

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование пьезоэлектрических свойств перовскитной керамики системы Ва-Са-Zr-Ti-O

УДК 666.65.032.6:537.226.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Прач Анастасия Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Сурменев Р.А.	д.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В. А.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н.		

Томск – 2022 г.

**Планируемые результаты освоения ООП
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

Код компетенции	Наименование компетенции
Общекультурные (универсальные) компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, выработать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, выработывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языках (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности;
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия;
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез;
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
Профессиональные компетенции выпускников	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ПК(У)-18	Способность и готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов
ПК(У)-19	Готовность к разработке учебно-методической документации для реализации образовательных программ
ДПК(У)-1	Готовность к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа с учетом требований охраны здоровья и безопасности труда, защиты окружающей среды.

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 18.04.01 Химическая технология
 _____ А.Н. Пестряков
 14.03.2022 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ01	Прач Анастасии Александровне

Тема работы:

Исследование пьезоэлектрических свойств перовскитной керамики системы Ba-Ca-Zr-Ti-O

Утверждена приказом директора (дата, номер)

№ 55-51/с от 24.02.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:

10.06.2022 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектами исследования в данной работе являлись порошки и керамика системы Ba-Ca-Zr-Ti-O со структурой типа перовскита.</p> <p>Выполнение работы не сопровождается выбросами отравляющих веществ в окружающую среду</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования,</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Литературный обзор 2. Результаты исследования 3. Экспериментальная часть 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность 6. Заключение 7. Раздел на иностранном языке

<i>конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Федорчук Ю.М., профессор, д.т.н.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина В. А., доцент ОСГН, к.э.н.
Раздел ВКР на иностранном языке	Зяблова Н. Н., доцент ОИЯ ШБИП, к.ф.н.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1 Литературный обзор	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.03.2022 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Сурменев Р.А.	д.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Прач Анастасия Александровна		

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
 Уровень образования магистратура
 Период выполнения весенний семестр 2021/2022 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2022 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
21.03.2022 г.	Разработка раздела «Введение»	10
04.04.2022 г.	Разработка раздела «Литературный обзор»	10
18.04.2022 г.	Разработка раздела «Экспериментальная часть»	10
10.05.2022 г.	Разработка разделов «Обсуждение результатов».	10
24.05.2022 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
06.06.2022 г.	Оформление ВКР	10
14.06.2022 г.	Представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Сурменев Р.А.	д.т.н., доцент		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Пестряков А.Н.	д.х.н., профессор		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ01	Прач Анастасии Александровне

ШКОЛА	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема дипломной работы: «Исследование пьезоэлектрических свойств перовскитной керамики системы Ba-Ca-Zr-Ti-O»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования керамика на основе оксида перовскитной структуры состава Ba-Ca-Zr-Ti-O. Рабочая зона – химическая лаборатория площадью 20 м². Области применения объекта исследования:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>электроника</i> (многослойные керамические конденсаторы, пьезоэлектрические датчики) • <i>промышленность</i> (пьезосенсоры для определения выбросов/утечек газа или жидкостей) • <i>медицина</i> (приборы для ультразвуковой диагностики)
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов</p> <ul style="list-style-type: none"> • Природа воздействия • Действие на организм человека • Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов) • СИЗ коллективные и индивидуальные <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Термические источники опасности • Электроопасность • Пожароопасность 	<p>1. Вредные факторы:</p> <p>1.1 Недостаточная освещенность;</p> <p>1.2 Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры;</p> <p>1.3 Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения, ПДУ, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.5 Наличие токсикантов, ПДК, класс опасности, СКЗ, СИЗ;</p> <p>2. Опасные факторы:</p> <p>2.1 Электроопасность; класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, R_{заземления}, СКЗ, СИЗ; Проведен расчет освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ;</p> <p>2.2 Пожароопасность, категория пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации.</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Выбросы в окружающую среду • Решения по обеспечению экологической безопасности 	<ul style="list-style-type: none"> • Наличие промышленных отходов (бумага-черновика, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника) и способы их утилизации;

	<ul style="list-style-type: none"> Загрязнение водостоков.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: <ul style="list-style-type: none"> перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	Рассмотрены 2 ситуации ЧС: 1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте); 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место (возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.
4. Перечень нормативно-технической документации.	– ГОСТы, СанПиНы, СНиПы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	26.03.2022
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Прач Анастасия Александровна		

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

Студенту:

Группа 9ДМ01	ФИО Прач Анастасии Александровне
------------------------	--

Школа Уровень образования	ИШХБМТ Магистратура	Отделение Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология
--	-------------------------------	--	--------------------------------

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. <i>Стоимость ресурсов проводимого исследования: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Затраты на сырье, материалы, комплектующие изделия, специальное оборудование, основную и дополнительную заработную платы исполнителей, отчисления на социальные нужды, накладные расходы</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>- районный коэффициент - 1,3; - коэффициент дополнительной заработной платы - 0,15;</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений</i>	<i>Общая система налогообложения. Отчисления во внебюджетные фонды – 32 %</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив разработки проекта с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета разработки</i>	<i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение бюджета научного исследования</i>
3. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности разработки</i>	<i>Проведение оценки экономической эффективности, ресурсоэффективности и сравнительной эффективности различных вариантов исполнения</i>
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>	
2. <i>Матрица SWOT</i>	
3. <i>График проведения и бюджет проекта</i>	
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки</i>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.04.2022
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	к.э.н., доцент		01.04.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Прач Анастасия Александровна		01.04.2022

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 110 с., 29 рис., 27 табл., 72 источника, 4 прил.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, бессвинцовая пьезокерамика, титанат-цирконат бария-кальция, гидротермальный синтез.

Объектом исследования является бессвинцовая пьезокерамика на основе титаната бария, легированного ионами циркония и кальция.

Цель работы – исследование влияния методов, технологических параметров синтеза на фазовый состав и свойства пьезокерамики $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$.

В процессе исследования были определены оптимальные технологические параметры для синтеза титаната бария, легированного ионами кальция и циркония гидротермальным синтезом. Была получена керамика для различных составов $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$.

Идентификация фазового состава полученных продуктов производилась методами рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В результате исследования была получена пьезокерамика различного состава. Были охарактеризованы пьезо-, пиро-, диэлектрические свойства полученной керамики.

Область применения: электроника (многослойные керамические конденсаторы, пироэлектрические датчики), промышленность (пьезосенсоры для определения выбросов/утечек газа или жидкостей), медицина (приборы для ультразвуковой диагностики).

Экономическая значимость работы определяется вкладом в развитие микроэлектроники за счет использования нетоксичных соединений применение которых возможно в конденсаторах, пиро- и пьезосенсорах.

Содержание

Введение.....	12
1 Литературный обзор	13
1.1 Сегнетоэлектрики.....	13
1.2 Пьезоэлектрический эффект	15
1.3 Пироэлектрический эффект	16
1.4 Поляризация пьезокерамики	19
1.5 Свойства пьезокерамики	20
1.6 Бессвинцовая пьезокерамика	22
1.6.1 Титанат бария	23
1.6.2 Ниобат калия.....	24
1.6.3 Титанат-цирконат бария-кальция.....	25
1.7 Основные методы синтеза составов для пьезокерамики	28
1.7.1 Золь-гель синтез	28
1.7.2 Гидротермальный метод.....	30
1.7.3 Метод Печини.....	32
1.7.4 Механохимический синтез.....	33
2 Экспериментальная часть.....	34
2.1.1 Механохимический синтез состава $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$	34
2.1.2 Механохимический синтез состава $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$	34
2.2 Гидротермальный синтез состава $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$	35
2.3 Получение керамики из цирконата-титаната бария-кальция	35
2.4 Поляризация керамики и исследование на d_{33} -тестере	35
3 Обсуждение результатов	36
3.1 Механохимический синтез.....	37
3.2 Гидротермальный синтез.....	43
3.3 Пьезо-, сегнето- и пироэлектрические свойства керамики	50
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение... 55	
4.1 Предпроектный анализ	55

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	55
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	55
4.1.3 SWOT-анализ.....	57
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	58
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	58
4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	59
4.3 Бюджет научного исследования	63
4.4 Оценка сравнительной эффективности исследования	71
5 Социальная ответственность	74
5.1 Производственная безопасность.....	74
5.1.1 Отклонение показателей микроклимата в помещении	74
5.1.2 Превышение уровней шума	76
5.1.3 Химические опасные и вредные факторы	77
5.1.4 Повышенный уровень электромагнитных излучений.....	78
5.1.4 Поражение электрическим током.....	80
5.1.5 Освещенность	81
5.1.6 Пожарная опасность	84
5.2 Экологическая безопасность.....	87
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	89
Перечень НТД.....	90
Заключение	92
Приложение А	102
Приложение Б.....	108
Приложение В.....	109
Приложение Г	110

Введение

Наиболее распространенными пьезоэлектрическими материалами является керамика со структурой перовскита на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (PZT). Однако из-за содержания высокотоксичного компонента свинца он не отвечает современным требованиям экологической безопасности. Поэтому поиск высокоэффективных бессвинцовых пьезоэлектрических материалов является **актуальной** темой современного материаловедения.

Актуальность данной работы заключается в исследовании ранее малоизученных композиций BCZT и установлении точной структуры и фазового состава, полученной керамики.

Цель работы – исследование влияния методов, технологических параметров синтеза на фазовый состав и свойства пьезокерамики $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$.

Научная новизна работы:

1) Методом твердофазного синтеза получен твердый раствор на основе титаната бария, легированного ионами Ca^{2+} и Zr^{4+} . Исследованы сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства полученной пьезокерамики.

2) Гидротермальным синтезом были получены частицы состава $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$. Установлена оптимальная концентрация раствора NaOH и время автоклавирования для получения наибольшего выхода и чистого по фазовому составу продукта.

Апробация работы: Отдельные части работы докладывались и обсуждались на: XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2022 год); XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2022 год).

1 Литературный обзор

1.1 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики – это диэлектрики, обладающие в некотором диапазоне температур (ниже температуры Кюри) спонтанной электрической поляризацией. Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков изменяется под влиянием внешних воздействий: электрических полей, давления, температуры и других внешних факторов.

Для сегнетоэлектриков характер зависимости поляризации от напряженности электрического поля не является линейным (рисунок 1).

При увеличении напряженности электрического поля ($E > 0$) поляризация в сегнетоэлектрике увеличивается, пока не достигнет максимального значения – поляризации насыщения (P_s). Устранение электрического поля ($E = 0$) приводит к остаточной поляризации (P_r). При $E < 0$ поляризация уменьшается, пока не достигнет нуля с отрицательным значением коэрцитивной силы ($-E_c$). Дальнейшее отрицательное увеличение поля приводит к обратной поляризации насыщения ($-P_s$). Когда поле возвращается к нулю, сегнетоэлектрик остается с отрицательной остаточной поляризацией ($-P_r$). Еще одно увеличение поля увеличивает поляризацию от $-P_r$ до нуля при E_c , а затем до P_s , замыкая тем самым петлю сегнетоэлектрического гистерезиса. При этом площадь петли гистерезиса пропорциональна потерям энергии при поляризации диэлектрика за полный цикл, а площадь над кривой соответствует запасенной энергии при зарядке конденсатора:

$$J = \int_{P_r}^{P_s} E dP \quad (1.1)$$

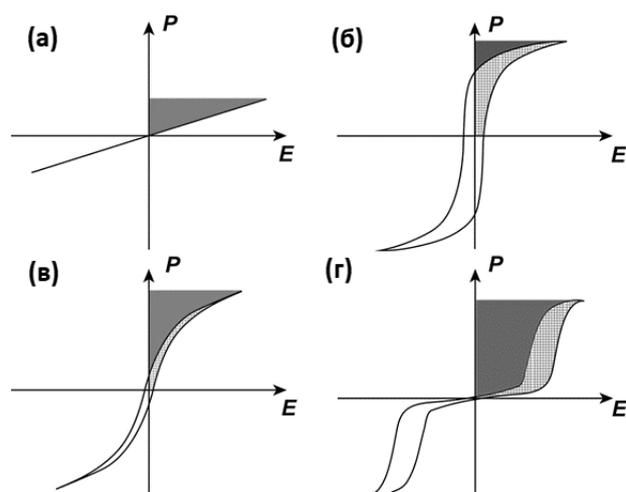


Рисунок 1 – Типичные петли гистерезиса для: (а) линейных диэлектриков; б) сегнетоэлектрики; в) релаксоров; г) антисегнетоэлектриков [1]

Особый интерес для большого значения запасенной энергии представляют сегнетоэлектрики типа релаксоров. Релаксоры демонстрируют четыре отличительных свойства:

- 1) нет четко определенной температуры, при которой происходит переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое состояние (т.е. размытый фазовый переход) (участок 3 рисунка 2);
- 2) температура максимальных диэлектрических потерь и температура максимальной диэлектрической проницаемости возрастают с увеличением частоты приложенного поля (участок 2 рисунка 2);
- 3) наблюдается сильный частотный разброс диэлектрической проницаемости около и ниже температуры максимальной диэлектрической проницаемости (участок 1 на рисунке 2);
- и 4) при температурах значительно ниже максимальной диэлектрической проницаемости проявляет типичные сегнетоэлектрические петли гистерезиса [2]. На 4 участке изображена кривая при переходе в параэлектрическую фазу.

Особенности 1 и 3 отличают релаксорные сегнетоэлектрики от классических сегнетоэлектриков, а особенности 2 и 3 являются характеристиками диэлектрической релаксации. Четвертый признак, т.е. свойство сегнетоэлектрика; отсюда название «релаксорные

сегнетоэлектрики» можно интерпретировать как материалы, демонстрирующие «диэлектрическую релаксацию + сегнетоэлектричество».

