаимном сдавливании двух цилиндрических образцов, изготовленных из испытуемого материала. По скорости приложения нагрузки методы вдавливания разделяются на статические и динамические.

Методы, основанные на царапании испытуемого тела: а) набором эталонных образцов различной твердости; б) жестким наконечником в виде шара, конуса, пирамиды, иглы, лезвия. Методы, основанные на колебании маятника, опирающегося жестким наконечником той или иной формы на испытуемое тело. По принципу действия они являются динамическими и рассматриваются обычно вместе с последними. Твердость определенная царапанием, характеризует сопротивление разрушению. Определенная по отскоку – упругие свойства; Определенная вдавливанием – сопротивление пластической деформации [79].

Упругопластические характеристики керамических образцов в ходе электроимпульсного плазменного спекания, а также после их отжига на воздухе исследовались на различных твердометрах: на ультрамикротвердометре Shimadzu DUH-211 (Япония) – исследовались коэффициент текучести и модуль Юнга, на микротвердометре ЛОМО ПМТ-3М (Россия) с помощью специального оборудования измерялись длины диагоналей полученного отпечатка, путем индентирования алмазной

четырёхгранной пирамидки Виккерса с углом при вершине  $136^\circ$  под нагрузкой 1,961 и 4,930 Н (200г и 500г) полированной поверхности образца, с выдержкой в течение 10 секунд и с последующей разгрузкой, а также размеры выходящих от вершин отпечатка пирамиды трещин для последующего расчета трещиностойкости и микротвердости по Виккерсу.

Микротвердомер ПМТ-3М и ультрамикротвердомер DUN-211 представлены на рисунках 5 и 6 соответственно.



Рисунок 5. Микротвердомер ПМТ-3М



Рисунок 6. Ультрамикротвердомер DUN-211

Для расчёта микротвёрдости по Виккерсу HV используется формула 3.1 (ГОСТ 9450-76):

$$H_v = \frac{1,854 * P}{d^2} \quad (3.1)$$

Где P – нагрузка на индентор, кг; d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей после снятия нагрузки, мкм; k – коэффициент, зависящий от формы индентора и для пирамиды Виккерса равный 1,854.

Измерением линейных размеров радиальных трещин, возникающих вблизи места приложения нагрузки, по формуле в которой учитываются упругие и прочностные характеристики исследуемого материала, при индентировании пирамидой Виккерса трещиностойкость материала определяется как значение  $K_{Ic}$ , рассчитывалась по методу Палмквиста(Palmqvist) используя формулу приведенную Niihara [80].

$$K_{1c} = 0.048 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-2/5} \left(\frac{H_v a^{1/2}}{\Phi}\right) \quad (3.2)$$

где E - модуль Юнга, ГПа; H<sub>v</sub> – микротвёрдость, ГПа; P – нагрузка на индентор, кг; l - длина трещины от угла отпечатка пирамиды Виккерса, мкм; a – полудиагональ отпечатка, мкм; Φ – константа (Φ=3).

*Измерение оптических свойств и люминесценции.* Оптические свойства спеченной керамики изучались двулучевым спектрофотометром СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия), в спектральном диапазоне 200-1100 нм. Автоматизированные двухлучевые спектрофотометры серии СФ-256 предназначены для измерения спектральных коэффициентов пропускания или оптической плотности жидких или твердых прозрачных веществ. Полученные данные по светопропусканию образцов обрабатывались специальным программным обеспечением для построения графиков и последующего анализа.

## **2.7 Электронная микроскопия.**

Морфология частиц исходных порошков определялась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-7500F (JEOL, Япония) Полученные изображения использовали для качественной оценки степени агломерированности порошков, а также равномерности распределения компонентов смеси.

## **2.8 Рентгенофазовый анализ**

Исследования методом РФА проводились на установке Shimadzu XRD 7000 (Япония). Принципиальная схема дифрактометра показана на рисунке 7. Это система точной установки и отслеживания угла рентгеновского излучения по отношению к поверхности образца.

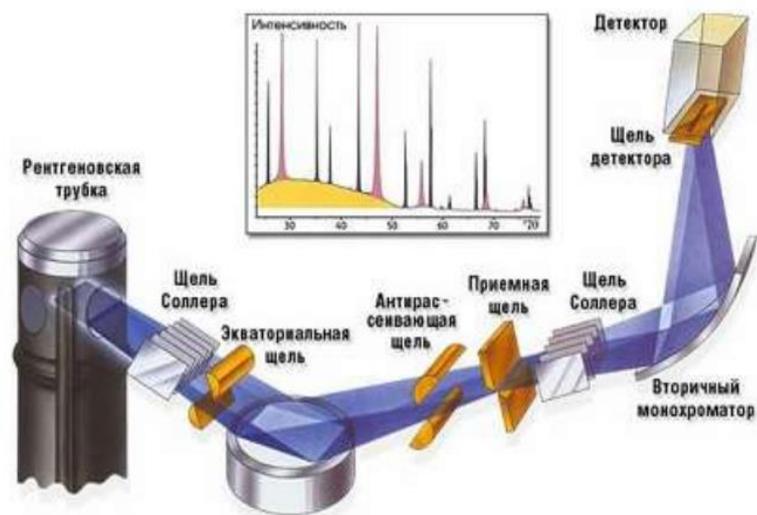


Рисунок 7. Принципиальная схема дифрактометра [81]

Для количественной оценки параметров кристаллической структуры исследуемых материалов использовались данные эталонной структуры  $ZrO_2$  (допированного иттрием) и  $Eu_2O_3$  из базы данных кристаллических материалов PDF-4 [81]. Процедура выполнялась по методу Риттвельда, который обеспечивает «подгонку» параметров профилей эталонной рентгенограммы на основе минимизации её отклонения от экспериментальной.

Поскольку метод Холла-Вильямсона, традиционно используемый для определения размеров и микронапряжений областей когерентного рассеяния (ОКР), позволяет оценивать эти параметры по уширению пиков рентгенограммы исследуемого поликристаллического материала, то вклад этого уширения от различных фракций порошка можно определить аппроксимацией профилей рентгенограмм набором из двух функций распределения. Следует учитывать, что автоматическая обработка методом Ритвельда (например, в используемой программе PowderCell) присваивает эталонам ту или иную фракцию произвольно. [56,59]

### 3. Экспериментальные данные по проведенным исследованиям

#### 3.1 Характеризация порошков

Результаты исследования, различными методами, исходных порошков диоксида циркония, оксида европия и алюмомагниевого шпинели представлены в таблице №3.1.

Таблица №3.1 Результаты исследования исходных порошков

Метод	Лазерная дифракция		БЭТ		СЭМ	
	Размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	Средний размер частиц, нм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, нм	Средний размер частиц, нм
ZrO <sub>2</sub>	0,12 – 1,7	0,476	197,9	5,13	87 - 419	222
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22 - 22,795	4,88	124,21	6,51	66 - 210	164
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,179 - 1,732	0,371	67	25	20 - 273	170

*Диоксид циркония.* Используя метод лазерной дифракции, были определены размеры частиц порошка в водной суспензии, которые составили от ~120 до 450 нм, они представляют собой агломераты размером от 0,5 до 1,7 мкм (рис.8). Средний размер частиц/агломератов составляет 476 нм. В водной суспензии наночастицы образуют крупные агломераты: частицы с размером более 750 нм содержатся в количестве 8 %. Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) были получены значения площади удельной поверхности S, а также рассчитан средний размер частиц, с допущением, что геометрия частиц близка к сферической. По

данным проведенным рентгенофазовым анализом посторонних примесей не обнаружено. Величина ОКР, определенная по методу Ритвельда, составляет 172,1 нм, величина микронапряжений 0.002437.

*Оксид европия.* По данным лазерной дифракции структурные элементы этого порошка имеют размеры от 220 нм до 22,795 мкм; средний размер частиц и агломератов, которые они образуют, составил – 4,88 мкм. Удельная поверхность исследуемого нанопорошка по методу БЭТ составила 6,51 м<sup>2</sup>/г, диаметр частиц в сферическом приближении – 124,21 нм. Анализ РФА показал, что порошок является чистым, не содержащим примесей.

*Алюмомагниева шпинель.* Удельная поверхность исследуемого материала, измеренная методом БЭТ составила 25 м<sup>2</sup>/г. По данным БЭТ-анализа был рассчитан средний размер диаметра частиц, который равняется 67 нм, с допущением, что частицы сферической формы Гранулометрический состав нанопорошка определенный по методу лазерной дифракции показал, что структурные элементы порошка имеют размеры от 179 нм до 1,732 мкм, со средним размером – 371 нм.

Некоторое расхождение между данными о среднем размере структурных элементов полученных разными методами связано с отклонением формы частиц порошка от сферической.

Анализ СЭМ-изображений исходных порошков представленных на рисунке 8, показал, что нанопорошки состоят из частиц с формой, близкой к сферической, размеры частиц составили для шпинели - от 20 до 273 нм, для диоксида циркония - 87-419 нм, для оксида европия - от 66 до 210 нм. Средний диаметр частиц представлены в таблице №3.1. На представленных изображениях наблюдаются как первичные частицы, так и их агломераты размерами от десятков до нескольких сотен нанометров.

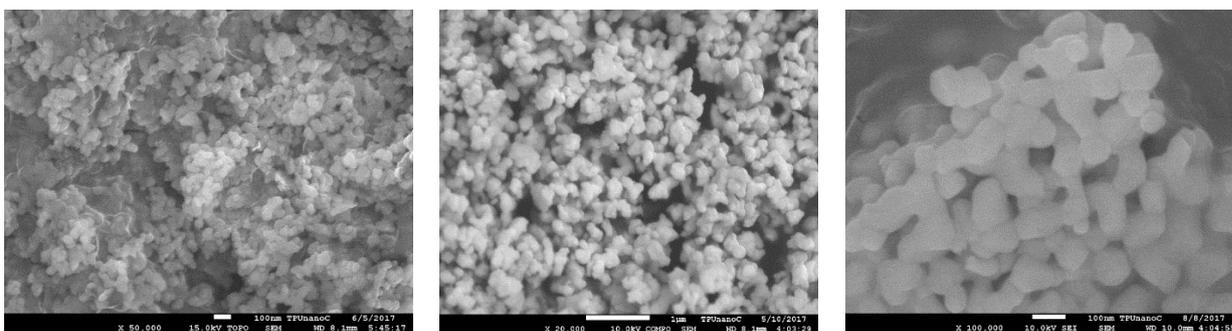


Рисунок 8. СЭМ-изображения исходных порошков (а) -  $MgAl_2O_4$ ; б -  $ZrO_2$ ; в -  $Eu_2O_3$

### 3.2 Исследование полученных образцов

Результаты определения температурного коэффициента расширения ( $\alpha_1$ ) и температурного коэффициента уплотнения, а также измерения плотности гидростатическим методом представлены в таблице № 3.2.

Таблица № 3.2. Данные по электроимпульсному плазменному спеканию образцов и плотности.

Материал	Содержание $Eu_2O_3$ , масс. %	Относительная плотность, %	ТКР ( $\alpha_1$ ), мм/°С	ТКУ ( $\alpha_2$ ), мм/°С
YSZ	0	98,97±1	-0,00089	0,00310
YSZ	0,1	97,99±1	-0,00086	0,01503
YSZ	0,5	98,15±1	-0,00089	0,01093
YSZ	1	99,24±1	-0,00091	0,01479
YSZ	3	97,65±1	-0,00087	0,01554
АМШ	0	98,65±1	-0,00084	0,00187
АМШ	0,1	99,21±1	-0,00094	0,00177

Исходя из данных, представленных в таблице, можно сказать, что допант не оказывает существенного влияния на плотность получаемых компактов для обоих типов керамики. Следует отметить, что в случае добавление допанта к керамике на основе YSZ, происходит повышение термического коэффициента уплотнения на 1 порядок.

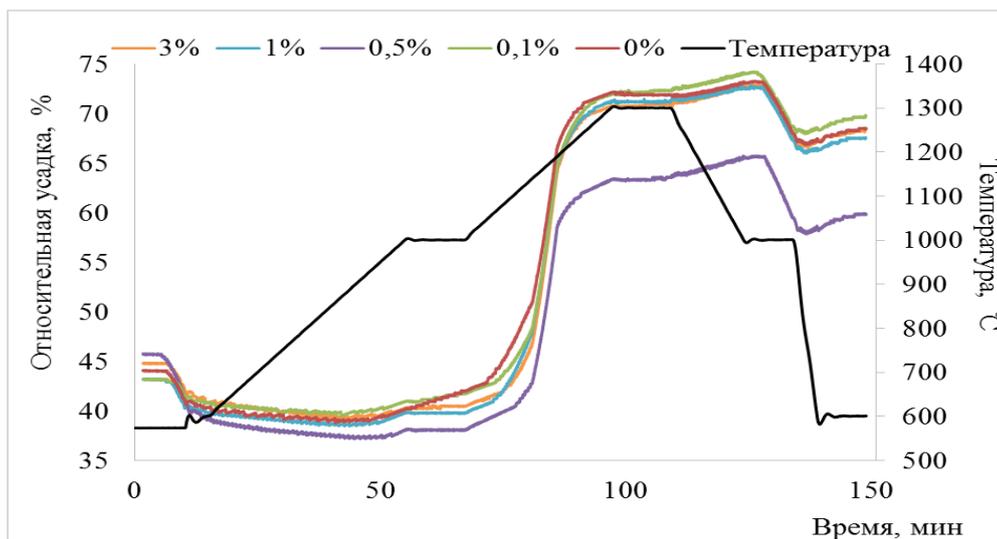


Рисунок 9. График зависимости изменения высоты образцов из YSZ с различным содержанием допанта (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от времени и температуры.

Динамика линейной усадки образцов YSZ-керамики допированной оксидом европия в процессе электроимпульсного спекания при температуре 1300 °C под давлением 140 МПа представлена на рисунке 9.

По данным СПС были построены кривые уплотнения, представленные на рисунке 10 и 11, для керамических образцов на основе алюмомагниево-шпинели и на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония с различным содержанием допанта (оксида европия) соответственно.

