

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

Инженерная школа новых производственных технологий

Направление подготовки: *Материаловедение и технологии материалов*

Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние оксида церия на структуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели, изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания

УДК 666.64:62-278:546.62:628.16

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Стрельников А.Д.		

Руководитель

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения социально- гуманитарных наук	Петухов О.Н.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения контроля и диагностики	Раденков Т.А.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	Д.Т.Н., профессор		

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

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

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа производственных технологий

Отделение Материаловедения

Направление подготовки: материаловедение и технологии материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

 (Подпись) _____ (Дата) О. Л. Хасанов.
 (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Стрельникову Александру Дмитриевичу

Тема работы:

Утверждена приказом директора	№3075 от 28.04.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Целью работы является исследование влияние добавки оксида церия на структуру и свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания. Работа проводится на специальном оборудовании удовлетворяющим требованиям техники безопасности, с использованием средств индивидуальной защиты.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования,</i></p>	<p>Задачи работы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Создание прозрачного керамического материала на основе как чистой, так и допированной оксидом церия алюмомагниевого шпинели и допированной методом электроимпульсного плазменного спекания. 2. Изучение эксплуатационных свойств полученных материалов методами измерения твердости, трещиностойкости, плотности, оптических характеристик. <p>Литературный обзор выполнен по направлениям:</p>

<i>проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели 2. Физико-химические свойства оксида церия 3. Основные факторы, влияющие на прозрачность керамических материалов 4. Основы технологии производства прозрачной керамики. 5. Современное состояние технологии производства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели
--	--

Перечень графического материала

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Петухов О.Н..
Социальная ответственность	Раденков Т.А.

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

- 1.1 Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$)
- 1.2 Физико-химические свойства оксида церия CeO_2
- 1.3 Основные факторы, влияющие на прозрачность керамических материалов
- 1.4 Основы технологии производства прозрачной керамики

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	20.02.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Стрельников А.Д.		

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Стрельникову Александру Дмитриевичу

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

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	НИ проводится в лаборатории 10-го корпуса НИ ТПУ. В исследование задействованы 2 человека: студент-исполнитель и научный руководитель.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность».
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления по страховым взносам – 30% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	- Организация и планирование работ по работе с технологией электроимпульсного плазменного спекания материалов; - Расчет затрат на материалы
2. Разработка устава научно-технического проекта	- Расчет общей себестоимости разработки
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	- Определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НТИ, - Формирование бюджета НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	- Оценка научно-технического уровня исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Таблица трудозатрат на проведение НИР
2. Линейный график
3. Смета затрат на разработку материала
4. Оценка уровня научно-технического эффекта
5. Сводная таблица оценки научно-технического уровня НИР
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Петухов О.Н.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Стрельников Александр Дмитриевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ6Б	Стрельникова Александра Дмитриевича

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

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования – оптической прозрачной наноструктурной керамики на основе алюмомагнетитовой шпинели допированной оксидом церия в различной концентрации и их влияние на оптические и физико – механические свойства</p> <p>Приборы: установка электроимпульсного спекания</p> <p>Область применения: военная, авиационная промышленность, лазерное и оптическое приборостроение</p> <p>Научная работа выполнялась в лаборатории НИ ТПУ 10-го корпуса .</p>
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	<p>1. СанПиН 2.2.4/2.1.8.10-32-2002. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.</p> <p>2. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.</p> <p>3.ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.</p> <p>4. Федеральный закон "технический регламент о требованиях пожарной безопасности"</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм; – предлагаемые средства защиты 	<p>Категория тяжести работ — 1б, условия труда благоприятные. Микроклимат помещения вне зависимости от времени года соответствует норме, освещение также соответствует нормам.</p> <p>Работы ведутся в помещении физико-технической лаборатории с комбинированным типом освещения. Выявлены вредные факторы: токсические и раздражающие компоненты нанопорошков, монотонность труда; опасные факторы: превышение в разы ПДК токсических веществ, электрический ток, пожар.</p>
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<p>При выполнении работ на ПК, Установки ЭИПС, возможно короткое замыкание электропроводок. В связи с этим в электрическую цепь установлены автоматические выключатели, имеющие все необходимые механизмы разрыва цепи (электромагнитный, тепловой и др. расцепители), а также в помещении имеется огнетушитель химический порошковый ОП ручной 5 литров. Вся электрическая цепь помещения оснащена заземлительным контуром, выполненным в соответствии ГОСТ 12.1.013-78 пункт 1.3.</p>
3. Охрана окружающей среды:	Физико-техническая лаборатория ТПУ не является

<ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности. 	<p>промышленным предприятием, все продукты производятся в лабораторных количествах, следовательно, создание санитарно-защитной зоны не требуется. Для предотвращения попадания отходов на землю, необходимо установить специальные контейнеры для переработок мусора, обеспечить регулярный вывоз отходов в специально оборудованное хранилище или в место его переработки. Для обеспечения водной безопасности необходимо установить очистительные фильтры, соорудить отстойники для обеззараживания сточных вод. Для защиты воздушного бассейна необходимо использовать волокнистые фильтры, вытяжные устройства и изолирующие коробки.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Типичной ЧС является возникновение пожара, в связи с этим разработан ряд действий по ликвидации его последствий. Лаборатория обеспечена пожарными оповещателями и: огнетушителями разного вида, песок</p> <p>В помещении имеется огнетушитель химический порошковый ОП ручной 5 литров.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<ul style="list-style-type: none"> – Сокращенная продолжительность рабочего времени, (ст.92, 94 ТК). – Ежегодные дополнительные отпуска, которые устанавливаются работникам, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда (ст.117 ТК). – Оплата труда работников в повышенном размере, занятых на тяжелых работах, работах с вредными и (или) опасными и иными особыми условиями труда (ст.147 ТК). – Молоко или другие равноценные пищевые продукты, выдаваемые работникам, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда бесплатно по установленным нормам (ст. 222 ТК). – Лечебно-профилактическое питание для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда бесплатно по установленным нормам (ст. 222 ТК). – Досрочное назначение трудовой пенсии для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, на работах в особых условиях труда (ст.27 и 28 Федерального закона «О трудовых пенсиях в Российской Федерации»).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ6Б	Стрельников А.Д.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа (114) с, (37) рисунков, (24) таблиц, 86 источников литературы, 1 приложение.

Ключевые слова: прозрачная керамика, нанопорошок, алюмомагниева шпинель, оксид церия, электроимпульсное плазменное спекание, оптические свойства.

Объект исследования: нанопорошки $MgAl_2O_4$ и CeO_2 . Прозрачная керамика на основе алюмомагниева шпинели допированная 0,01 – 0,1 вес. % оксидом церия полученная методом электроимпульсного плазменного спекания.

Цель работы: изучение влияния CeO_2 на структуру и свойства прозрачной керамики изготовленной методом электроимпульсного спекания.

В настоящей работе представлен аналитический обзор научных публикаций посвящённых получению прозрачной керамики на основе алюмомагниева шпинели. Проведена характеристика исходных нанопорошков алюмомагниева шпинели и оксида церия, изучены их морфологические и структурные характеристики. Керамические образцы изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания. Исследовано влияние концентрации CeO_2 на оптические и механические свойства полученной керамики. В работе использовано следующее оборудование: установка электроимпульсного плазменного спекания SPS – 515S (Syntex Inc., Япония), лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония), БЭТ-анализатор Sorbi-M (МЕТА, Россия), двухлучевой спектрофотометр СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия), рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония), ультрамикротвердомер DUH-211S (Shimadzu, Япония), сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа. Обработка результатов экспериментов выполнена с использованием программного обеспечения “ImageJ”, “PowderCell” и пакета программ Microsoft Office. Текст пояснительной записки набран при помощи текстового редактора Microsoft Word.

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

Список условных обозначений и сокращений

НП – нанопорошок;

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

АМШ – алюмомагниева шпинель;

ТКР – температурный коэффициент расширения;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений;

H_v – микротвердость по Виккерсу;

Содержание

Введение	14
1. Литературный обзор	17
1.1 Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$)....	17
1.2 Физико-химические свойства оксида церии CeO_2 Ошибка! Закладка не определена.	
1.3 Основные факторы, влияющие на прозрачность керамических материалов.....	21
1.4 Технология производства светопропускающей керамики.....	25
1.4.1 Требования к сырьевым материалам для получения светопропускающей керамики	25
1.4.2. Основные методы синтеза порошков и подготовки шихты для производства светопропускающей керамики.....	26
1.4.3. Основные закономерности процесса спекания.....	28
1.4.4. Основные методы консолидации светопропускающих керамических материалов.....	29
1.5 Современное состояние технологии производства светопропускающей керамики на основе $MgAl_2O_4$	31
2.Материалы, оборудование и методики эксперимента	37
2.1 Материалы исследования.....	37
2.2. Методика построения кривых усадки	38
2.3 Электроимпульсное плазменное спекание	40
2.4 Метод лазерной дифракции	41
2.5 Метод измерения удельной поверхности	43
2.6 Спектрофотометрия	44
2.7 Метод рентгенофазового анализа.....	45

2.8	Метод Веккера	47
2.9	Метод микроскопии	49
3.	Экспериментальная часть	50
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	60
4.1	Оценка коммерческого потенциала исследования	60
4.2	Планирование работ по НИР	61
4.3	Составление сметы научного исследования	66
4.3.1	Амортизация	67
4.3.2	Электроэнергия	67
4.3.3	Полная заработная плата исполнителей	68
4.3.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	70
4.3.5	Накладные расходы	70
4.3.6	Формирование бюджета затрат научного исследования	71
4.4.	Эффективность работы	71
4.4.1.	Оценка научно-технического уровня НТИ	71
5	Социальная ответственность	75
5.1	Профессиональная социальная ответственность	75
5.1.1	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	75
5.1.2	Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	76
5.1.2.1	Воздействие шума	76
5.1.2.2	Освещенность рабочей зоны	77
5.1.2.3	Микроклимат рабочей зоны	79
5.1.2.4	Электробезопасность	81

5.1.2.5 Опасность содержания токсических и раздражающих веществ в воздухе рабочей зоны	83
5.2 Экологическая безопасность	83
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	84
5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований	84
5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.....	85
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	88
5.4.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства	88
5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	88
5.5 Выводы по разделу «Социальная ответственность»	89
Выводы	91
Список используемой литературы	93
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	102

Введение

Дальнейшее развитие элементной базы фотоники и современного оптического приборостроения требует создания новых материалов, с регулируемыми свойствами, обладающих улучшенными новыми физико-химическими и механическими свойствами по сравнению с используемыми в настоящее время материалами.

Среди широкого класса различных материалов конструкционного и функционального назначения наиболее перспективной является прозрачная керамика, сочетающая в себе уникальные свойства, такие как высокая твердость, ударная вязкость, термостойкость, оптическая прозрачность, а также стойкость к воздействию агрессивных сред. Такая керамика весьма востребована во многих областях науки и техники, например в оптическом приборостроении, лазерной технике, квантовой оптике, аэрокосмической и оборонной промышленности.

Основным преимуществом такой керамики перед широко используемыми в настоящее время прозрачными стеклами являются её высокие упругопластические характеристики, высокая температура плавления и высокое светопропускание в инфракрасном диапазоне длин волн. Говоря о преимуществах керамики перед монокристаллами аналогичного состава можно выделить низкую себестоимость производства, возможность варьирования состава и изготовления изделий сложной геометрии [1].

Разработка прозрачной керамики ведется с середины 20 века. За прошедшее время созданы теоретические основы и разработан ряд технологических подходов для изготовления большинства известных оптически прозрачных материалов [2-3].

Несмотря на имеющиеся разработки, получение прозрачной керамики традиционными методами компактирования и спекания нанопорошков затруднительно в силу использования пластифицирующих добавок, не позволяющих в полной мере обеспечить сохранение исходного фазового состава, структуры и чистоты материала в ходе технологических операций. В

связи с этим перспективным является применение методов, позволяющих без внесения пластификаторов получить керамику с равномерной плотностью и минимальной остаточной пористостью, такие как горячее прессование, электроимпульсное плазменное спекание.

Прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных оптических материалов [4]. Она может применяться в аэрокосмической и военной промышленности (прозрачная броня, инфракрасные обтекатели для ракет и т.д.) [5-6]. Из неё изготавливают элементы оптики космических телескопов, выводные окна ультрафиолетовых и инфракрасных лазерных устройств, элементы пассивной оптики, работающей в экстремальных условиях [7]. Высокие оптические свойства (прозрачность для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн от 200 нм до 5500 нм и пропускание света без оптических искажений), отсутствие гигроскопичности делают актуальным применение прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ в качестве прозрачных сцинтилляторов и преобразователей излучения [8-9]. Механические свойства алюмомагниевого шпинели сопоставимы с механическими свойствами поликристаллического корунда, она химически инертна к действию агрессивных сред и обладает высокой термической стойкостью.

Актуальным представляется применение алюмомагниевого шпинели в качестве люминесцентного материала. В последние годы, появляется все больше работ посвященных исследованию прозрачной АМШ-керамики допированной оксидами редкоземельных элементов [10-18].

Таким образом, перспективным является исследование влияние добавкой оксидов редкоземельных элементов на структуру и свойства прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

Целью данной работы изучение влияния добавки оксида церия (0,01 – 0,1 вес. %) на свойства прозрачной АМШ-керамики изготовленной методом электроимпульсного плазменного спекания.

1. Литературный обзор

Свойства спеченной керамики во многом зависят не только от способа её изготовления, но и от свойств исходных порошков, которые в свою очередь должны обладать комплексом физических и химических свойств, удовлетворяющих требованию конечного продукта.

В настоящем разделе рассмотрены характеристики исходных материалов, основные факторы, влияющие на прозрачность керамики, изучены особенности технологии производства прозрачных керамических материалов.

1.1 Физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$)

Шпинель – обширный класс соединений, кристаллизующихся в кубической системе. Их общая формула $Me_{2+}Me_{3+}O_4$. Число шпинелей очень велико, наиболее изученной среди них является алюмомагниевого шпинель. Она является материалом, часто используемым в различных областях техники [19].

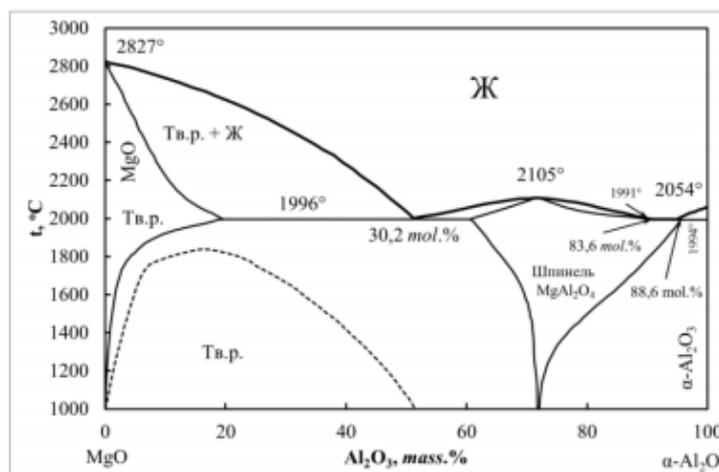


Рисунок 1.1.1 - Диаграмма состояния системы MgO-Al₂O₃ [22].

Алюмомагниевого шпинель была открыта Рэнкиным и Марвиным при исследовании системы MgO-Al₂O₃ [20]. Стехиометрический состав алюмомагниевого шпинели: MgO — 28,2 мол.% Al₂O₃ — 71,8 мол.%. На рисунке 1.1.1 представлена диаграмма состояния MgO-Al₂O₃. От других соединений шпинель отличается меньшим удельным весом и меньшим значением параметра элементарной ячейки; от корунда - изотропностью; от

исходных гранатов - интенсивной окраской в шлифах, более низким значением показателя преломления и меньшим удельным весом [21].

Температура плавления алюмомагниевого шпинели $2135\pm 30^\circ\text{C}$. Она образует серию твердых растворов с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вплоть до состава $\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, дающих при температуре $1925\pm 30^\circ\text{C}$ эвтектику с оксидом алюминия. При температурах выше 1500°C существует область твердых растворов MgO в MgAl_2O_4 , которые распадаются при охлаждении ниже 1500°C [23].