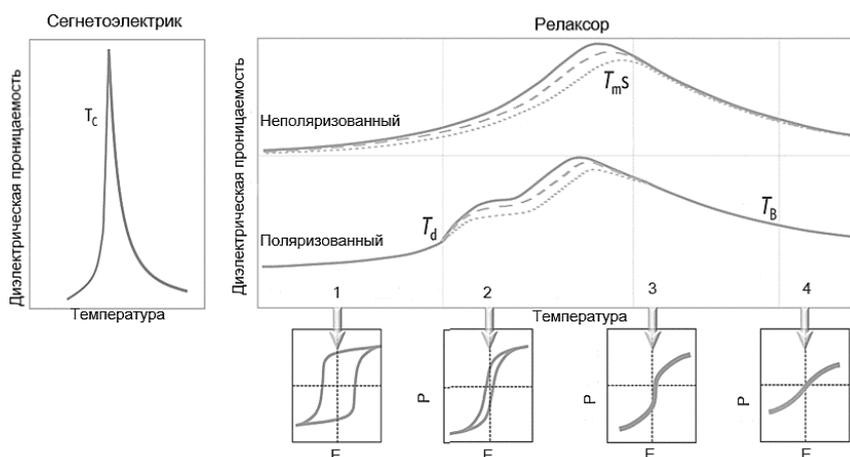


Рисунок 2 – Характеристики релаксорных сегнетоэлектриков (на примере $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) по сравнению с классическими сегнетоэлектриками, где T_d – температура деполяризации, T_B – температура Бернса [3]

1.2 Пьезоэлектрический эффект

Пьезоэлектрики – это кристаллические диэлектрики, в которых при сжатии или растяжении в определенных направлениях возникает электрическая поляризация даже в отсутствие внешнего электрического поля (прямой пьезоэффект).

Пьезоэлектрический эффект возникает в тех материалах, которые имеют нецентросимметричную кристаллическую структуру. Этот эффект представляет собой смещение заряда, возникающее в результате приложения механического напряжения (прямой пьезоэлектрический эффект) или механической деформации при приложении электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект). Обратный пьезоэлектрический эффект основан на изменении линейных размеров пьезоэлектрика в зависимости от приложенного электрического поля. Основываясь на обратном пьезоэлектрическом эффекте, пьезоэлектрический материал может быть удлинен или сужен в зависимости от относительного направления приложенного электрического поля и полярности материала.

Пьезоэлектрический эффект в сегнетокерамике появляется после того, как она будет поляризована в постоянном электрическом поле. Сегнетокерамика до поляризации не обладает полярностью, поскольку кристаллиты и домены разнонаправлены и поляризация равна нулю. Поляризация может быть: электронной, ионной, дипольной. Однако для керамических материалов чаще всего наблюдается миграционная поляризация, которая возникает за счет перемещения носителей заряда в кристаллических зернах.

1.3 Пироэлектрический эффект

Пироэлектрическим эффектом называют возникновение электрических зарядов на поверхности пирокерамического элемента в результате изменения температуры.

При отсутствии теплового движения при $T=0$ все диполи в поляризованном образце ориентированы в одном направлении и дают максимальную спонтанную поляризацию. По мере повышения температуры тепловое движение вызывает разупорядочение диполей и при этом происходит термическое расширение кристалла. Оба эти процесса обуславливают уменьшение спонтанной поляризации с ростом температуры [4].

Сегнетоэлектрики проявляют высокую пироэлектрическую активность, их пироэлектрический коэффициент зависит от температуры более сильно, чем линейных пироэлектриков. Вблизи точки Кюри пирокоэффициент достигает температурного максимума (рисунок 3) и пироэффект может быть использован с максимальной эффективностью.

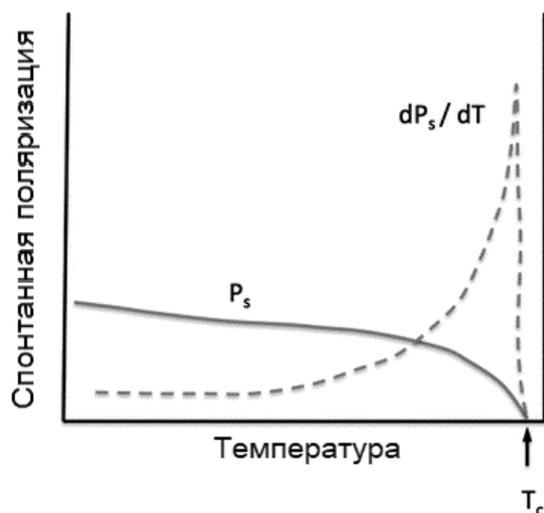


Рисунок 3 – температурная зависимость спонтанной поляризации и пирокoeffициента (dP_s/dT) сегнетоэлектрика [5]

Чтобы охарактеризовать характеристики пирозлектрического материала для определенных приложений, были введены различные показатели качества. Все они содержат пирозлектрический коэффициент p , описывающий зависимость между спонтанной поляризацией и температурой [6].

Важными свойствами, на которые следует обратить внимание в датчиках, являются низкая диэлектрическая проницаемость и потери, высокий пирозлектрический коэффициент и низкая объемная удельная теплоемкость (таблица 1).

Таблица 1 – Пирозлектрические параметры некоторых сегнетоэлектриков

Материал	ϵ_r	$p \cdot 10^{-6}$ (Кл/м ² ·К)	$F_T \cdot 10^{-12}$ (м/В)	F_V (м ² /Кл)	$F_D \cdot 10^{-6}$ (Па ^{-1/2})	Источник
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (гидр.)	3000 ($d_{33}=213$)	689	282,3	0,0144	9,2	[7]

Материал	ϵ_r	$p \cdot 10^{-6}$ (Кл/м ² ·К)	$F_T \cdot 10^{-12}$ (м/В)	F_V (м ² /Кл)	$F_D \cdot 10^{-6}$ (Па ^{-1/2})	Источник
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (мех.)	3000	480/171	-	-	-	[8]
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (0% ПММА)	3500	750	390	0,012	-	[9]
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (8% ПММА)	1500	500	270	0,018	-	
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (10% ПММА)	1150	470	240	0,022	-	
[(K _{0.5} Na _{0.5}) _{0.9} Li _{0.04}]Nb _{0.84} Ta _{0.1} Sb _{0.06} O ₃	1520	190	93,1	0,007	5,08	[10]
[(K _{0.5} Na _{0.5}) _{0.9} Li _{0.04}]Nb _{0.8} T a _{0.2} O ₃	1230	165	123,5	0,011	8,82	
PZT	1990	414	141,5	0,008	9,01	
Ba _{0.67} Sr _{0.33} Ti O ₃ (0% ПММА)	12000	5500	-	-	1,1	[11]
Ba _{0.67} Sr _{0.33} Ti O ₃ (1% ПММА)	10000	7500	-	-	1,5	

Материал	ϵ_r	$p \cdot 10^{-6}$ (Кл/м ² ·К)	$F_T \cdot 10^{-12}$ (м/В)	F_V (м ² /Кл)	$F_D \cdot 10^{-6}$ (Па ^{-1/2})	Источник
Ba _{0.67} Sr _{0.33} Ti O ₃ (3% ПММА)	8000	7100	-	-	2,7	
Ba _{0.67} Sr _{0.33} Ti O ₃ (6% ПММА)	5000	3500	-	-	0,8	
BaTiO ₃	3013	100	35	1,5	-	[12]
[Bi _{0.5} (Na _{0.95} K 0.05) _{0.5}] _{0.95} Ba _{0.05} TiO ₃	853	325	194,6	0,026	13,4	[10]
NaNO ₂	4	40	18,2	0,514	-	[13]
Pb(Zr _{0.58} Fe _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.02}) _{0.9} ⁹⁵ U _{0.005} O ₃	300	400	-	0,054	23,3	[14]
Ca _{0.15} (Sr _{0.5} Ba 0.5)Nb ₂ O ₆	972	361	171	0,022	11,5	[15]
(Ba _{0.84} Ca _{0.15} S r _{0.01})(Ti _{0.9} Zr _{0. 09} Sn _{0.01})O ₃	4200	1167	479	0,013	18	[16]

1.4 Поляризация пьезокерамики

Как уже было сказано ранее, пьезокерамика представляет собой материал, состоящий из отдельных кристаллитов различного диаметра. При достижении температуры ниже точки Кюри кристаллиты образуют домены, вектор спонтанной поляризации в которых различен по направлению. На

границах кристаллитов же спонтанной поляризации не возникает, т.к. она состоит из аморфной прослойки, связывающей кристаллиты, и пор.

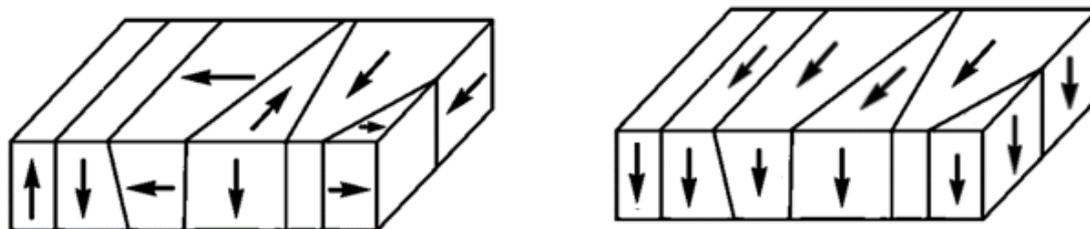


Рисунок 4 – Поляризация пьезокерамики: а) хаотичная ориентация доменов до поляризации, б) поляризация в направлении электрического поля

Под действием электрического поля разнонаправленные домены в поликристаллическом образце ориентируются по направлению поля, а после снятия напряжения в образце сохраняется остаточная поляризация.

В результате проведения процесса поляризации керамика ведет себя как пьезоэлектрический материал, так как теперь имеет отличную от нуля поляризацию и проявляет реакцию на приложенное электрическое поле или механическое напряжение. Со временем остаточная поляризация постепенно уменьшается из-за разориентации направлений поляризации и изменения доменной структуры в кристаллитах.

Поляризацию пьезокерамики осуществляют при повышенных температурах с приложением электрического поля. Чем выше напряженность поля, тем при меньшей температуре проводят поляризацию. Однако повышение температуры в процессе поляризации дает положительные результаты, так как при этом увеличивается подвижность доменных стенок и уменьшаются коэрцитивные поля в сегнетокерамике [17, 18]. Степень нагрева ограничена вероятностью теплового пробоя.

1.5 Свойства пьезокерамики

Качество полученной керамики можно косвенно охарактеризовать рядом показателей, таких как:

1. Относительные диэлектрические постоянные $(\epsilon_{ij}^{T(S)}/\epsilon_0)$ – отношение диэлектрической проницаемости пьезокерамического материала к диэлектрической проницаемости свободного пространства. Верхний индекс показывает в зажатом (S) или в свободном (T) состоянии находится образец при измерении проницаемости. Нижние индексы показывают направление диэлектрического смещения и электрического поля относительно оси поляризации.

2. Тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$) – отношение проводимости к реактивной проводимости в параллельной электрической цепи, эквивалентной пьезоэлектрическому элементу, измеряется на частоте 1 кГц. Откуда добротность конденсатора равна $tg \delta^{-1}$.

3. Коэффициент электромеханической связи (k) – показатель эффективности преобразования электрической энергии в механическую и наоборот.

низкая частота:

$$\text{для пластин } k_{31} = \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E * \epsilon_{33}^T} \quad (1.2)$$

$$\text{для дисков } k_p = \frac{2d_{31}^2}{(s_{11}^E + s_{12}^E) * \epsilon_{33}^T} \quad (1.3)$$

$$\text{для стержней } k_{33} = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E * \epsilon_{33}^T} \quad (1.4),$$

где s_{ij}^E – упругая податливость. Величина деформации на единицу приложенного давления, является обратной величиной упругой жесткости (модуля Юнга).

высокая частота:

$$\text{для пластин } k_{31}^2 = \frac{\frac{\pi}{2} f_a / f_r \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} (f_a - f_r) / f_r}{1 + \frac{\pi}{2} f_a / f_r \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} (f_a - f_r) / f_r}, \quad (1.5)$$

$$\text{для дисков } k_p^2 = \sqrt{2,51 (f_a - f_r) / f_r - ((f_a - f_r) / f_r)^2} \quad (1.6)$$

$$\text{для стержней } k_{33}^2 = \frac{\pi}{2} f_a / f_r \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} (f_a - f_r) / f_r \quad (1.7)$$

Для любой формы пьезоэлемента: $k = \sqrt{(f_a - f_r)/0,405(2f_a - f_r)}$,
(1.8)

где f_r – частота антирезонанса, f_a – частота резонанса.

4. Механическая добротность – количественная характеристика резонансных свойств колебательных систем, указывающая во сколько раз амплитуда вынужденных колебаний при резонансе, превышает амплитуду вынужденных колебаний на частоте много ниже резонансной при одинаковой амплитуде возбуждающей силы. Равна отношению реактивного сопротивления к сопротивлению последовательной электрической цепи эквивалентной пьезокерамическому элементу:

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi f_r Z_r C (f_a^2 - f_r^2)} \quad (1.9)$$

где Z_r – сопротивление при резонансе, C – емкость [19].

5. Пьезоэлектрический модуль, отношение механической деформации к приложенному электрическому полю или индуцированный электрический заряд на механическое напряжение.

В зависимости от области применения пьезокерамики добиваются больших значений тех или иных показателей. Например, большие значения пьезоэлектрического модуля необходимы при использовании керамики в ультразвуковых преобразователях. Для конденсаторов важны значения относительной диэлектрической проницаемости, т.к. она прямопропорциональна значению емкости:

$$C = \frac{\epsilon_{ij}^{T(S)} * \epsilon_0 * A}{d}, \quad (1.10)$$

где A – площадь электродов, d – толщина.

1.6 Бессвинцовая пьезокерамика

В течение десятилетий керамика из цирконата-титаната свинца (PZT) занимала доминирующее положение на рынке благодаря своим

превосходным свойствам и легкости в изготовлении [20]. Однако, большое содержание свинца в этих материалах привлекло большое внимание в течение последнего десятилетия из-за экологических проблем, а также правительственных постановлений против опасных веществ. В 2006 году Европейский Союз принял директивы по утилизации электронного оборудования (Waste Electric and Electric and Electronic Equipment) и ограничению использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании (Restriction of Hazardous Substances) [21].

Поэтому существенные усилия направлены на разработку конкурентоспособных бессвинцовых аналогов путем исключения или замены опасных веществ с целью защиты здоровья человека и окружающей среды.

1.6.1 Титанат бария

Классический сегнетоэлектрик титанат бария (BaTiO_3) получил широкое распространение с начала 1940-х годов [22]. И в настоящее время он является одним из наиболее широко используемых материалов, применяемых в электронной промышленности (датчики, конденсаторы, ультразвуковые преобразователи). При высоких температурах титанат бария находится в кубической параэлектрической фазе, при снижении температуры до $120\text{ }^\circ\text{C}$ он переходит в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу. Далее происходят последовательные фазовые переходы: при $5\text{ }^\circ\text{C}$ в сегнетоэлектрическую орторомбическую фазу, при $-90\text{ }^\circ\text{C}$ – из орторомбической в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую [23].