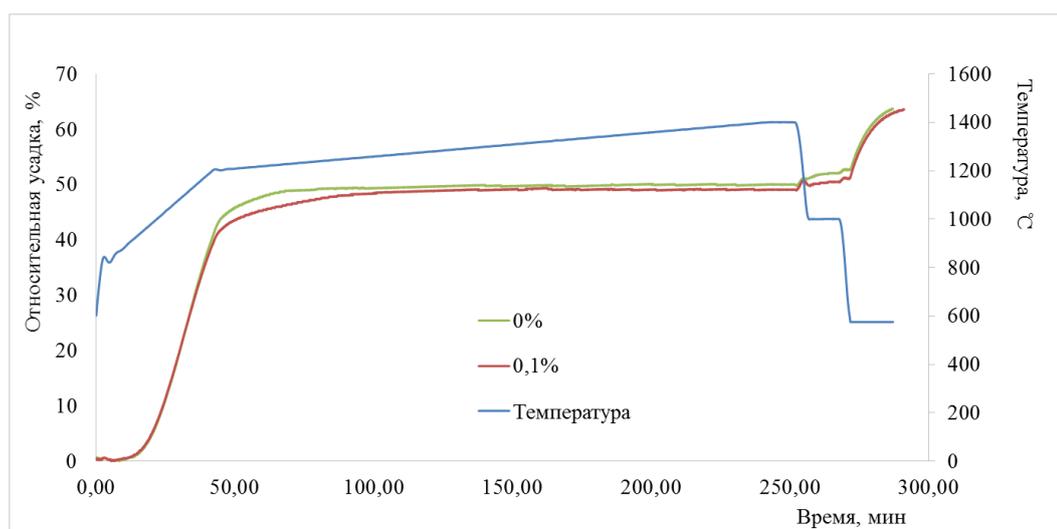


Рисунок 10. График зависимости относительной усадки керамических образцов на основе алюмомагниево-шпинели от времени и температуры при различной концентрации допанта.

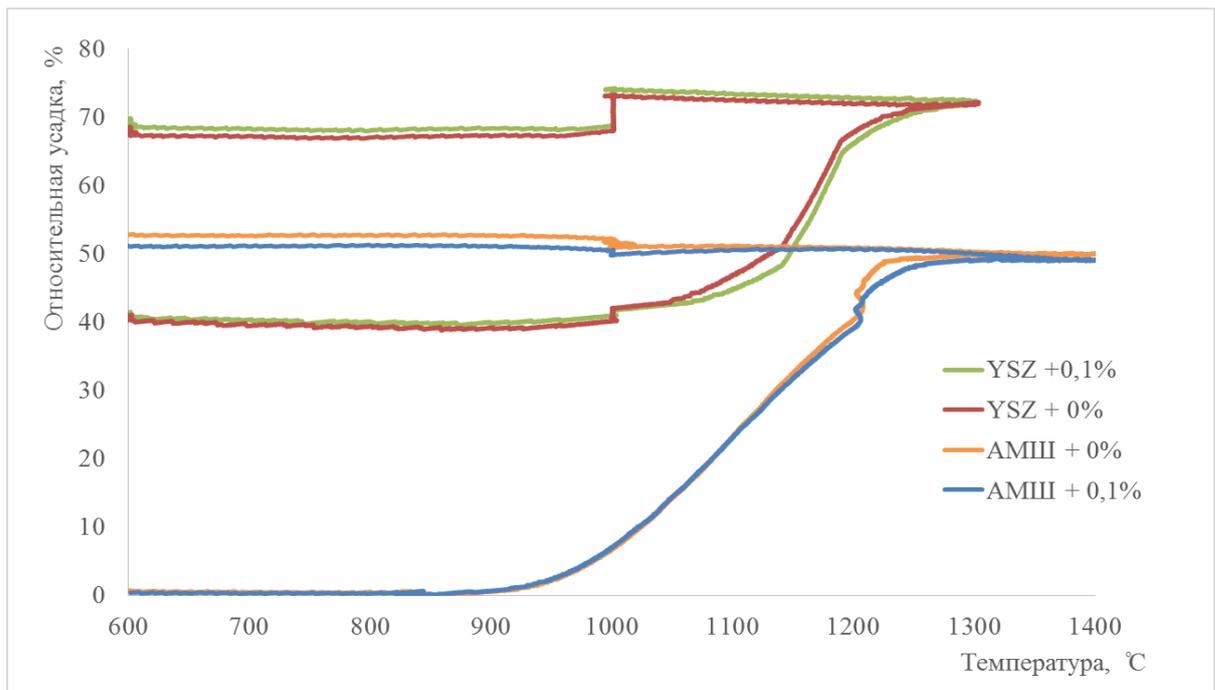


Рисунок 11. График зависимости относительной усадки керамических образцов на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония от времени и температуры при различной концентрации допанта.

Исходя из графика можно сказать, что наличие допанта в количестве 0,1 мас. % не оказывает существенного влияния на относительную усадку получаемых образцов в процессе спекания, но сдвигает точку начала спекания для всех типов исследуемой керамики.

Анализ СЭМ-изображений представленных на рисунках 12 и 13, показывает, что отдельные частицы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  достаточно равномерно распределены в объеме керамики. Крупные частицы допанта, агломераты не разбитые ультразвуковым воздействием, имеют пористую структуру, которую наследует керамика. В процессе СПС частицы, из которых состоит агломерат, спекаются между собой, образуя крупные включения второй фазы, наличие которых оказывает негативное влияние на оптические свойства полученной керамики.

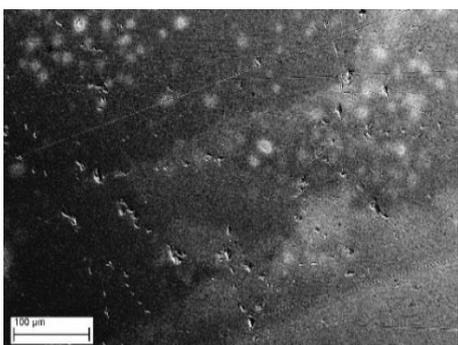


Рис. 12. Типичное СЭМ-изображение поверхности YSZ керамики допированной  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

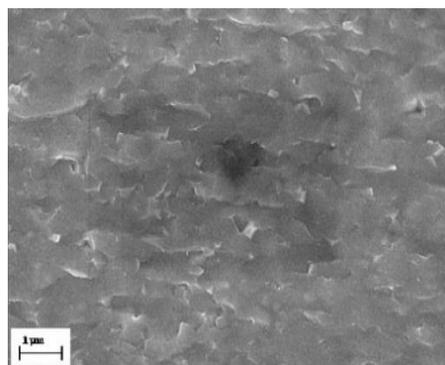


Рис. 13. Типичное СЭМ-изображение микроструктуры YSZ-керамики

Рентгенофазовый анализ керамики показал, что полученные образцы YSZ-керамики состоят из диоксида циркония кубической модификации. Посторонних примесей не обнаружено. Также подтверждено, что АМШ образцы состоят из полностью стехиометрической АМШ кубической модификации. Размер областей когерентного рассеяния, определенный по результатам РФА составил 37 нм

Результаты, полученные в ходе измерения на ультрамикротвердомере DUH-211 – коэффициент текучести и модуль Юнга, и на установке ПМТ-3М – трещиностойкость и твердость образцов с различным содержанием допанта ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) после электроимпульсного плазменного спекания и отжига в атмосфере приведены в таблице № 3.3.

Таблица № 3.3 – Данные по результатам измерений проведенных на DUH-211

Материал	Содержание $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , масс. %	Коэффициент текучести - $C_{it}$ , %	Модуль Юнга(ГПа)	$H_V$ (ГПа) Твердость	$K_{Ic}$ трещиностойкость ( $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-1}$ )
YSZ	0	1,959	152,9±4,1	14,141±0,283	2,370±0,12
YSZ	0,1	1,865	143,7±1,60	13,726±0,275	2,099±0,04
YSZ	0,5	2,266	151,9±1,26	14,121±0,282	2,252±0,02
YSZ	1	2,656	115,5±2,58	13,733±0,275	2,043±0,04
YSZ	3	3,042	136,4±2,40	13,920±0,278	2,160±0,03
АМШ	0	1,29	185	17,21±0,344	3,72±0,075
АМШ	0,1	1,81	143	16,25±0,325	3,39±0,068

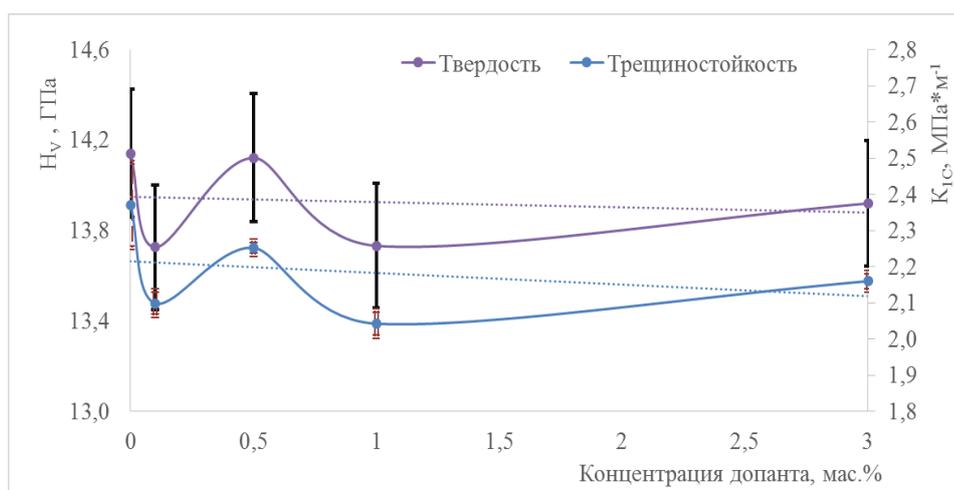


Рисунок 14. зависимость трещиностойкости и твердости исследуемых образцов от концентрации допанта

На рисунке 14 представлены зависимости трещиностойкости и твердости исследуемых образцов по результатам измерения на установке ПМТ-3М. Определенной зависимости не наблюдается. При усреднении результатов, можно выделить прямые которые лежат на графике. Они показывают отсутствие существенного влияния добавки  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на твердость и трещиностойкость YSZ-керамики.

Существенного влияния  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на микротвердость керамики не зафиксировано. Изменение микротвердости не выходит за пределы доверительного интервала измерений этой величины.

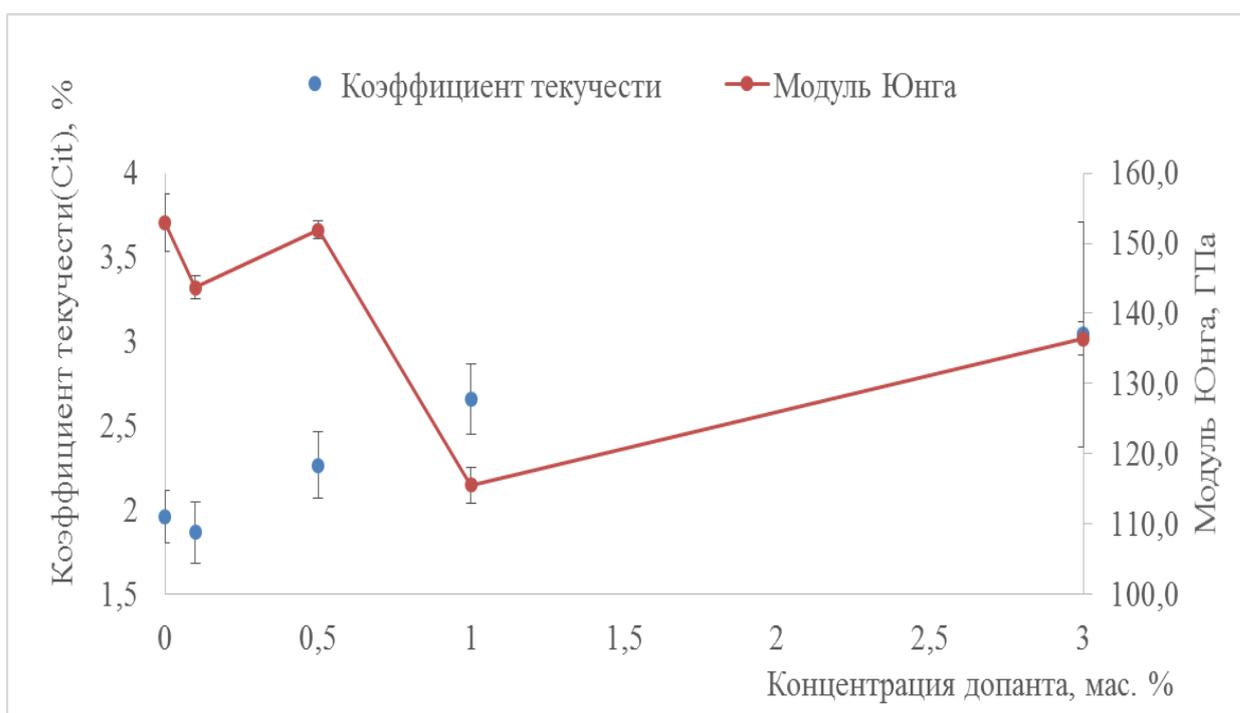


Рисунок 15. График зависимости модуля продольной упругости (модуль Юнга) и коэффициента текучести от концентрации допанта.

Определенной зависимости, на представленных кривых, которую можно описать функцией нет. Установлено, что допирование YSZ керамики 0,1 – 3 мас. % оксидом европия приводит к: изменению трещиностойкости от 2,1 до 2,16  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-1}$ , с максимумом 2,25  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-1}$  – при концентрации 0,5% мас. изменению модуля продольной упругости от 143,7 до 136,4 ГПа, с максимумом 151,9 ГПа при 0,5 % мас. концентрации допанта; изменению

коэффициента текучести от 1,865 % до 3,04 % с максимальным значением при 3 % мас. оксида европия.

*Оптические свойства* керамических образцов полученных методом электроимпульсного плазменного спекания представлены в таблице № 3.4.

Таблица № 3.4. Свойства полученных образцов керамики

Материал	Содержание $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , мас. %	Светопропускание при $\lambda_{600}$ нм, %
YSZ	0	52,50
YSZ	0,1	31,37
YSZ	0,5	43,25
YSZ	1	16,95
YSZ	3	17,77
АМШ	0	51,20
АМШ	1	44,23

В случае АМШ при для длины волны 600нм наличие допанта оксида европия с содержанием 0,1 % мас. - снижение светопротускания составляет ~8,5%, для керамики на основе диоксида циркония при аналогичном содержании допанта снижение светопротускания составляет ~20,5%. Результаты исследования оптических свойств представлены на рисунках 16 и 17, для керамических образцов на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония и на основе алюмомагниевоы шпинели, соответственно.

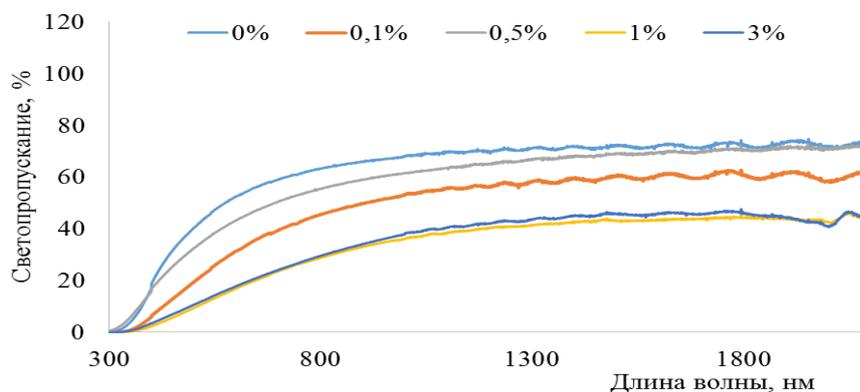


Рисунок 16. График зависимости светопротускания от длины волны для различных концентраций допанта для керамики на основе YSZ.