Структура алюмомагниевого шпинели является примером нормальной шпинели [24]. Параметры кристаллической решетки MgAl_2O_4 следующие: $a=b=c=0,806\text{-}0,808$ нм, $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$, пространственная группа – $Fd3\text{-}MS$. Изображение кристаллической решетки алюмомагниевого шпинели представлена на рисунке 1.2.2. Теоретическая плотность $3,58$ г/см³. Удельная теплоемкость $0,194$ Дж/г при комнатной температуре и несколько возрастает при повышении температуры. Свойства алюмомагниевого шпинели сопоставимы со свойствами оксидной керамики, она имеет высокую температуру плавления, шпинель химически устойчива, не разлагается на оксиды вплоть до температуры плавления, не реагирует с концентрированными минеральными кислотами. Воздействие щелочей не существенно. Многие соли и шлаки не реагируют со шпинелью. Она устойчива по отношению к углероду, многие металлы и шлаки могут плавиться в тиглях из шпинели, не реагируя с ней [24].

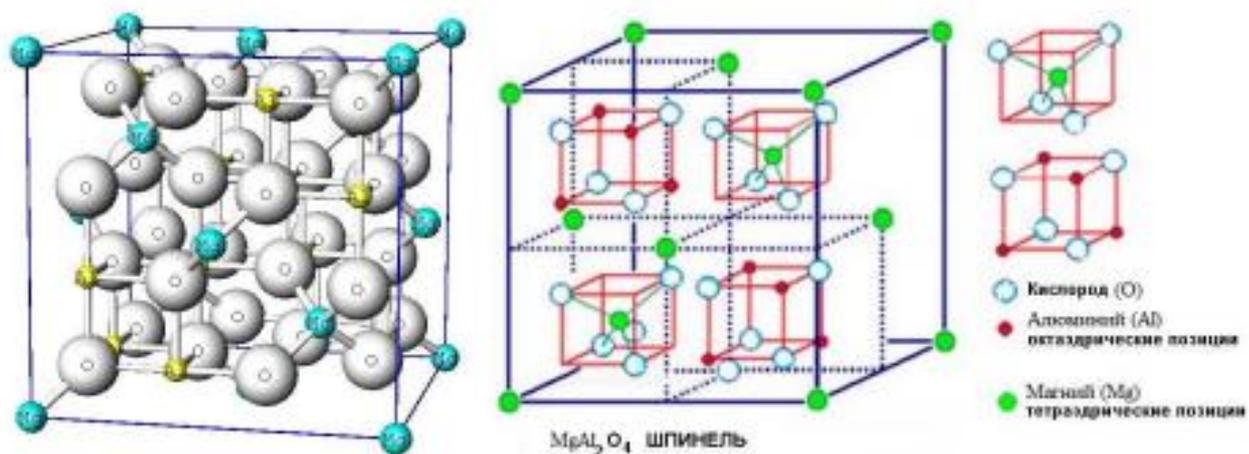


Рисунок 1.1.1 – Кристаллическая решетка MgAl_2O_4 [25].

1.2 Физико-химические свойства оксида церия CeO_2

Оксид церия (CeO_2) представляет собой кристаллический порошок, белого цвета с желтым оттенком. Часто CeO_2 бывает окрашен в цвет от желтого до темно-оранжевого, который усиливается при нагревании из-за присутствия следов празеодима, неодима, железа и др [26]

Содержание церия в земной коре составляет $6,8 \cdot 10^{-3}$ мас. %, он присутствует почти во всех редкоземельных минералах. В природе CeO_2 встречается в виде минерала церианита. [27].

Оксид церия имеет структуру типа флюорита, состоящую из атомов церия, упакованных в кубическую гранецентрированную решетку со всеми тетрагональными пустотами, заполненными кислородом (рис. 1. 3.1). Координационное число иона Ce^{4+} по кислороду равно 8 [28]. Пространственная группа CeO_2 - Fm-3m. Кристаллическая решетка оксида церия представлена на рисунке 1.3.1. [29-30]. Значения параметра кристаллической решетки a от 0,5400-0,5419 нм [31].

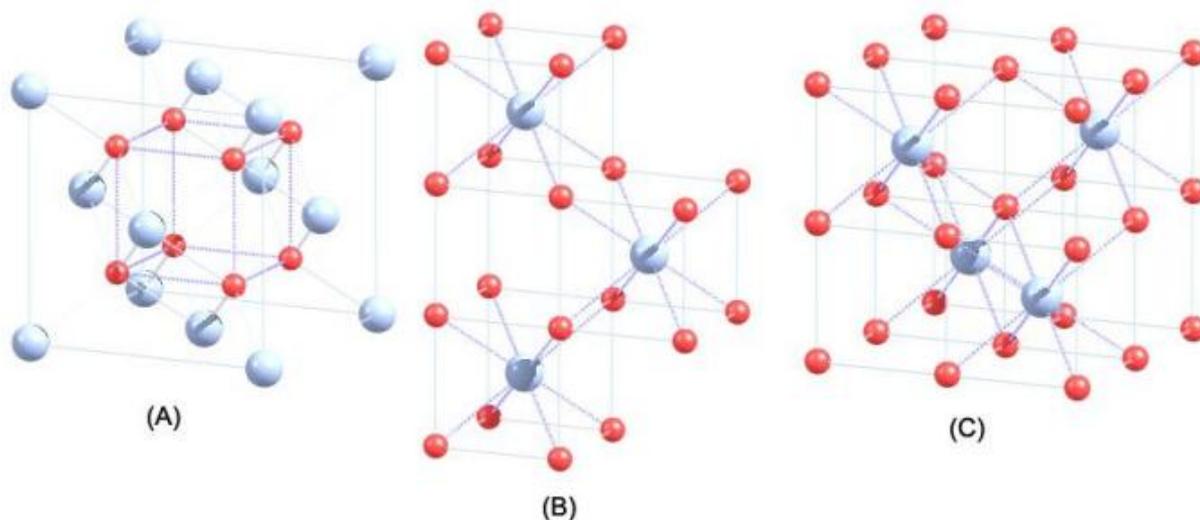


Рис. 1.2.1 Кристаллическая структура CeO_2 : (а) плотно упакованная кубическая (КПУ) (В) и (С) примитивная кубическая упаковка [28].

Оксид церия является ионным соединением, состоящим из ионов Ce^{4+} и O^{2-} . При нагревании в вакууме, а также при восстановлении водородом, либо СО при умеренных температурах из нее относительно легко образуются соединения оксида с отклонением от стехиометрического состава CeO_{2-x}

($0 < x < 0.5$). Преобладающими дефектами, ответственными за нестехиометрию CeO_2 и его поведение как полупроводника n-типа, являются кислородные вакансии. При частичном удалении кислорода в структуре CeO_2 образуются вакансии по первому. Электроны могут быть локализованы в полосе проводимости или распределены среди нескольких катионов $\text{Ce}^{\delta+}$ окружая их так, что создается вакансия O^- , либо они локализуются на Ce^{4+} , формируя Ce^{3+} .

В таблице 1.2.1 представлены основные физико-химические свойства оксида церия.

Таблица 1.2.1 Основные физико-химические свойства оксида церия

Свойство	Значения
Молекулярный вес	172.12
Твердость по минералогической шкале	6
Ионный радиус Ce^{4+}	0,88 Å; 0,92 Å; 0,94 Å
Потенциал ионизации	5,47 эВ
Температура плавления	2400°C
Плотность	7,132 г/см ³
Теплота образования	$\Delta H_f^{\circ}_{298} = -1090,35$ кДж/моль
Теплоемкость при постоянном давлении	$C_{\mu}^d_{298} = 61,63$ Дж/моль·К
Энергия Гиббса образования	$\Delta G_f^{\circ}_{298} = -1026,5$ кДж/моль
Стандартная энергия	$S_{298}^{\circ} = 62,30$ Дж/моль·К
Электронная конфигурация церия	$4f^1 5d^0 6s^2$

Электрические свойства оксида церия зависят от стехиометрического состава оксида. Чистый от примесей CeO_2 при комнатной температуре является диэлектриком, однако с повышением температуры на воздухе он теряет кислород, становясь дефектным, и его электрическое сопротивление сильно уменьшается. Наличие примесей, особенно оксидов щелочноземельных элементов, значительно увеличивают электронную проводимость оксида церия, изменяя природу проводимости [32].

1.3 Основные факторы, влияющие на прозрачность керамических материалов.

Обычные поликристаллические материалы даже с высокой плотностью не прозрачны, что обусловлено наличием в них пор, на которых происходит рассеяние световых лучей, что связано с разностью в показателях преломления основного материала и газовой фазы (пор). Для того, чтобы керамика стала прозрачной необходимо, чтобы пористость была сведена к минимуму, а плотность керамики должна быть близка к теоретической, так как при пористости в 3% прозрачность керамики практически исчезает [19].

На рисунке 1.4.1 представлена зависимость светопропускания от пористости керамики на основе оксида алюминия. При содержании пор в 3% светопропускание понижается до 0,01%. При пористости 0,3% значение светопропускания составляет 10% [1].

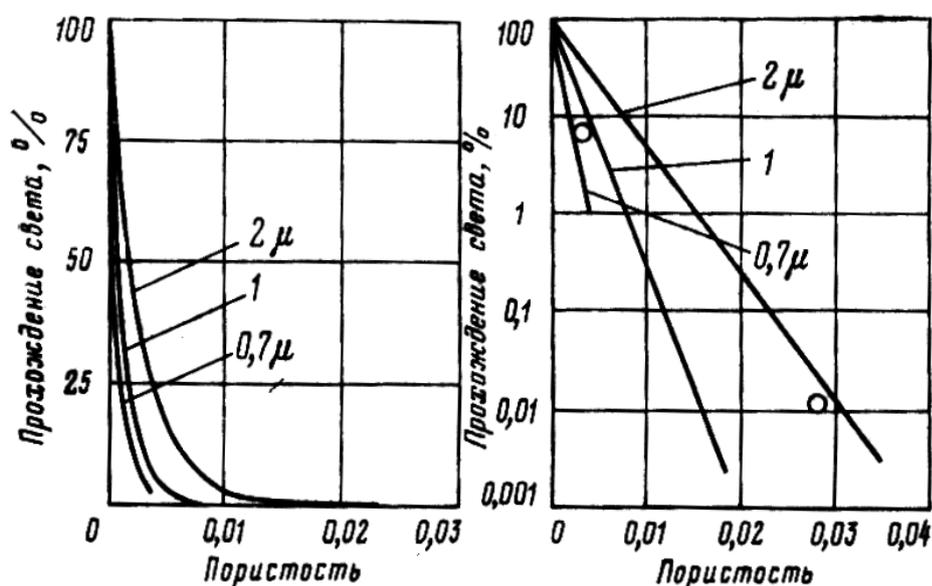


Рисунок 1.3.1 - Светопропускание поликристаллической керамики на основе Al_2O_3 в зависимости от пористости (эквивалентная толщина образца 0,5 мм), μ - коэффициент ослабления [1].

Помимо пористости был установлен ряд других факторов, наиболее существенно влияющих на прозрачность керамики, которая достигается при отсутствии в ней поглощающих и рассеивающих центров. К ним можно

отнести многофазность, анизотропию свойств кристаллов, их размер пористость и чистоту обработки поверхности [33].

Многофазность. Отсутствие прозрачности у традиционных керамических материалов обусловлено наличием в них двух или более фаз, с различными коэффициентами преломления. Для твердых оксидов показатель преломления лежит в пределах 1,3-2,7. Различие показателей преломления воздуха и исследуемого прозрачного материала приводит к появлению отражения на границе раздела двух фаз.

Для керамики с многофазной структурой характерно рассеяние света на границах раздела фаз, так как свет падает не перпендикулярно поверхности раздела фаз, а под произвольным углом. Светопропускание материала зависит от степени его гетерогенности, чем она больше, тем ниже светопропускание. Например, при введении в прозрачную керамику на основе алюминия больше 0,5 масс. % MgO происходит образование второй фазы – алюмомагниевого шпинели, что приводит к значительному снижению светопропускания [1].

Присутствие примесей в исходных порошковых материалах может способствовать образованию посторонних фаз с коэффициентами преломления отличными от основной фазы.

Анизотропия. Анизотропия оптических свойств кристаллитов (зерен) спеченного материала оказывает существенное влияние на прозрачность поликристаллической керамики, так как ориентация кристаллитов в материале хаотична и показатель преломления меняется в зависимости от кристаллографических осей кристаллитов.

Показатель преломления одинаков во всех направлениях только у стекла и кристаллов с кубической решеткой. Однако даже полностью гомогенный поликристаллический материал с кубической решеткой будет рассеивать свет на межкристаллических границах из-за беспорядочного расположения кристаллитов, что может значительно понизить прозрачность. Так, в [34] получена оптически прозрачная керамика на основе оксида алюминия с

изотропной структурой. Светопропускание которой, значительно выше, чем у аналогичной керамики с разупорядоченной структурой.

Чем более изотропна структура поликристаллической керамики, тем более высокой прозрачностью она может обладать во всем световом спектре [35].

Размер кристаллитов. Светопропускание прозрачной керамики зависит от размеров кристаллитов. Если длина волны падающего света равна диаметру зерна, то происходит максимальное поглощение. Следовательно, повысить светопропускание прозрачной керамики, возможно в том случае, если размеры зерна керамического материала будут лежать за пределами интервала длин волн, в котором необходима прозрачность. При полном отсутствии пор в материале, прозрачность материала определяется размерами кристаллитов, чем больше их размеры, тем меньше протяженность межзеренных границ, рассеивающих проходящий свет.

Следовательно, регулирование размеров зерна в материале путем введения определенного количества модифицирующих добавок, а так же регулирование режимов спекания позволит получить керамику с максимальной прозрачностью [1].

Пористость. Большинство поликристаллической керамики высокой плотности, содержит закрытые поры, так как получить полностью беспористую структуру достаточно трудно. Наличие газовой фазы (пор) значительно снижает прозрачность материала, поскольку коэффициент преломления газовой фазы чрезвычайно низок (около 1). Установлено, что светопропускание T и пористость P связаны зависимостью (1.3.1), где A и m постоянные.

$$T = A^e - mP \quad (1.3.1)$$

Коэффициент A соответствует светопропусканию беспористого материала и может меняться в зависимости от толщины образца, размера кристаллитов, длины волны падающего света, а так же от вида и количества вводимых добавок [36].

Одно из главных требований при производстве оптически прозрачной керамики – снижение пористости до минимума и устранение инородных включений.

Обобщая вышесказанное, можно кратко сформулировать требования, предъявляемые к поликристаллической прозрачной керамике, с точки зрения получения максимального светопропускания:

- Керамика должна быть монофазной, иметь плотность близкую к теоретической.
- Керамика должна иметь кубическую структуру кристаллической решетки.
- Поверхность керамических изделий должна быть тщательно отшлифована и отполирована.

1.4 Технология производства светопропускающей керамики

1.4.1 Требования к сырьевым материалам для получения светопропускающей керамики

Существенное влияние на оптические свойства прозрачных керамических материалов оказывает качество исходных порошков, к которым предъявляется ряд требований.

Размер частиц. Движущая сила и время спекания для получения плотной керамики определяются кривизной поверхности. Согласно [37], при спекании в одном режиме порошков одинаковой формы, но разного размера, время, необходимое для синтеза порошков одинаковой плотности, выражается как формулой (1.4.1),

$$t_2/t_1 = (\lambda)^{\alpha} \quad (1.4.1)$$

где λ – отношение радиусов частиц; α – показатель степени.

Использование нанопорошков для производства прозрачной керамики позволяет улучшить спекаемость керамики и создать лучшие условия для схлопывания пор [38].

Частицы малых размеров (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования) поэтому предпочтительным является использование порошков с размерами частиц от 10 до 100 нм [39].

Распределение частиц по размерам. Должно быть по возможности узким, чтобы усадка происходила равномерно вокруг частиц разных размеров при их спекании. Монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, состоящие из частиц разного, но контролируемого размера [39].

Однородность формы частиц. Она необходима для достижений плотной упаковки, так как более плотная упаковка частиц уменьшает расстояние, необходимое для переноса вещества при спекании, соответственно, увеличивает скорость уплотнения керамики. Если при этом частицы имеют одинаковую ориентацию кристаллографических осей относительно формы частиц, то усадка таких порошков во время сушки и спекания будет

изотропной. Эти представления были учтены в процессе спекания кубических нанокристаллов [40].