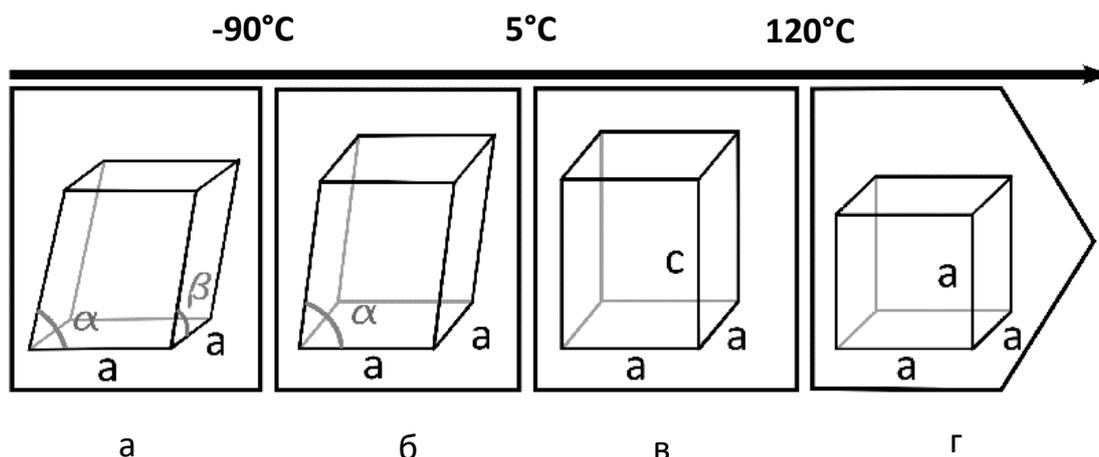


Рисунок 5 – Искажение элементарной ячейки BaTiO_3 в его полиморфных модификациях: а – ромбоэдрическая; б – орторомбическая; в – тетрагональная; г – кубическая [24]

Несмотря на то, что по своим электрическим свойствам (меньшим значениям пьезоконстант и относительной диэлектрической проницаемости) титанат бария по-прежнему уступает другим составам для пьезокерамических элементов (PbZrO_3 , PbTiO_3), наблюдается большой всплеск в исследованиях по материалам, не содержащим свинец из-за его токсичности и трудностях в последующей переработке.

На физико-механические и электрические свойства керамики из титаната бария оказывает большое влияние методы и способы синтеза. Увеличение температуры спекания уменьшает пористость керамики, позволяя получить более высокие значения пьезоотклика, однако при этом увеличивается размер кристаллитов, существенно уменьшая диэлектрическую проницаемость и увеличивая тангенс угла диэлектрических потерь [25].

1.6.2 Ниобат калия

Пьезоэлектричество в кристаллах KNbO_3 с температурой Кюри $T_c = 435 \text{ }^\circ\text{C}$ было обнаружено в 1951 году [26]. Как и в титанате бария в KNbO_3

происходит ряд последовательных полиморфных превращений: из ромбоэдрической в орторомбическую при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, из орторомбической в тетрагональную при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, из тетрагональной в кубическую при $420\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Улучшенные пьезоэлектрические свойства наблюдаются у твердого раствора ниобата натрия-калия (KNN). В отличие от ниобата калия, фазовые переходы NaNbO_3 более сложны, поскольку существует большое количество полиморфных модификаций во всем температурном диапазоне. Ниобат натрия (NaNbO_3) при комнатной температуре, как сообщалось [27], был орторомбическим и антисегнетоэлектрическим, с пространственной группой Pbma .

Хотя считается, что чистая керамика KNN имеет низкие значения пьезоэлектрической постоянной (около $d_{33} = 80$ пКл/Н), в последних исследованиях [28] значение удалось увеличить до $d_{33} = 416$ пКл/Н, что сравнимо с показателем для мягкой свинцовой керамики PZT. С другой стороны, важной особенностью керамики KNN является присущая ей совместимость с никелевым электродом, которая отсутствует в случае свинцовой керамики PZT, но очень важна для промышленности из-за значительного снижения стоимости обработки.

1.6.3 Титанат-цирконат бария-кальция

Недостатком керамики на основе титаната бария является сравнительно низкая температура Кюри T_c ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), что ограничивает диапазон рабочих температур и, следовательно, ее применение в пьезоэлектрических устройствах. Поэтому для улучшения пьезоэлектрических свойств оптимально модифицировать состав керамики. Легирование ионами Ca^{2+} и Zr^{4+} структуры титаната бария позволило значительно улучшить физико-электрические показатели керамики. Циrконат-титанат бария-кальция состава $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BCZT)

демонстрирует самые высокие пьезоэлектрические постоянные, $d_{33} \sim 349$ пКл/Н [29].

Система титаната циркония-бария (BZT) и титаната бария-кальция (BCT), которая не содержит токсичных элементов и является экологически чистой, демонстрирует превосходные пьезоэлектрические свойства благодаря наличию морфотропной границы раздела фаз (МРВ), аналогичной той, что наблюдается в системах на основе свинца. Поэтому керамика, на основе BCZT является потенциальным кандидатом для замены свинцовых пьезоэлектрических материалов.

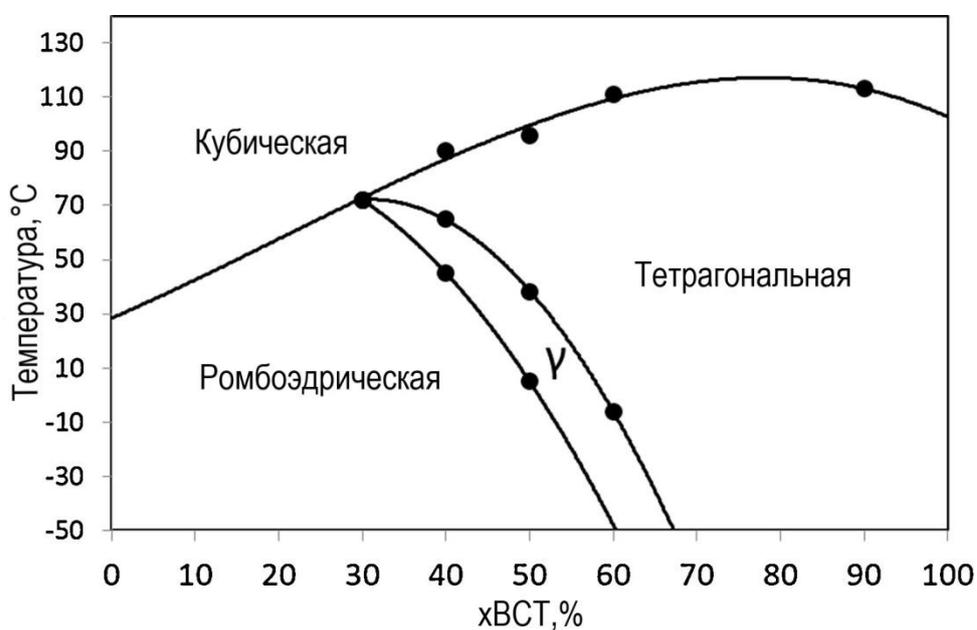


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы BZT–BCT, где регион γ – орторомбическая фаза [30]

Таблица 2 – Свойства BCZT керамики различного состава

Состав	d_{33} , пКл/Н	ϵ_r
0,2 BZT – 0,8 BCT	103[31]	976[31]
0,3 BZT – 0,7 BCT	274[32]	-
0,4 BZT – 0,6 BCT	260[33], 360[32]	4000[33]
0,45 BZT – 0,55 BCT	-	5257[34]
0,5 BZT – 0,5 BCT	410[35]	3500 [35], 2387 [34]
0,55 BZT – 0,45 BCT	350 [36], 341 [31]	2540 [36], 2747 [31], 3287 [34]

0,6 BZT – 0,4 BCT	170 [36], 265[31]	2600 [36], 2156 [31]
0,7 BZT – 0,3 BCT	203[31]	1804[31]
0,8 BZT – 0,2 BCT	177 [37], 187[31]	470 [37], 1765 [31]
0,85 BZT – 0,15 BCT	176 [37]	1500 [37]
0,9 BZT – 0,1 BCT	174 [37]	2300 [37]

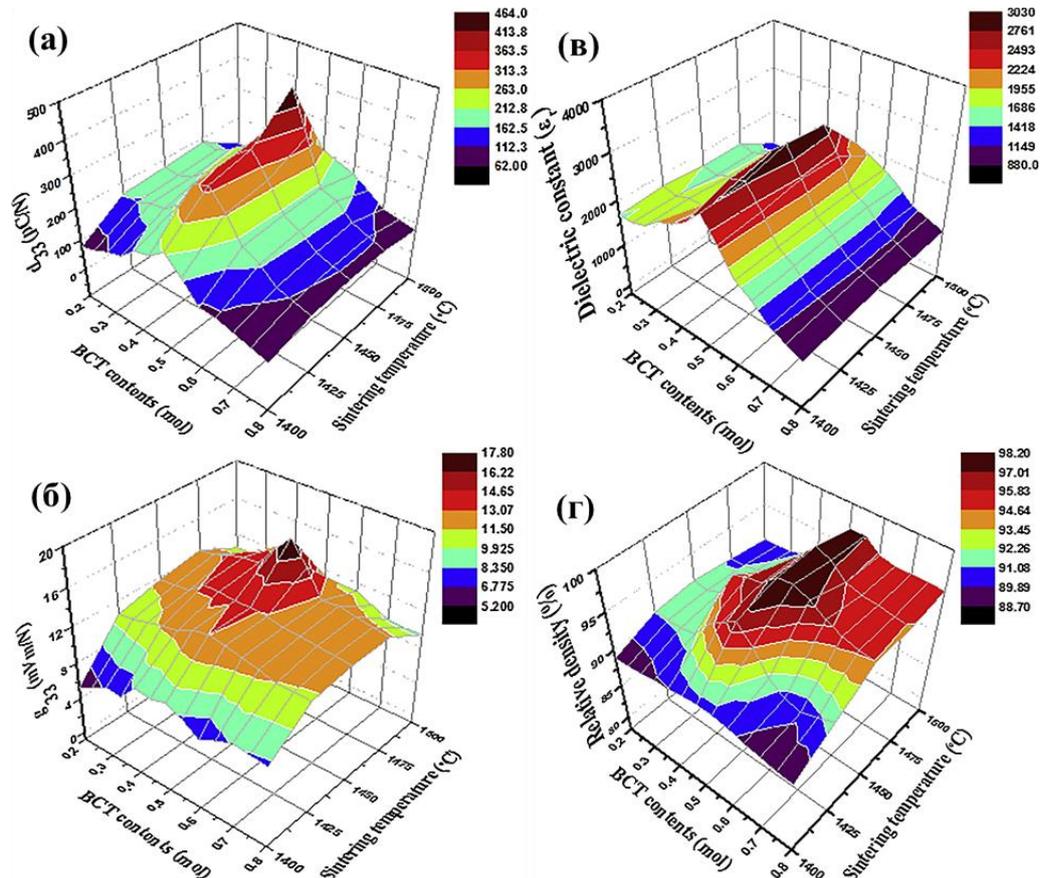


Рисунок 7 – (а) – пьезомодуль d_{33} , (б) – пьезоэлектрический коэффициент по напряжению g_{33} , (в) – относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r , (г) – относительная плотность керамики $(1-x)\text{BZT} - x\text{BCT}$ [31]

Максимальное значение пьезомодуля $d_{33}=464$ пКл/Н (рисунок 7а) получены с концентрацией $x = 0,5$ при температуре 1475 °С. На рисунке 7в представлена зависимость относительной диэлектрической проницаемости от содержания x в керамике $(1-x)\text{BZT} - x\text{BCT}$. Значение растет при увеличении концентрации BCT, достигая максимального значения (3030 при 1 кГц) при $x=0,5$. Однако при дальнейшем увеличении содержания BCT значение уменьшается. Известно, что значения относительной

диэлектрической проницаемости резко возрастают при фазовых переходах, поэтому стоит выбрать составы ВЗТ – ВСТ, которые при комнатной температуре близки к морфотропной фазовой границе (рисунок 8).

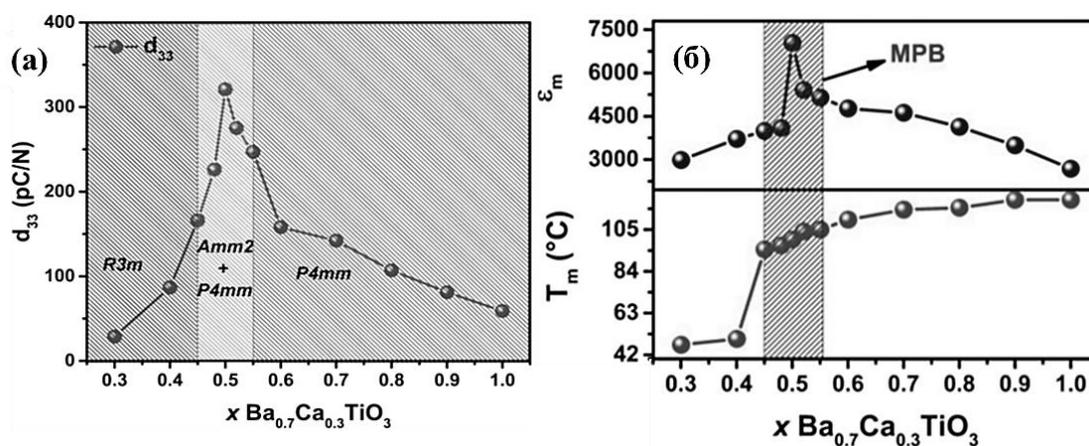


Рисунок 8 – Зависимость (а) пьезомодуля d_{33} и (б) диэлектрической проницаемости для ВЗТ-хВСТ [38]

Состав 0,5 ВЗТ – 0,5 ВСТ наибольшими значениями пьезомодуля и относительной диэлектрической проницаемости в связи с возможностью сосуществования при комнатной температуре двух сегнетоэлектрических фаз.

1.7 Основные методы синтеза составов для пьезокерамики

1.7.1 Золь-гель синтез

Одним из наиболее распространенных способов получения частиц в «мокрой» химии является золь-гель синтез. Высокая распространенность данного метода объясняется упрощенной технологической схемой синтеза, высокая чистота продуктов синтеза. Сами же порошки, полученные золь-гель синтезом, будут обладать такими свойствами как: отсутствие агломератов, малый разброс по размерам частиц, строгий стехиометрический состав, высокая однородность.