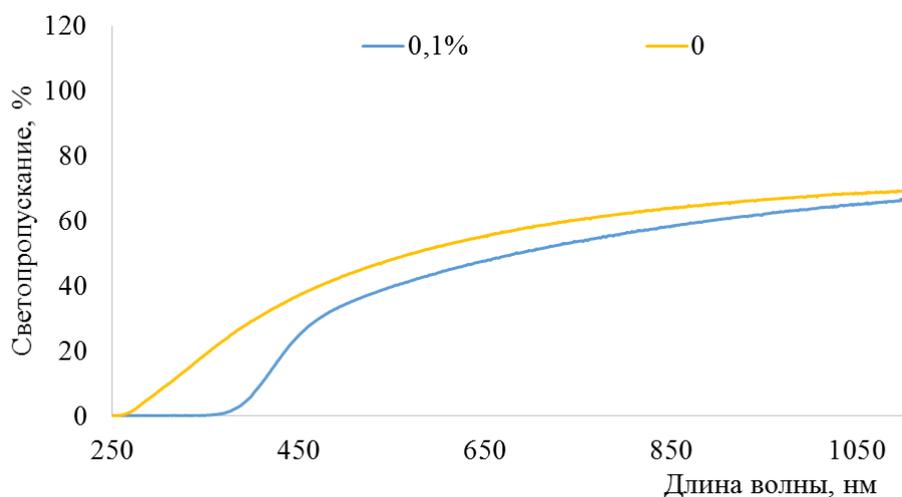


Рисунок 17. График зависимости светопропускания от длины волны для различных концентраций допанта для керамики на основе алюмомагниево-шпинели.

Исходя из графических зависимостей для двух видов керамики с различным содержанием допанта, можно увидеть, что наличие допанта оказывает негативное влияние на светопропускание образцов.

Также на рисунке 18 представлен график зависимости светопропускания для обоих типов керамики от длины волны.

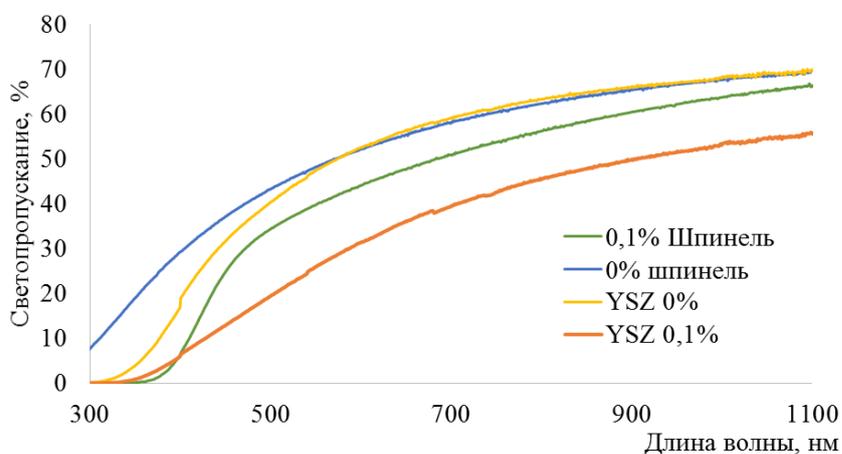


Рисунок 18. Общий график зависимости светопропускания от длины волны для различных концентраций допанта для обоих типов керамических образцов.

В тоже время для керамических образцов на основе АМШ, следует отметить что введение допанта смещает область светопропускания, чистый от допирования образец начинает пропускать свет с длиной волны от ~250

нм, в то время как допированный образец начинает пропускать свет только при достижении длины волны 350 нм. Таким образом, введение допанта в керамику на основе АМШ позволяет изменять спектр пропускания света. На длине волны 400 нм керамические образцы допированные европием практически не пропускают свет – показатель светопропускания менее 5%, в то время как в отсутствие допанта показатель светопропускания керамических образцов составляет ~30%.

Для керамики на основе YSZ наблюдается похожая зависимость, однако граница пропускания сдвигается в область 350 нм.

В случае дальнейшего повышения концентрации допанта для YSZ-керамики наблюдается понижение светопропускания, аналогичная картина наблюдается и для керамики на основе алюмомагниево-шпинели. Для YSZ керамики при содержании 1 и 3 % масс. допанта светопропускание образца снижается более чем на 30%.

*Люминесценция.* Результаты исследования спектров люминесценции керамики представлены на рисунках 19 и 20 для YSZ- и АМШ-керамики соответственно.

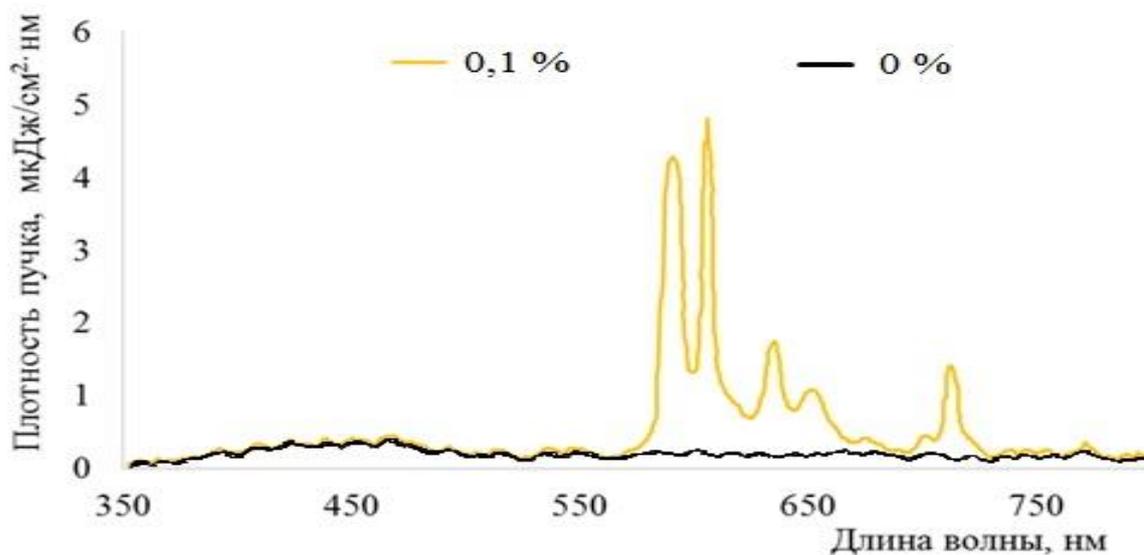


Рисунок 19. Спектр катодолюминесценции YSZ керамики с содержанием 0,1% массовой доли оксида европия.

Для образцов YSZ-керамики с европием зарегистрированы выраженные максимумы на длинах волн 592 нм, 606 нм, 636 нм и 714 нм, которые в свою очередь являются характерными для иона  $\text{Eu}^{3+}$  [82].

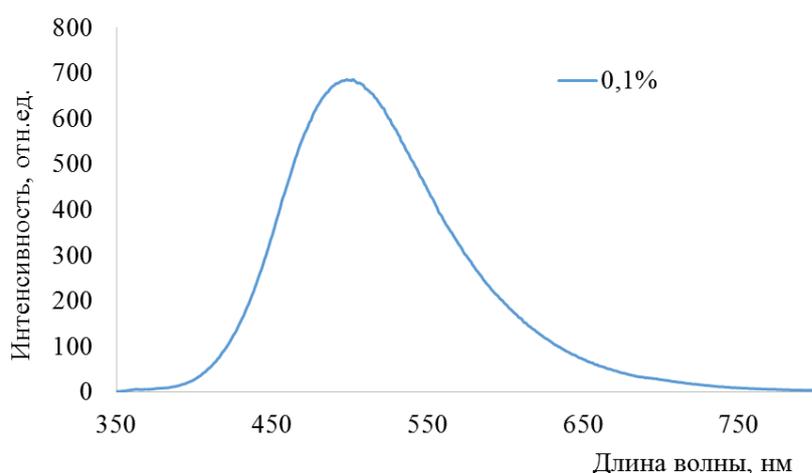


Рисунок 20. График зависимости интенсивности фотолюминесценции от длины волны для АМШ керамики с 0,1% массовой долей оксида европия.

Из графика видно что керамический образец на основе АМШ с содержанием европия 0,1 % мас., люминесцирует с максимальной интенсивностью ~680 отн.ед при длине волны 500 нм.

## Заключение

В результате проведенных исследований изготовлены образцы люминесцентной прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного кубического диоксида циркония допированные 0,1 - 3 мас. % оксида европия, а так же на основе алюмомагниевого шпинели с 0,1 % мас. допанта.

Установлено, что введение  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в керамику на основе YSZ приводит к увеличению температуры начала интенсивной усадки на  $\sim 20$  °С; температуры окончания интенсивной усадки с на  $\sim 15$  °С - для содержания допанта 0,1% мас. дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  от 0,1 до 3 приводит к увеличению характерных температур на 30 °С.

Существенного влияния  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на микротвердость керамики не зафиксировано. Изменение микротвердости не выходит за пределы доверительного интервала измерения этой величины.

Установлено, что допирование YSZ керамики 0.1 – 3 мас. % оксидом европия приводит к: изменению трещиностойкости от 2,1 до 2,16 МПа\*м<sup>-1</sup>, изменению модуля продольной упругости от 143,7 до 136,4 ГПа, изменению коэффициента текучести от 1,865 % до 3,04 %.

Установлено, что концентрация допанта оказывает существенное влияние на оптические свойства керамики, наличие допанта приводит к снижению светопропускания, в случае АМШ на длине волны 600 нм введение 0,1 % мас. оксида европия понижает светопропускания на  $\sim 7\%$ , для YSZ керамики с аналогичном содержании допанта светопропускание понижается на  $\sim 21\%$ .

С точки зрения практического применения YSZ-керамики, оптимальным сочетанием оптических (светопропускание при длине волны 600 нм) и упругопластических свойств (микротвердость, трещиностойкость, модуль продольной упругости, коэффициент текучести) обладает керамика содержащая 0,1 мас. % оксида европия.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич

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

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Материально-технические ресурсы на НИР составили 815799 руб. Информационные ресурсы: научные статьи, учебники по теме исследования. Человеческие ресурсы НИР: В исследовании задействованы 2 человека, магистрант-исполнитель, научный руководитель
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ

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

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	- Организация и планирование работ по разработке технологии получения прозрачной керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония и алюмомагниевого шпинели, допированных оксидом европия с различной концентрацией, с контролируемым значением светопропускания.
2. Разработка устава научно-технического проекта	-Расчет общей себестоимости разработки
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	-Определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НТИ, - Формирование бюджета НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	-Оценка научно-технического уровня исследования

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

1. Иерархическая структура работ
2. Матрицы SWOT-анализа
3. Диаграмма Ганта
4. Смета затрат на оплату труда
5. Определение интегрального показателя ресурсоэффективности

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рагозин Д. В.	К.И.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич		

## **4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

В данной научно-исследовательской работе проводится исследование изучение процессов электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамик с добавками оксидов редкоземельных элементов различных концентраций и их влияние на оптические и физико-механические свойства. Целью раздела является оценка коммерческой ценности разработки. Это необходимое условие при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Для изготовления люминесцентной прозрачной керамики, был использован метод СПС, за основу были взяты алюмомагниева шпинель и иттрий стабилизированный диоксид циркония, добавкой к основной керамике служил оксид европия. В результате была получена люминесцентная прозрачная керамика и проведен анализ ее свойств.

Цель раздела – комплексное описание и анализ финансово-экономических аспектов выполненной работы. Необходимо оценить полные денежные затраты на исследование (проект), а также дать хотя бы приближенную экономическую оценку результатов ее внедрения. Это в свою очередь позволит с помощью традиционных показателей эффективности инвестиций оценить экономическую целесообразность осуществления работы.

### **4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования**

В качестве потенциальных потребителей результатов исследования могут выступать как гражданская промышленность, а так же для военных разработок (в качестве прозрачной брони). Исследования и результаты

полученные в работе будут полезны при изготовлении из алюмомагниевой шпинели или иттрий стабилизированного диоксида циркония прозрачных линз для сверхмощных лазеров, а также различных иллюминаторов в летательной технике. Осуществим SWOT представленный в таблице № 4.1– анализ позволяет дать оценку различным факторам и связанным с ними явлениями, которые могут как способствовать так и препятствовать достижению успеха НИР.

Таблица № 4.1 SWOT анализ.

Сильные стороны	Возможности
С1.Уникальность метода С2.Получение высококачественных изделий С3.Данная методика является экономически выгодной, ресурсоэффективной; С4.Возможность применения методики для большинства металлов С5.Методика является перспективной; С6.Меньшее время изготовление детали по сравнению с методами - аналогами.	В1.Возможности получения различных патентов; В2.Использование во многих отраслях науки и техники; В3.Появление большого спроса на продукцию.
Слабые стороны	Угрозы
Сл1.Сложное оборудование; Сл2.Сложность подбора режима; Сл3.Нет возможности обеспечить крупносерийное производство.	У1.Неправильный выбор режима У2.Рост стоимости сырья; У3.Не обеспечение нужного количества выпускаемых деталей.

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 найти оптимальный режим 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.

Планирование исследования – это составление календарных планов выполнения комплексов работ, определение денежных средств, необходимых для их реализации, а также трудовых и материальных ресурсов.

Структура работ в рамках научного исследования. Информация об участниках проекта представлена в табличной форме (таблица 4.2.)

Таблица 4.2 *Рабочая группа проекта*

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции
1	Хасанов О.Л., профессор кафедры ИШНПТ	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию, координирует деятельность участников проекта
2	Карауглан А.А., магистр кафедры ИШНПТ	Исполнитель по проекту	Выполнение экспериментальной части

Таблица 4.3 *Перечень этапов, работ и распределение исполнителей*

Основные этапы	№ этапа	Содержание работы	Должность исполнителя
Разработка задания НИР	1	Составление и утверждение задания НИР	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент-дипломник
	3	Выбор моделей и способов анализа	Студент-дипломник, руководитель.
	4	Выбор направления исследований, Календарное планирование.	Руководитель.
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Подготовка исходных порошков Подготовка образцов	Студент-дипломник
	6	Изучение полученных образцов	Студент-дипломник
	7	Оформление и обработка данных	Студент-дипломник
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ полученных результатов, выводы	Руководитель, студент-дипломник
	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, студент-дипломник
Оформление отчета по НИР	10	Оформление отчета	Студент-дипломник

### 4.3 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения ВКР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит предположительный характер, т.к. зависит от множества факторов. Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости инновационной разработки. Поэтому

необходимо определить трудоемкость работ каждого участника научного исследования.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости используется следующая формула:

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

где  $t_{min}$  – минимальная продолжительность работы, дн.;  $t_{max}$  – максимальная продолжительность работы, 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 ( $T_{р\delta}$ ) ведется по формуле:

$$T_{р\delta} = \frac{t_{ож}}{K_{вн}} \cdot K_{д}$$

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).