Агломерация частиц. Агломерация приводит к неоднородной упаковке и как следствие к неоднородному спеканию керамического материала. В результате, в керамике образуются поры и трещино-подобные пустоты [41]. Характер агломерации можно разделить на два типа. Мягкая агломерация, при которой частицы удерживаются вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и сильная агломерация, при которой частицы связаны между собой мостиками из сильных химических связей. Порошки, используемые для производства прозрачной керамики должны обладать минимальной степенью агломерации [39].

Примеси. Большинство примесей растворяются в основном веществе или образуют нерастворимые включения. Растворенные примеси изменяют концентрацию собственных дефектов в основном материале, изменяя коэффициенты диффузии основных компонентов. Влияние добавок на кинетику спекания сводится к увеличению коэффициента самодиффузии, при введении примеси или к уменьшению поверхностной энергии зерен – в присутствии посторонней фазы. Введение добавок в качестве примеси замещения приводит к генерации дефектов [39].

Фазовая однородность. Порошок должен быть однофазным и состоять из той же фазы, что и керамика [39].

1.4.2. Основные методы синтеза порошков и подготовки шихты для производства светопропускающей керамики

При производстве прозрачной керамики чаще всего используют сырье готовое к изготовлению, однако существует ряд факторов, когда исходное сырье может требовать дополнительной обработки.

В ряде случаев используемое сырье не до конца соответствует требованиям технологического процесса по химическому, зерновому или минералогическому составу. При наличии примесей сырье подвергают очистке, как правило, отжигу с добавками, при высоких температурах. Для

равномерного распределения добавок в сырье их подвергают перемешиванию в мельницах или смесителях. Иногда вводят добавки, растворяющиеся в воде, обжиг таких смесей проводят при меньших температурах.

Однако, в настоящее время, разработаны и активно используются более 20 способов получения ультрадисперсных и нанодисперсных порошковых материалов [42].

Сырье для прозрачных керамических материалов, чаще всего, используют следующие методы: криохимический, соосаждение или золь-гель. Они позволяют получить ультрадисперсные и нанопорошки, имеющие узкое распределение частиц по размерам [43]

Криохимический метод. Сущность криохимического метода заключается в приготовлении солей, их замораживание, сублимационной сушке и последующей термической обработке порошкообразных продуктов. Основным недостатком метода - необходимость в специализированном оборудовании и трудоемкости технологического процесса [43].

Золь-гель метод. Суть метода заключается в переходе раствора из жидкой фазы в гелевую, в процессе гидролиза и поликонденсации, затем полученный гель отжигается при относительно низкой температуре и переходит в порошковую фазу [44]. Преимущества золь-гель методами следующие: позволяет получать плотные аморфные тела при относительно низких температурах; обеспечивает возможность получение материала с регулируемым распределением частиц по размеру; позволяет получать сырье высокой [45].

Метод соосаждения. Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, который не требует повышенных температур и давлений, органических растворителей. Его преимуществом является относительно короткое время реакции [46].

Так, авторами [47] был получен порошок алюмомагниевого шпинели методом соосаждения солей $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ солей, пригодный для получения прозрачной керамики.

В работе [48] порошок алюмомагниевого шпинели легированной ионами европия $\text{Eu}^{3+}\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ получен методом соосаждения гидроксокарбонатов. Осажденная смесь, перед отжигом, была подвергнута ультразвуковой обработке, что привело к уменьшению размеров частиц (50 нм) синтезированного и увеличению их удельной поверхности ($147 \text{ м}^2/\text{г}$) почти в 2 раза по сравнению с не обработанными ультразвуком порошками. Полученный нанопорошок перспективен для применения в качестве люминофора, а так же для изготовления люминесцентных прозрачных керамик.

1.4.3. Основные закономерности процесса спекания.

Спекание представляет собой процесс изменения строения сформованного порошка в ходе повышения температуры, а именно изменение размеров частиц твердой фазы и пор, изменение характера их распределения по размерам. В некоторых случаях происходят также структурные изменения отдельных частиц. В ходе спекания происходит ряд физических процессов: дегидратация, химические реакции в твердой фазе, полиморфные превращения, изменение текстуры, образование новых фаз и другое [49-50].

Весь комплекс процессов происходящих при спекании разделяют на три стадии: начальная, промежуточная и заключительная.

На первой стадии (рисунок 1.4.1.) происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и иногда сближением центров частиц. Контакты на этой стадии крайне малы и поры являются непрерывной фазой. На второй стадии спекаемый материал представляет собой сплошное пористое тело, так как поровая и твердая фазы непрерывны. Закрытая пористость на этой стадии не образовывается, однако конфигурация контактов между частицами порошка изменяется, границы расположены вне связи с начальным положением частиц. Третья стадия спекания характеризуется наличием закрытой пористости и уплотнением тела за счет сокращения общего числа пор и объема тела в целом. Однако данные разграничения являются весьма условными и четко разделить их в процессе спекания невозможно [49].

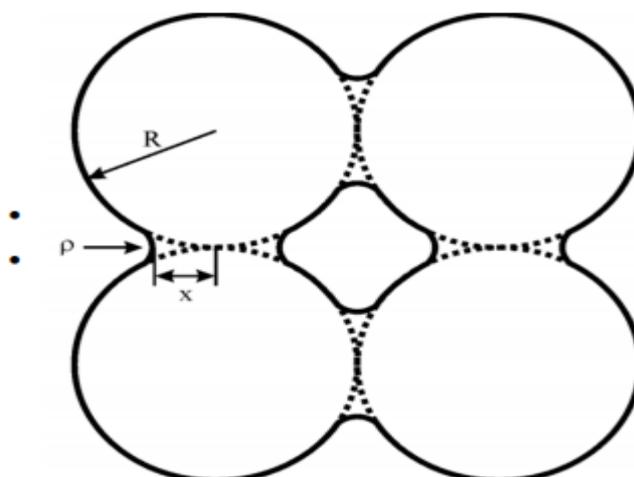


Рис. 1.4.1 Модель процесса начальной стадии спекания

ρ – радиус шейки; x - радиус сечения образующегося контакта;
 R – радиус частицы [50].

На каждой стадии реализуются различные физические механизмы диффузии (массопереноса).

1.4.4. Основные методы консолидации светопропускающих керамических материалов

Широкое распространение в технологии прозрачной керамики получили методы холодного прессования с последующим спеканием в вакууме, горячего и горячего изостатического прессования, а так же электроимпульсное плазменное и микроволновое спекание.

Горячее и горячее изостатическое прессование. Один из перспективных методов формования порошковых материалов, данный метод обеспечивает равномерное распределение плотности по объему изделия [51].

В процессе горячего прессования происходит одновременно прессование и спекание порошковой массы, что позволяет получить изделие с плотностью близкой к теоретической и высокими физико-механическими свойствами.

Достоинствами метода горячего прессования являются минимальные допуски по размерам заготовок и сокращенное, по сравнению с традиционными методами время спекания. Недостатком метода является быстрый износ пресс-

форм, невысокая производительность процесса, существенный рост зёрен в процесса спекания, невозможность изготовления изделий сложной геометрии.

Вакуумное спекание. Процесс получения высокоплотных и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах; часто при спекании меняются также физико-химические свойства и структура материала. Спекание, как правило, проводят в атмосферной или вакуумной печи. В большинстве случаев вакуумное спекание позволяет достичь лучших результатов. Обычно вакуумное спекание применяют для получения прозрачного иттрий-алюминиевого граната и керамики на основе редкоземельных оксидов. Перед спеканием исходные порошковые материалы подвергают прессованию.

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Технология ЭИПС относится к новым технологиям консолидации порошковых материалов. Основная идея электроимпульсного спекания состоит в нагреве порошкового материала путём пропускания импульсного тока с одновременным приложенным давлением. Импульсный ток силой 1 кА, проходящий через межчастичные контакты диэлектрического порошка (скин-эффект), инициирует разряды плазмы между частицами, из-за чего происходит быстрый разогрев поверхности частиц порошка, а значит быстрая консолидация (спекание) порошка до 100% плотности в течение 30 - 60 секунд.

Электроимпульсное плазменное спекание позволяет осуществлять спекание в широком интервале скоростей нагрева, в частности обеспечивает высокоскоростной нагрев (до 10^3 °С/мин). Благодаря этой особенности данный метод является потенциальным методом для уплотнения наноразмерных порошков, без значительного укрупнения зерен, рост которых наблюдается при использовании традиционных методов.

Достоинствами данного метода являются экологическая чистота, высокая экономичность, проведение процесса спекание в малый промежуток времени, высокая плотность конечных изделий.

Недостаток метода заключается в высокой стоимости оборудования.

Микроволновое спекание. При комбинированном микроволновом (МВ) нагреве тепло проходит с поверхности вглубь образца и одновременно генерируется внутри материалов, благодаря чему длительность процесса может быть значительно снижена. Сокращение времени может составлять для некоторых материалов до 80% [52], или, как в ЦТС керамике (пьезокерамике), в 15-20 раз [53]. Другой важный аспект микроволнового спекания: меньшей размер зёрен спекаемой по сравнению с керамикой полученной традиционными методами [54-55]. Отмечается положительное влияние микроволнового спекания на механические свойства материалов, как при спекании порошков Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 и в ЦТС-керамике [56]. Методы микроволнового нагрева в настоящее время представляют значительный интерес для научных исследований с перспективой технологического освоения в ближайшем будущем [57].

1.5 Современное состояние технологии производства светопропускающей керамики на основе $MgAl_2O_4$

За последние шестьдесят лет были разработаны оптически прозрачные керамические материалы на основе различных оксидов. Ниже рассмотрены особенности технологии и свойства прозрачных керамических материалов на основе алюмомагниево-шпинели.

Авторами [58] прозрачная АМШ-керамика была получена методом горячего прессования с применением спекающей добавки LiF.

В качестве исходного сырья авторы использовали коммерческие высокочистые (99,99%) порошки $\alpha-Al_2O_3$, MgO, LiF. Были приготовлены три порошковые смеси с содержанием LiF 0,0, 0,5 и 1,0 вес. %. Гомогенизацию смеси проводили в шаровой мельнице.

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

Эспозито и коллеги установили, что LiF играет активную роль в процессе шпинелеобразования и понижает энергию активации реакции, о чем

свидетельствует понижение температуры реакции между Al_2O_3 и MgO в присутствии фторида лития понижается с $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Образование шпинели завершается при $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

В таблице 1.5.1 показаны циклы горячего прессования и соответствующий средний размер зерна и прозрачность полученных плотных образцов.

Таблица 1.5.1 циклы горячего прессования

Образец	LiF, вес. :%	Выдержка 1200°C	Выдержка 1600°C	Размер зерна, нм	Светопропускание 1100 нм , %	Толщина, мм
1	0	60	60	3 ± 0.8	34	0,98
2	0,5			38 ± 13		
3	1			19 ± 11		
4	0,5	30		14 ± 10	70	1,30
5		120		16 ± 9	16	1,62
6	1			20 ± 10	40	1,37
7	1	60	180	35 ± 23	44	1,70
8					84	1,0
9					76	1,8
10					71	2,2
					58	5,0

Наибольшую прозрачность показал образец 7, содержащий 1,0 масс. % LiF изготовленный при температуре 1600°C и выдержке - 180мин. Зависимость светопротускания от толщины образца представлена на рисунке 1.5.1.

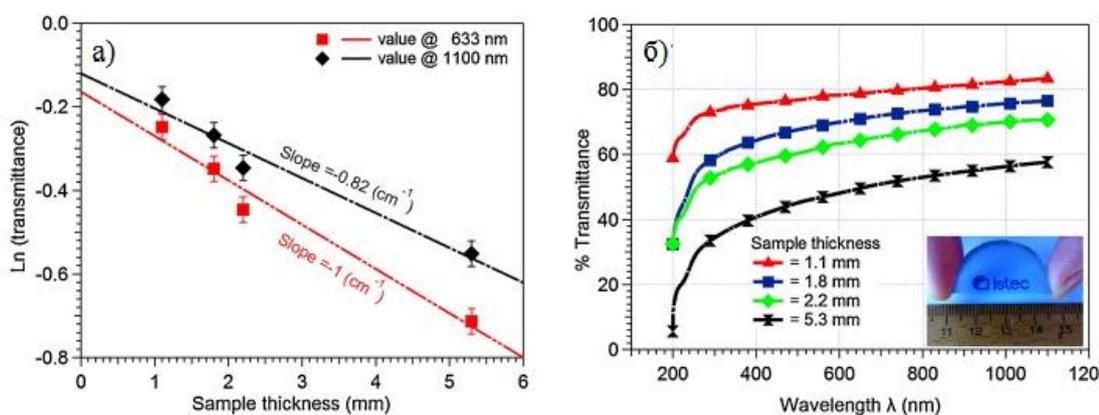


Рисунок 1.5.1 – (а) Зависимость светопротускания на выбранной длине волны от толщины образца; (б) Спектры светопротускания АМШ-керамики [58].

Авторы отмечают, что значительное влияние светопропускание АМШ-керамики оказывает прессования.

Вангом и коллегами [59] был применен метод электроимпульсного плазменного спекания для изготовления прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели. Образцы спекали в вакууме при температуре 1300 °С и давлении от 5 МПа до 100 МПа, изотермическая выдержка составляла – 3 минуты. Общее время SPS-спекания не превышало 13 минут. В результате были получены образцы (рисунок 1.5.2) диаметром около 12 мм, толщиной 1,6 – 2 мм и плотностью не ниже 99,8%.



Рис. 1.5.2 Фотография образцов АМШ-керамики [59].

Спектры светопропускания образцов $MgAl_2O_4$ представлены на рисунке 1.5.3. Видно, что светопропускание зависит от давления прессования, с увеличением давления от 5 МПа до 100 МПа, значение светопропускание уменьшается.

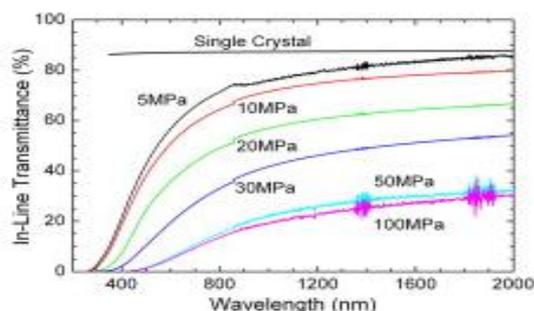


Рис. 1.5.3 Спектры светопропускания АМШ-керамики полученной методом SPS [59].

Таким образом, прозрачная керамика (светопропускание 51% на длине волны 550нм) на основе алюмомагниевого шпинели может быть получена методом SPS при температуре спекания - 1300 С и давление – 5 МПа.

В работе [60] получали АМШ-прозрачную керамику методом электроимпульсного плазменного спекания Процесс проводили в вакууме при температуре 1300 °С, давление 70 МПа, нагрев осуществляли со скоростью 100°С/мин. Авторы предложили, для спекания прозрачной керамики, использовать платиновую фольгу, вместо графитовой, т.к. последняя приводит к загрязнению спекаемого материала графитом, его потемнению и создает необходимость пост-термического отжига керамики после спекания.

Необходимо сказать, что при SPS-спекание используются графитовые пресс-формы и пуансоны, поверхности оснастки, соприкасающиеся со спекаемым порошком, прокладываются графитовой бумагой. Это делается для предотвращения припекания частиц порошка к оснастке. Кроме того, более высокая теплопроводность платины и химическая инертность позитивно влияют на процесс SPS-спекания.

На рисунке 1.5.4 представлены фотографии АМШ-керамики полученные с использованием платиновой и графитовой фольг.



Рис. 1.5.4 Скан на просвет образцов $MgAl_2O_4$ полученной методом SPS (толщиной 3 мм) с использованием платиновой фольги (слева) и графитовой фольги (справа) [60].

Таким образом, использование платиновой фольги позволяет получить прозрачную АМШ-керамику не требующую пост-термического отжига.