Золь-гель процесс подразделяют на следующие стадии:

- 1) приготовление растворов будущего материала (прекурсора);

2) перевод раствора прекурсора в золь с последующим образованием геля;

3) сушка материала;

4) термообработка.

Образование геля обусловлено началом образования зародышей новой фазы с последующим укрупнением частиц. Процессом роста частиц новой фазы можно управлять изменением рН раствора, а также введением специальных модифицирующих добавок (кислот, органические низко- и высокомолекулярные соединения). Далее происходит образование старения золя, формируется трехмерная структура геля и раствор теряет свою текучесть. Старение золя и образование геля может продолжаться от нескольких секунд до месяцев. Для того, чтобы регулировать скорость перехода золь-гель добавляют кислоты или щелочи, по этой причине гидролиз разделяют на кислотный и щелочной.

Высокая длительность реакций приводит к увеличению размеров частиц и образованию агломератов. Введение растворителей может уменьшить концентрацию частиц в растворе, тем самым также замедляя процессы коагуляции и увеличивая время перехода золя в гель. Введение ПАВов позволит стабилизировать коллоидные растворы.

Далее проводится сушка образовавшихся гелей, которая заключается в выделение жидкой фазы, которая находится в пространстве между частицами.

В работе [39] сравнивали различные методы получения порошка $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT). Для золь-гель синтеза были использованы два варианта исходных веществ – нитраты и карбонаты. В каждом из синтезов продуктом реакции был BCZT с перовскитной тетрагональной фазой. Наибольшие значения пьезоконстант ($d_{33} = 410,8 \pm 13,2$ pC/N) были у керамики, изготовленной из порошка BCZT золь-гель методом. Было обнаружено, что методы соосаждения и глицин-нитратного синтеза не подходят для получения фазово-чистых композиций BCZT.

В исследовании [40] порошок $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) получали золь-гель синтезом из ацетатов бария и кальция, алкоксидов титана и циркония. Порошок BCZT был представлен агломератами. По данным рентгенофазового анализа, порошок BCZT является однофазным и имеет кубическую фазу.

Таким образом, золь-гель синтез позволяет использовать значительно меньшие температуры отжига, чем при твердофазном синтезе. При этом частицы обладают высокой однородностью.

1.7.2 Гидротермальный метод

Данный метод основан на химической реакции, происходящей в автоклаве при повышенной температуре (до 300 °С) и давлении (до 100 МПа). Проведение синтеза при высокой температуре увеличивает растворимость веществ, и осаждение продукта из маточного раствора происходит медленнее.

После синтеза автоклав охлаждают до комнатной температуры, продукт фильтруют и промывают дистиллированной водой до нейтральной среды.

Одним из его преимуществ является то, что можно использовать обычные автоклавы из нержавеющей стали с тефлоновой футеровкой.

Потенциальным преимуществом гидротермального и родственных методов по сравнению с другими способами синтеза является возможность контролировать размер конечных частиц. Распределение по размерам частиц, которые растут из раствора, в общем случае зависит от скорости образования зародышей и роста кристаллитов. Если скорость зародышеобразования высока, количество синтезируемых частиц будет большим, в то время как размер конечных частиц будет относительно небольшим.

Скорость зародышеобразования и роста кристаллов в маточном растворе зависят от перенасыщения. При этом на перенасыщение раствора влияет концентрация реагентов, температура и условия перемешивания.

Например, титанат бария [41] получали гидротермальным синтезом из хлорида титана, диоксида титана и двухводного хлорида бария. В раствор солей добавляли гидроксид калия, при этом pH раствора был равен 13,5. Реакцию проводили в течение 7 часов при 150 или 250 °С под постоянным давлением (от 5 до 39 бар). После охлаждения при комнатной температуре осадок промывали 0,1 М раствором HCl для удаления BaCO₃, затем фильтровали, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили в печи.

Было обнаружено, что в зависимости от исходного источника ионов титана у BaTiO₃ наблюдалась разная температура Кюри. У титаната бария, синтезированного из TiCl₃, она была между 105 и 110°С, тогда как у TiO₂ около 130°С. Данный эффект объясняется тем, что температура Кюри увеличивается с увеличением размера зерен керамики.

В работе [7] Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (BCZT) получали гидротермальным синтезом из исходных реагентов CaCl₂, BaCl₂·2H₂O, ZrOCl₂·8H₂O и TiCl₄. В раствор солей добавляли NaOH до концентрации 16 М и помещали в автоклав на 24 часа при температуре 200°С. Продукт реакции многократно промывали дистиллированной водой до достижения pH=7 и сушили.

По сравнению с керамикой BCZT, синтезированной методом твердофазного спекания, керамика BCZT, полученная гидротермальным методом, демонстрирует более чистую структуру перовскита при низких температурах спекания. Порошок, полученный гидротермальным методом, не только исключает процесс прокаливания, но и снижает температуру спекания керамики BCZT.

1.7.3 Метод Печини

Метод полимерных комплексов, основанный на патенте Печини [42] как и глицин-нитратный синтез, основан на образовании комплексов в растворах и последующим выжиганием органических реагентов. В основу метода положена способность α -гидроксокарбоновых кислот образовывать хелатные комплексы со многими катионами и вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами. Чаще всего в данном синтезе используют лимонную кислоту и этиленгликоль. Реакция этерификации начинается обычно при температуре немного выше 100 °С и заканчивается при образовании полимерного геля при 200 °С [43].

В раствор солей металлов добавляют лимонную кислоту, тщательно перемешивают раствор до ее полного растворения, упаривают. При добавлении в раствор этиленгликоля происходит полиэтерификация и смесь превращается в резиноподобную массу. В отсутствие этиленгликоля, смесь после упаривания, как и в глицин-нитратном синтезе самовоспламеняется. Резиноподобную массу перетирают и подвергают термической обработке для удаления органики.

Например, в работе [44] $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) получают методом Печини из алкоксидов циркония и титана, карбонатов бария и кальция. К солям добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль в мольном соотношении 1 к 4. Смесь нагревали при 60 °С до тех пор, пока раствор не стал прозрачным. Далее раствор выпаривали при 140 °С в течение 2 часов для того, чтобы произошла реакция поликонденсации, при этом образуется вязкая, желтая, резиноподобная масса. Полученную массу прокаливали при 300 °С в течение 4 часов для получения порошка. Далее порошок отжигали при 700 °С в течение 4 часов для получения сферических частиц диаметром около 73 нм.

1.7.4 Механохимический синтез

Для инициирования механохимической реакции нужно подвести к порошку достаточное количество механической энергии. Энергию в порошок можно подвести при помощи планетарной мельницы-активатора, если увеличить скорость вращения центральной оси и барабанов. Шары в планетарной мельнице воздействуют на порошок, и сила такого воздействия зависит от ускорения, с которым эти шары двигаются внутри барабана в поле центробежных сил.

Преимуществом механохимического синтеза является возможность приготовления нанопорошков путем простой процедуры измельчения.

В работе [45] в качестве метода получения порошка титаната бария был выбран механохимический синтез. Стандартными веществами для механохимического синтеза титаната бария является карбонат бария и диоксид титана. Однако, в данной работе, в качестве исходных реагентов были выбраны оксид бария и титана в кристаллической форме рутила. По данным рентгенофазового анализа степень аморфизации снижалась с увеличением времени синтеза, при этом на дифрактограмме порошков, которые были получены в течение 60 мин, наблюдалось значительное количество рефлексов от исходных компонентов.

В работе [46] получали BCZT механохимическим синтезом измельчением в сухой среде в течение 24 ч со скоростью 700 об/мин. По данным рентгенофазового анализа после измельчения порошок представлял собой механическую смесь из исходных компонентов. Таким образом, можно предположить, что 24 часов недостаточно для того, чтобы произошла реакция между исходными компонентами. Предположительно, такая ситуация характерна если в качестве исходных компонентов используются карбонаты. Например, в работе [47] получали ниобат калия из KCO_3 и Nb_2O_5 . Даже после длительного измельчения в течение 150 ч большая часть карбонатной фазы присутствовала в смеси в аморфном состоянии.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В данной работе представлен синтез и исследование пьезокерамики на основе титаната бария, легированного ионами кальция и циркония. Область применения объекта исследования: электроника (многослойные керамические конденсаторы, пироэлектрические датчики), промышленность (пьезосенсоры для определения выбросов/утечек газа или жидкостей), медицина (приборы для ультразвуковой диагностики).

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

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

В данном проекте сегментами рынка являются:

- Электроника;
- Гражданская промышленность;
- Военная промышленность;
- Медицина.

Основной областью применения объекта исследования является электроника, при этом в этой области наблюдается большая конкуренция. Потенциальными потребителями могут выступать ООО «Пьезоэлектрик» и НКТБ «Пьезоприбор».

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку

сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

В качестве первого конкурентного технического решения был рассмотрен «Датчик давления 415 8xx8» производства ООО «Пьезоэлектрик». В качестве второго конкурентного технического решения был рассмотрен «Датчик давления 415 8xx8» производства НКТБ «Пьезоприбор». Недостатками данных конкурентных решения являются: неэкологичный состав, на основе свинца, низкий выходной сигнал. Для второго конкурентного решения также в качестве недостатка выступает небольшой срок эксплуатации.

В таблице 10 приведена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений, где Φ – разрабатываемый проект, k_1 – конкурентное техническое решение «Датчик давления 415 8xx8» производства ООО «Пьезоэлектрик», k_2 – конкурентное техническое решение «Датчик давления 415 8xx8» производства НКТБ «Пьезоприбор».

Таблица 10 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б Φ	Б k_1	Б k_2	К Φ	К k_1	К k_2
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Выход продукта	0,14	5	3	4	0,7	0,42	0,56
2. Доступность	0,18	4	4	4	0,72	0,72	0,72
3. Безопасность	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
4. Чувствительность	0,15	4	4	4	0,6	0,6	0,6
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,12	5	4	4	0,6	0,48	0,48
2. Цена	0,14	5	3	2	0,7	0,42	0,28
3. Срок эксплуатации	0,12	4	5	3	0,48	0,6	0,36
Итого	1	32	27	24	4,55	3,84	3,45

Основываясь на проведенном анализе конкурентов, можно сказать что проект превосходит конкурентные разработки, что связано с ценой, экологичностью объекта исследования и количеством производимого продукта.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта (таблица 11). Применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Анализ проводится в 3 этапа.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 11 – Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны	Слабые стороны
	С1. Низкая цена проекта; С2. Высокие электрофизические показатели; С3. Доступность исходных материалов для синтеза объектов исследования; С4. Экологичность объекта исследования	Сл1. Низкий срок эксплуатации; Сл2. Большое количество аналогов
Возможности		
В1. Появление спроса на зарубежных рынках; В2. Увеличение стоимости продукта из-за большой конкуренции; В3. Возможность изменения основных электрофизических характеристик объекта исследования в зависимости от требований рынка	Использование новых методик синтеза исходных материалов для улучшения пьезоэлектрических свойств.	Привлечение дополнительных специалистов с производства для отработки технологии по получению керамики, отработка различных технологических параметров.
Угрозы		

У1. Появление на рынке аналога с более высокими показателями качества; У2. Рост стоимости и блокировка каналов импортных исходных материалов	Закрытие рынков закупки исходного сырья может привести к уменьшению производительности.	Отсутствие спроса на объект исследования может понизить стоимость оплаты научного труда и принести убытки производителю.
---	---	--

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 12. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 12 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта				Слабые стороны проекта	
		С1.	С2.	С3.	С4.	Сл.1	Сл.2
Возможности	В1.	+	+	-	+	+	+
	В2.	-	+	-	-	0	+
	В3.	-	+	+	-	+	+
Угрозы	У1.	-	+	-	-	+	+
	У2.	+	-	+	0	0	-

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей. Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	Номер работы	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по теме исследования	Магистрант
	3	Выбор направления	Магистрант, руководитель
	4	Разработка календарного плана	Магистрант, руководитель
Разработка методики проведения исследования	5	Разработка этапов методики проведения исследования	Магистрант
	6	Выбор и расчет параметров	Магистрант
Изготовление и исследование опытного образца	7	Получение опытного образца	Магистрант
	8	Лабораторные испытания	Магистрант
Оформление отчета	9	Составление пояснительной записки	Магистрант
	10	Проверка работы	Руководитель

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

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

трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости определяется по формуле 4.1.

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

где $t_{ож}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел/дн;

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

t_{max} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел/дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_p = \frac{t_{ож}}{Ч}, \quad (4.2)$$

где $t_{ож}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел/дн;

Ч – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, человек.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле 4.4.

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 99 - 14} = 1,46$$

Для выполнения перечисленных в таблице 14 работ требуются специалисты: магистрант, научный руководитель. Результаты расчетов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Временные показатели проведения научного исследования

Этап работы	Исполнитель	Трудоемкость работ			Продолжительность работ, дни	Длительность работ, чел./дн.
		t_{min} , чел/д н	t_{max} , чел/д н	$t_{\text{ож}}$, чел/д н		
Разработка технического задания	Руководитель	20	30	24	24	35
Выбор направления исследования	Руководитель, магистрант	15	30	33	16,5	24
Разработка методики проведения исследования	Магистрант	37	42	39	39	57
Изготовление и исследование опытного образца	Магистрант	70	75	72	72	105
Оформление отчета	Руководитель, магистрант	30	40	34	17	25
Итого		172	217	202	168,5	246

Таблица 15 – Календарный план график проведения НИОКР по теме

Наименование этапа	Т, дней	2020				2021								2022								
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май
Разработка технического задания	35																					
Выбор направления исследования	24																					
Разработка методики проведения исследования	57																					
Изготовление и исследование опытного образца	105																					
Оформление отчета	25																					



Прач А.А.



Прач А.А., Сурменев Р.А.



Сурменев Р.А.

4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты сгруппированы по статьям. В данном исследовании выделены следующие статьи:

1. Материальные затраты;
2. Специальное оборудование для научных работ;
3. Заработная плата;
4. Отчисления во внебюджетные фонды;
5. Затраты на научные и производственные командировки;
6. Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями;
7. Накладные расходы.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле 4.5.