Расчет продолжительности этапа в календарных днях ведется по формуле:  $T_{к\delta} = T_{р\delta} \cdot T_{к}$

где  $T_{к\delta}$  – продолжительность выполнения этапа в календарных днях;  $T_{к}$  – коэффициент календарности, позволяющий перейти от длительности работ в рабочих днях к их аналогам в календарных днях, и рассчитываемый по формуле:

$$T_{к} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вд} - T_{пд}}$$

Где,  $T_{кал}$  – календарные дни;  $T_{вд}$  – выходные дни;  $T_{пд}$  – праздничные дни.

$$T_{к} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48$$

Результаты расчетов временных показателей проведения научного исследования представлены в таблице № 4.4

Таблица № 4.4– Временные показатели проведения НИР

Номер этапа	Название работы	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях $T_{рд}$	Длительность работ в календарных днях, $T_k$
		$t_{min}$ , чел.-дни	$t_{max}$ , чел.-дни	$t_{ож}$ , чел.-дни			
1	Составление и утверждение задания НИР	2	2	2	1	2	2,96
2	Подбор и изучение материалов по теме	18	28	22	1	22	32,56
3	Выбор моделей и способов анализа	25	30	28	2	14	20,72
4	Выбор направления исследований, Календарное планирование.	2	2	2	1	2	2,96
5	Подготовка исходных порошков Подготовка образцов	10	20	14	1	14	20,72
6	Изучение полученных образцов	10	20	12	1	12	17,76
7	Оформление и обработка данных	8	15	9	1	9	13,32
8	Анализ полученных результатов, выводы	12	18	16	2	8	11,84
9	Оценка эффективности полученных результатов	5	8	6	2	3	4,44
10	Оформление отчета	4	10	6	1	6	8,88

Итого  $T_k = 136$  дней

Таблица № 4.4 показывает продолжительность и сложность работы преподавателя и студента на каждом этапе. Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ [83 ,84]. Смотрите таблицу № 4.5.

Таблица 4.5 Диаграмма Ганта. Линейный график работ.

Номер этапа	Этап работы	Исполнитель	$T_{pj}$ , раб. дн.	Продолжительность работ															
				Янв.		Фев			Март			Апр			Май				
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	Составление и утверждение задания НИР	Руководитель	2,96	■															
2	Подбор и изучение материалов по теме	Исполнитель	32,56	■	■	■	■	■											
3	Выбор моделей и способов анализа	Исполнитель	20,72				■	■	■										
		Руководитель	14				■	■	■										
4	Выбор направления исследования, Календарное планирование	Руководитель	2,96							■									
5	Подготовка исходных порошков Подготовка	Исполнитель	20,72								■	■	■						

	образцов																	
6	Изучение полученных образцов	Исполнитель	17,7 6															
7	Оформление и обработка данных	Исполнитель	13,3 2															
8	Анализ полученных результатов, выводы	Исполнитель	11,8 4															
		Руководитель	8															
9	Оценка эффективности и полученных результатов	Исполнитель	4,44															
		Руководитель	4															
10	Оформление отчета	Исполнитель	8,88															

Исполнитель магистрант ██████████, научный руководитель - ██████████

В таблице № 4.6 представлено время затраченное каждым из исполнителей на выполнение проекта.

Таблица № 4.6. Рабочее время исполнителей проекта

Показатели	Руководитель	Исполнитель
Продолжительность работы над проектом, в рабочих днях	32	136

Продолжительность исследования составит 136 календарных дней. Из них 136 дней – занятость исполнителя; 32 дня – занятость руководителя.

#### 4.4. Расчет сметы затрат на выполнение проекта

Составление сметы научного исследования является необходимым условием. Она должна отражать расходы, связанные с выполнением

исследования. В процессе формирования бюджета НИ расчет сметной стоимости выполняется по следующим статьям:

- 1) Амортизация;
- 2) Электроэнергия (без освещения);
- 3) Полная заработная плата;
- 4) Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- 5) Материалы
- 6) Накладные расходы.

#### **4.5. Расчет амортизационных расходов**

Во время использования машины, машина неизбежно будет иметь старое явление, поэтому мы должны рассчитать старые потери оборудования.

Используемая формула:

$$Зоб=(Ц \cdot Fф)/(Fн \cdot Fсс)$$

где Ц – цена оборудования, руб.; Fн – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч; Fсс – срок службы оборудования, год; Fф – фактическое время занятости оборудования, ч. Fн= 250 дней = 6000

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице № 4.7.

Таблица № 4.7. Расчет амортизационных расходов

Наименование оборудования	Ц, руб.	Fсс, год	Fф, ч.	Зоб, руб.
Установка «SPS-515S»	14 млн.	20	900	105000
Установка «JSM-7500FA»	16 млн	20	300	40000
Спектрофотометр СФ-256 БИК	200000	20	30	50
Установка XRD-7000S	12 млн.	15	50	5000
Установка SALD 7101	1.5 млн	15	100	1250

Ультрамикротвердомер ДУН-211S	2 млн.	10	600	10000
БЭТ – анализатор Sorbi	600000	10	100	500
<b>Итого:</b>				<b>161800</b>

#### 4.6. Расчет затрат на электроэнергию

Расчет затрат на электроэнергию производится по формуле:

$$\mathcal{E} = \text{Ц} \cdot \text{N} \cdot \text{n} \cdot \text{t}_{\text{зан.ч}}$$

где Ц — стоимость 1 кВт/ ч электроэнергии, руб; N — мощность оборудования, кВт; n — количество единиц оборудования одного вида, ед.;  $t_{\text{зан.ч}}$  — время занятости оборудования, ч.

Для ТПУ  $\text{Ц}_{\mathcal{E}} = 5,748$  руб./кВт·час (с НДС).

Вычисленные затраты на электроэнергию представлены в таблице № 4.8.

Таблица 4.8. Расходы на электроэнергию.

Наименование оборудования	Цена, Ц, р	N, кВт	n	$t_{\text{зан.ч}}$ , ч	Затраты, р.
Установка «SPS-515S»	5,748	50	1	900	258660
Установка «JSM-7500FA»	5,748	30	1	300	51732
Спектрофотометр СФ-256 БИК	5,748	0,04	1	30	7
Установка XRD-7000S	5,748	3	1	50	862
Установка SALD 7101	5,748	0,05	1	100	29
Ультрамикротвердомер ДУН-211S	5,748	0,03	1	600	103
БЭТ – анализатор Sorbi	5,748	0,8	1	100	460
<b>Итого:</b>					<b>311853</b>

#### 4.7. Основная заработная плата

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда). Расчет заработной платы персоналу сведен в таблицу [85].

Заработная плата определяется в соответствии с количеством отработанного времени по теме и установленным штатно-должностным окладом.

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года 10,4;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн. 251.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p$$

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

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

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

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

$Z_m(\text{руководитель})=26300*(1+0,3+0,2)*1,3=51285$  руб.

$Z_m(\text{магистр})=9893*(1+0,3+0,2)*1,3=19291$  руб.

Расчет основной заработной платы приведен в таблице № 4.9.

Таблица № 4.9 Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$ , руб	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , руб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2124	32	67968
магистр	9893	0,3	0,2	1,3	19291	799	136	108664

#### 4.8. Расчет затрат на социальный налог

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп})$$

где,  $k_{внеб}$  – (0,3) коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.). На 2019 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%.

магистр:  $C_{внеб}=0,30*108664= 32600$  руб.

Руководитель:  $C_{внеб}=0,30*67968 = 20390$  руб.

$C_{внеб}= C_{внеб}(\text{магистр})+ C_{внеб}(\text{Руководитель})= 52990$  руб.

#### 4.9 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не включенные в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии(освещения), почтовые и телеграфные расходы, предоставление самих исходных материалов используемых в научно исследовательской работе, размножение текстовых материалов связанных с НИР и т.д.

Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма расходов всех предыдущих статей}) * k_{\text{нр}}$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$Z_{\text{накл}} = (52990+311853+176632+161800) * 0,16 = 112524 \text{ руб.}$$

#### 4.10 Расчет общей себестоимости разработки

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно – технической продукции [86,87]. Определение бюджета затрат на научно – исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице № 4.10.

Таблица № 4.10. Полная смета затрат

Статьи	Затраты, руб.
Амортизация оборудования	161800
Заработная плата	176632
Затраты на электроэнергию	311853
Отчисления на социальные нужды	52990

Накладные расходы	112524
<b>Итого</b>	<b>815799</b>

Таким образом, суммарно бюджет разработки составил **815799** рублей. Большая сумма обоснована большой стоимостью оборудования для работы.

#### **4.11 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования**

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} \quad (4.10)$$

Где,  $I_{\Phi}^p$  – интегральный финансовый показатель разработки;  $\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;  $\Phi_{\max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$\Phi_{pi} = 815799$  рублей – себестоимость НИР

$\Phi_{pi1} = 1006924$  рублей – стоимость НИР аналогичных исследований предыдущего года

$\Phi_{pi2} = 1133552$  рублей – стоимость НИР аналогичного исследования

$I_{\Phi}^p = \frac{815799}{1133552} = 0,72$  – интегральный финансовый показатель НИР

$I_{\Phi}^p = \frac{1006924}{1133552} = 0,89$ - интегральный финансовый показатель исследования предыдущего года

$I_{\Phi}^p = \frac{1133552}{1133552} = 1$  - интегральный финансовый показатель аналогичного исследования

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы).

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

$$I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a \quad (4.11)$$

где  $I_m^p, I_m^a$  – интегральный показатель ресурсоэффективности;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го параметра;

$b_i^p, b_i^a$  – бальная оценка  $i$ -го параметра для разработки и аналога;

$n$  – Число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведён в таблице № 4.11.

Таблица № 4.11 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	НИР	Предыдущий год	Аналогичное исследование
Актуальность	0,2	5	5	5
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,2	4	4	5

Помехоустойчивость	0,1	5	5	5
Прозрачность получаемых образцов	0,2	5	4	4
Энергосбережение	0,1	4	4	4
Материалоемкость	0,2	5	4	5
Итого	1	4,7	4,3	4,7

$I_m^p=4,7$  – интегральный показатель ресурсоэффективности НИР;

$I_m^{a1}=4,3$  – интегральный показатель ресурсоэффективности предыдущего года;

$I_m^{a2}=4,7$  – интегральный показатель ресурсоэффективности аналогичного исследования.

Интегральный показатель эффективности разработки ( $I_{финр}^p$ ) и аналога ( $I_{финр}^a$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_{\phi}^a} \quad (4.12)$$

$I_{финр}^a = \frac{4,7}{0,72} = 6,52$  – интегральный показатель эффективности НИР;

$I_{финр}^a = \frac{4,3}{0,89} = 4,83$  – интегральный показатель эффективности предыдущего года;

$I_{финр}^a = \frac{4,7}{1} = 4,7$  – интегральный показатель эффективности аналогичного исследования.

Сравнение интегрального показателя эффективности текущей разработки и аналогов позволит определить сравнительную эффективность

проекта (таблица № 4.12) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} \quad (4.13)$$

Таблица № 4.12 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,72	0,89	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	4,3	4,7
3	Интегральный показатель эффективности	6,52	4,83	4,7
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,35	1	0,97

#### **4.12. Выводы по разделу**

В данной главе проведен SWOT анализ научного исследования, в ходе которого были выявлены сильные и слабые стороны проекта.

Для лучшего планирования проведения работ и лучшей реализации труда исполнителей была построена ленточная диаграмма Ганта, которая наглядно иллюстрирует какое время необходимо затратить для осуществления НИР.

Также была определена смета научного исследования, выявлены основные статьи расходов. С помощью нее можно оптимизировать затраты в будущем при проведении аналогичных исследований. Примерная сумма для осуществления НИ составила 815,8 тыс. рублей.

Сравнив значения интегральных показателей эффективности можно сделать вывод, что разработка в магистерской диссертации является более эффективным вариантом решения задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. В виду меньшего расхода средств и ресурсов при получении прозрачной люминесцентной керамики на основе AMШ и YSZ, причем прозрачность получаемых образцов выше чем в исследуемых аналогов, что в свою очередь является одним из важнейших критериев успешности НИР.

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич

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

Тема ВКР:

Разработка люминесцентных керамик на основе диоксида циркония и алюмо-магниево-шпинели

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p><i>Объект исследования - нанопорошки оксидов алюмомагниево-шпинели, иттрий стабилизированного диоксида циркония и оксида европия, а также керамические образцы полученных методом СПС из первых</i>  <i>Рабочее место – лаборатории кафедры наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета расположенные в корпусе №10.</i>  <i>Используемые приборы – аналитические весы, ультразвуковая ванна, установка СПС, оборудование для анализа свойств.</i></p>
---	--

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

<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p><i>Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019); ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения); ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.</i></p>
<p><b>2. Производственная безопасность:</b></p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p><i>Вредные проявления факторов производственной среды: Отклонение показателей микроклимата, электромагнитное излучение, превышение уровня шума, недостаточная освещенность рабочей зоны, потенциальные риски при работе с нанопорошками.</i>  <i>Опасные проявления факторов производственной среды: электротравмы при неправильной работе с электроприборами, термические ожоги.</i></p>
<p><b>3. Экологическая безопасность:</b></p>	<p><i>Негативное воздействие на окружающую среду: контакт наночастиц с организмом человека, а также взаимодействие с окружающим миром.</i></p>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p>	<p><i>При работе в лаборатории наиболее вероятной ЧС является возникновение пожара.</i></p>

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Старший преподаватель	Исаева Е.С.			

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
4БМ72	Карауглан Аркадий Андреевич		

## 5 Социальная ответственность

### 5.1 Введение

Настоящая работа направлена на анализ свойств прозрачных керамических изделий на основе алюмомагниевого шпинели и иттрий стабилизированного диоксида циркония, допированных европием с различным содержанием, полученных в результате электроимпульсного плазменного спекания, которые находят широкое применение в оптической технике, в качестве линз и преобразователей излучения [88].