Авторы патента [61] предлагают использовать одностадийное горячее прессование для получения керамики на основе алюмомагниевого шпинели прозрачной для электромагнитного излучения. Процесс проводят при температуре 1600 °С в течение 10 – 70 минут, нагрев осуществляют со скоростью 70-200°С/мин, давление варьируется от 50 МПа до 100 МПа. Спектр светопропускания образцов $MgAl_2O_4$ полученных данным методом представлен на рисунке 1.5.5.

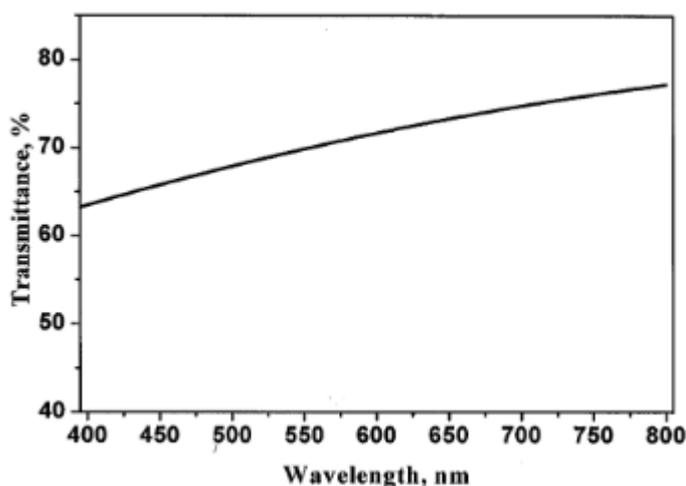


Рис.1.5.5 График длины волны пропускания [61]

Гарибин и коллеги [62] предлагают изготавливать АМШ-керамику методом горячего прессования при температурах 1400-1500°С в вакууме. Давление на порошок в вертикальном направлении в процессе прессования находится в пределах 196 МПа с последующей обработкой методом газостатического прессования при температурах 1700-1900°С и давлении 196 МПа в течение 2-5 часов. Образцы, полученные таким методом, показали светопропускание от 13 до 79% на длине волны 700 нм.

Китайской научной группой [63] прозрачная алюмомагниевого шпинель была получена методом электроимпульсного плазменного спекания в вакууме, при следующих параметрах спекания: скважность тока - 12:2, температура спекания - 1250 – 1375 С, скорость нагрева 10 °С/мин, выдержка – 20 минут, давление 80 МПа. В результате были получены образцы (рисунок 1.5.6)

диаметром 15 мм, толщиной 1 мм. Светопропускание 70% на длине волны 550 нм было зарегистрировано у образцов, полученных при температурах 1275 °С и 1300 °С.



Рис. 1.5.6 Оптическая прозрачность $MgAl_2O_4$ спеченная при разных температурах в течение 20мин, температура спекания образцов указана с лева на право: 1250°С, 1275°С, 1300°С, 1325°С, 1350°С и 1375°С [63].

Таким образом, оптически прозрачную керамику на основе алюмомагниевого шпинели, в настоящее время, изготавливают различными методами, среди которых наиболее перспективными являются те, что позволяют получить керамику с высокой плотностью и минимальной остаточной пористостью. Эти методы не должны вносить загрязнение в спекаемый материал в процессе консолидации, а также обеспечивать сохранение размеров зёрен в нанометровом диапазоне.

В результате проведенного литературного обзора, за последние 5 лет, обнаружено сравнительно малое количество работ, посвященных получению алюмомагниевого шпинели допированной оксидами редкоземельных элементов, большинство из которых посвящены исследованию порошков, а не самой керамики. Нельзя не отметить, что такие работы были опубликованы в последние годы.

В связи с этим изготовление и исследование прозрачной керамики допированной оксидами редкоземельных элементов методом электроимпульсного спекания является весьма актуальной задачей.

2. Материалы, оборудование и методики эксперимента

2.1 Материалы исследования

Материалом исследования является прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели с содержанием от 0 до 0,1 вес. % оксида церия.

В качестве исходного материала для изготовления образцов прозрачной АМШ-керамики были выбраны коммерческие нанопорошки алюмомагниевого шпинели (Baikowski Malakoff Inc., США) чистота – 99,99%, средний размер частиц - 50 нм и оксида церия (НеваТорг, Россия), чистота – 99,95%, средний размер частиц – 100 нм, по данным производителей.

Из указанных порошков были подготовлены порошковые смеси $MgAl_2O_4 - xCeO_2$, где $x = 0,01, 0,05, 0,1$ вес. %. Смешивание порошковых компонентов проводилось в этаноле методом мощного ультразвукового воздействия ($\approx 1,2$ кВт), длительность ультразвуковой обработки составляла 20 минут. Этанол выпаривали в вытяжном шкафу, при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 часов.

Консолидация порошковых смесей осуществлялась методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S, Syntex Inc (Япония). Процесс проводился в вакууме 10^{-3} Па при температуре $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Давление подпрессовки в графитовой пресс-форме было постоянным - 72 МПа. Длительность выдержки составляла 10 минут.

В результате спекания были получены керамические образцы цилиндрической формы высотой 2,5 мм, диаметром 20 мм. Плотность образцов определялась путем измерения массы и линейных размеров. Дальнейшие исследования керамики выполняли после её механической полировки торцевых поверхностей при помощи полировально-шлифовальной системы EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия).

2.2. Методика построения кривых усадки

Исследование SPS-процессов спекания АМШ-керамики допированной оксидом церия для оценки вклада CeO_2 на процесс уплотнения проводилось, методом построения кривых усадки с использованием данных регистрируемых установкой в ходе спекания.

Методика построения кривых усадки заключается в следующем: по данным полученным в процессе спекания в плазме искрового разряда строится зависимость изменения размеров образца от температуры спекания.

Кривая усадки отражает зависимость изменения размеров тела от температуры спекания. После чего определяют температурные коэффициент усадки (ТКР) α , аппроксимируя экспериментально полученную кривую.

Затем рассчитывается компенсация термического воздействия K_i , позволяющая построить кривую усадки без учета термического расширения оснастки.

Компенсация термического воздействия рассчитывается по уравнению (2.1)

$$K_i = U_i - \alpha T_i \quad (2.1)$$

где αT_i - усадка;

α – ТКР;

T_i – температура на i -м шаге. Измеряется в $^{\circ}\text{K}^{-1}$.

Далее вычисляется высота и плотность компакта на i -м шаге, по формулам (2.2 ; 2.3)

$$H_i = h_{i+1} + (K_{i+1} - K_i); \quad (2.2)$$

$$\rho_i = \frac{4m}{\pi d^2 h_i} \quad (2.3)$$

m – масса порошковой засыпки;

d – диаметр образца;

Относительная усадки γ_i , для i -го шага рассчитывается по формуле (2.4).

$$\gamma_i = \frac{h_{\max} - h_i}{h_i} \quad (2.4)$$

где h_{\max} – высота образца после синтеза.

После вычисления относительной усадки строится кривая относительной усадки, показывающая зависимость усадки от температуры без учета расширения оснастки, то есть только усадку образца.

Кривая относительной усадки позволяет определить при какой температуре начинается усадка образца, и при какой температуре усадка прекращается.

Относительная плотность полученного образца рассчитывается по формуле (2.5).

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{abs}}}{\rho_{\text{теор}}} \quad (2.5)$$

где ρ_{abs} - конечная плотность полученного образца;

$\rho_{\text{теор}}$ - теоретическая плотность полученного образца;

2.3 Электроимпульсное плазменное спекание

Спекание исследуемых материалов проводилось на установке электроимпульсного плазменного спекания SPS-515S, Syntex Inc., Япония, изображенная на рисунке 2.1.

Данная установка спекания в плазме искрового разряда имеет следующие характеристики: усилие прессования до 5 тонн, рабочий ток 1 кА. Позволяет проводить спекания при температуре до 2200°C.

Изготовление образцов керамики методом спекания в плазме искрового разряда происходит следующим образом [64]:

- Отбирается необходимая масса порошка спекаемого материала и засыпается пресс-форму, полость которой проложена графитовой бумагой для избегания припекания порошка к стенкам пресс-формы.
- Пресс-форма помещается в камеру установки SPS.
- Задается необходимый режим спекания, производится запуск установки.
- После спекания, пресс-форма охлаждается.
- Образец извлекается из пресс-формы.



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

2.4 Метод лазерной дифракции

Гранулометрический анализ исходных нанопорошков проводился по методу лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония) изображенного на рисунке 2.2.

Сущность метода заключается в следующем: определение размеров частиц осуществляется путем измерения углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. С использованием теории светорассеяния Ми определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема [65].

Достоинство метода:

- Широкий динамический диапазон: начиная от размера меньше микрона и заканчивая несколькими миллиметрами.
- Быстрые измерения: получение результатов менее чем за минуту.
- Высокая повторяемость - за счёт анализа большого количества частиц в каждом измерении.
- Непрерывный контроль и управление процессом диспергирования частиц.
- Высокая производительность - сотни измерений в день.
- Отсутствие необходимости калибровки - простая верификация осуществляется с использованием эталонных материалов.
- Общеизвестная технология, требования к которой определяет стандарт [65].

К недостаткам данного метода можно отнести:

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



Рисунок 2.2 – Лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101

2.5 Метод измерения удельной поверхности

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

БЭТ-анализатор прибор - предназначенный для измерения удельной поверхности дисперсных пористых материалов одноточечным и многоточечным методами БЭТ.

Метод БЭТ - метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции.

Управление прибором происходит при помощи персонального компьютера. Обработка результатов анализа производится автоматически.

БЭТ-анализатор применяется как средство контроля текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе наноматериалов, при их производстве, для контроля качества, сертификации и паспортизации продукции, в научных исследованиях [66].



Рисунок 2.3 – БЭТ-анализатор Sorbi

2.6 Спектрофотометрия

Исследование спектров светопропускания полученных керамических образцов проводилось с использованием двухлучевого спектрофотометра, СФ-256 БИК (ЛОМО, Россия) изображенный на рисунке 2.4.

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

Принцип работы спектрофотометра основан на регистрации интерференционных полос стоячей световой волны путём проецирования изображения системы интерференционных полос на фоточувствительные линейки. При этом метод обработки сигнала отличается от традиционной Фурье-спектроскопии лишь тем, что преобразованию подвергаются сигналы не временной, а пространственной частоты. Спектрофотометр обладает высокой помехоустойчивостью к некогерентному световому излучению. [67]



Рисунок 2.4 – Двухлучевой спектрофотометр UV-1800

2.7 Метод рентгенофазового анализа

Для определения фазового состава, типа кристаллической решетки и определения областей когерентного рассеяния (ОКР) используются методы рентгенофазового анализа.

Область когерентного рассеяния – это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение с постоянной разностью фаз, независимо от других аналогичных областей. Для оценки размеров зерен размер ОКР отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР, как правило, на 10-15% ниже результатов определения размера малых зерен с помощью электронной микроскопии, что обуславливается соответствием ОКР внутренней упорядоченности зерна и не включает сильно искаженные и аморфные границы кристаллитов [68].

Рентгеновский дифрактометр – прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте. Прибор применяется для решения различных задач рентгеновского структурного анализа. Он позволяет измерять интенсивности дифрагированного в заданном направлении излучения с точностью до десятых долей процента и углы дифракции с тонностью до десятых долей минуты. С помощью рентгеновского дифрактометра можно проводить фазовый анализ поликристаллических объектов и производить исследование текстур, ориентировку монокристалльных блоков, получать полный набор интенсивностей отражений от монокристалла, исследовать структуру веществ при различных внешних условиях [69].

Рентгенофазовый анализ керамических и композитных нанопорошков, проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) изображенном на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S

2.8 Метод Виккерса

Для определения механических свойств полученных образцов керамики в работе использовался ультрамикротвердомер DУН-211S (Shimadzu, Япония), изображенный на (рисунке 2.6). Прибор предназначено для определения с высокой точностью ультрамикротвердости, модуля продольной упругости для широкого перечня материалов - мягких, твердых, хрупких и эластичных, выполнение тестов для анализа текучести материала, исследование пленки на разрыв и усталость. Реализована функция измерения микротвердости материалов с поверхности вглубь образца. Современное программное обеспечение включает все необходимые опции для управления и обработки данных [70].



Рисунок 2.6 – Ультрамикротвердомер DУН-211S

Стандартизированным методом измерения твердости материалов является методом Виккерса. Принцип метода заключается во вдавливании в исследуемый материал четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями.

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

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = k \frac{P}{d^2} \quad (2.6)$$

где α – угол при вершине алмазной пирамиды;

P – нагрузка;

M – площадь поверхности пирамидального отпечатка;

d – диагональ отпечатка;

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

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

Преимущества метода Виккерса по сравнению с другим методами заключается в том, что методом Виккерса можно испытывать материалы высокой твердости из-за применения алмазной пирамиды [71].

2.9 Метод микроскопии

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

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

Сущность метода заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. Это позволяет наблюдать рельеф поверхности образца [72]. Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA (JEOL, Япония) используемый в работе представлен на рисунке 2.7



Рисунок 2.7 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA с микроанализатором EDS

3. Экспериментальная часть

Нанопорошок $MgAl_2O_4$. Анализ СЭМ-изображений, одно из которых представлено на рисунке 3.1.1 показал, что нанопорошок шпинели состоит из частиц размерами от 20 до 273 нм с формой, близкой к сферической. На представленном изображении наблюдаются как первичные частицы, так и их агломераты размерами от десятков до нескольких сотен нанометров.

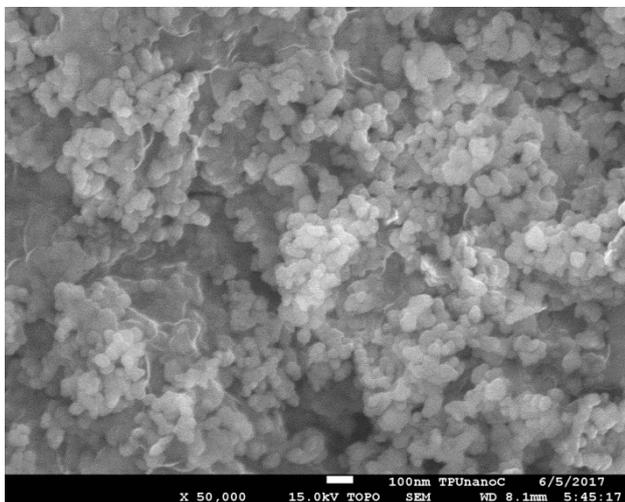


Рисунок 3.1.1 – СЭМ-изображения НП $MgAl_2O_4$

Гранулометрический состав нанопорошка определенный по методу лазерной дифракции показал, что структурные элементы порошка имеют размеры от 179 нм до 1,732 мкм, средний размер – 371 нм. Гистограмма распределения структурных элементов исследуемого порошка по размерам представлена на рисунке 3.1.2.

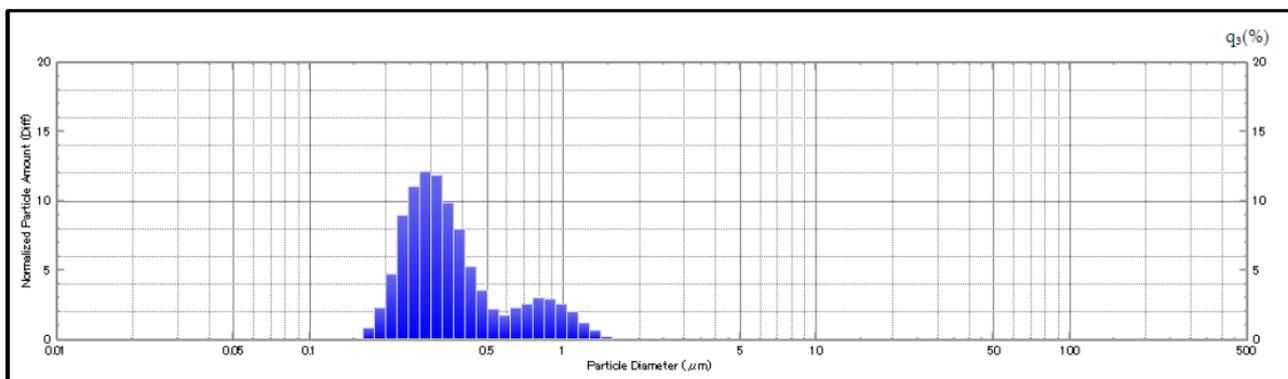


Рисунок 3.1.2 – Результаты анализа распределения частиц НП $MgAl_2O_4$ по размерам, полученные с использованием метода лазерной дифракции.