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi}, \quad (4.5)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, m^2 и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ m^2 и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы. Материальные затраты представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Расчет затрат по статье «Материальные затраты»

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Оксид титана (IV) (анатаз) TiO_2 , 99,8%	г	6,75	20	135,06
Оксид циркония (IV) ZrO_2	г	4,51	22,8	103,07
Кальция карбонат $CaCO_3$, 99%	г	29,65	28,43	842,98
Бария карбонат $BaCO_3$, 99%	г	67,13	10	671,34
Бария хлорид двухводный $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 99%	г	5,19	29,56	153,41
Хлорид титана (IV), $TiCl_4$ 99,9%	г	4,25	43,5	184,875
Циркония хлорид 8-водный $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99,9%	г	0,805	139	111,89
Хлорид кальция $CaCl_2$, 99%	г	0,417	10	4,17
Гидроксид натрия $NaOH$, 98%	г	9,6	5,4	51,84
Этанол 99,9%	мл	90	16	1440
Серебряная токопроводящая паста	шт	1	26204	26204
Поливиниловый спирт (ПВС) ($M_w = 31000-50000$ г/моль, степень гидролиза 98-99%)	г	0,25	19,568	4,892

Продолжение таблицы 16

Электроэнергия	Наименование	Время работы оборудования, час	Потребляемая мощность, кВт	Цена за 1 кВт·ч	Сумма, руб
	ПК	1000	0,7	3,85	2695
	Шаровая мельница	150	0,75		433
	Сушильный шкаф	400	1,6		2464
	Муфельная печь	200	1,8		1386

	Ультразвуковая ванна	140	2,2		1186
	Магнитная мешалка с подогревом	400	1,1		1694
	d ₃₃ - tester	100	0,1		38,5
Всего		39804,027			
Транспортно-заготовительные расходы (3%)					1194,1
Итого по статье					40998,14

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 17).

Таблица 17 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Шаровая мельница	1	720000	828000
2	Сушильный шкаф	1	100000	115000
3	Муфельная печь	1	70000	80500
	Ультразвуковая ванна	1	13600	15640
	Автоклав	1	15000	17250
	Магнитная мешалка с подогревом	1	20000	23000
	d ₃₃ - тестер	1	400000	460000
	Гидравлический пресс	1	50000	57500
Итого, руб.:				1596890

Расчет основной заработной платы. В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 14.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.6)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.7)$$

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

$T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.8)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 2-х человек – научного руководителя и исполнителя. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	99	99
- выходные дни	14	14
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	24	24
- отпуск	14	14
- невыходы по болезни		

Действительный годовой фонд рабочего времени	212	212
--	-----	-----

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b * (k_{пр} + k_d) * k_p, \quad (4.9)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок;

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

При расчете заработной платы научно-производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_m = Z_b * K_p, \quad (4.10)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

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

Согласно информации сайта Томского политехнического университета, должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2022 году без учета РК составил 75000 руб., поскольку руководитель работает на 0,25 ставки, то оклад равен 18750. Расчет основной заработной платы приведен в таблице 19.

Таблица 19 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	18750	-	-	1,3	24375	1287,7	212	272992,4
Магистрант	7043	-	-	1,3	9157	483,8	212	102558

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала. В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{осн}} * k_{\text{доп}}, \quad (4.11)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 20 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 20 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	272992,4	102558
Дополнительная зарплата	40984,8	15383,7
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	313941,3	117941,7

Отчисления на социальные нужды. Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.12)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчисления на уплату во внебюджетные фонды.

На 2022 г. в соответствии с Федеральным законом №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%, к этому также добавляем взносы на травматизм в количестве 0,2%

Отчисления на социальные нужды руководителя составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,32 * (272992,4 + 40984,8) = 100461,2 \text{ рублей}$$

Отчисления на социальные нужды магистранта составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,32 * (102558 + 15383,7) = 37743 \text{ рублей}$$

Научные и производственные командировки. В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина

которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

Затраты на научные и производственные командировки составляют 43138,3 руб.

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями.

Сторонней организацией был выполнен анализ материалов сканирующей растровой спектроскопией, который выполняется в Томском региональном центре коллективного пользования, г. Томск. Расчет затрат на подрядные работы представлен в таблице 21.

Таблица 21 - Расчет затрат на подрядные работы

Метод анализа	Количество часов	Стоимость, руб	Итого, руб
Растровая электронная спектроскопия	25	3000	75000

Накладные расходы. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.13)$$

где $K_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов принят 0,8.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (313941,3 + 117941,7) = 345506,4$$

Таким образом, затраты на проект приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Затраты научно-исследовательской работы

Вид исследования	Затраты по статьям									
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Доп-ая заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Данное исследование	40998,14	1596890	375550,4	56368,5	138204,2	43188,3	75000	-	345506,4	<u>2628517,64</u>
Аналог	70000	2000000	500000	75000	172500	57500	125000	-	460000	3402500

4.4 Оценка сравнительной 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 по следующей формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.14)$$

где: $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.15)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в форме таблицы (таблице 23).

Таблица 23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Выход продукта	0,20	5	5	4
2. Доступность	0,15	5	3	3
3. Долговечность	0,15	4	4	4
4. Безопасность	0,15	4	3	4
5. Простота эксплуатации	0,15	5	4	5
6. Чувствительность	0,20	5	4	5
Итого	1	28	23	25
I_{pi}		4,7	3,9	4,2

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формулам:

$$I_p = \frac{I_{pp}}{I_{финр}^p} = \frac{4,7}{0,6} = 7,83 \quad (4.16)$$

$$I_{a_1} = \frac{I_{pa_1}}{I_{финр}^p} = \frac{3,9}{1} = 3,9 \quad (4.17)$$

$$I_{a_2} = \frac{I_{pa_2}}{I_{финр}^p} = \frac{4,2}{1} = 4,2 \quad (4.18)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта определяется по формулам:

$$\mathcal{E}_{cp_1} = \frac{I_{a_1}}{I_p} = \frac{3,9}{7,83} = 0,49 \quad (4.20)$$

$$\mathcal{E}_{cp_2} = \frac{I_{a_2}}{I_p} = \frac{4,2}{7,83} = 0,53 \quad (4.21)$$

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,6	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	3,9	4,2
3	Интегральный показатель эффективности	4,7	3,9	4,2
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,49	0,53

Выводы: Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что разработанный вариант проведения проекта является наиболее эффективным при решении поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

5 Социальная ответственность

Социальная ответственность – ответственность отдельного ученого и научного сообщества перед обществом. Первостепенное значение при этом имеет безопасность применения технологий, которые создаются на основе достижений науки, предотвращение или минимизация возможных негативных последствий их применения, обеспечение безопасного как для испытуемых, как и для окружающей среды проведения исследований.

Данная работа посвящена получению пьезокерамики на основе титаната бария, легированного ионами кальция и циркония и исследованию его свойств. Порошок титаната-цирконата бария-кальция (BCFZ) получали твердофазной реакцией и методом гидротермального синтеза в автоклаве на базе лаборатории научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» Томского политехнического университета.

Раздел включает в себя оценку условий труда на рабочем месте, анализ вредных и опасных факторов труда, разработку мер защиты от них.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Проанализируем микроклимат в помещении, где находится рабочее место. Микроклимат производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти факторы влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата по СанПиН 1.2.3685-21 [1] приведены в таблице 25 и 26.

Таблица 25 – Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, С°	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	20	40-60	0,2
Теплый	22,5		0,2

Таблица 26 – Допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, С°		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	Нижняя допустимая граница	Верхняя допустимая граница		
Холодный	15	24	20-80	<0,5
Теплый	22	28	20-80	<0,5

Общая площадь рабочего помещения составляет 20 м², объем составляет 60 м³. По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 [2] санитарные нормы составляют 6,5 м² и 20 м³ объема на одного человека. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

После анализа габаритных размеров рассмотрим микроклимат в этой комнате. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха, скорость ветра.

В помещении осуществляется естественная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проема (форточки), а также дверного проема. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Основным недостаток – приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Согласно нормам, объем воздуха необходимый на одного человека в помещении без дополнительной вентиляции должен быть

более 40 м³ [2]. В нашем случае объем воздуха на одного человека составляет 60 м³, из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется. Параметры микроклимата поддерживаются в холодное время года за счет систем водяного отопления с нагревом воды до 100°С, а в теплое время года – за счет кондиционирования, с параметрами согласно [3]. Нормируемые параметры микроклимата, ионного состава воздуха, содержания вредных веществ должны соответствовать требованиям [4].

5.1.2 Превышение уровней шума

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается.

Основным источником шума в комнате являются вентилятор в вытяжном шкафу, шейкер. Уровень шума варьируется от 41 до 60 дБ. Согласно СанПиН 2.2.2 / 2.4.1340-03, при выполнении основных работ на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБ [2].

Кроме того, в лаборатории также есть источник ультразвукового излучения – ультразвуковая ванна. При эксплуатации ультразвукового оборудования всех видов должен быть полностью исключен непосредственный контакт рук работающего с жидкостью, ультразвуковым инструментом и обрабатываемыми деталями, в которых возбуждаются ультразвуковые колебания. Если это невозможно по технологическим причинам, то все работы должны выполняться с соблюдением специальных мер (закрепление деталей с помощью специальных приспособлений и др.) Контактное воздействие ультразвука исключается при автоматизации производственных процессов, применении дистанционного управления, технических средств фиксации

источника ультразвука относительно обрабатываемой детали, нанесении виброизолирующих покрытий на ручки ультразвукового оборудования.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума.

Средства коллективной защиты:

1. устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

Средства индивидуальной защиты: применение спецодежды и защитных средств органов слуха (наушники, беруши, антифоны).

5.1.3 Химические опасные и вредные факторы

При выполнении экспериментальной части выпускной квалификационной работы используются химические вещества, представленные в таблице 25, для которых известны ПДК в воздухе рабочей зоны из СанПиНа 1.2.3685-21 [1].

Для защиты от вредных и опасных факторов предусмотрены следующие меры предосторожности: работу ведут под тягой с вентиляцией, при работе в лаборатории должна использоваться следующая спецодежда и средства индивидуальной защиты: халат хлопчатобумажный, перчатки, очки защитные.

Таблица 27 – Характеристика вредных веществ, используемых в работе

Наименование	Физические свойства	Класс опасности	Величина ПДК, мг/м ³
Оксид титана (IV)	Белый порошок	4	10

Оксид циркония (IV)	Белый порошок	3	6
Кальция карбонат	Белый порошок	4	100
Бария карбонат	Белый порошок	2	0,5
Бария хлорид	Белый порошок	2	0,3
Хлорид титана (IV)	При н.у. бесцветная прозрачная жидкость, дымящая на воздухе	2	1
Циркония хлорид	Белый кристаллический порошок	2	-
Хлорид кальция	Белый порошок	3	2
Гидроксид натрия	Белые гранулы	2	0,5
Этанол	Прозрачна, бесцветная жидкость	4	1000

5.1.4 Повышенный уровень электромагнитных излучений

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот.

Согласно СанПиН 2.2.4.3359-16 напряженность электрического и магнитного поля при воздействии в течение всей смены составляет 500 В/м и 50 А/м соответственно для полей частоты 10-30 кГц [5]. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5 В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В (основы противопожарной защиты предприятий ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010 – 76) [6-7].

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект электромагнитного поля характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток за счет перехода электромагнитного поля на тепловую энергию.

Предельно допустимые уровни облучения по ОСТ 54 30013-83 [8]:

- а) до 10 мкВт/см², время работы (8 часов);
- б) от 10 до 100 мкВт/см², время работы не более 2 часов;
- в) от 100 до 1000 мкВт/см², время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;
- г) для населения в целом ППЭ не должен превышать 1 мкВт/см².

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

- Средства коллективной защиты (защита временем; защита расстоянием; снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения; экранирование источника; защита рабочего места от излучения);
- Средства индивидуальной защиты (очки и специальная диэлектрическая одежда)

При этом следует отметить, что использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами.

5.1.4 Поражение электрическим током

К опасным факторам можно отнести наличие в помещении большого количества аппаратуры, использующей однофазный электрический ток напряжением 220 В и частотой 50 Гц. По опасности электропоражения комната относится к помещениям без повышенной опасности, так как отсутствует повышенная влажность, высокая температура, токопроводящая пыль и возможность одновременного соприкосновения токоведущих элементов с заземленными металлическими корпусами оборудования [6].

Лаборатория относится к помещению с без повышенной опасностью поражения электрическим током. Безопасными номиналами являются: $I < 0,1$ А; $U < (2-36)$ В; $R_{\text{зазем}} < 4$ Ом. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Каждому необходимо знать меры медицинской помощи при поражении электрическим током. В любом рабочем помещении необходимо иметь медицинскую аптечку для оказания первой медицинской помощи.

Поражение электрическим током чаще всего наступает при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок или при их повреждении.

Для освобождения пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать непроводящие материалы. Если после освобождения пострадавшего из-под напряжения он не дышит, или дыхание слабое, необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь:

- обеспечить доступ свежего воздуха (снять с пострадавшего стесняющую одежду, расстегнуть ворот);

- очистить дыхательные пути;
- приступить к искусственной вентиляции легких (искусственное дыхание);

- в случае необходимости приступить к непрямому массажу сердца.

Любой электроприбор должен быть немедленно обесточен в случае:

- возникновения угрозы жизни или здоровью человека;
- появления запаха, характерного для горячей изоляции или пластмассы;

- появления дыма или огня;

- появления искрения;

- обнаружения видимого повреждения силовых кабелей или коммутационных устройств.

Для защиты от поражения электрическим током используют СИЗ и СКЗ.

Средства коллективной защиты:

- Заземление источников электрического тока;
- Использование щитов, барьеров, клеток, ширм, а также заземляющих и шунтирующих штанг, специальных знаков и плакатов.

Средства индивидуальной защиты: использование диэлектрических перчаток, изолирующих клещей и штанг, слесарных инструментов с изолированными рукоятками, указатели величины напряжения, калоши, боты, подставки и коврики.

5.1.5 Освещенность

Согласно СНиП 23-05-95 [9] в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 300 Лк.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное

психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 6,5$ м, ширина $B = 3$ м, высота $H = 3$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 [9] необходимо создать освещенность не ниже $E = 300$ Лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B, \quad (5.1)$$

$$S = 3 \cdot 6,5 = 20 \text{ м}^2$$

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{ЛД} = 2300$ Лм.

Выбираем открытые двухламповые светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна $x = 1230$ мм, ширина – $y = 266$ мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина $\lambda = 1,2$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,7$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p, \quad (5.2)$$

где h_n – высота светильника над полом,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОД: $h_n = 3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_c \quad (5.3)$$

$$h = 3 - 1 - 0,7 = 1,3 \text{ м}$$

Находим индекс помещения по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h(A+B)} \quad (5.4)$$

$$i = \frac{19,5}{1,3 \cdot 9,5} = 1,57$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при $\rho_{пл} = 70\%$, $\rho_c = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,57$ равен $\eta = 0,56$.