Экспериментальные работы проходили в лаборатории ТПУ корпуса №10. Лаборатория отделения наноматериалов и нанотехнологий, Инженерная школа новых производственных технологий Томского политехнического университета (НМНТ ИШНПТ ТПУ), г. Томск;

В связи с развитием оптического приборостроение возникает проблема, получения прозрачной керамики с контролируемым спектром светопропускания. Прозрачные керамические образцы на основе алюмомагниевого шпинели и иттрий стабилизированного диоксида циркония с различным содержанием допанта оксида европия сочетают в себе высокие физико-механические свойства керамики при этом являясь оптически прозрачными для широкого диапазона длин волн. В виду этого исследование влияния концентрации допанта на оптические и физико-механические свойства представляют интерес для нынешней науки и техники.

## 5.2 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Список опасных и вредных веществ регламентируются постановлением гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г.. Согласно постановлению наноматериалы не относятся к опасным веществам, если достоверными источниками не доказано обратное. Важнейшим объектом внимания при оценке риска для здоровья, связанного с наноматериалами, является использование наночастиц и наноматериалов в окружающую среду в процессе их производства [89]. Исследуемые порошки иттрий стабилизированного диоксида циркония, алюмомагниевого шпинели и оксида европия относятся к не токсичным наночастицам, и по методам использования и анализа не представляют опасности для человека.

В лабораторию допускаются только лица, достигшие совершеннолетия, являющиеся сотрудниками или студентами (в т.ч. студенты по обмену, лица, выполняющие практические, курсовые и дипломные работы). Проинструктированные ответственным за лабораторию и оборудованные безопасным приёмом труда, инструктаж проводится на основании государственного эталона – ГОСТ 12.0.004-90 «Организация обучения по сохранности труда. Общие положения»[90]. Обязательность обучения и инструктирования работников по охране труда отражены в Трудовом кодексе Российской Федерации. Работодатель должен организовать проведение инструктажей, обучение и стажировку по безопасным способам выполнения работ, оказанию первой доврачебной помощи пострадавшим. Сотрудники научно- технической лаборатории обязаны регулярно проходить медицинское обследование [91].

При работе с наночастицами и наноструктурными материалами все работники должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты такими как очки, при необходимости маской для защиты дыхательных путей, халатом [92]. Контроль за исполнением требований законодательной

базы осуществляется Федеральной инспекцией труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации.

Так же работники лаборатории должны проводить технологический перерыв каждые 1,5 – 2 час продолжительностью не менее 15 минут. Проветривание помещения проводится после влажной уборки в конце рабочего дня.

В лаборатории должны присутствовать следующие средства пожаротушения:

- порошковый огнетушитель;
- ящик с сухим песком;
- лопата.

Данная зона должна обозначаться красным цветом, согласно ГОСТ Р 12.4.026-2001 [93].

Соблюдение всех правил по охране труда может в достаточной мере гарантировать безопасность работников предприятий. Охрана труда работников на предприятии лежит на руководстве предприятия, а отвечает за нее – инженер по технике безопасности.

Согласно ТК РФ, N 197 -ФЗ каждый работник имеет право на рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда. Основные эргономические требования организации рабочей зоны исследователя:

- Отсутствие лишних объектов;
- Рабочее оборудование должно соответствовать технике безопасности и быть удобным;
- Освещение рабочего места должно соответствовать нормам;
- Помещение должно хорошо проветриваться.

Организация обслуживания рабочего места означает его обеспечение средствами, предметами труда и услугами, необходимыми для осуществления трудового процесса. Правильно организовать рабочее место – это значит создать безопасные и удобные условия для ведения работы, а

так же обеспечить его в соответствии со специализацией и технологическим назначением, достичь рационального уровня использования оборудования и рабочего времени, наладить обслуживание рабочего места средствами связи и оргтехники, а также доступ к материальному и информационному обеспечению. При этом материально-технические средства должны быть размещены в зоне рабочего места в соответствии с содержанием выполняемой работы и требованиями рациональных трудовых приемов [94].

### 5.3 Анализ опасных и вредных производственных факторов.

Производственные факторы подразделяются на: вредные и опасные производственные факторы. Согласно определениям, опасный производственный фактор считается, если его воздействие на работающего, может привести в определённых условиях, к травме или внезапному ухудшению здоровья. Так же существует вредный производственный фактор, который приводит к заболеванию или снижению работоспособности и в зависимости от уровня и продолжительности воздействия данный фактор может стать опасным [95].

Возможные опасные и вредные факторы в ходе проведения НИР представлены в таблице № 5.1.

Таблица № 5.1 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разраб отка	Изгото вление	Эксплу атация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов; СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий; СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности; СП 42.13330.2011. Естественное и искусственное освещение. – М.: Минстрой России. – 2011; ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности; СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки;
2. Электромагнитное излучение	+	+	+	
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	
4. Повышенный уровень шума.		+	+	

*Отклонение показателей микроклимата.* Микроклимат производственной среды определяется следующими параметрами: температура, относительная влажность и скорость движения воздуха, а также температура окружающих объектов (поверхностей). Сочетания данных параметров оказывает непосредственное влияние на состояние и здоровье человека, что в свою очередь влияет на профессиональную деятельность и правильность выполнения своей работы.

Согласно классификации профессиональной деятельности по категориям тяжести на основании общих энергозатрат, инженерная и исследовательская деятельность относится к категории легких работ (I б). Оптимальными параметрами микроклимата для данной категории служат следующие показатели:

- Для холодного периода года: температура 21-23 °С, влажность 40-60%, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с.
- Для теплого периода года: температура 22-25 °С, влажность 40-60%, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с.

Для работы в зимнее время года обеспечивается отопление помещения. В летний период рабочая температура поддерживается постоянным кондиционированием.

Для создания правильного микроклимата рабочей зоны необходимо, чтобы размеры помещения соответствовали нормам вместимости используемого оборудования и непосредственным работникам лаборатории. Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 [96], на одного рабочего должно приходиться: площадь - 4,5 м<sup>2</sup>, объем воздуха 20 м<sup>3</sup>. Помещение в котором производились работы имеет параметры: длина 8 м, ширина 6 м, высота 4 м, общая площадь 48 м<sup>2</sup>, общий объем 172 м<sup>3</sup>. Установка для электроимпульсного плазменного спекания и прочее оборудование занимает площадь 24 м<sup>2</sup>. Одновременно в лаборатории может работать до 5 человек.

*Электромагнитное излучение.* Последующий анализ и обработка данных полученных по результатам проводимых исследований, предполагает использование ПЭВМ. Что говорит о том что человек выполняющий исследования будет сталкиваться с влиянием электромагнитных полей. Нормами СанПиН 2.2.4.1191–03 установлены предельно допустимые уровни электромагнитного поля промышленной частоты (50Гц). Избыточное воздействие электромагнитного поля может стать причиной неврологических нарушений, бессонницы, привести к сбоям в работе желудочно-кишечного тракта и прочим негативным последствиям. Защита в случае избыточного электромагнитного излучения осуществляется с помощью поглощающих или отражающих экранов.

*Недостаточная освещенность рабочей зоны.* Недостаточное освещение может снижать зрительную работоспособность, приводить к снижению концентрации, помимо этого возможны такие последствия как развитие офтальмологических заболеваний, перегруз центральной нервной системы, и негативное влияние на психоэмоциональное состояние рабочего. Помимо естественного освещения, которое обеспечивается окнами, научно-техническая лаборатория оснащена системой искусственного освещения, при включении которой освещенность соответствует нормам СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 [97] и СП 52.13330.2011 [98] Норма освещенности для лаборатории составляет не менее 400 лк средней горизонтальной освещенности

*Повышенный уровень шума.* Шум - это беспорядочное сочетание звуков различной частоты и интенсивности, возникающих в результате механических колебаний в упругой среде. Основными источниками шума во время НИР являются: магнитная мешалка и ультразвуковая ванна, а также установка по электроимпульсному плазменному спеканию. Эти приборы провоцируют возникновение звуковых колебаний в рабочей зоне.

Непрерывная работа в условиях повышенного уровня шума может стать причиной снижения работоспособности персонала, вызывать подавленное психическое состояние, стать причиной развития тугоухости, частичной глухоты, поэтому уровень шума и вибрации не должен превышать предельно допустимых значений.

Настоящий стандарт распространяется на машины, технологическое оборудование и другие источники шума. Требования ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ [99] и СН 2.2.4/2.1.8.562–96 [100], для уровней звукового давления и максимальный уровень шума для работы в лаборатории представлены в таблице № 5.2.

Таблица № 5.2 - Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах частот

Рабочее помеще ние	Уровень звукового давления в октавной полосе со среднегеометрическими частотами, дБ.									Мах уровень звука, дБ
	Среднегеометрическая частота, Гц									
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Лаборат ория	93	79	70	63	58	55	52	50	49	75

Для обеспечения безопасной работы в условиях лаборатории следует контролировать одновременное включение нескольких приборов, а также использовать звукоизолирующие кожухи.

Средства индивидуальной защиты (СИЗ) применяются в том случае, если другими способами обеспечить допустимый уровень шума на рабочем месте не удастся. Средства индивидуальной защиты органов слуха работающих установлены ГОСТ 12.4.011-75<sup>[101]</sup>; это противошумные шлемофоны (шлемы), наушники, заглушки, вкладыши.

## 5.4 Мероприятия по снижению уровня воздействия опасных факторов на исследователя

В процессе работы с установкой по электроимпульсному плазменному спеканию SPS – 515S (Syntex Inc.) необходимо уделить внимание требованиям электробезопасности и исключить возможные термические ожоги

*Электробезопасность* это совокупность технических средств и организационных мероприятий, для обеспечения защиты работников от вредных и опасных воздействий электрического тока, электромагнитного поля, статического электричества и электрической дуги [102].

Наиболее частыми причинами электротравм являются;

1) Прикосновение к металлическим корпусам неисправных электроприборов, которые находятся под напряжением, или имеют повреждения изоляции;

2) Прикосновение или приближение на критическое расстояние к токоведущим частям, находящимся под напряжением;

3) Неисправности электропроводки помещения;

4) Человеческий фактор: небрежность, неосторожность, неопытность, неосведомлённость пользователя.

Помещение, используемое для проекта отнесено к следующей категории, в соответствии с классом опасности поражения электрическим током: помещения без повышенной опасности.

Основным средством защиты человека при работе с промышленными электроустановками является заземление корпуса. Для защиты рабочего персонала также устанавливают полы из изолирующих материалов (например, линолеум, резина, древесина и др.). Таким образом, в лаборатории должна быть обеспечена хотя бы одна из приведенных выше систем электробезопасности.

В лаборатории проекта заземлены все приборы, пол не проводящий электричество.

*Термическое воздействие (ожоги)* возникают в результате воздействия высоких температур. Источником высокой температуры является установка по электроимпульсному плазменному спеканию. При работе с ней необходимо действовать четко по этапам предусмотренным в руководстве по установке, во избежание возможных травм при извлечении образцов из установки следует одевать специальные перчатки и фартук, для предотвращения получения ожогов.

## 5.5 Экологическая безопасность

Проникновение наночастиц в окружающую среду чревато многими последствиями, однако, в связи с недостатком информации, на сегодняшний день сложно спрогнозировать и оценить их степень риска. Наиболее важным фактором, определяющим важность оценки экологической безопасности наноматериалов является малый размер, который открывает частицам пути в самые разные системы и организмы нашего мира. С другой стороны, исследователи отмечают, что токсичность в большей степени связана с примесями, присутствующими в наноматериалах, чем с самими материалами. Это обусловлено высокими адсорбционными свойствами наночастиц. Так, частицы с легкостью поглощают загрязнители и легко их распространяют, обходя природные барьеры. Наночастицы могут представлять опасность для любого элемента экосистемы, однако степень этой опасности пока не известна [103].

Основными источниками загрязнения окружающей среды в проводимой НИР являются частицы нанопорошков и отходы получаемые в результате получения образцов. Однако учитывая тот факт, что навески порошков имеют малую концентрацию, а отходы по электроимпульсному плазменному спеканию очень малы, то можно считать данное производство безопасным.

Для защиты атмосферы используются вентиляционные системы, улавливающие частицы. На сегодняшний день не существует нормативных данных по фильтрам для мелкодисперсных частиц. При этом учитывают, что частицы с размерами порядка  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  м ведут себя как молекулы газа, а частицы с большими размерами, как частицы пыли. Для фильтрации воздуха применяют комбинированные газопылезащитные системы, которые улавливают частицы всех размеров.

Поскольку работы ведутся с сухими порошками без жидких примесей, то утилизацию отходов путем слива в канализацию не проводят. Если все-

таки косвенно произойдет попадание наночастиц в воду, то концентрация будет незначительной и не нанесет вреда.

Попадание мелкодисперсных частиц порошков в литосферу может происходить в случае неправильной утилизации твердых отходов производства. Все лабораторные эксперименты исследовательский характер, и навески порошка для изготовления образцов имеют незначительную малую массу. Доля отходов в лаборатории мала, поэтому допускается утилизация в мусорные контейнеры. Если частицы рабочих порошков попали в литосферу, особой опасности они нести не станут за счет своей малой концентрации, и в виду отсутствия токсичности.

## 5.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

На случай возникновения чрезвычайной ситуации (ЧС) необходимо разработать и ознакомить сотрудников с рядом действий и, уменьшающих масштабы ЧС. Также необходимо проводить планирование по предупреждению чрезвычайных ситуаций.

Наиболее вероятными для научно-исследовательской лаборатории чрезвычайными ситуациями являются пожар (возгорание).

Возгорание может возникнуть по ряду причин, среди которых неисправная проводка, неисправное оборудование, в виду неосторожного или не правильного обращение с установкой. В хорошо вентилируемом помещении интенсивный приток воздуха может способствовать быстрому распространению пламени. Потому, при распространении огня, если возгорание не ликвидировано в первые несколько секунд, следует в первую очередь отключить вентилятор и закрыть вентиляционный канал. Последовательность действий при пожаре:

- подать сигнала о помощи;
- удалить из зоны горения все материалы, способные к воспламенению, в случае возможности, удалить источник воспламенения;
- обесточить электрооборудование, ставшее источником воспламенения или обесточить все помещение;
- применить первичные средства пожаротушения.

Последовательность действий зависит от конкретной ситуации.

Регулярно следует проводить мероприятия по мониторингу и повышению устойчивости организации при ЧС:

- инженерно-технические – повышение устойчивости сооружений, контроль за технологическими процессами, противопожарные мероприятия (система сигнализации, средства пожаротушения и пр.), утилизация и контроль сроков хранения и объемов пожаро- и

взрывоопасных веществ, дублирование и контроль источников электроснабжения, защита водоисточников, защита уникального и ценного оборудования.

- организационные – включают в себя разработку плана действий при ЧС, прогнозирование последствий, создание и контроль систем оповещения, подготовка персонала, проведение учений. Помимо этого, к инженерно-техническим мерам относятся разработка планов и технологических карт по снижению опасности при возникновении аварийных ситуаций, восстановление нарушенного производства и локализация последствий.