Энергодисперсионный анализ подтвердил, что состав исходного нанопорошка соответствует стехиометрическому составу алюмомагниевого шпинели ($MgO - 28,2 \%$; $Al_2O_3 - 71,8 \%$). Посторонних примесей не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исследуемый нанопорошок состоит из полностью стехиометрической АМШ кубической модификации. Экспериментальная и эталонная рентгенограмма $MgAl_2O_4$ представлена на рисунке 3.1.3. Размер областей когерентного рассеяния, определенный по результатам РФА составил 37 нм, что хорошо согласуется с результатами лазерной дифракции.

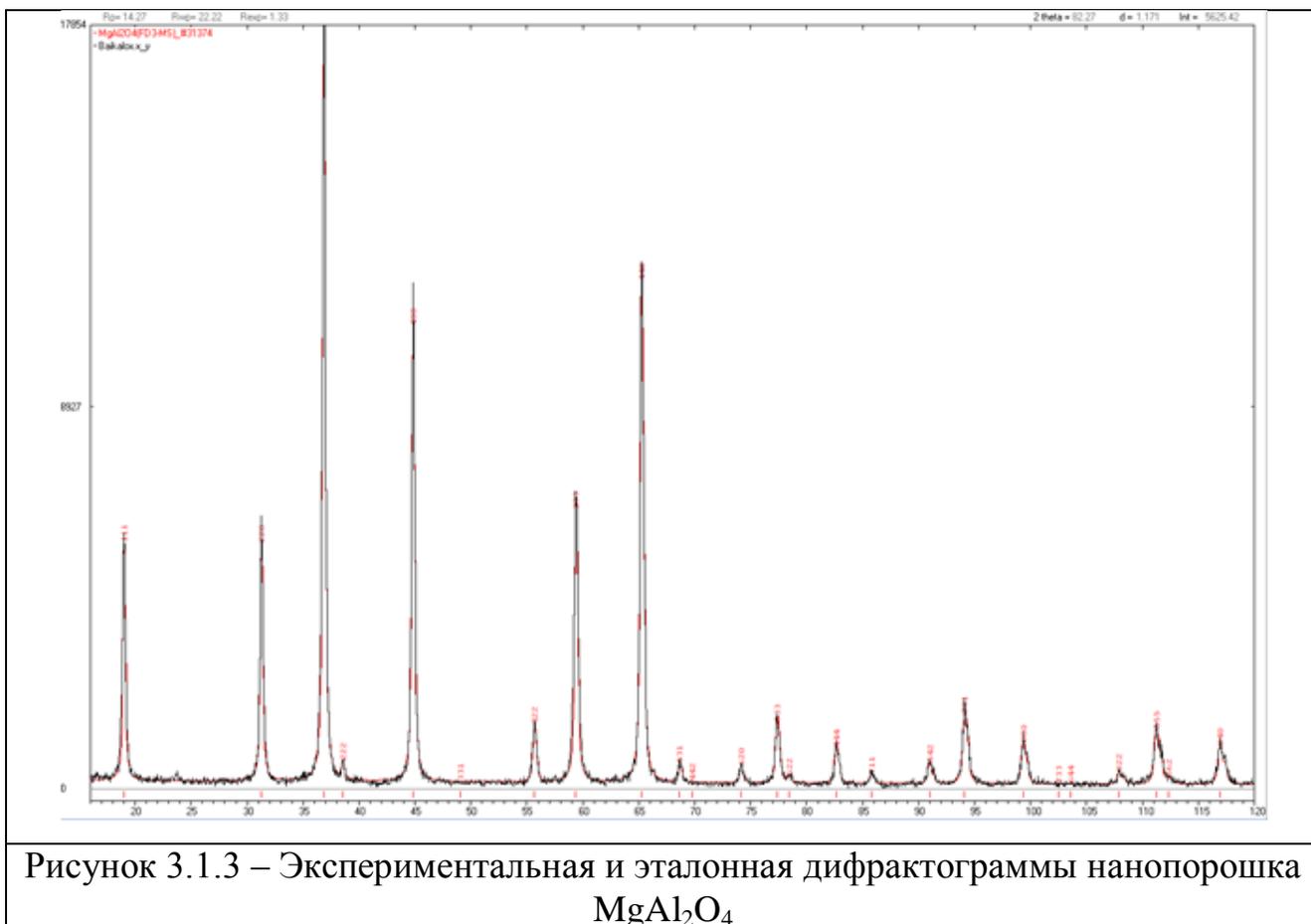


Рисунок 3.1.3 – Экспериментальная и эталонная дифрактограммы нанопорошка $MgAl_2O_4$

Удельная поверхность исследуемого материала, измеренная методом БЭТ составила $25\text{ м}^2/\text{г}$. По данным БЭТ-анализа был рассчитан средний размер диаметра частиц, который равняется 67 нм, допуская, что частицы имеют форму близкую к сферической. Некоторое расхождение между данными о среднем

размере структурных элементов полученных разными методами связано с отклонением формы частиц порошка от сферической.

Нанопорошок CeO_2 . Анализ СЭМ-изображений нанопорошка CeO_2 (рисунок 3.1.4) показал, что он состоит из первичных частиц размерами от 67 до 124 нм, их форма существенно отличается от сферической, близка к равноосной. В основном, порошок состоит из жёстко сцепленных плотных агломератов, размерами от нескольких сотен нанометров до десятков микрон.

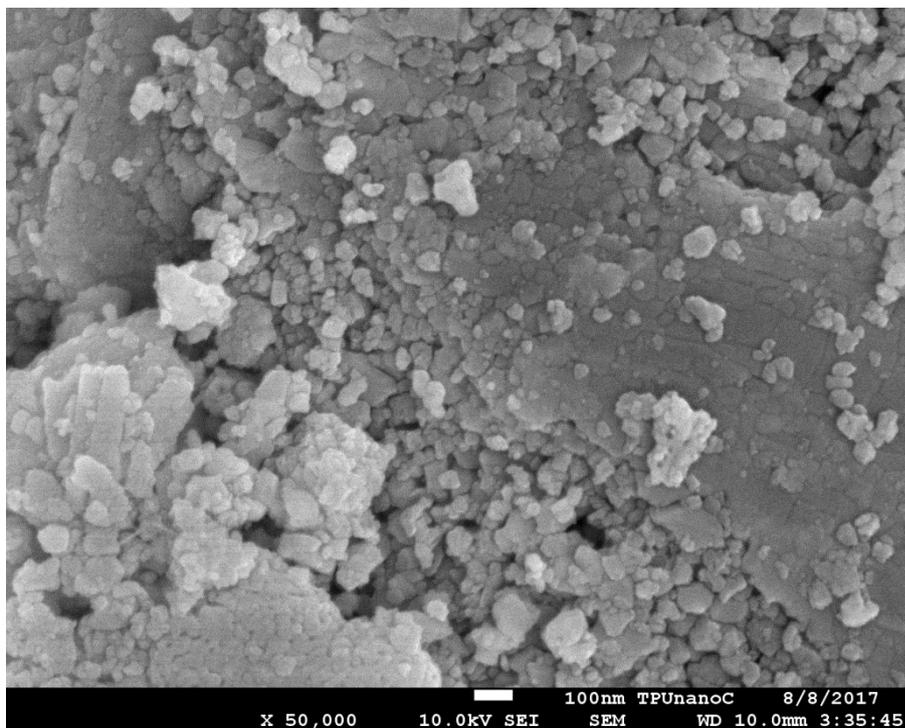


Рисунок 3.1.4 – СЭМ-изображения НП CeO_2

По данным лазерной дифракции структурные элементы порошка оксида церия имеют размеры от 10 до 13,61 мкм, средний размер 55 нм. Гистограмма распределения структурных элементов порошка по размерам представлена на рисунке 3.2.2.

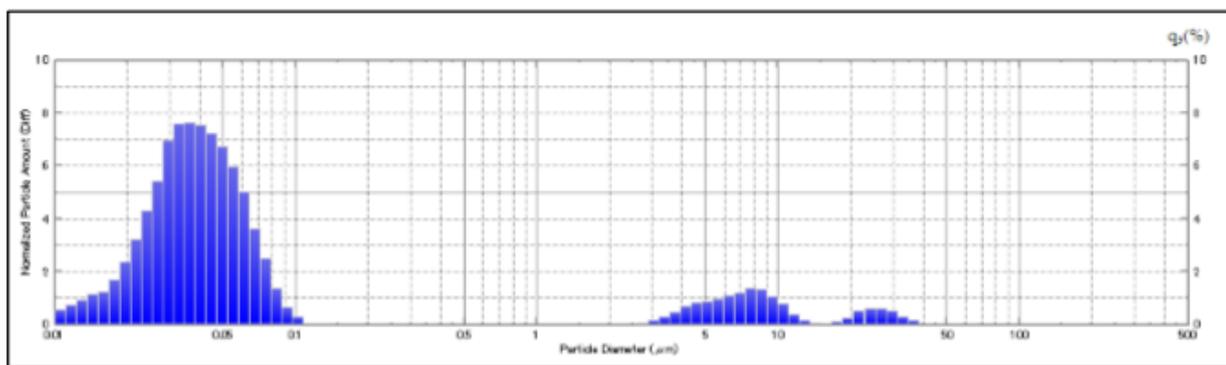


Рисунок 3.2.2 – Результаты анализа распределения частиц НП CeO_2 по размерам, полученные с использованием метода лазерной дифракции.

Удельная поверхность нанопорошка CeO_2 измеренная на анализаторе СОРБИ-М (МЕТА, Россия) по методу БЭТ составила $10,92 \pm 0,06$ м²/г. Средний диаметр частиц, рассчитанный по данным БЭТ составил 71,8 нм.

Рентгенофазовый анализ, показал, что исследуемый нанопорошок полностью состоит из CeO_2 кубической модификации. Посторонних примесей не обнаружено. Экспериментальная и эталонная дифрактограммы представлены на рисунке 3.2.3. Размер областей когерентного рассеяния определенный по результатам РФА составил 35,05 нм.

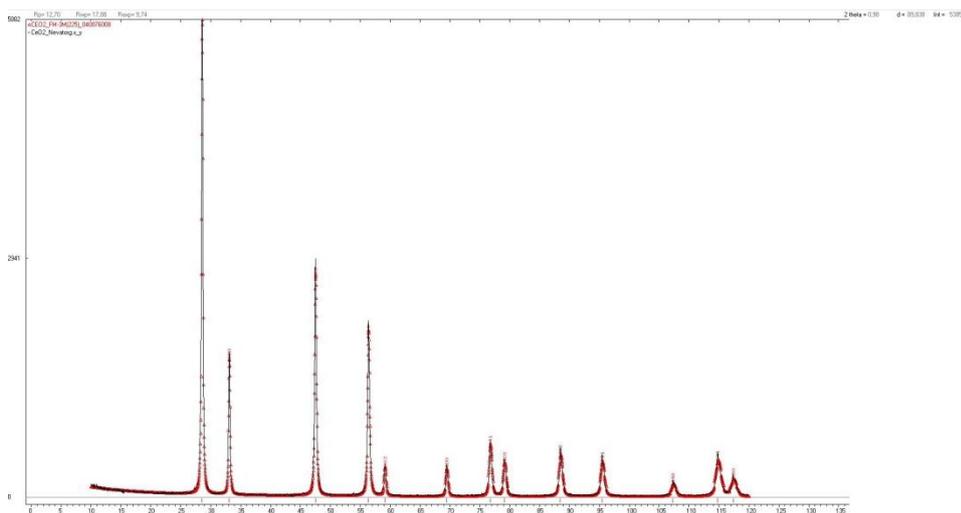


Рисунок 3.2.3 – Результаты рентгенофазового анализа

Таким образом, была проведена комплексная характеристика исходных порошков. Высокая степень агломерации и большое количество агломератов в порошке CeO_2 диктует необходимость диспергирования этих агломератов, поэтому целесообразно проводить смешивание порошков компонентов при помощи мощного ультразвукового воздействия в жидкой среде. Это позволит

объединить процессы эффективного смешивания и диспергирования агломератов.

По данным полученным в процессе электроимпульсного плазменного спекания были построены кривые усадки изготовленных образцов, представленные на рисунке 3.3. Видно, что термическая усадка под давление статической подпрессовки 72 МПа, начинается в диапазоне температур 910-925 °С, где изменение линейных размеров образца, обусловленное термическим расширением, начинает компенсироваться процессами консолидации материала. После температуре 925 °С процессы спекания преобладают над процесса термического расширения, вплоть до температуры 1250 °С, происходит интенсивная усадка материала, сопровождающаяся понижением пористости. В диапазоне температур 1250 – 1390 °С интенсивность усадки существенно замедляется, что свидетельствует о достижение плотности близкой к теоретическом, после температуры 1390 °С усадки практически прекращается. В диапазоне температур 1400 - 600°С наблюдается уменьшение линейных размеров образца.

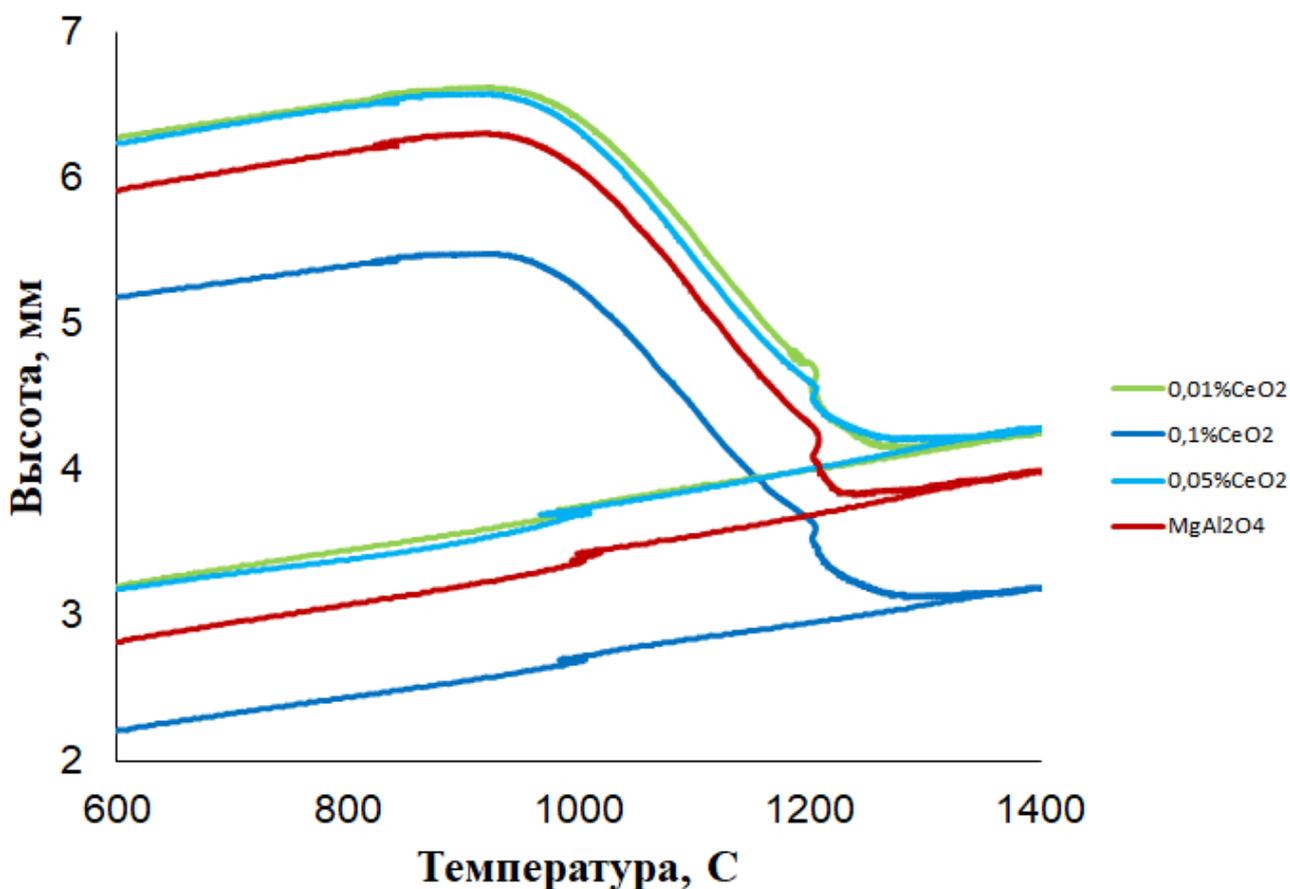


Рисунок 3.3 – Изменение линейных размеров спекаемого материала в процессе нагрева

Добавление оксида церия в количестве от 0,01 до 0,1 вес. % приводит к увеличению температур интенсивной усадки примерно на 50 °С.