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_d \cdot \eta} \quad (5.5)$$

$$N = \frac{300 \cdot 19,5 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2300 \cdot 0,56} = 7,5$$

Принимаем равным 8 ламп. Берем 4 светильника, 2 ряда по 2 светильника.

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 и $L_1/3$ и L_2 и $L_2/3$ по следующим уравнениям:

$$A = L_1 + 2/3 \cdot L_1 + 2 \cdot y \quad (5.6)$$

$$6500 = L_1 + 2/3 \cdot L_1 + 2 \cdot 266$$

$$L_1 = 3581 \text{ мм}; L_1/3 = 1194 \text{ мм};$$

$$B = L_2 + 2/3 \cdot L_2 + 2 \cdot x \quad (5.7)$$

$$3000 = L_2 + 2/3 \cdot L_2 + 2 \cdot 1230;$$

$$L_2 = 324 \text{ мм}; L_2/3 = 108 \text{ мм};$$

На рисунке 28 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

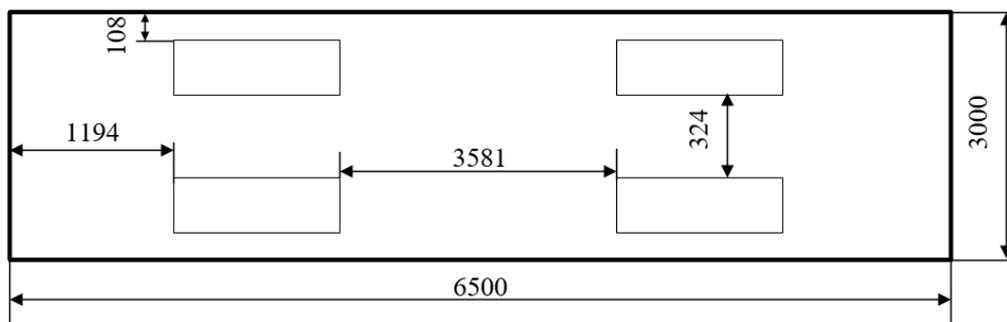


Рисунок 28 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Потребный световой поток люминесцентной лампы определяется по формуле 5.5:

$$\Phi_{\text{д}} = \frac{300 \cdot 19,5 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,56} = 2155 \text{ Лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\% \quad (5.8)$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{2300 - 2155}{2300} \cdot 100\% = 6,3\%$$

Таким образом, мы получили, что необходимый световой поток не выходит за пределы требуемого диапазона. Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = N \cdot P_{\text{л}}, \quad (5.9)$$

где $P_{\text{л}}$ – номинальная мощность одной лампочки

$$P = 8 \cdot 40 = 320 \text{ Вт}$$

5.1.6 Пожарная опасность

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д.

Согласно НПБ 105-03 [10] лаборатория относится к категории В – горючие и трудно горючие жидкости, твердые горючие и трудно горючие

вещества и материалы, вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых находится, не относятся к категории наиболее опасных А или Б.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 21-01-97 [11] (выполнено из кирпича, которое относится к трудносгораемым материалам).

Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

К причинам возникновения пожара неэлектрического характера относится халатное неосторожное обращение с огнем (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня).

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например, ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Для предупреждения пожара и взрыва необходимо предусмотреть:

1. специальные изолированные помещения для хранения и разлива легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), оборудованные приточно-вытяжной вентиляцией во взрывобезопасном исполнении;

2. специальные помещения (для хранения в таре пылеобразной канифоли), изолированные от нагревательных приборов и нагретых частей оборудования;

3. первичные средства пожаротушения на производственных участках (передвижные углекислые огнетушители, пенные огнетушители, ящики с песком, войлок, кошма или асбестовое полотно);

4. автоматические сигнализаторы (типа СВК ЗМ-1) для сигнализации о присутствии в воздухе помещений предвзрывных концентраций горючих паров растворителей и их смесей.

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, изображенного на рисунке 29, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.

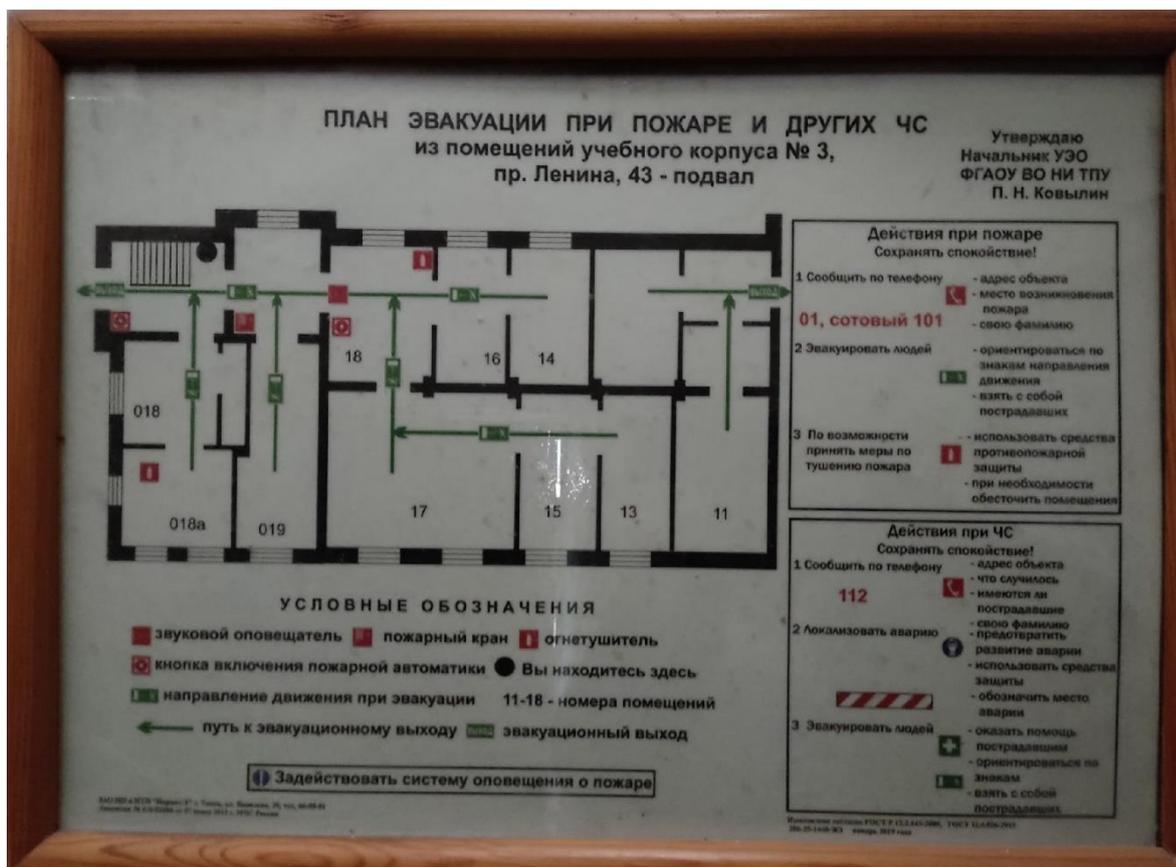


Рисунок 29 – План эвакуации

5.2 Экологическая безопасность

В компьютерах огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды.

К таким веществам относятся:

- свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- ртуть (поражает мозг и нервную систему);
- никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу).

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят:

-отделение металлических частей от неметаллических;

- металлические части переплавляются для последующего производства;
- неметаллические части компьютера подвергаются специальной переработке;

Исходя из сказанного выше перед планированием покупки компьютера необходимо:

- Побеспокоится заранее о том, каким образом будет утилизирована имеющаяся техника, перед покупкой новой.

- Узнать насколько новая техника соответствует современным эко-стандартам и примут ее на утилизацию после окончания срока службы.

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

- 1) отделить металлические детали от неметаллов;
- 2) разделить углеродистые металлы от цветмета;
- 3) пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;

- 4) копир-порошок упаковать в отдельную упаковку, точно также, как и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и после накопления на складе транспортных количеств отправить предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

Утилизации подвергаются и объекты исследования, которые в процессе создания получили механические повреждения, например, после спекания керамика отслоилась, во время прессования таблетка разрушилась после того, как её достали из пресс-формы, во время поляризаций керамический образец пробило электрическим полем. Одним из вариантов утилизации подобного сырья – является использование бракованной керамики в качестве дополнительного наполнителя (в объеме до 60%) в традиционно используемых в строительстве материалах, таких как железобетон, строительные растворы, клеи для плитки. Также в ходе выполнения работы использовалось значительное количество воды, отработанная вода отправлялась в специальный слив, впоследствии проходила очистку и утилизировалась.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Природная чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории или акватории, сложившейся в результате возникновения источника природной чрезвычайной ситуации, который может повлечь или повлек за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей и (или) окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Производство находится в городе Томске с континентально-циклоническим климатом. Природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и диверсия.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы. Достижение критически низких температур приводит к авариям систем тепло- и водоснабжения, сантехнических коммуникаций и электроснабжения, приостановке работы. В этом случае при подготовке к зиме следует предусмотреть: а) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели), б) дизель или бензоэлектрогенераторы; в) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека); г) теплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального транспорта. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

В лаборатории научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» Томского политехнического университета наиболее вероятно возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи, а также исключения

распространения информации о системе охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

Перечень НТД

1. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
2. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».
3. ГОСТ 12.4.154-85 «ССБТ. Устройства, экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты».
4. ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
5. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах».
6. ГОСТ 12.1.004 «Пожарная безопасность».
7. ГОСТ 12.1.010-76 «Взрывобезопасность».
8. ОСТ 54 30013-83 «Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности».
9. СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».
10. НПБ 105-03 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной безопасности».
11. СНиП 21-01-97 «Противопожарные нормы».

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были синтезированы порошки состава $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ твердофазным и гидротермальным методом. Идентификация точного фазового состава полученных продуктов производилась методами рентгенофазового анализа с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда, рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

1. В качестве оптимальных параметров для синтеза фазово чистого состава $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ гидротермальным методом был выбран режим 16 М, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч.

2. Увеличение содержания ВЗТ в структуре $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ позволяет получить диэлектрические петли гистерезиса с большим значением относительной диэлектрической проницаемости и характером кривой релаксорного типа. С повышением содержания ВСТ в $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ увеличивается значение коэрцитивной силы: $E_c = 1,71\text{ кВ/см}$ для $0,5\text{BZT}-0,5\text{BCT}$ и $E_c = 5,9\text{ кВ/см}$ для $0,4\text{BZT}-0,6\text{BCT}$. При этом среднее значение пьезоконстант полученной керамики составляет 291 и 245 пКл/Н.

3. Максимальное значение пирозлектрического коэффициента для керамики состава $0,5\text{BZT}-0,5\text{BCT}$ и $0,4\text{BZT}-0,6\text{BCT}$ соответственно равны $p = 201\text{ мкКл/м}^2\cdot\text{К}$ и $p = 166\text{ мкКл/м}^2\cdot\text{К}$ на температурных участках $T = 60-75\text{ }^\circ\text{C}$ и $T = 75-90\text{ }^\circ\text{C}$.

4. В результате работы над разделом «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» был рассчитан бюджет для проведения научного исследования. Определены возможные возможности и угрозы, а также сильные и слабые стороны проекта.

5. В рамках раздела «Социальная ответственность» была проведена оценка вредных и опасных факторов. После анализа нормативной документации были рассмотрены две чрезвычайные ситуации, а также меры по их предупреждению и минимизации последствий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yang L. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications / Yang L., Kong X., Li F., Hao H., Cheng Z., Liu H., Li J.-F., Zhang S. // *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 102. – P. 72-108.
2. Takenaka H. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors / Takenaka H., Grinberg I., Liu S., Rappe A. M. J. N. / *Nature* //. – 2017. – Vol. 546, № 7658. – P. 391-395.
3. Li F. Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics / Li F., Zhang S., Damjanovic D., Chen L.-Q., Shrout T. R. / *Advanced Functional Materials* //. – 2018. – Vol. 28, № 37. – P. 1801504.
4. Буш, А.А. Пирозлектрический эффект и его применение: учеб пособие – М.: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), 2005. –212 с. – ISBN 5-7339-0538-7.
5. Bowen C. R. Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications / Bowen C. R., Taylor J., LeBoulbar E., Zabek D., Chauhan A., Vaish R. J. E. / *Energy & Environmental Science* //. – 2014. – Vol. 7, № 12. – P. 3836-3856.
6. Jachalke S. How to measure the pyroelectric coefficient? / Jachalke S., Mehner E., Stöcker H., Hanzig J., Sonntag M., Weigel T., Leisegang T., Meyer D. C. / *Applied Physics Reviews* //. – 2017. – Vol. 4, № 2. – P. 021303.
7. Ji W. Tailoring structure and performance of BCZT ceramics prepared via hydrothermal method / Ji W., Fang B., Lu X., Zhang S., Yuan N., Ding J. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – Vol. 567. – P. 65-78.
8. Yao S. High pyroelectricity in lead-free 0.5 Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O₃–0.5 (Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃ ceramics / Yao S., Ren W., Ji H., Wu X., Shi P., Xue D., Ren X., Ye Z.-G. / *Journal of Physics D: Applied Physics* //. – 2012. – Vol. 45, № 19. – P. 195301.

9. Sharma M. Porous $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics for pyroelectric applications / Sharma M., Singh V., Singh S., Azad P., Ilahi B., Madhar N. A. / *Journal of Electronic Materials* //. – 2018. – Vol. 47, № 8. – P. 4882-4891.
10. Lau S. T. Lead-free ceramics for pyroelectric applications / Lau S. T., Cheng C., Choy S., Lin D., Kwok K. W., Chan H. L. / *Journal of applied physics* //. – 2008. – Vol. 103, № 10. – P. 104105.
11. Zhang G. High pyroelectric properties of porous $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ for uncooled infrared detectors / Zhang G., Jiang S., Zeng Y., Zhang Y., Zhang Q., Yu Y. / *Journal of the American Ceramic Society* //. – 2009. – Vol. 92, № 12. – P. 3132-3134.
12. Patel S. Influence of grain size on the electrocaloric and pyroelectric properties in non-reducible BaTiO_3 ceramics / Patel S., Kumar M. / *AIP Advances* //. – 2020. – Vol. 10, № 8. – P. 085302.
13. Nalwa, H. S. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Ten-Volume Set. / Nalwa H. S.: Academic Press, 2000. – 3366 p. – ISBN 0125137451
14. Whatmore R. W. Pyroelectric ceramics and thin films for applications in uncooled infra-red sensor arrays / Whatmore R. W., Zhang Q., Shaw C. P., Dorey R. A., Alcock J. R. / *Physica Scripta* //. – 2007. – Vol. 2007, № T129. – P. 6.
15. Zhang J. Enhanced pyroelectric properties of $\text{Ca}_x(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ lead-free ceramics / Zhang J., Dong X., Cao F., Guo S., Wang G. / *Applied Physics Letters* //. – 2013. – Vol. 102, № 10. – P. 102908.
16. Liu X. Ferroelectric, dielectric and pyroelectric properties of Sr and Sn codoped BCZT lead free ceramics / Liu X., Wu D., Chen Z., Fang B., Ding J., Zhao X., Luo H. / *Advances in Applied Ceramics* //. – 2015. – Vol. 114, № 8. – P. 436-441.
17. Ma N. Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics / Ma N., Zhang B.-P., Yang W.-G., Guo D. / *Journal of the European Ceramic Society* //. – 2012. – Vol. 32, № 5. – P. 1059-1066.