- специальные мероприятия - обеспечение и правильного хранения исследуемых порошков, создание запаса средств для нейтрализации опасных и вредных веществ [104].

Для предотвращения возникновения пожара необходимо:

1. Обеспечить соблюдение установленного противопожарного режима в лабораториях (помещениях);

2. Следить за исправностью системы отопления, вентиляции, электроустановок, технологического оборудования и принимать немедленные меры к устранению обнаруженных неисправностей, могущих привести к пожару;

3. Следить за тем, чтобы после окончания работы и занятий проводилась уборка рабочих мест и помещений, отключалась электросеть, за исключением дежурного освещения электроустановок, которые по условиям технологического процесса производства должны работать круглосуточно;

4. Обеспечить содержание в исправности и постоянной готовности к действию имеющихся средств и установок пожаротушения, связи и сигнализации;

5. Допускать к работе лиц, прошедших противопожарный

инструктаж под роспись в журнале регистрации инструктажа на рабочем месте.

6. Сотрудники, студенты и преподаватели, работающие в лаборатории (помещении), обязаны соблюдать пожарную безопасность при работе, строго соблюдать установленные правила и требования настоящей инструкции, не допускать действий, которые могут привести к пожару; знать местонахождение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться

В лаборатории имеются 2 огнетушителя марки ОУ-2 предназначены для тушения загорания различных веществ и материалов, за исключением щелочноземельных элементов, а также электроустановок под напряжением до 1000В. При тушении электроустановок, находящихся под напряжением, не допускается подходить раструб ближе 1 метра до электроустановки и пламени.

## 5.7 Выводы по разделу

Главным направлением обеспечения экологической безопасности нанотехнологий и наноматериалов является жесткий контроль нанопродуктов и их производных на всех стадиях жизненного цикла: от разработки и изучения в лаборатории до полной утилизации.

Факторы производства следующих работ могут повлиять на работоспособность и здоровье исследователя:

1. Отклонение показателей микроклимата
2. Повышенное значение электромагнитного излучения
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны
4. Повышенный уровень шума

Проведен анализ каждого из факторов.

Рассмотрены действия персонала в случае возможного ЧС, так же обозначены опасные и вредные факторы с которыми сталкивается человек в ходе НИР, и меры по снижению влияния таких факторов.

Раздел (1)  
1. Literature Review

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ72	Карауглан А.А		

Консультант школы отделения (НОЦ) Инженерная школа новых производственных технологий, Материаловедение и технологии материалов:

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

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы БИП, ОИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина О.С.			

## 1. Literature Review

### 1.1 Physicochemical properties of the studied materials

*Zirconium dioxide. ZrO<sub>2</sub>.* Ceramics based on zirconium dioxide are a very promising structural and functional material. They are one of the most refractory metal oxides. Zirconia exhibits amphoteric properties - depending on conditions. It exhibits both basic and acidic properties, is insoluble in water and aqueous solutions of most acids and alkalis, however, it dissolves in hydrofluoric and concentrated sulfuric acids, melts of alkalis and glasses. Zirconium dioxide has a polymorphism (the ability to exist in various crystalline structures, called polymorphic modifications), and has three modifications - monoclinic, tetragonal, and cubic [10, 11].

Monoclinic ZrO<sub>2</sub> transforms at 1197 ° C to tetragonal ZrO<sub>2</sub>, which at 2300 ° C turns into a cubic modification, and at 2600 ° C turns into a melt. Pure ZrO<sub>2</sub> at atmospheric pressure can have three types of crystal lattice. Monoclinic (M), at temperatures below 1170. Tetragonal (T), stable in the temperature range from 1170 to 2370, otherwise referred to as the metastable medium-temperature tetragonal modification, present in many zirconia ceramics. Cubic (C) stable at temperatures above 2370 ° C.

One of the methods of preserving one type of zirconia crystal lattice is sintering at a temperature lower than the temperature of polymorphic transitions. Sintering at low temperatures is accompanied by weak consolidation of ceramic particles, which leads to a smaller increase in the grain size. Another way is to stabilize the tetragonal or cubic phase at room temperature. The basis for the stabilization of the tetragonal and cubic phases at room temperature was proposed in [12, 13]. This method implies the addition of other oxides to ZrO<sub>2</sub>, which allows stabilizing the tetragonal or cubic phase at room temperature, with the most frequently used stabilizer for this purpose being Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14].

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aluminum Magnesium Spinel. AMSH Spinel is an extensive class of compounds that crystallize in a cubic system. Their general formula is Me<sup>2+</sup>Me<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>. The number of spinels is very large, the most studied among them is aluminum-magnesium spinel. The theoretical composition of aluminum-magnesium spinel: MgO - 28.34; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 71.66. Mg is isomorphically replaced by Fe<sup>2+</sup>, Zn, Mn<sup>2+</sup>, sometimes in small amounts of Co and Ni; Al is replaced by Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup>. The melting point of spinel is 2135 ° C. Heating spinel to 900 ° C leads to irregular distribution of Mg and Al atoms [15].

The structure of aluminum-magnesium spinel is an example of normal spinel []. The lattice parameters of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are as follows: a = b = c = 0.806-0.808 nm, α = γ = β = 90 °, the space group is Fd3-MS. The specific heat of 0.194 J / g at room temperature and increases slightly with increasing temperature.

The properties of aluminum-magnesium spinel are shown in Table 1 [6].

Table 1. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> properties

Property	Value
Melting point, ° C	2105-2135
Density, g / cm <sup>3</sup>	3.58
Young's modulus, GPa	260-310
Vickers microhardness, GPa	12.0-16.8
Bending strength, MPa	100-250
Fracture toughness, MPa / m	1.4-2.0
Dielectric constant at 1 kHz-1 MHz	8.2-9.19
Refractive index (532 nm)	1.7108
Theoretical light transmission, %	84-87

Lattice parameter a, A	8.797-8.808
TCLE, K <sup>-1</sup>	(6.97-8.00)·10 <sup>-6</sup>
Heat conductivity coefficient, W / mK	13.4-16.0
Heat resistance K <sup>-1</sup> , kW / m	1.1-2.1

Optical ceramics based on AMSH possess is comparable and often superior by physical and mechanical characteristics to single crystals and glass [17,18,19].

To date, extensive material has been accumulated on the irradiation of single crystals and spinel ceramics of various compositions with ions and neutrons in a dose range corresponding to a damage from dpa fractions to 250 dpa [20] at an irradiation temperature of 30 K [21] to 1100 K [22]. Studies of the effect of neutron irradiation on linear dimensions (swelling) showed that crystals are practically not susceptible to swelling [23, 24].

*Europium oxide.* Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Europium (III) oxide is a white powder with a pinkish tinge. It exists in the following allotropic modifications [25, 26]:

Cubic, body-centered bixbyite type (space group Ia-3) with the parameters of the unit cell of 1.0869 nm stable up to 1050–1100 ° C. Monoclinic (C2 / m space group) with lattice parameters a = 1.4082 nm, b = 0.3604 nm, c = 0.8778 nm, β = 100o00 °. Hexagonal, above 2040 ° C. High-temperature, hexagonal when heated above 2140 ° C. High-temperature, cubic above 2280 ° C. The density of cubic europium oxide is 7.29 g / cm<sup>3</sup>, and that of monoclinic oxide is 7.96 g / cm<sup>3</sup> [27].

As a rule, after sintering, europium oxide at temperatures in the region of existence of the monoclinic phase has a metastable monoclinic phase, which practically does not undergo a phase transition to a low-temperature modification due to the very low speed of this process [28].

Monoclinic modification of europium oxide has the physical properties presented in Table 2 [27, 29].

Table 2. Properties of monoclinic europium oxide

Coefficient of thermal expansion	$10.3 - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Modulus of elasticity	$120 \pm 3 \text{ GPa}$
Compressive strength	$323 \pm 35 \text{ MPa}$
Tensile strength	$31.2 \pm 7.9 \text{ MPa}$

The luminescent properties of europium oxide are unique. With energy-efficient fluorescent irradiation, europium oxide provides not only red, but also blue colors. It is a potential material for the use as a neutron absorber in fast neutron reactors [30, 31].

## 1.2 Methods for producing transparent ceramics

The study of nanomaterials with improved physicomaterial properties is essential for the creation of a number of new products [32].

Methods of cold pressing with subsequent sintering in vacuum — the traditional method, methods of hot and hot isostatic pressing (HP and HIP, respectively), as well as electric pulse plasma sintering (SPS) are widely used in the technology of creating transparent ceramics. The methods are divided into those that use pressure in the sintering process and those that do not. The classification of sintering methods is presented in Figure 1 [33].

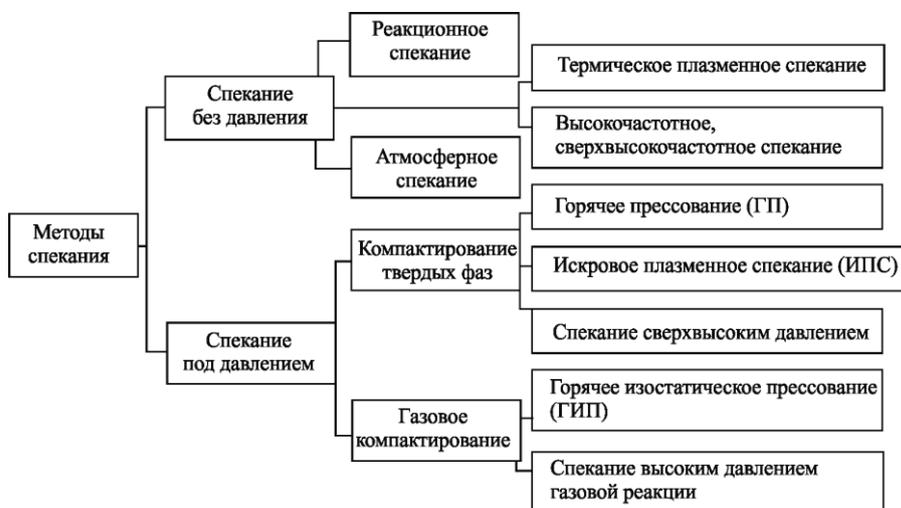


Figure 1. Classification of sintering methods

*Free sintering.* Also known as atmospheric sintering, it is the simplest sintering technology that implies heating a powder material (or a pre-pressed product) in muffle furnaces. The disadvantage of this technology is the lack of possibility of applying pressure during sintering, as a result of which the sintered material has residual porosity. To obtain transparent ceramics, powder compacts are compacted prior to sintering using various methods [34]:

*Cold static pressing.* Most often it means pressing in closed molds, the method is relatively simple in terms of technological implementation and universal for pressing products of various shapes from powders of any composition. A closed mold consists in the simplest case of the die, the lower and upper punches. The lower punch, as a rule, is fixed: in uniaxial pressing, it closes the die from the bottom, the powder to be pressed is put into the matrix, and then the matrix is closed by the upper punch, to which a force is applied in the case of uniaxial pressing; for a double-sided pressing the force is applied to the lower and upper punch simultaneously. When a certain effort is reached, the mold is left for some time under pressure; the amount of time obtained is called the holding time. After removing the pressure, the resulting product is removed from the mold by applying pressure on the upper punch, before the extrusion process, the lower punch is removed to freely get the resulting product. To form nanopowders, the mold must meet such requirements as hardness so that the mold does not collapse during the pressing process. In addition, the gap between the die and the punches should be minimal (no more than 3 microns). The main disadvantage of this method is the uneven distribution of the density of the resulting products. During static pressing of a ceramic semi-finished product in closed metal molds, the greatest difficulties arise in obtaining products of complex and unfavorable configuration, when uniform density is important. As a consequence, a method of isostatic (or hydrostatic) pressing that largely solves these problems has gained significant popularity and a range of applications [3].

*Isostatic pressing.* The process of isostatic pressing is carried out in rubber or other elastic shells being under overall compression of the working medium that transmits pressure. This eliminates both the pressure loss due to friction on the metal form, as well as the differences in the assigned compression ratios in certain parts of the body of the fitting. The method of isostatic pressing ensures uniform density of compacts, but due to the impossibility of applying pressure in the case of a complex geometric shape of the internal surfaces of the product, its use to obtain such products is not rational, since the products may not reach the desired shape or will be of very low density. Thanks to the overall compression of the material during isostatic pressing, the overall density of the semi-finished product is higher than with a similar pressing pressure in metal molds. Therefore, to achieve an equal degree of compaction with isostatic pressing, a lower pressure is required [35].

*Quasi-isostatic pressing.* The main difference of this method from isostatic pressing is that it does not use liquid (or gas) during pressing; instead of them elastic shells are used that transmit pressing forces when pressure is applied to the punch of a conventional steel mold directly to the future compact. The principle of quasi-isostatic pressing is that the medium that transmits uniform pressure is an elastic element (made of rubber, synthetic rubber, etc.), which is also a part of the mold that forms the outer and inner surface of the extrusion. The compaction of the powder occurs due to the compression of the elastic shell, placed in a closed rigid mold. The elastic element during volumetric deformation transmits the applied pressure to the pressed powder like a liquid of high viscosity (quasi-liquid). Thus, the pressure of the press is transmitted to the entire surface of the product to be pressed isostatically, ensuring its volume compression. Due to this, the resulting compacts have the same density in any section. However, some density drops in these compacts are observed from the periphery to the center of the compacts, which can be explained by the fact that the peripheral layers are compacted faster and prevent the transfer of pressing pressure inwards. The

significant drawbacks of isostatic and quasi-isostatic pressing are the labor-consuming manufacture of elastic molds, the impossibility of their automation and the use of a multi-place press scheme in mass production, ensuring the specified sizes of compacts (especially in the manufacture of compacts of complex shapes).

To reduce the sintering temperature and suppress grain growth, which is one of the criteria for obtaining transparent ceramics as mentioned earlier, pressure in the sintering process is widely used for ceramic samples: hot pressing (HP), hot isostatic pressing (HIP) or electropulse plasma sintering also known as SPS (spark plasma sintering).

It is known that in the case of the addition of  $Y_2O_3$  to  $ZrO_2$  based ceramics, such an additive is capable, especially in the ultradisperse state, of improving the mechanical characteristics; it also makes it possible to obtain materials with an increased level of thermal and electrical conductivity [13]. The properties of the products from sintered zirconia are also related to the degree of stabilization, the type and amount of a stabilizer introduced. Thus, the data presented in the literature are very different from each other [36].

Stabilized zirconia of cubic modification has a refractive index of 2.2. In this regard, transparent zirconia-based ceramics is of great interest due to unique optical properties [11] in combination with such a wide range of properties as high melting point, high dielectric constant [13], thermal, mechanical and corrosion resistance [20], high coefficient of thermal expansion [37,38].

Currently, transparent and light-transmitting ceramics based on zirconium dioxide are obtained mainly by hot pressing and electropulse plasma sintering, which is described in detail in review papers [6, 12].