Рентгенофазовый анализ полученных керамических образцов показал наличие основной фазы шпинели во всех керамических образцах. Посторонних примесей методом РФА обнаружено не было. Экспериментальная и эталонная рентгенограммы представлены на рисунке 3.4.

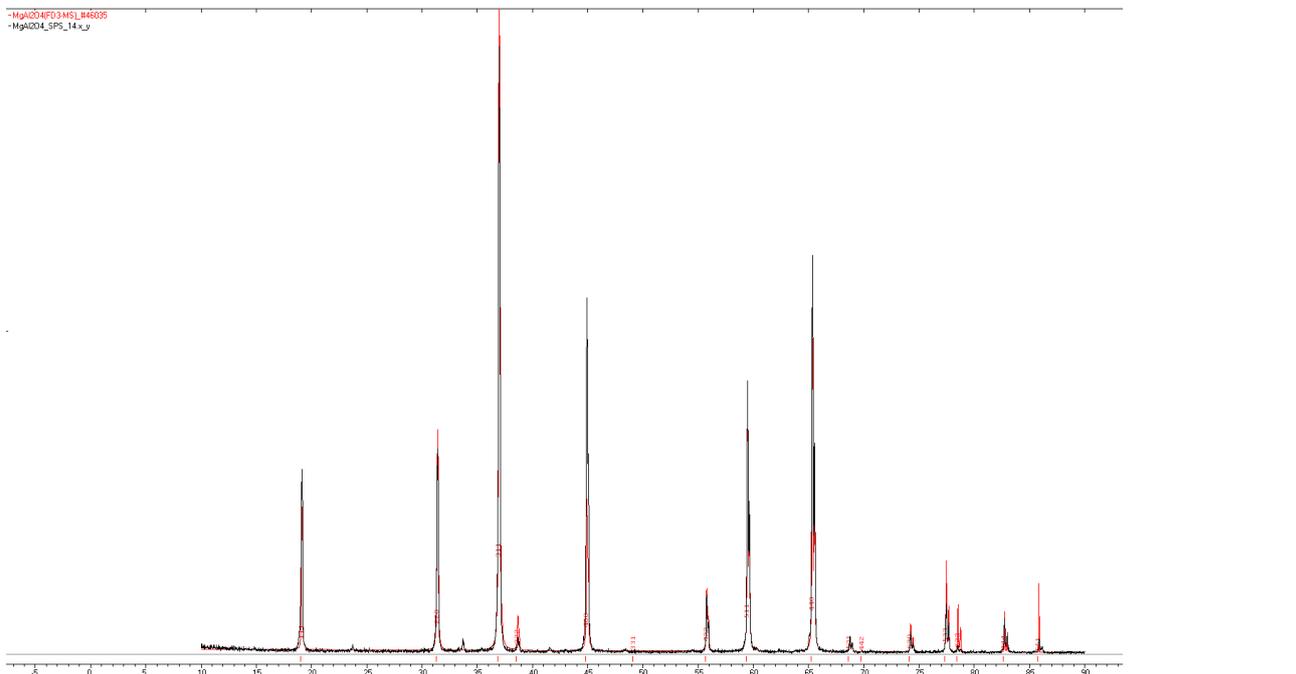


Рисунок 3.4 – Эталонная (MgAl_2O_4) и экспериментальная ($\text{MgAl}_2\text{O}_4+0,1$ вес. % CeO_2) дифрактограммы полученной керамики

Анализ структурной морфологии полученных образцов, выполненный по результатам СЭМ, обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения, указывающий на высокую прочность межзёренных связей, сопоставимую с прочностью самих зёрен. Средний размер зёрен керамики не превысил 900 нм.

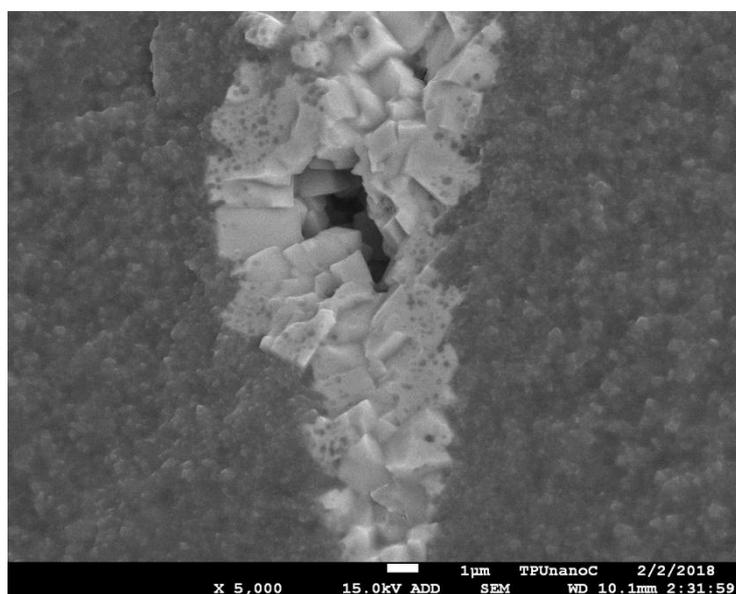


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображение поверхности скола керамики на основе MgAl_2O_4 допированной CeO_2

На рисунке 3.5 представлено одно из полученных СЭМ-изображений. Видно, что оксид церия (светлый контраст) представляет собой скопление спеченных между собой зёрен, образовавшееся, по-видимому, из исходного агломерата, не разрушившегося в процесс ультразвукового воздействия.

Результаты измерения физико-механических свойств керамических образцов на основе алюмомагниево-шпинели представлены в таблице 3.1. Видно, что увеличение концентрации оксида церия в АМШ-керамике с 0 до 0,1 вес. % приводит к немонотонному изменению микротвердости с $15,96 \pm 0,20$ до $17,42 \pm 0,23$ ГПа с выраженным максимумом - $17,42 \pm 0,23$ ГПа при содержании CeO_2 - 0,01 вес. %. Значение критического коэффициент интенсивности напряжений изменяется с $3,26 \pm 0,06$ до $3,82 \pm 0,08$ МПа·м^{1/2}. Максимальное значение - $3,82 \pm 0,08$ МПа·м^{1/2} наблюдается при содержании CeO_2 - 0,01 вес. %. Увеличение концентрации оксида церия с 0,01 до 0,1 вес. % приводит к понижению критического коэффициента интенсивности напряжений на 0,66 МПа·м^{1/2}.

Таблица 3.1 Характеристики образцов прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ с добавкой CeO_2 полученных методом SPS.

ω_{CeO_2} , вес. %	$\rho_{отн}$ %	H_v , ГПа	K_{IC} , $MPa \cdot m^{1/2}$	Светопропускание на $\lambda = 600$ нм, %	D , 1/см
0	98,14	16,21±0,36	3,72±0,07	52,03	3,02
0,01	98,32	17,42±0,23	3,82±0,08	38,75	3,91
0,05	98,78	15,96±0,20	3,51±0,07	2,54	15,74
0,1	98,35	16,38±0,07	3,26±0,06	0,16	29,06

Результаты исследования спектров светопротускания и поглощения в диапазоне 250-1100 нм для всех образцов представлены на рисунках 3.6 и 3.7 соответственно. Граница пропускания полученной керамики лежит в области 250 нм. Наблюдается интегральное увеличение светопротускания от видимого к инфракрасному диапазону. Светопротускание недопированной АМШ-керамики достигает 52,03% на длине волны 600 нм. Среди допированных образцов наибольшее светопротускание ($\approx 38,75\%$ длине волны 600 нм) демонстрирует образец с концентрацией оксида церия 0.01 вес. %. Низкий уровень светопротускания ($\approx 0,16\%$ на длине волны 600 нм.) зарегистрирован у образца с концентрацией оксида церия 0,1 вес. %.

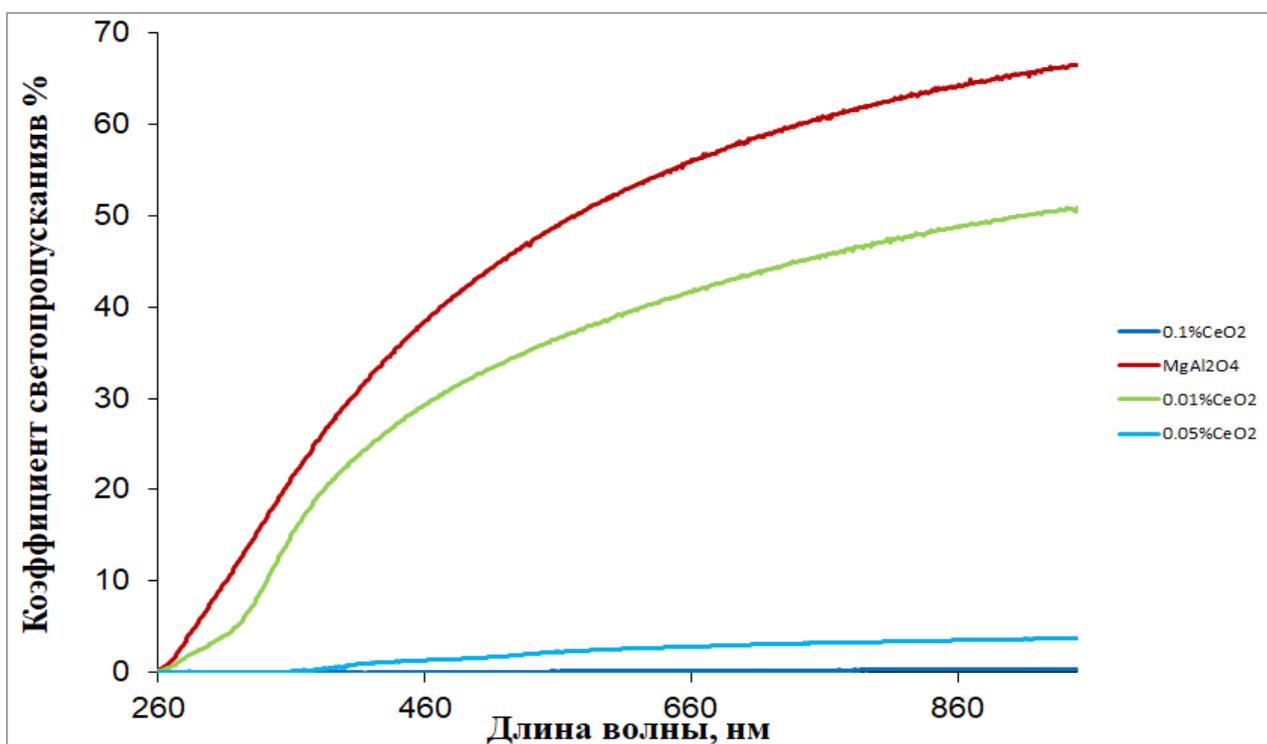


Рисунок 3.6 – Спектры светопротускания образцов керамики на основе алюмомагниевои шпинели

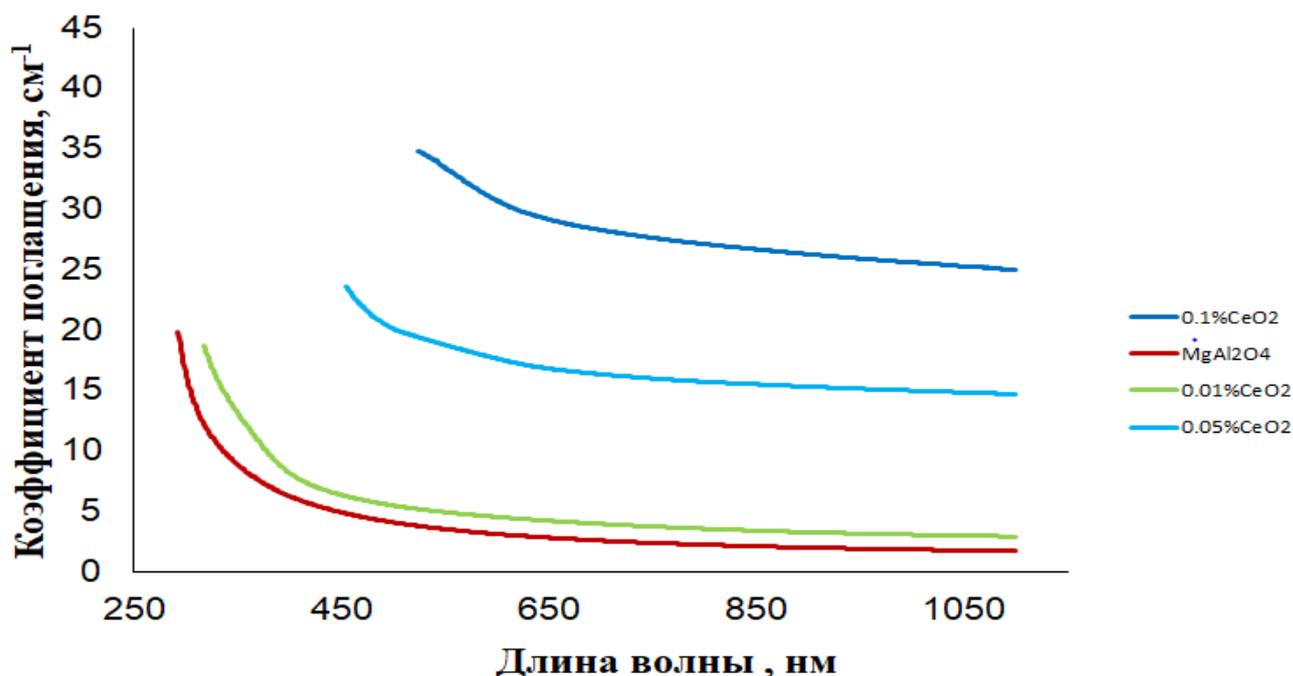


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения образцов керамики на основе алюмомагниево-шпинели

Увеличением концентрации оксида церия с 0 вес. % до 0,1 вес. % приводит к понижению светопропускания АМШ-керамики. Это объясняется многофазностью керамики и диктует необходимость разрушения крупных агломератов порошка допанта, что может быть достигнуто путем увеличения мощности и длительности ультразвуковой обработки или же применением других методов диспергирования и смешивания.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования

В качестве потенциальных потребителей результатов исследования могут выступать как гражданская промышленность, так и ядерная, военная. Также результаты исследования будут полезны при изготовлении из алюмомагниевого шпинели прозрачных линз для сверхмощных лазеров, а также окон для летательных аппаратов.

Осуществим SWOT – анализ позволяет оценить факторы и явления способствующие или препятствующие достижению успеха научного исследования.

Сильные и слабые стороны исследования представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 - Матрица SWOT

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

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

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

Что касается слабых сторон, то установка электроимпульсного плазменного спекания имеет небольшое количество потенциальных потребителей из-за дороговизны и сложности метода, но, с развитием технологий, данная слабая сторона регулируется сама собой.

4.2 Планирование работ по НИР

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

Трудоемкость выполнения ВКР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит предположительный характер, т.к. зависит от множества факторов.

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости инновационной разработки. Поэтому необходимо определить трудоемкость работ каждого участника научного исследования.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5} \quad (4.2.1)$$

где $t_{ожі}$ — ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} — минимально возможная трудоемкость выполнения заданной работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

t_{maxi} — 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.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i} \quad (4.2.2)$$

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

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

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

Для определения трудоемкости выполнения исследования составим перечень основных этапов работы написания ВКР (Табл.4.2.2).

Работу выполняло 2 человека: руководитель, студент-дипломник.