18. Karaki T. Subgrain microstructure in high-performance BaTiO₃ piezoelectric ceramics / Karaki T., Yan K., Adachi M. / *Applied physics express* // . – 2008. – Vol. 1, № 11. – P. 111402.
19. Жуков, С. Н. Пьезоэлектрическая керамика: принципы и применение: пер. с англ. Изд.: ООО "ФУАинформ", 2003. – 112 с. – ISBN 986-6564-76-X
20. Zhu F. Core–shell grain structures and dielectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃–LiTaO₃–BiScO₃ piezoelectric ceramics/ Zhu F., Ward M. B., Li J.-F., Milne S. / *Acta Materialia* // . – 2015. – Vol. 90. – P. 204-212.
21. Li J. F. (K, Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges/ Li J. F., Wang K., Zhu F. Y., Cheng L. Q., Yao F. Z. / *Journal of the American Ceramic Society*// . – 2013. – Vol. 96, № 12. – P. 3677-3696.
22. Гинзбург В. Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических замечаний) / Гинзбург В. Л. / *Успехи физических наук*// . – 2001. – Т. 171, № 10. – С. 1091-1097.
23. Kalyani A. K. Metastable monoclinic and orthorhombic phases and electric field induced irreversible phase transformation at room temperature in the lead-free classical ferroelectric BaTiO₃ / Kalyani A. K., Khatua D. K., Loukya B., Datta R., Fitch A. N., Senyshyn A., Ranjan R. / *Physical Review B* // . – 2015. – Vol. 91, № 10. – P. 104104.
24. Potnis P. R. A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals / Potnis P. R., Tsou N.-T., Huber J. E. / *Materials*// . – 2011. – Vol. 4, № 2. – P. 417-447.
25. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков: пер с яп. М.М. Богачихина и Л.Р. Зайонца. М.: Энергия, 1976. – 336 с.
26. Matthias B. Dielectric properties of sodium and potassium niobates / Matthias B., Remeika J. / *Physical Review*// . – 1951. – Vol. 82, № 5. – P. 727.

27. Li W. Significant differences in NaNbO_3 ceramics fabricated using Nb_2O_5 precursors with various crystal structures / Li W., Xia X., Zeng J., Zheng L., Li G. / *Ceramics International* // – 2020. – Vol. 46, № 3. – P. 3759-3766.
28. Saito Y. Lead-free piezoceramics / Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. / *Nature* // – 2004. – Vol. 432, № 7013. – P. 84-87.
29. Bai W. Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics / Bai W., Chen D., Zhang J., Zhong J., Ding M., Shen B., Zhai J., Ji Z. / *Ceramics International* // – 2016. – Vol. 42, № 2. – P. 3598-3608.
30. Bai Y. $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics—the critical role of processing on properties / Bai Y., Matousek A., Tofel P., Bijalwan V., Nan B., Hughes H., Button T. W. / *Journal of the European Ceramic Society* // – 2015. – Vol. 35, № 13. – P. 3445-3456.
31. Shin D.-J. Piezoelectric properties of $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ system for energy harvesting applications / Shin D.-J., Kim J., Koh J.-H. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, № 13. – P. 4395-4403.
32. Li B. Optimizing electrical poling for tetragonal, lead-free $\text{BZT}-\text{BCT}$ piezoceramic alloys / Li B., Ehmke M. C., Blendell J. E., Bowman K. J. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33, № 15. – P. 3037-3044.
33. Hayati R. Electrical and mechanical properties of $\text{BZT}-x \text{BCT}$ lead-free piezoceramics / Hayati R., Fayazi M., Diargar H., Kaveh M., Tayebi L. / *International Journal of Applied Ceramic Technology* // – 2020. – Vol. 17, № 4. – P. 1891-1898.
34. Syal R. Flattening of free energy profile and enhancement of energy storage efficiency near morphotropic phase boundary in lead-free $\text{BZT}-x\text{BCT}$ / Syal R., Goel R., De A., Kumar Singh A., Sharma G., Thakur O. P., Kumar S. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 873. – P. 159824.
35. Reyes-Montero A. Sub-10 μm grain size, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ($x= 0.10$ and $x= 0.15$) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment / Reyes-

Montero A., Pardo L., López-Juárez R., González A., Rea-López S., Cruz M., Villafuerte-Castrejón M.-E. / *Smart Materials and Structures*//. – 2015. – Vol. 24, № 6. – P. 065033.

36. Oh Y.-Y. Sintering Mechanism and Enhanced Piezoelectric and Crystal Structural Properties of (1-x) Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O_{3-x} (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Lead Free Ceramics / Oh Y.-Y., Koh J.-H. / *Korean Journal of Metals and Materials* //. – 2022. – Vol. 60, № 2. – P. 141.

37. Puli V. S. Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol–gel process: novel high-energy-density capacitors / Puli V. S., Kumar A., Chrisey D. B., Tomozawa M., Scott J., Katiyar R. S. / *Journal of Physics D: Applied Physics*//. – 2011. – Vol. 44, № 39. – P. 395403.

38. Dash S. Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of BCT-BZT at the morphotropic phase boundary driven by the coexistence of phases with different symmetries / Dash S., Pradhan D. K., Kumari S., Ravikant, Rahaman M. M., Cazorla C., Brajesh K., Kumar A., Thomas R., Rack P. D., Pradhan D. K. // *Physical Review B*. – 2021. – Vol. 104, № 22. – P. 224105.

39. Castkova K. Chemical synthesis, sintering and piezoelectric properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ lead-free ceramics / Castkova K., Maca K., Cihlar J., Hughes H., Matousek A., Tofel P., Bai Y., Button T. W. / *Journal of the American Ceramic Society*//. – 2015. – Vol. 98, № 8. – P. 2373-2380.

40. Ji X. Structural and electrical properties of BCZT ceramics synthesized by sol–gel process / Ji X., Wang C., Li S., Zhang S., Tu R., Shen Q., Shi J., Zhang L. / *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* //. – 2018. – Vol. 29, № 9. – P. 7592-7599.

41. Boulos M. Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics / Boulos M., Guillemet-Fritsch S., Mathieu F., Durand B., Lebey T., Bley V. / *Solid State Ionics*//. – 2005. – Vol. 176, № 13-14. – P. 1301-1309.

42. Патент №3330697А США. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: заявл. 26.08.1963; опублик. 11.07.1967 / Pechini M.P.

43. Kakihana M. Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex / Kakihana M., Okubo T., Arima M., Nakamura Y., Yashima M., Yoshimura M. / Journal of sol-gel science and technology // . – 1998. – Vol. 12, № 2. – P. 95-109.

44. Hsieh T.-H. A study on the synthesis of (Ba, Ca)(Ti, Zr) O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method / Hsieh T.-H., Yen S.-C., Ray D.-T. / Ceramics International // . – 2012. – Vol. 38, № 1. – P. 755-759.

45. Stojanovic B. Mechanochemical synthesis of barium titanate / Stojanovic B., Simoes A., Paiva-Santos C., Jovalekic C., Mitic V., Varela J. A. / Journal of the European Ceramic Society // . – 2005. – Vol. 25, № 12. – P. 1985-1989.

46. Di Loreto A. Preparation and Characterization of Mn-Doped (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Ceramics / Di Loreto A., Frattini A., Machado R., De Sanctis O., Stachiotti M. G. / Ferroelectrics // . – 2014. – Vol. 463, № 1. – P. 105-113.

47. Rojac T. Mechanochemical reaction in the K₂CO₃-Nb₂O₅ system / Rojac T., Kosec M., Połomska M., Hilczer B., Šegedin P., Bencan A. /Journal of the European Ceramic Society// . – 2009. – Vol. 29, № 14. – P. 2999-3006.

48. Li B. Temperature-Dependent Poling Behavior of Lead-free BZT-BCT Piezoelectrics / Li B., Blendell J. E., Bowman K. J. / Journal of the American Ceramic Society // . – 2011. – Vol. 94, № 10. – P. 3192-3194.

49. Frattini A. BCZT ceramics prepared from activated powders / Frattini A., Di Loreto A., de Sanctis O., Benavidez E. / Procedia Materials Science // . – 2012. – Vol. 1. – P. 359-365.

50. Al-Shakarchi E. K. Three techniques used to produce BaTiO₃ fine powder /Al-Shakarchi E. K., Mahmood N. B. / Journal of Modern Physics // . – 2011. – Vol. 2011.

51. Levin I. Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the BaZrO₃–CaZrO₃ system / Levin I., Amos T. G., Bell S. M., Farber L., Vanderah T. A., Roth R. S., Toby B. H. / *Journal of Solid State Chemistry* //. – 2003. – Vol. 175, № 2. – P. 170-181.
52. Miyake S. On phase transformation of BaTiO₃ / Miyake S., Ueda R. / *Journal of the Physical Society of Japan* //. – 1947. – Vol. 2, № 5. – P. 93-97.
53. Shirane G. Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO₃ / Shirane G., Danner H., Pepinsky R. / *Physical Review* //. – 1957. – Vol. 105, № 3. – P. 856.
54. Jayakrishnan A. R. Composition-dependent xBa(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(1-x)(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ bulk ceramics for high energy storage applications / Jayakrishnan A. R., Alex K. V., Thomas A., Silva J. P. B., Kamakshi K., Dabra N., Sekhar K. C., Agostinho Moreira J., Gomes M. J. M. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, № 5. – P. 5808-5818.
55. Liu S. Rapid stability of ferroelectric polarization in the Ca, Ce hybrid doped BaTiO₃ ceramics / Liu S., Zhang L., Wang J., Shi X., Zhao Y., Zhang D. // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 38354.
56. ben Abdessalem M. Raman scattering, structural, electrical studies and conduction mechanism of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.95}Zr_{0.05}O₃ ceramic / ben Abdessalem M., Aydi A., Abdelmoula N. / *Journal of Alloys and Compounds* //. – 2019. – Vol. 774. – P. 685-693.
57. Pokorný J. Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in BaTiO₃ / Pokorný J., Pasha U., Ben L., Thakur O., Sinclair D., Reaney I. // *Journal of Applied Physics* //. – 2011. – Vol. 109, № 11. – P. 114110.
58. Puli V. S. Enhanced Energy Storage properties of Epitaxial (Ba_{0.955}Ca_{0.045})(Zr_{0.17}Ti_{0.83})O₃ Ferroelectric thin films / Puli V. S., Pradhan D. K., Madgula K., Babu S. N., Laad M., Chrisey D. B., Katiyar R. S., Reed A., Back T., McConney M. E. / *Energy Storage* //. – P. e330.
59. Schmitz P. J. Characterization of the Surface of BaCO₃ Powder by XPS / Schmitz P. J. // *Surface Science Spectra* //. – 2001. – Vol. 8, № 3. – P. 190-194.

60. Zhang W. The Effects of Calcination Conditions on the Properties of TiO₂-Al₂O₃ Composite Materials / Zhang W., Han X., Li R., Li H. / *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* // . – 2013. – Vol. 3, № 1. – P. 114-119.
61. Demri B. XPS study of some calcium compounds / Demri B., Muster D. / *Journal of materials processing technology*// . – 1995. – Vol. 55, № 3-4. – P. 311-314.
62. Boschini F. Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100°C / Boschini F., Rulmont A., Cloots R., Vertruyen B. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, № 8. – P. 1457-1462.
63. Кузин Е., Кручинина Н. Е. Исследование процесса гидролиза и химической активности водных растворов TiCl₄ / *Неорганические материалы* // . – 2019. – Т. 55, № 8. – С. 885-889.
64. Yamanaka T. Structure change of Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskite with composition and pressure/ Yamanaka T., Hirai N., Komatsu Y. / *American Mineralogist*// . – 2002. – Vol. 87, № 8-9. – P. 1183-1189.
65. Meagher E., Lager G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature / *The Canadian Mineralogist* // . – 1979. – Vol. 17, № 1. – P. 77-85.
66. Edwards J. W., Speiser R., Johnston H. L. Structure of barium titanate at elevated temperatures /*Journal of the American Chemical Society*// . – 1951. – Vol. 73, № 6. – P. 2934-2935.
67. Li W., Xu Z., Chu R., Fu P., Zang G. High piezoelectric d₃₃ coefficient in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O₃ lead-free ceramics with relative high Curie temperature // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64, № 21. – P. 2325-2327.
68. Li W., Xu Z., Chu R., Fu P., Zang G. Piezoelectric and Dielectric Properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ Lead-Free Ceramics / *Journal of the American Ceramic Society* // . – 2010. – Vol. 93, № 10. – P. 2942-2944.
69. Yu Z., Ang C., Guo R., Bhalla A. Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics /*Journal of Applied Physics*// . – 2002. – Vol. 92, № 5. – P. 2655-2657.

70. Tang X.-G., Chan H. L.-W. Effect of grain size on the electrical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ relaxor ferroelectric ceramics / Journal of applied physics//. – 2005. – Vol. 97, № 3. – P. 034109.

71. Bai Y. (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ lead-free piezoelectric ceramics—the critical role of processing on properties / Bai Y., Matousek A., Tofel P., Bijalwan V., Nan B., Hughes H., Button T. W.// Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35, № 13. – P. 3445-3456.

72. Aredes R. G. Investigation of temperature-induced phase transitions in (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics / Aredes R. G., Bonaventura A. L., Boschilia Junior R., Silva R. S., Antonelli E. //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2021. – Vol. 146. – №. 6. – P. 2411-2415.

Приложение А

Раздел 1 Литературный обзор

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Прач Анастасия Александровна		

Консультант ИШХБМТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Сурменев Р.А.	д.т.н.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы _____:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Зяблова Н.Н.	к.ф.н.		