The production of transparent ceramics based on  $ZrO_2$  by pressing and subsequent free sintering was reported by the authors [13]. The authors of the article [39] reported on the production of translucent ceramic samples based on YSZ cubic modification (6 mol.%  $Y_2O_3$ ) using traditional sintering technology.

In another paper, translucent ceramic samples were made on the basis of YSZ, using doped erbium tetragonal modification of zirconium dioxide (3 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) using conventional sintering and pre-synthesized powders themselves by the method of alkoxyhydrolysis [40].

Of interest is the experience of foreign experts, who, for obtaining samples of the composition of ZrO<sub>2</sub> - 3 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high mechanical characteristics, applied a three-step process: preliminary pressing of nanopowders at room temperature, sintering of the prepared compacts in air at temperatures of 1100–1300 ° C for 2–6 hours and, at the final stage, hot isostatic pressing at temperatures of 1150–1350 ° C for 2–3 h in argon atmosphere [41].

*Hot pressing and hot isostatic pressing.* One of the promising methods for obtaining powder materials is a method of hot pressing, which provides ceramic products with minimal density discrepancies in the bulk of the compact. This method combines sintering processes at sufficiently high temperatures and pressing simultaneously. The method of hot pressing is effective in the production of some types of nanoceramics characterized by superplasticity effect at elevated temperatures, which can significantly reduce the cost of products due to the elimination of the very expensive machining operation of the finished ceramic product. However, the application of the hot-pressing method is limited by the high requirements for the mold material, which must be inert to the pressed powders at elevated temperatures, heat-resistant, not superplastic, and not expensive. Hot pressing of ceramic materials is often carried out in graphite press molds in a protective atmosphere (for example, in argon) or without it at high temperatures and, as a rule, in induction heating furnaces. The advantage of the hot-pressing method is the good strength characteristics of the resulting products, minimum tolerances on the size of the products, reducing the sintering time, since the pressing and sintering processes are combined [42].

Essentially, these methods are an imitation of the process of electro-consolidation. They make it possible to carry out quasi-isostatic hot pressing in

vacuum of the powder compositions under study in the shortest possible time of isothermal aging, thus making it possible to obtain materials with high physicomachanical characteristics [43, 44].

The disadvantage of the method is the rapid wear of molds and low productivity of the process. Molds are often used only once. In addition, a number of authors [45] note a significant grain growth in hot-pressed zirconia ceramics.

In one of the papers, it was noted that  $\text{TiO}_2$  is a good dopant for yttrium-based ceramics of stabilized zirconia, as it improves the optical properties of the resulting ceramics for developing transparent ceramics based on cubically modified YSZ ceramics using the HIP method [46].

The authors of the [47] obtained transparent AMS ceramics by hot pressing using the sintering additive LiF. The authors used commercial high-purity (99.99%) powders  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, LiF as a starting material. They prepared three powder mixtures with a content of LiF of 0, 0.5 and 1.0 wt. %. The homogenization of the mixture was carried out in a ball mill. Hot pressing was carried out in vacuum at a temperature of 1600 °C in the pressure range from 10 MPa to 100 MPa, exposure - 60 - 180 minutes. As a result, transparent samples with a thickness of 7 mm were obtained.

Using a hot pressing method with direct current passing through a graphite mold, high density ( $\sim 5.92\text{--}6.08 \text{ g / cm}^3$ , porosity  $\sim 3.1\text{--}0.2\%$ ) ceramic material of  $\text{ZrO}_2$  nanopowders of 3 mol% was obtained. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  at a temperature of 1050 °C, a pressure of 45 MPa and a holding time of 120 s, with a uniform distribution of grains of 250–300 nm [48].

A number of authors noted that  $\text{ZrO}_2$  transparent cubic ceramics is of interest because of a high refractive index, but they also noted that the mechanical strength of the cubic modification is relatively low ( $<600 \text{ MPa}$ ) compared to the tetragonal modification, the strength of which is more than 900 MPa. Data were reported on the research where high-density YSZ ceramics of a tetragonal modification with a grain size of  $<100 \text{ nm}$  and a fracture toughness index of about

8 MPa m<sup>1/2</sup> were obtained, which exceeds the typical cubic modification with an impact strength of 2.8 MPa m<sup>-1</sup> [49,50].

Translucent ceramic samples based on cubic zirconia stabilized with yttrium oxide (15 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; YSZ) were obtained using high pressure by hot pressing [51]. The authors of [9] note that transparent ceramic samples based on cubic-YSZ can be obtained by the method of hot isostatic pressing (HIP). Hot isostatic pressing of the plasma sprayed YSZ coating was described in [52], the authors noted that the coating obtained using the HIP processing method resulted in a ~ 2.5% decrease in porosity, and the microhardness index of the coating obtained increased by more than 40%. A positive effect on thermal conductivity was also revealed.

At the same time, a number of scientific studies have compared optical properties of tetragonal and cubic modifications of YSZ ceramics, and found out that tetragonal ZrO<sub>2</sub> ceramics with grain sizes of 50-55 nm can be obtained using SPS, which successfully suppresses grain growth of nanoscale powders; they have noted that the resulting high-dense ceramics of the tetragonal ZrO<sub>2</sub> modification has a lower transparency than the cubic one [7.31].

The authors of [53] conducted a study comparing the SPS and HP methods for producing ceramic samples based on YSZ; the commercial powder TZ3Y (ZrO<sub>2</sub> + 3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was used in the work. The authors noted that when using a powder with submicron grain sizes, sintering processes occurring in SPS and HP lead to the same results in preventing the growth of grains and achieving a relative density of samples up to 98%.

The authors of the patent [54] suggest using single-stage hot pressing to obtain aluminum-magnesium spinel based ceramics transparent for electromagnetic radiation. The process is carried out at a temperature of 1600 °C for 10 - 70 minutes, heating is carried out at a speed of 70-200 °C / min, the pressure varies from 50 MPa to 100 MPa.

Optical ceramics based on aluminum-magnesium spinel was obtained by hot pressing the mixture at melting temperatures of ~ 3 / 4T. The grain size of

ceramics obtained during hot pressing was 0.5-0.8 microns. The mixture was synthesized from ammonium alumina and magnesium sulphate with a treatment temperature of 1100–1240 ° C and a time from 0.5 to 2 hours. At the final stage, the spinel powder was sintered at 1380 ° C at a pressure of 1.5 T / cm<sup>2</sup> for 60 minutes [55].

Many studies reveal that the process, namely the chosen sintering method that affects the grain size, a significant proportion of the interfaces and their state, porosity and other structural defects, which determine the properties of the material being created [56], as well as the purity of the initial powders, are critical parameters for the translucency of the obtained samples [57, 58].

One of the research teams received transparent ceramics based on aluminum-magnesium spinel by the method of electropulse plasma sintering in vacuum, at a sintering temperature of 1250 - 1375 ° C, with a heating rate of 10 ° C / min, holding time of 20 minutes, pressure of 80 MPa. As a result, light-transmitting samples with a diameter of 15 mm and a thickness of 1 mm were obtained. The light transmission of samples obtained at temperatures of 1275 ° C and 1300 ° C was 70% at a wavelength of 550 nm [59].

The optical properties of transparent spinel, obtained by electropulse plasma sintering in vacuum using a heating rate set to 100 ° C / min, were investigated by the authors of [60]. Their work showed that the residual porosity and graphite particles of the second phase have a direct effect on the light transmission of samples.

Spark plasma sintering (SPS). The impact of electric current pulses on metal powders and other dispersed materials gives rise to a number of specific phenomena. In the contact areas between neighboring particles under the influence of current, intense mass transfer occurs in the solid phase. In addition, some of the material may melt and evaporate, accompanied by even more intense mass transfer. As a result, the process of rapid sintering is carried out in single-component powder compacts. For multicomponent powder systems, intense alloy formation or the emergence of new phases that are not included in the

original composition (“reaction sintering”) is typical. Depending on the process parameters (pressure on the powder medium, amplitude and duration of the electric current pulses), the sintering process can proceed in different ways. In this connection, the structure and properties of sintered materials vary widely [5].

Using the method of spark plasma sintering of the powder, materials can be obtained that have indisputable advantages over similar powder materials manufactured without an electric current. Examples are materials for diamond tools, structural and antifriction purposes, parts made of beryllium, titanium and titanium alloys, metal-dielectric compositions, and a number of others. The use of electric current in sintering methods makes it possible not to use protective gaseous media (or vacuum), and also combines molding and sintering of powder products in the one operation similar to HP and HIP methods [2].

Spark plasma sintering is one of the promising methods of consolidation of ceramic materials. It allows you to reduce the energy intensity of the process of obtaining ceramic materials. The essence of spark plasma sintering is to create a spark plasma between powder particles using pulsed current with high current strengths. The principle of SPS is the combined effect of pulsed DC powder and mechanical pressure on the powder material. The material in the affected area is heated to very high temperatures, up to the plasma state. The sintering process is based on the principle of a spark discharge: a high-energy, low-voltage pulse generates plasma discharges between particles of a sintered material, locally heating the powder particles to temperatures from units to tens of thousands of °C, which leads to optimal thermal and electrolytic diffusion [6,61]. In this case, the mechanical pressure in the zone forms the required properties of the resulting products [62].

As a result, high-density energy is concentrated between the particles of the sintered material, which ensures the spatial accuracy of the compact and the uniformity of the final product [63].

Plasma is a partially or fully ionized gas in which the densities of positive and negative charges are almost the same. Plasma is usually divided into ideal

and non-ideal, low-temperature and high-temperature, equilibrium and non-equilibrium; and often cold plasma is non-equilibrium, while hot plasma is often equilibrium. In non-equilibrium plasma, the electron temperature significantly exceeds the ion temperature. This is due to the differences in the masses of the ion and the electron, which complicates the process of energy exchange. This situation occurs in gas discharges, when the ions have a temperature of about hundreds, and electrons are about tens of thousands of K. In an equilibrium plasma, both temperatures are equal. Since the implementation of the ionization process requires temperatures comparable to the ionization potential, the equilibrium plasma is usually hot (with a temperature of more than several thousand K) [64].

The technical implementation of the SPS method was made possible by the use of direct heating of powder materials by passing a series of DC pulses. In non-metallic materials, high densities of electrons and holes appear, and in a macroscopically large dielectric volume an electron-hole plasma can be generated. The properties of nonmetallic materials at medium and high ionization densities of the plasma produced by an electric discharge change significantly [12,65].

The sintering process takes place at a sample temperature of 300 to 2000 °C and higher. SPS can be used to perform high-quality sintering and “fusing” at temperatures that are lower than the standard sintering processes during hot pressing (HP), hot isostatic pressing (HIP) and pressing without pressure (PLS) at 200-5000C in a short time from 5 to 20 min, including heating time and holding time. SPS pressing is a unique new process for the synthesis and manufacture of new materials. Features of the SPS process [66] are considered below.

The principal difference between these methods of sintering powders from traditional technologies is the concentration of high density of energy released at the contacts between the powder particles. Advantages of SPS technology are high heating rate (up to 1000 °C / min), uniform distribution of heat on the sample, the possibility of achieving 100% density from theoretical or controlled

porosity, lack of need for a sheaf (plasticizers, etc.), minimal product synthesis time: minimal grain growth, minimal effect on the microstructure, uniform sintering of homogeneous and dissimilar materials. The setup diagram for spark plasma sintering is shown in Figure 2 [46].

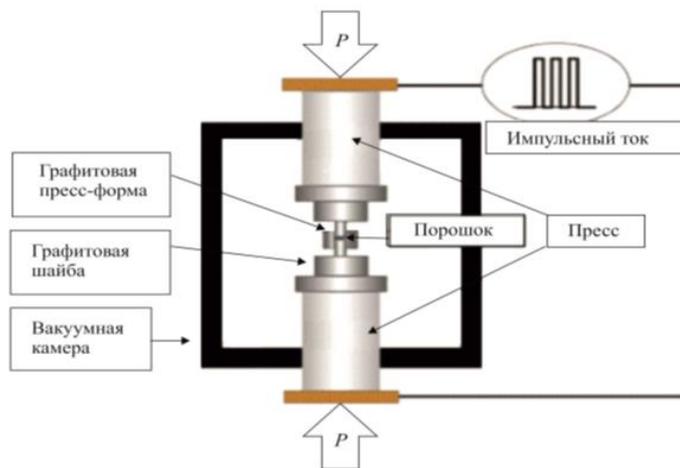


Figure 2. Setup for spark plasma sintering.

Mechanisms to accelerate consolidation with SPS. The distinction between SPS and the usual process of hot consolidation of powders can be described using the following physical phenomena of thermal and non-thermal nature - the effect of an electric field.

The first group of phenomena suggests that plasma spark sintering leads to extremely high heating rates, which provide powdery systems with increased sintering and cause very heterogeneous local and effective temperature gradients. This leads to an increase in the concentration of vacancies (providing conditions for thermal diffusion) and causes local melting in the contact zones between particles, and thermal stresses arise that stimulate dislocation creep. These phenomena, in turn, initiate accelerated diffusion and increase the rate of compaction during plasma spark sintering. The second group of phenomena is related to the direct effect of the electromagnetic field on diffusion mass transfer through electromigration, electroplastic mechanisms, pinch effect, and destruction of dielectric oxide films (particle surface cleaning effect), including the generation of defects at grain boundaries. The “pinch effect” causes the powder

sample to be pressed using a strong magnetic field directed radially toward the center. The field arises due to the high-voltage current pulse, which in addition to the pinch effect causes breakdown of oxide films and heating of the powder material [3].

## 1.1 Potential and actual applications of the studied types of ceramics

Polycrystalline materials based on aluminum-magnesium spinel and cubic zirconium dioxide combine a number of unique properties, thanks to which they have a wide range of applications in many fields of science and technology [67,68,69]:

AMS ceramics are used to produce infrared windows and domes. UV and IR transparency combined with high hardness and erosion resistance make spinel an excellent material for protective windows of aircraft, ships and submarines, as well as transformer cores, because dielectric ceramics is the best material for their production, even better than wood. Due to its mechanical and ballistic properties, spinel can be used as transparent armor for military vehicles [70]. The high cost of the production of high-density AMS ceramics is the main reason for its limited use in civilian industries [71].

In optics, one of the uses of YSZ ceramics is the creation of chemically inert coatings. Possessing unique thermal properties, it can be used in the role of ceramics with high resistance to thermal shock, as thermal barrier coatings, radiators and gas sensors. Since YSZ has good biological compatibility with the human body, it is very often used as various implants for hip joints, as well as coating material for endoprostheses (flange) [72]. In dentistry, there is a great demand for materials of oxide nanoceramic compositions, which are called bioceramics, where zirconia-based ceramic compositions are of particular interest [73,74,75,76].

In addition, YSZ-ceramics can be used in mechanical engineering (parts for operation in conditions of high mechanical loads, temperature, corrosive media) [77].