Таблица 4.2.1– Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работы	Содержание работы	Должность исполнителя
Разработка задания на НИР	1	Составление и утверждение задания НИР	Руководитель, студент-дипломник
Проведение НИР			
Выбор направления исследования	2	Изучение поставленной задачи и поиск материалов по теме	Студент-дипломник
	3	Выбор моделей и способов анализа	Студент-дипломник, руководитель
	4	Календарное планирование работ	Руководитель, студент-дипломник
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Разработка моделей для исследования	Руководитель, студент-дипломник
	6	Поиск методов решения	Студент-дипломник
	7	Реализация моделей	Студент-дипломник,
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ полученных результатов, выводы	Студент-дипломник
	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, студент-дипломник
Оформление отчета по НИР	10	Составление пояснительной записки	Студент-дипломник

Для удобства построения графика работ, необходимо построить диаграмму Ганта.

При построение графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого используется следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.2.3)$$

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

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

$k_{\text{кал}}$ –коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 118} = 1,48 \quad (4.2.4)$$

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

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

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

Результаты расчетов временных показателей проведения научного исследования представлены в таблице 4.2.2

Таблица 4.2.2 – Временные показатели проведения научного исследования

Номер этапа	Название работы	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, T_{pi}	Длительность работ в календарных днях, T_{ki}
		t_{min} , чел.-дни	t_{max} , чел.-дни	$t_{\text{ож}}$, чел.-дни			
1	Составление ТЗ	3	5	3,8	1	2	3
2	Изучение литературы	12	20	15,2	1	20	30
3	Составление этапов проекта	1	2	1,4	1	2	3
4	Проверка оборудования	1	1	1	1	1	1
5	Выполнение работы	1	2	1,4	1	1	2
6	Проведение исследований	3	7	4,6	1	20	30
7	Составление пояснительной записки	16	20	17,6	1	20	30
8	Проверка проекта	3	6	4,2	2	6	9
9	Сдача проекта	2	4	2,8	2	1	2
Итого							110

По результатам расчетов строится диаграмма Ганта, приведенная в таблице 4.2.3.

На основе анализа составленной диаграммы Ганта можно сделать вывод, что продолжительность работ составляет 11 декад, начиная с первой декады марта и заканчивая второй декадой июня. Можно предположить, что объем работ, в ходе исследования, может быть увеличен или наоборот сокращен, в зависимости от полученных результатов.

Таблица 4.2.3 – Диаграмма Ганта

Номер этапа	Этап работы	Исполнитель	Т _{к_ж,к} ал. дн.	Продолжительность выполнения работ										
				Март			Апр.			Май			Июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление ТЗ	Руководитель	3	■										
2	Изучение литературы	Дипломник	30	■	■	■								
3	Составление этапов проекта	Руководитель	3				■							
4	Проверка оборудования	Руководитель	1				■							
5	Выполнение работ	Руководитель	1				■							
6	Проведение исследований	Дипломник	30					■	■	■				
7	Составление пояснительной записки	Дипломник	30								■	■	■	
8	Проверка проекта	Дипломник	9											■
		Руководитель	9											■
9	Сдача проекта	Дипломник	2											■
		Руководитель	2											■

Далее по диаграмме Ганта можно рассчитать время работы для каждого исполнителя. Занятость исполнителей представлена в табл. 4.2.4.

Таблица 4.2.4 – Показатели рабочего времени исполнителей исследования

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней работы	19	101
Количество нерабочих дней за период выполнения проекта	6	30
Продолжительность выполнения проекта, в рабочих днях	13	71

4.3 Составление сметы научного исследования

Составление сметы научного исследования является необходимым условием. Она должна отражать расходы, связанные с выполнением исследования. В процессе формирования бюджета НИ расчет сметной стоимости выполняется по следующим статьям.

- 1) амортизация;
- 2) электроэнергия;
- 3) полная заработная плата;
- 4) отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- 5) накладные расходы.

4.3.1 Амортизация

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{об}=(Ц \cdot F_{\phi}) / (F_{н} \cdot F_{сс}) \quad (4.3.1)$$

где Ц – цена оборудования, руб.;

$F_{н}$ – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;

$F_{сс}$ – срок службы оборудования, год;

F_{ϕ} – фактическое время занятости оборудования, ч. $F_{н} = 250$ дней = 6000

ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 4.3.1.

Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Таблица 4.3.1–Амортизационные расчеты

Номер	Наименование оборудования	Ц, руб.	$F_{сс}$, год	F_{ϕ} , ч.	$Z_{об}$, руб.
1	Установка «SPS-515S»	14 млн.	20	1500	175000
2	Установка «JSM-7500FA»	16 млн.	20	800	106666.7
3	Спектрофотометр СФ-256 БИК	200000	15	400	888.89
4	Установка XRD-7000S	12 млн.	15	800	106666.7
5	Установка SALD 7101	1.5 млн	15	500	8333.33
6	Ультрамикротвердомер DUH-211S	2 млн.	10	300	10000
7	БЭТ – анализатор Sorbi	600000	10	400	4000
Итого:					411555.6

4.3.2 Электроэнергия

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$\mathcal{E} = Ц \cdot N \cdot n \cdot t_{зан.ч} \quad (4.3.2)$$

где Ц — стоимость 1 кВт/ ч электроэнергии, руб;

N — мощность оборудования, кВт;

n — количество единиц оборудования одного вида, ед.;

$t_{зан.ч}$ — время занятости оборудования, ч.

Вычисленные затраты на электроэнергию представлены в табл. 4.3.2.

Таблица 4.3.2- Затраты на электроэнергию

Номер	Наименование оборудования	Цена, Ц, р	N, кВт	n	t _{зан.ч} , ч	Затраты, р.
1	Установка «SPS-515S»	4,36	50	1	1500	327000
2	Установка «JSM-7500FA»	4,36	30	1	800	104640
3	Спектрофотометр «СФ-256 БИК»	4,36	0.04	1	400	69.76
4	Установка «XRD-7000S»	4,36	3	1	800	10464
5	Установка «SALD 7101»	4,36	0.05	1	500	109
6	Ультрамикротвердомер «ДУН-211S»	4,36	0.03	1	300	39.24
7	БЭТ – анализатор «Sorbi»	4,36	0.8	1	400	1305.2
Итого:						443717.2

4.3.3 Полная заработная плата исполнителей

Заработная плата – это вид материального вознаграждения за труд или иные предоставленные услуги. Заработная плата зависит от квалификации работника, сложности работы, количества и качества ее исполнения.

Расчет полной заработной платы осуществляется следующим образом:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (4.3.3)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-15 % от $Z_{осн}$).

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

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (4.3.3(1))$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \times M}{F_d} \quad (4.3.3(2))$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника в рублях.

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб.дн. $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб.дн. $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – количество рабочих дней в месяце (26 при шести дневной рабочей неделе, 22 при пяти дневной рабочей неделе), раб. д.;

$$Z_m = Z_{тс} \times (1 + k_{пр} + k_d) \times k_p \quad (4.3.3(3))$$

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

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

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5.

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

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.3.3

Таблица 4.3.3 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб.	$k_{пр}$, руб	k_d , руб	k_p , руб	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	20000	6000	4000	26000	39000	1773	13	23049
Дипломник	8000	2400	1600	10400	15600	709	71	50339
Итого $Z_{осн}$, руб.								73388

Расчет дополнительной заработной платы, размер которой составляет 12 – 15% от основной, представлен в таблице 4.3.3(1).

Таблица 4.3.3(1) – Расчет дополнительной и полной заработной платы

Исполнители	$k_{доп}$	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.	$Z_{зп}$, руб.
Руководитель	0,15	23049	3457	26506
Дипломник	0,12	50339	6041	56380
Итого $Z_{осн}$, руб.		73388	9,498	82886

4.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В соответствии с законодательством Российской Федерации обязательными являются отчисления в фонды: пенсионные, социального и медицинского страхования.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (4.3.4)$$

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

На 2018 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2018 году водится пониженная ставка – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды составят:

$З_{\text{внеб}} = 0,271 \cdot (23049 + 3457) = 7183$ рублей для научного руководителя;

$З_{\text{внеб}} = 0,271 \cdot (50339 + 6041) = 15279$ рублей для дипломника.

4.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не включенные в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей}) \cdot k_{\text{нр}} = 264721 \cdot 0,16 = 42355 \quad (4.3.5)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%. Таким образом, величина равняется 42355 рублей.

4.3.6 Формирование бюджета затрат научного исследования

Для формирования договора с будущим заказчиком, необходима на стадии планирования составить смету затрат, что в последствии станет основой для данного этапа

Определение бюджета затрат на научное-исследование приведено в таблице 4.3.6.

Таблица 4.3.6 – Смета научного исследования

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Амортизационные расчеты	411555.6
2. Электроэнергия	443717.2
3. Затраты по полной заработной плате исполнителей	82886
4. Отчисления во внебюджетные фонды	22462
5. Накладные расходы	46304
Бюджет затрат НИ	1006924.8

Из данных по таблицы можно сделать заключение, что суммарные затраты на реализацию научного исследования составят 1006924.8 рублей. Из которых 411555.6 рублей приходится на амортизацию всего оборудования, 443717,2 затраты на электроэнергию, заработная плата исполнителей данного исследования составляет 46304 рублей, оставшиеся 22462 рубля приходятся на накладные расходы, то есть отчисление в пенсионные и страховые фонды.

4.4. Эффективность работы

4.4.1. Оценка научно-технического уровня НТИ

Сущность метода заключается в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент ее научно-технической уровня по формуле:

$$N_T = \sum_{i=1}^3 R_i \cdot n_i \quad (4.4.1)$$

где N_T — показатель научно-технического уровня, определенный по трем признакам;

R_i — весовой коэффициент i -го признака научно-технического эффекта;

n_i — количественная оценка i -го признака научно-технического эффекта.

Результаты в баллах отображены в таблицах 4.4.1; 4.4.1(1); 4.4.1(2).

Таблица 4.4.1 – Весовые коэффициенты признаков НТУ

Признак НТУ	Примерное значение весового коэффициента
1. Уровень новизны	0,5
2. Теоретический уровень	0,3
3. Возможность реализации	0,2

Таблица 4.4.1(1) – Баллы для оценки уровня новизны

Уровень новизны	Характеристика уровня новизны	Баллы
Принципиально новая	Новое направление в науке и технике, новые факты и закономерности, новая теория, способ	8-10
Новая	По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия, дополняют ранее полученные результаты	5-7
Относительно новая	Систематизируются, обобщаются имеющиеся сведения, новые связи между известными факторами	2-4
Не обладает новизной	Результат, который ранее был известен	0

Таблица 4.4.1(2) – Баллы значимости теоретических уровней

Теоретический уровень полученных результатов	Баллы
1. Установка закона, разработка новой теории	10
2. Глубокая разработка проблемы, многоспектральный анализ, взаимодействия между факторами с наличием объяснений	8
3. Разработка способа (алгоритм, программа и т. д.)	6
4. Элементарный анализ связей между фактами (наличие	2

гипотезы, объяснения версии, практических рекомендаций)	
5. Описание отдельных элементарных факторов, изложение наблюдений, опыта, результатов измерений	0,5

Оценки признаков отображены в таблице 4.4.1(3)

Таблица 4.4.1(3) – Количественная оценка признаков НИОКР

Признак научно-технического эффекта НИР	Характеристика признака НИОКР	K_i	Π_i
1. Уровень новизны	По-новому объясняются те же факты, закономерности, новые понятия	0,5	6
2. Теоретический уровень	Разработка способа (алгоритм, программа мероприятий, устройство, вещество и т.п.)	0,3	7
3. Возможность реализации	Время реализации в течение первых лет	0,2	8
4. Масштабы реализации	Одно или несколько предприятий	0,2	2

Используя исходные данные по основным признакам научно-технической эффективности, определяем показатель научно - технического уровня:

$$H_m = 0,5 \times 6 + 0,3 \times 7 + 0,2 \times 8 + 0,2 \times 2 = 7,1 \quad (4.4.1(1))$$

Таблица 4.4.1(4) – Оценка уровня научно-технического эффекта

Уровень НТУ	Показатель НТУ
Низкий	1 - 4
Средний	4 - 7
Сравнительно высокий	7 - 10
Высокий	10 - 13

Итого данная НИР имеет высокий уровень НТУ равный 7,4.

В ходе разработки данной главы были решены следующие задачи:

1. Проведена оценка коммерческого потенциала научного исследования при помощи SWOT-анализа.
2. Составлен план научного исследования, разработан календарный план-график. Согласно разработанному плану объем запланированных работ реализуем за указанные сроки.
3. Рассчитан бюджет научного исследования.
4. Определен показатель научно-технического уровня НИР.

По итогу выполнения раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» были выполнены все поставленные задачи. Из чего следует, что данное исследование является целесообразным и перспективным с точки зрения ресурсоэффективности.

5 Социальная ответственность

В данной научно-исследовательской работе проводится исследование процессов электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамик с добавками оксидов редкоземельных элементов различных концентраций и их влияние на оптические и физико-механические свойства. В ходе оценки показателей качества разработанной методики необходимо проведение работ, связанных с наноструктурными материалами, которые могут оказать вредное воздействие на организм человека. В лабораториях используются приборы и оборудование, неосторожное обращение с которыми может стать причиной травм. В условиях производственной деятельности безопасность работника определяется соблюдением им специальных правил.

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

5.1 Профессиональная социальная ответственность.

5.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

Объектом исследования в ВКР являлась компакт алюмомагниевого шпинели и оксида церия в % масс., синтезированный методом электроимпульсного плазменного спекания. Однако при выполнении работ на рабочий персонал влияют вредные и опасные факторы производственной среды, представленные в таблице 5.1.1.

Таблица 5.1.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы ГОСТ 12.0.003		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Внутри лабораторные работы: 1. Запуск и работа на установки «ЭИПС»; 2. Отбор, хранение и подготовка нано порошка к анализу и дальнейшему применению; 3. Измерение контролируемого параметра.	1. Шумы; 2. Освещенность рабочей зоны; 3. Микроклимат рабочего помещения; 4. Токсичные и раздражающие вещества в воздухе рабочей зоны.	1. Электрический ток; 2. Пожаро- и взрывоопасность.	Средства и методы защиты от шума приводятся в ГОСТ 12.1.029 ССБТ. Параметры естественного и искусственного освещения устанавливаются СП 52.13330. Параметры микроклимата устанавливаются СанПиН 2.2.4-548. Общие требования электробезопасности приводятся в ГОСТ Р 12.1.019 ССБТ. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны указаны в ГН 2.2.5.1313.

Далее более подробно будут исследованы выявленные вредные и опасные факторы и представлены мероприятия по защите исследователя от их воздействия.

5.1.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

5.1.2.1 Воздействие шума

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

Шум может создать стрессовую ситуацию для сотрудников, в ходе которой возможны сложные изменения в нервной системе. Эти изменения сопровождаются бессонницей, нервозностью, сонливостью, ухудшением памяти. Люди, работающие в условиях шума, чувствуют постоянную усталость, их одолевают головные боли и головокружения. Для измерения характеристики

шума на производстве существуют специальные приборы – шумомеры и анализаторы частоты шума. Уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ по СанПиН 2.2.4/2.1.8.562 [73].

В научно-исследовательской лаборатории источниками шума являются:

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

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

5.1.2.2 Освещенность рабочей зоны

Правильное освещение рабочей зоны является одним из факторов влияющим на благоприятные условия труда. При правильно подобранным освещением производственного помещения сотрудник лаборатории в течении рабочего времени сохраняет способность, хорошо различать предметы и инструменты, необходимые для выполнения работ. Такие условия освещения способствуют снижению производственного травматизма и профессиональных заболеваний глаз.

Недостаточность освещения производственной зоны приводит к напряжению зрения, ослаблению внимание и к преждевременной утомленности. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение в глазах. Неправильное направление света на рабочем месте может создавать резкие тени, блики, дезориентировать работника. Все эти причины могут привести к несчастному случаю или профзаболеваниям, поэтому столь важен правильный расчет освещенности.

В соответствии с СанПиН 2.2.2/2.4.1340 рабочие столы следует размещать таким образом, чтобы естественный свет падал преимущественно слева [74]. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть от 300 до 500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана.