1.7 The main methods for the synthesis of compositions for piezoceramics

1.7.1 Sol-gel synthesis

Sol-gel synthesis is one of the most common methods for obtaining particles in "wet" chemistry. The high prevalence of this method is explained by the simplified technological scheme of synthesis, the high purity of the synthesis products. The powders that were obtained by sol-gel synthesis will have such properties as the absence of agglomerates, a small spread in particle sizes, stoichiometric composition, and high uniformity. The sol-gel process is divided into the following stages:

- 1) preparation of solutions of the future material (precursor);
- 2) conversion of the precursor solution into a sol followed by gel formation;
- 3) drying of the material;
- 4) heat treatment.

The formation of the gel is due to formation of nuclei of a new phase, followed by coarsening of the particles. The process of growth of particles of a new phase can be controlled by changing the pH of the solution, as well as the introduction of special modifying additives (acids, organic low- and high-molecular compounds).

Further, the formation of sol aging occurs, the three-dimensional structure of the gel is formed, and the solution loses its fluidity. Sol aging and gel formation can last from a few seconds to months. In order to control the rate of the sol-gel transition, acids or bases are added, for this reason hydrolysis is divided into acidic and alkaline. The long duration of the reactions leads to an increase in particle size and the formation of agglomerates.

The introduction of solvents can reduce the concentration of particles in the solution, thereby also slowing down the coagulation processes and increasing the time for the transition of the sol to the gel. The introduction of surfactants will make it possible to stabilize colloidal solutions. Next, the resulting gels are dried, which consists in separating the liquid phase, which is located in the space between the particles.

In the work [39] were compared various methods for obtaining $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) powder. For the sol-gel synthesis, two versions of the initial substances were used - nitrates and carbonates. In each of the syntheses, the reaction product was BCZT with a perovskite tetragonal phase. The highest values of piezoconstants ($d_{33} = 410,8 \pm 13,2$ pC/N) were for ceramics made from BCZT powder by the sol-gel method. It has been found that co-precipitation and glycine-nitrate synthesis methods are not suitable for obtaining phase-pure BCZT compositions.

In the study [40], $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) powder was obtained by sol-gel synthesis from barium and calcium acetates, titanium and zirconium alkoxides. BCZT powder was presented as agglomerates. According to X-ray phase analysis, BCZT powder is single-phase and has a cubic phase.

Thus, sol-gel synthesis makes it possible to use significantly lower annealing temperatures than in solid-phase synthesis. In this case, the particles have a high homogeneity.

1.7.2 Hydrothermal method

This method is based on a chemical reaction taking place in an autoclave at elevated temperature (up to 300 °C) and pressure (up to 100 MPa). Carrying out the synthesis at a high temperature increases the solubility of substances, and the precipitation of the product from the mother liquor is slower.

After synthesis, the autoclave is cooled to room temperature; the product is filtered and washed with distilled water until neutral.

One of its advantages is that conventional Teflon-lined stainless steel autoclaves can be used.

A potential advantage of hydrothermal and related methods over other synthesis methods is the ability to control the final particle size. The size distribution of particles that grow from solution generally depends on the rate of nucleation and

crystallite growth. If the nucleation rate is high, the number of synthesized particles will be large, while the final particle size will be relatively small.

The rate of nucleation and growth of crystals in the mother liquor depend on supersaturation. At the same time, the concentration of reagents, temperature and mixing conditions affect the supersaturation of the solution.

For example, barium titanate [41] was obtained by hydrothermal synthesis from titanium chloride, titanium dioxide, and barium chloride dihydrate. Potassium hydroxide was added to the salts solution, while the pH of the solution was 13,5. The reaction was carried out for 7 hours at 150 or 250 °C under constant pressure (from 5 to 39 bar). After cooling at room temperature, the precipitate was washed with a 0.1 M HCl solution to remove BaCO₃, then filtered, washed several times with distilled water, and dried in an oven.

It was found that, depending on the initial source of titanium ions, BaTiO₃ exhibited different Curie temperatures. For barium titanate synthesized from TiCl₃, it was between 105 and 110 °C, while for TiO₂ it was about 130 °C. This effect is explained by the fact that the Curie temperature increases with increasing ceramic grain size.

In [7], Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (BCZT) was obtained by hydrothermal synthesis from the initial reagents CaCl₂, BaCl₂·2H₂O, ZrOCl₂·8H₂O and TiCl₄. NaOH was added to the salt solution to a concentration of 16 M and placed in an autoclave for 24 hours at a temperature of 200°C. The reaction product was repeatedly washed with distilled water until pH=7 was reached and dried.

Compared with BCZT ceramic synthesized by solid state sintering, BCZT ceramic produced by hydrothermal method exhibits a purer perovskite structure at low sintering temperatures. The hydrothermal powder not only eliminates the calcination process, but also reduces the sintering temperature of BCZT ceramics.

1.7.3 Pechini Method

The method of polymer complexes, based on the Pechini's patent [42], as well as glycine-nitrate synthesis, is based on the formation of complexes in solutions and

subsequent burning of organic reagents. The method is based on the ability of α -hydroxycarboxylic acids to form chelate complexes with many cations and enter into a polycondensation (esterification) reaction with polyhydric alcohols. Most often, citric acid and ethylene glycol are used in this synthesis. The esterification reaction usually begins at a temperature slightly above 100 °C and ends with the formation of a polymer gel at 200 °C [43].

Citric acid is added to a solution of metal salts, the solution is thoroughly mixed until it is completely dissolved, and evaporated. When ethylene glycol is added to the solution, polyesterification occurs and the mixture turns into a rubber-like mass. In the absence of ethylene glycol, the mixture after evaporation, as in the glycine-nitrate synthesis, ignites spontaneously. The rubber-like mass is ground and subjected to heat treatment to remove organic matter.

For example, $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) was prepared in [44] by the Pechini method from zirconium and titanium alkoxides, barium and calcium carbonates. Citric acid and ethylene glycol were added to the salts in a molar ratio of 1 to 4. The mixture was heated at 60 °C until the solution became transparent. Next, the solution was evaporated at 140 °C for 2 hours in order for the polycondensation reaction to occur, with the formation of a viscous, yellow, rubbery mass. The resulting mass was calcined at 300 °C for 4 hours to obtain a powder. Next, the powder was annealed at 700 °C for 4 hours to obtain spherical particles with a diameter of about 73 nm.

1.7.4 Mechanochemical synthesis

To initiate a mechanochemical reaction, a sufficient amount of mechanical energy must be supplied to the powder. Energy can be given to the powder using a planetary mill-activator, if the rotation speed of the central axis and drums is increased. The balls in the planetary mill act on the powder, and the force of such an impact depends on the acceleration with which these balls move inside the drum in the field of centrifugal forces.

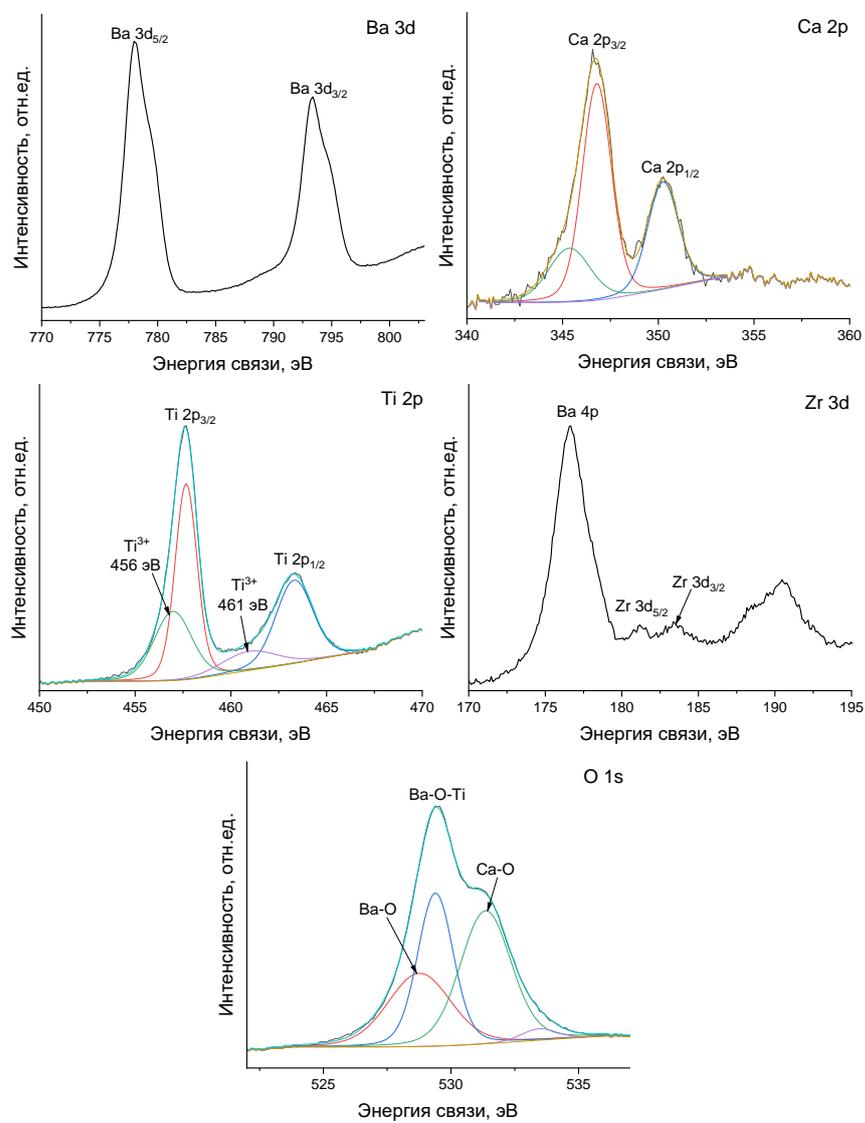
The advantage of mechanochemical synthesis is the possibility of preparing nanopowders by a simple grinding procedure.

In [45], mechanochemical synthesis was chosen as a method for obtaining barium titanate powder. Standard substances for the mechanochemical synthesis of barium titanate are barium carbonate and titanium dioxide. However, in this work, barium and titanium oxide in the crystalline form of rutile were chosen as initial reagents. According to X-ray phase analysis, the degree of amorphization decreased with increasing synthesis time, while a significant number of reflections from the initial components were observed in the diffraction pattern of powders that were obtained within 60 min. The resulting BaTiO₃ powder had an average particle length in the range of 20–50 nm. After sintering, a tetragonal structure of barium titanate was obtained.

In [46], BCZT was obtained by mechanochemical synthesis by grinding in a dry medium for 24 h at a speed of 700 rpm. According to X-ray phase analysis, after grinding, the powder was a mechanical mixture of the initial components. Thus, it can be assumed that 24 hours is not enough for the reaction between the original components to occur. Presumably, this situation is typical if carbonates are used as initial components. For example, in [47], potassium niobate was obtained from KCO₃ and Nb₂O₅. Even after prolonged grinding for 150 h, most of the carbonate phase was present in the mixture in an amorphous state.

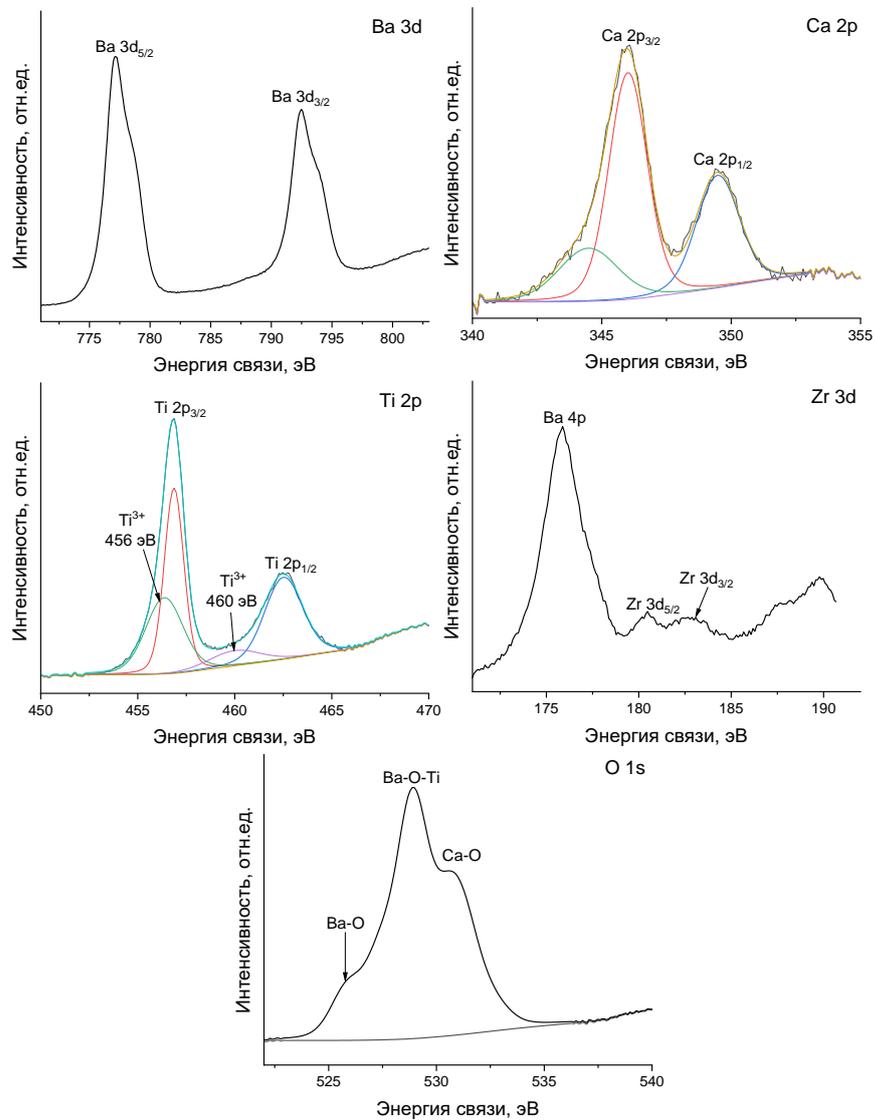
Приложение Б

Спектры высокого разрешения для порошка 0,5ВЗТ-0,5ВСТ



Приложение В

Спектры высокого разрешения для 0,4ВЗТ-0,6ВСТ



Приложение Г

Спектры высокого разрешения для 0,5VZT-0,5ВСТ, полученного гидротермальным синтезом