In the case of adding various dopants to AMS and YSZ ceramics, which allows influencing the optical or, for example, physicomechanical properties of the latter, which in turn allows using it as an abrasive material. Similar ceramic compacts can be used either in pure form or with the addition of various additives

as highly wear-resistant materials, which opens up their widespread use for various types of industry (aircraft and mechanical engineering), and ceramic products are used as cutting materials [78].

## Список публикаций

Карауглан А.А. Влияние оксида европия на свойства керамических образцов диоксида циркония полученных методом электроимпульсного плазменного спекания. 74-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. 1 том. стр – 343-345. 2019.

XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»

Карауглан А.А. ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ – Направлена в печать.

## Список литературы

- 1 Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.
- 2 Peuchert U. et al. Transparent cubic-ZrO<sub>2</sub> ceramics for application as optical lenses //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Т. 29. – №. 2. – С. 283-291.
- 3 Григорьев Е. Г., Калинин Б. А. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков. – 2008.
- 4 Качаев, А. А. Оптически прозрачная керамика (Обзор) / А. А. Качаев, Д. В. Гращенков, Ю. Е. Лебедева [и др.] // Стекло и керамика. — 2016. — № 4. — С. 3–10.
- 5 Lin J. D., Duh J. G. Fracture toughness and hardness of ceria-and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics //Materials Chemistry and Physics. – 2003. – Т. 78. – №. 1. – С. 253-261.
- 6 Шевченко А. В. и др. Технология изготовления и физико-химические свойства керамики на основе нанокристаллического порошка композита диоксида циркония //Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2014.
- 7 Jiang C. et al. Enhanced Eu<sup>3+</sup> emission of Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup>:(Y<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics synthesized in H<sub>2</sub> atmosphere for modern lighting and display //Materials Letters. – 2014. – Т. 130. – С. 296-298.
- 8 Maia A. S. et al. Luminescent nanoparticles of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy prepared by citrate sol–gel method //Optical Materials. – 2008. – Т. 31. – №. 2. – С. 440-444.
- 9 Anselmi-Tamburini U., Woolman J. N., Munir Z. A. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed

---

electric current sintering //Advanced Functional Materials. – 2007. – Т. 17. – №. 16. – С. 3267-3273.

10 Титов В. И., Гундобин Н. В., Пилипенко Л. В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА //Труды ВИАМ. – 2016. – №. 7 (43)..

11 Блюменталь У. Б. Химия циркония. – Рипол Классик, 1963..

12 McMeeking R. M., Evans A. G. Mechanics of transformation-toughening in brittle materials //Journal of the American Ceramic Society. – 1982. – Т. 65. – №. 5. – С. 242-246.

13 Stump D. M., Budiansky B. Crack-growth resistance in transformation-toughened ceramics //International journal of solids and structures. – 1989. – Т. 25. – №. 6. – С. 635-646.

14 Красный А. В. Разработка процессов получения керамических материалов на основе циркона : дис. – Пермь : автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. т. наук: 05.16. 06. Александр Борисович Красный, 2009.

15 Бонштедт-Куплетская Э.М., Чухров Ф.В. Издание: Наука, Москва, 1967 г., 676 стр.

16 Синтез и исследование физико-химических свойств нанопорошков ванадата иттрия и алюмомагниевого шпинели тема диссертации и автореферата по ВАК РФ 05.27.06, кандидат химических наук Гольева, Елена Владимировна

17 Kim W. et al. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL //Applied optics. – 2015. – Т. 54. – №. 31. – С. F210-F221.

18 Krell A., Klimke J., Hutzler T. Transparent compact ceramics: inherent physical issues //Optical Materials. - 2009. - Т. 31. - №. 8. - С. 1144-1150.

19 Yu N. et al. Ion beam analysis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel irradiated with fast neutrons to 50–250 dpa //Journal of nuclear materials. – 1996. – Т. 239. – С. 284-290.

---

20 Sickafus K. E., Yu N., Nastasi M. Amorphization of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel using 1.5 MeV  $\text{Xe}^+$  ions under cryogenic irradiation conditions //Journal of nuclear materials. – 2002. – T. 304. – №. 2-3. – C. 237-241.

21 Clinard Jr F. W., Hurley G. F., Hobbs L. W. Neutron irradiation damage in  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics //Journal of Nuclear Materials. – 1982. – T. 108. – C. 655-670.

22 Coghlan W. A. et al. Swelling of spinel after low-dose neutron irradiation //Journal of Nuclear Materials. – 1986. – T. 141. – C. 382-386.

23 Coghlan W. A. et al. Continued swelling of spinel after neutron irradiation. – 1986. – №. DOE/ER--0113/5.

24 Haire R. G., Eyring L. Comparisons of the binary oxides //Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1994. – T. 18. – C. 413-505.

25 Eyring L. R. The binary rare earth oxides //Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 1979. – T. 3. – C. 337-399.

26 Gilchrist K. E., Brown R. G., Preston S. D. Physical properties of europium sesquioxide //Journal of Nuclear Materials. – 1977. – T. 68. – №. 1. – C. 39-47.

27 Curtis C. E., Tharp A. G. Ceramic properties of europium oxide //Journal of the American Ceramic Society. – 1959. – T. 42. – №. 3. – C. 151-156.

28 Stecura S., Campbell W. J. Thermal expansion and phase inversion of rare-earth oxides. – Bureau of Mines. College Park Metallurgy Research Center, Md., 1960. – №. BM-RI-5847.

29 Luna H. et al. Nanostructured europium oxide thin films deposited by pulsed laser ablation of a metallic target in a He buffer atmosphere //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2010. – T. 28. – №. 5. – C. 1092-1098.

---

30 Ainscough J. B., Moore D. A., Osborn S. C. Europaia ceramics for use as fast reactor neutron absorbers //Ceramurgia International. – 1977. – Т. 3. – №. 1. – С. 18-24.

31 Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2004. – 75 с.

32 Баранов Ю. В. и др. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы. – 2001.

33 Болдин М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания //Нижний Новгород. – 2012. – С. 59.

34 Попильский Р. Я., Пивинский Ю. Е. Прессование порошковых керамических масс //М.: Металлургия. – 1983. – Т. 2.

35 Scheil E. Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in Eisen-Nickellegierungen unter Belastung //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1932. – Т. 207. – №. 1. – С. 21-40.

36 Романова Р. Г. и др. Керамические материалы, синтезированные методом искрового плазменного спекания //Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №. 11.

37 Парыгин М. А., Андраковская К. Э., Каченюк М. Н. ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОЕ СПЕКАНИЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД КОНСОЛИДАЦИИ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ //Master's Journal. – 2013. – №. 2. – С. 34-39.

38 Mazdiyasi K. S., Lynch C. T., II J. S. S. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures //Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Т. 50. – №. 10. – С. 532-537..

39 Durán P. et al. Preparation, Sintering, and Properties of Translucent Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Tetragonal Zirconia //Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – Т. 72. – №. 11. – С. 2088-2093.

---

40 Wang S. F. et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications //Progress in Solid State Chemistry. – 2013. – Т. 41. – №. 1-2. – С. 20-54.

41 Саенко С. Ю. и др. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования //Физика и техника высоких давлений. – 2008.

42 Шевченко А. В., Рубан А. К., Дудник Е. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония //Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №. 9. – С. 2-8.

43 Tsukuma K. Transparent titania-yttria-zirconia ceramics //Journal of materials science letters. – 1986. – Т. 5. – №. 11. – С. 1143-1144.

44 Esposito L. et al. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel ( $MgAl_2O_4$ ) by hot pressing //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – №. 2. – С. 651-661.

45 Casolco S. R., Xu J., Garay J. E. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors //Scripta Materialia. – 2008. – Т. 58. – №. 6. – С. 516-519.

46 Trunec M., Chlup Z. Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure //Scripta Materialia. – 2009. – Т. 61. – №. 1. – С. 56-59.

47 Vahldiek F. W. Translucent  $ZrO_2$  prepared at high pressures //Journal of the Less Common Metals. – 1967. – Т. 13. – №. 5. – С. 530-540..

48 Khor K. A., Gu Y. W. Hot isostatic pressing of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia //Materials Letters. – 1998. – Т. 34. – №. 3-6. – С. 263-268.

49 Bernard-Granger G. et al. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing //Acta Materialia. – 2010. – Т. 58. – №. 9. – С. 3390-3399..

---

50 Жуков А. В. и др. Синтез нанопорошков для оптически прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната //Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 6 (175).

51 Белых Г. И., Грицына В. Т., Удалова Л. В. Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели //Вопросы атомной науки и техники. – 2004.

52 Srdić V. V., Winterer M., Hahn H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Т. 83. – №. 4. – С. 729-736.

53 Fu P. et al. Transparent polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties //Ceramics International. – 2013. – Т. 39. – №. 3. – С. 2481-2487.

54 Bernard-Granger G. et al. Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering //Scripta materialia. – 2009. – Т. 60. – №. 3. – С. 164-167.

55 Баланкин С. А. и др. Тепловые процессы при электроимпульсном прессовании порошков //Физика и химия обработки материалов N. – 1984. – Т. 2. – С. 124-129.

56 Wang K. et al. Study on atom diffusion under the treatment by pulse current heating //Materials Science and Engineering: B. – 2006. – Т. 135. – №. 2. – С. 154-161.

57 Белявин К. Е. и др. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов //Минск: Ремико. – 1997..

58 Франк-Каменецкий Д. А. Лекции по физике плазмы. — М.: Атомиздат, 1968. — 285 с

59 Хасанов А. О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро-и нанопорошков В [4] С: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17. 11 : дис. – 2015..

---

60 Vidya Y. S. et al. Combustion synthesized tetragonal  $ZrO_2: Eu^{3+}$  nanophosphors: structural and photoluminescence studies //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Т. 135. – С. 241-251.

61 Valiev D. et al. Luminescent properties of  $MgAl_2O_4$  ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique //Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – №. 17. – С. 20768-20773.

62 Nagayama H. et al. Development of colored zirconia ceramics //TOSOH Research & Technology Review. – 2009. – Т. 53. – С. 53-56.

63 Ganesh I. A review on magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications //International Materials Reviews. – 2013. – Т. 58. – №. 2. – С. 63-112.

64 Popat K. C. et al. Osteogenic differentiation of marrow stromal cells cultured on nanoporous alumina surfaces //Journal of biomedical materials research Part A. – 2007. – Т. 80. – №. 4. – С. 955-964.

65 Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. Достижения в области керамических биоматериалов //Российский химический журнал. – 2000. – Т. 94. – №. 6.4. – С. 2.

66 Лебедеико И. Ю. и др. Диоксид циркония в стоматологическом материаловедении //Российский стоматологический журнал. – 2010. – №. 2. – С. 4-6.

67 Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants //Annu. Rev. Mater. Res. – 2007. – Т. 37. – С. 1-32.

68 Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial //Biomaterials. – 1999. – Т. 20. – №. 1. – С. 1-25.

69 Horvath-Bordon E. et al. High-pressure chemistry of nitride-based materials //Chemical Society Reviews. – 2006. – Т. 35. – №. 10. – С. 987-1014.

---

70 Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. — М.: Научтехлитиздат, 2003. — 384 с

71 Balabanov S. S. et al. Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics //Optical Materials. – 2017. – Т. 71. – С. 17-22.

72 ГОСТ Р. Р 8.777-2011 Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения //Москва, Стандартиформ. – 2012. – Т. 2. – С. 3.

73 Изображение с сайта производителя <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=sald-7101>.

74 ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). Действующий от 1980г.

75 Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А. Прочность тугоплавких соединений. – Металлургия, 1974.

76 Хрустов В. Р. Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия //Екатеринбург, ИЭФ УрО РАН. – 2010.

77 Григорович В.К. Твёрдость и микротвёрдость металлов. – М.: Наука,1976. – 230 с.

78 Головин Ю. И. Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикроробъемах (обзор) //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – №. 1. – С. 45-59.

79 Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. – М.: Металлургия. – 1989. – 454 с.

80 Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics //Journal of materials science letters. – 1983. – Т. 2. – №. 5. – С. 221-223..

---

81 Grant P. M. Dependence of the E 1 Reflectivity Structure in EuO on Temperature and Doping //Journal of Applied Physics. – 1971. – Т. 42. – №. 4. – С. 1771-1772..

82 Колесников И. Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия : дис. – Санкт-Петербург : Колесников Илья Евгеньевич, 2015.

83 Кузьмина Е.А. Функционально- стоимостный анализ. Концепция и перспективы / Е.А. Кузьмина, А.М. Кузьмин // Методы менеджмента качества. – 2002. – № 8. – С. 8-14.

84 Основы функционально-стоимостного анализа: Учебное пособие / Под ред. М.Г. Карпунина и Б.И. Майданчика. - М.: Энергия, 1980. - 175 с.

85 Мазур И. И. Шапиро ВД, Ольдерогге НГ Управление проектами: Учебное пособие/Под общ. ред. ИИ Мазура.–3-е изд //М.: Омега-Л. – 2004. – С. 664.

86 Руководство к своду знаний по управлению проектами (Руководство РМВОК), 4-е издание, 2008 г.

87 Попова С. Н. Управление проектами. Часть I: учебное пособие //Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2009.

88 Fu P. et al. Optical and Microwave Dielectric Properties of Zn-Doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Transparent Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2015. – Т. 12. – №. 1. – С. 116-123..

89 Постановление гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г. "О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы

90 ГОСТ 12.0.004-90 «Организация обучения по сохранности труда. Общие положения

91 ТК РФ. Охрана труда. Требования охраны труда. Статья 213. Медицинские осмотры некоторых категорий сотрудников

---

92 ТК РФ. Охрана труда. Требования охраны труда. Статья 212. Обязанности работодателя по обеспечению безопасных условий и охраны труда

93 ГОСТ Р. 12.4. 026-2001 ССБТ. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная. Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний // Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний. – 2001.

94 ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования

95 Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности: учебное пособие / А. И. Агошков, А. Ю. Трегубенко, Т. И. Вершкова; Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ). — Москва: Проспект, 2015. — 157 с.: ил. — Библиогр.: с. 153-154

96 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов

97 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий

98 СП 42.13330.2011. Естественное и искусственное освещение. – М.: Минстрой России. – 2011

99 ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности

100 СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки

101 ГОСТ 12.4.011-75

102 Правила устройства электроустановок ПУЭ, утвержденные приказом Минэнерго РФ от 8 июля 2002 г. N 204, Раздел 1. Общие правила

---

103 Трифонова Т.А., Ширкин Л.А. Экологическая безопасность наночастиц, наноматериалов и нанотехнологий: учеб. Пособие / Владим. гос. ун-т. – Владимир: изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 64 с.

104 ПНД Ф. 12.13. 1-03 Методические рекомендации //Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). – 2003. – Т. 3. – С. 25.05.