В рассматриваемом рабочем помещении применяется совмещенное освещение. Основным источником освещения является 6 люминесцентных светильников с зеркальными решетками, имеющие габаритные размеры длина – 1,24 м, ширина – 0,15 м. В каждом из светильников установлено 2 люминесцентные лампы типа ЛТБ-36. План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами представлен на рисунке 5.1.1

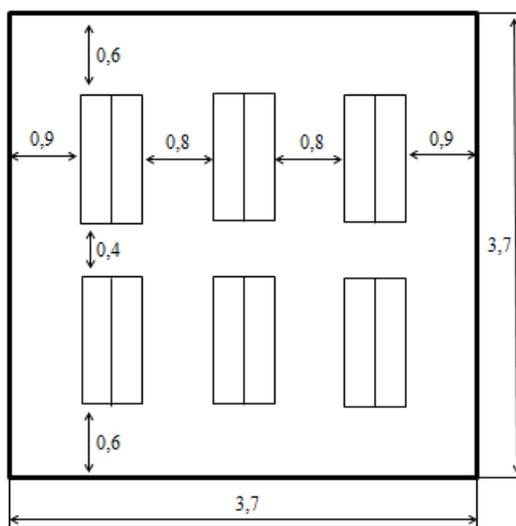


Рисунок 5.1.1 – План расположения светильников в рабочем помещении

Произведем расчет искусственного освещения помещения:

- размеры помещения: $A = 3,7$ м; $B = 3,7$ м; $H = 2,5$ м; $S = 13,7$ м²;
- количество рядов светильников $N = 2$;
- высота рабочей поверхности $h_p = 0,75$ м;
- коэффициент отражения стен $\rho_{cm} = 50$ %;
- коэффициент отражения потолка $\rho_n = 70$ %;
- коэффициент запаса для помещения с малым выделением пыли $K_s = 1,5$;
- коэффициент неравномерности освещения $Z = 1,1$;
- лампы фирмы Osram, мощностью 36 Вт;
- световой поток одной лампы $\Phi_l = 2850$ лм.

Рассчитываем индекс помещения i по формуле 5.1.1:

$$i = \frac{S}{H \times (A+B)} = \frac{13,7}{2,5 \times (3,7+3,7)} = 0,74 \quad (5.1.1)$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 38 \%$.

Требуемый световой поток находим по формуле 5.1.2:

$$\phi = \frac{E_n \cdot S \cdot K_3 \cdot Z \cdot 100 \%}{N \cdot \eta} = \frac{400 \times 13,7 \times 1,5 \times 1,1 \times 100\%}{2 \times 38\%} = 11897,4 \text{ лм} \quad (5.1.2)$$

В каждом светильнике 2 лампы со световым потоком 2850 лм.

Необходимое число светильников в ряду: $\frac{11897,4 \text{ лм}}{2 \times 2850 \text{ лм}} \approx 2$.

Рассчитаем фактическое освещение в помещении.

Число светильников в ряду 3 (число ламп 2):

$$\Phi = 2850 \text{ лм} \cdot 3 \cdot 2 = 17100 \text{ лм} \quad (5.1.3)$$

Фактическое освещение в помещении $\Phi = 17100$ лм для одного ряда светильников, т.е. для трех светильников с двумя лампами. Рассчитываем фактическое значение освещения в помещении по формуле 5.1.4:

$$E_{\text{фактич}} = \frac{\phi \cdot N \cdot \eta}{S \cdot K_3 \cdot Z \cdot 100 \%} = \frac{11897,4 \times 2 \times 38\%}{13,7 \times 1,5 \times 1,1 \times 100\%} = 400 \text{ лк} \quad (5.1.4)$$

Для зрительной работы высокой точности при системе комбинированного освещения минимальный норматив освещенности равен 400 лк. В рассматриваемом рабочем помещении 400 лк приходится на искусственное освещение без учета естественного освещения. Таким образом, освещение в помещении соответствует нормам освещенности на рабочих местах производственных помещений по СНиП 23-05 [75].

5.1.2.3 Микроклимат рабочей зоны

Одним из необходимых условий нормальной работоспособности человека является обеспечение в рабочих помещениях нормальных метеорологических условий, оказывающих существенное влияние на тепловое самочувствие человека.

Согласно ГОСТ 12.1.005 под микроклиматом производственных помещений понимается климат внутренней среды данных помещений, который определяется совместно действующими показателями на организм человека:

температурой, относительной влажностью и скоростью движения воздуха, а также температурой окружающих поверхностей [76].

При производственных процессах практически всегда выделяется тепло. Источниками тепла могут быть различное электрооборудование. В теплое время года добавляется тепло солнечного излучения. В соответствии с таблицей «оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений», которая приведена в СанПиН 2.2.4.548 работу в химической лаборатории можно отнести к категории 1б [77]. Данный тип работ производится сидя, стоя или связан с ходьбой, но не требует систематического физического напряжения или поднятия и переноса тяжести.

СанПиН 2.2.4.548 устанавливает оптимальные и допустимые уровни показателей микроклимата, которым должны соответствовать уровни показателей, на рабочем месте представленные в таблицах 5.1.2 и 5.1.3.

Таблица 5.1.2 – Оптимальные величины показателей микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22 – 24	40 – 60	0,1
Теплый	23 – 25		0,1

Для создания комфортных условий в рабочих помещениях могут быть использованы как организационные методы (рациональная организация проведения работ в зависимости от времени года и суток, чередование труда и отдыха), так и технические средства (приточная и вытяжная вентиляции, кондиционирование воздуха, современная отопительная система).

Таблица 5.1.3 – Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Температура воздуха, °С		Относит. влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
	Диапазон ниже оптимальных величин	Диапазон выше оптимальных величин		Ниже оптимальных величин не более	Выше оптимальных величин не более
Холодный	20,0 – 21,9	24,1 – 25,0	15 – 75	0,1	0,1
Теплый	21,0 – 22,9	25,1 – 28,0	15 – 75	0,1	0,2

5.1.2.4 Электробезопасность

Современное производство характеризуется широким применением различных электроустановок. В соответствии с ГОСТ 12.1.009 под электробезопасностью понимается система организационных, технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока и электрической дуги и статического электричества [78].

Согласно ПУЭ (7-е изд.) рабочее помещение относится к категории помещений без повышенной опасности. Помещение сухое, с нетокопроводящим полом и без токопроводящей пыли. В соответствии с ГОСТ Р 12.1.019 в рабочем кабинете электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и соответствуют требованиям электробезопасности [79].

Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов отражены в ГОСТ 12.1.038 [80]. При нормальном режиме электроустановки (неаварийном) напряжение прикосновения и токи, проходящие через тело человека не должны превышать значений представленных в таблице 5.1.4.

Таблица 5.1.4 – Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов

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

Основными причинами поражения человека электрическим током могут быть следующие:

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

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

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, необходимо:

1. применять:
 - защитное заземление; зануление и отключение [81];
 - защитное экранирование;
 - систему защитных проводов;
2. проводить контроль состояния изоляции электрических установок;
3. приводить организационные мероприятия по обеспечению электробезопасности (обучение и инструктаж сотрудников) [86].

5.1.2.5 Опасность содержания токсических и раздражающих веществ в воздухе рабочей зоны

Действие вредных химических веществ на организм человека обусловлено их физико-химическими свойствами. Согласно ГОСТ 12.1.007 под вредным веществом понимается такое вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызывать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья [82].

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

5.2 Экологическая безопасность

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

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

В таблице 5.2.1 представлены виды возможных загрязнений и методы их устранения.

Таблица 5.2.1 Вредные воздействия на природные ресурсы и мероприятия по их устранению

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

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

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

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

Рассмотрим наиболее типичную ЧС, такую как пожар в лаборатории.

Здание, в котором находится лаборатория по пожарной опасности строительных конструкций относится к категории Б, поскольку здесь присутствуют горючие (легковоспламеняющиеся жидкости, книги, документы, мебель и т.д.) и трудносгораемые вещества (сейфы, различное оборудование и т.д.), которые при взаимодействии с огнем могут гореть без взрыва [83].

По конструктивным характеристикам здание можно отнести к помещениям с несущими и ограждающими конструкциями из естественных или искусственных каменных материалов, бетона или железобетона, где для перекрытий опускается использование деревянных конструкций, защищенных

штукатуркой или трудногорючими листовыми, а также плитными материалами. Следовательно, здание имеет третью (III) степень огнестойкости.

Помещение лаборатории по функциональной пожарной опасности относится к классу Ф 4.2 – высшие учебные заведения, учреждения повышения квалификации [84].

Основные причины возникновения пожара:

- нарушение порядка хранения пожароопасных материалов;
- нарушение правил эксплуатации электрического оборудования, эксплуатация его в неисправном состоянии;
- применение неисправных осветительных приборов, электропроводки и устройств, дающих искрение, замыкание и т. п.;
- перегрузка электрических сетей;
- курение в неустановленных местах;
- нарушение правил пожарной безопасности при проведении огневых работ и др.

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

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

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

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

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

В случае возникновения пожара необходимо отключить электропитание, вызвать по телефону пожарную команду, эвакуировать людей из помещения согласно плану эвакуации, представленному на рисунке 5.3.1, и приступить к ликвидации пожара огнетушителями.



Рисунок 5.3.1 – План эвакуации из помещения НИ ТПУ корпус 10

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

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

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

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

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

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.4.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства

В соответствии с Трудовым Кодексом РФ и правовыми нормами обеспечения безопасности предусмотрена рациональная организация труда в течение смены, которая предусматривает:

- длительность рабочей смены не более 8 часов;
- установление двух регламентируемых перерывов (не менее 20 минут после 1-2 часов работы, не менее 30 минут после 2 часов работы);
- обеденный перерыв не менее 40 минут.

При приеме на работу обязательный медицинский осмотр и периодический во время работы. Каждый сотрудник должен пройти инструктаж по технике безопасности перед приемом на работу и в дальнейшем, должен быть пройден инструктаж по электробезопасности и охране труда.

Оплата труда, социальные пособия, дополнительные выплаты устанавливаются в соответствии со степенью вредности и опасности выполняемых обязанностей.

5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

С точки зрения эргономики оптимальное рабочее место обеспечивает выполнение трудовых операций в пределах моторного поля – пространства, в котором работник совершает действия, необходимые для управления оборудованием.

Для каждого работника научно-исследовательской химической лаборатории должно быть обеспечено удобное рабочее место, не стесняющее его действий во время выполняемой работы. Основной объем работ выполняется сидя, поэтому рабочее место должно отвечать требованиям ГОСТ 12.2.032 [85]. Конструкцией рабочего места должно быть обеспечено выполнение трудовых операций в пределах зоны досягаемости моторного поля. Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости представлены на рисунке 5.4.1.

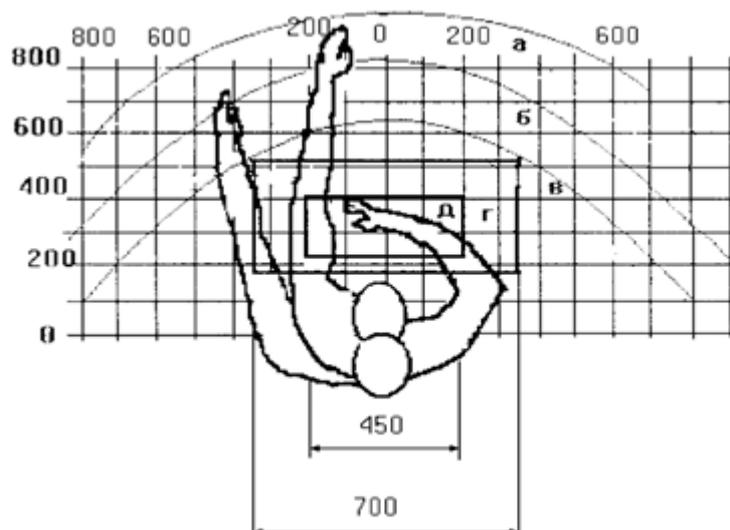


Рисунок 5.4.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости

а – зона максимальной досягаемости (часть моторного поля рабочего места, ограниченного дугами, описываемыми максимально вытянутыми руками при движении их в плечевом суставе);

б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке;

в – зона легкой досягаемости ладони;

г – оптимальное пространство для грубой ручной работы;

д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

Рабочее место должно содержаться в чистоте. Уборка рабочих мест, должна производиться после окончания работы, но ни в коем случае не перед или вовремя нее.

Создание благоприятных условий труда и правильное эстетическое оформление рабочих мест на производстве имеет большое значение, как для облегчения труда, так и для повышения его привлекательности, положительно влияющей на производительность труда.

5.5 Выводы по разделу «Социальная ответственность»

При рассмотрении безопасности и гигиены труда при изучение процессов электроимпульсного плазменного спекания оптически прозрачных керамик, были выявлены вредные факторы рабочей зоны такие как шум и вибрация, освещенность, микроклимат, содержания токсических и раздражающих веществ в воздухе рабочей зоны, а также опасные – поражение

электрическим током, пожаро- и взрывоопасность. Проведен их анализ по воздействию фактора на организм человека, по допустимым нормам и предлагаемым средствам защиты. Рассмотрена типичная чрезвычайная ситуация, поведение в ней и представлены превентивные меры по ее предупреждению. Проведено знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по данной теме.

Выводы

В результате проделанной работы были изготовлены высокоплотные керамические образцы, обладающие минимальной пористостью. Выполнено исследование влияние оксида церия (концентрации от 0,01 до 0,1 вес. %) на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели.

Сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что увеличение концентрации CeO_2 с 0,01 до 0,1 вес. в матрице MgAl_2O_4 приводит к понижению светопропускания с 38,75% до 0,16%, критического коэффициента интенсивности напряжений с 3,82 до 3,26 МПа·м^{1/2} изменению микротвердости с 15,96 до 17,42 ГПа. Стоит отметить, что наблюдаемое изменение микротвердости существенно не выходит за пределы доверительного интервала определения этой величины.

2. Замечено, что наличие крупных агломератов порошка оксида церия, не разрушившиеся в процессе ультразвукового смешивания негативно сказываются на оптических свойствах керамики.

3. Определена оптимальная концентрация допанта CeO_2 – 0,01 вес. %, позволяющая сохранить приемлемые оптические свойства керамики и повысить механические свойства.

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

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ СТУДЕНТОМ

По результатам работ был опубликован тезис докла

Стрельников А.Д., Алишин Т.Р., Пайгин В.Д. Характеризация прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ допированной CeO_2 // V Всероссийский конкурс научных докладов студентов «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ»

Список используемой литературы

1. Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. Прозрачная керамика. – Москва, Энергия, 1980. – 5-9, 96 с., 2. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С. Ст., Хасанов О.Л. Оптически прозрачная керамика (обзор) // Стекло и керамика. - 2016. - №4. - С. 4-11.
2. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. - №3. – С. 24-36
3. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications // Progress in Solid State Chemistry. - 2013. - Т. 41. - С. 20—54
4. Ganesh I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications // International Materials Reviews. – 2013. - Т. 58. - № 2. – С. 63 – 112.
5. Ramisetty M., Sastri S., Kashalikar U., Goldman L. M., Nag N. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Т. 92. - № 2. – С. 20 – 25
6. Goldstein A. Correlation between $MgAl_2O_4$ - spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review) // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. - № 11. – С. 2869 – 2886.
7. Алексеев М.К., Куликова Г.И., Русин М.Ю., Саванина Н.Н., Балабанов С.С., Беляев А.В., Гаврищук Е.М., Иванов А.В., Ризаханов Р.Н. Прозрачная керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, из особо чистых нанопорошков алюмомагниево-шпинели // Неорганические материалы. - 2016. - Т. 52. - №3. – С. 367 – 373.

8.Patterson M. C. L., Caiazza J. E. and Roy D. W. Transparent spinel development // Inorganic Optical Materials II, Proceedings of SPIE. – San Diego, 2000. – T. 4102. – C. 59 – 68.

9.Chen C.F., Doty F.P., Houk J.T.H., Loutfy R.O., Volz H.M., Yang P. Characterizations of a hot-pressed polycrystalline Spinel:Ce scintillator // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – T. 93. - № 8. – C. 2399 – 2402

10.Tang Y. R., Zhou S.M., Yi X.Z., Lin H., Zhang S., Hao D.M. Microstructure optimization of the composite phase ceramic phosphor for white LEDs with excellent luminous efficacy // Optics Letters Vol. 40, Issue 23, pp. 5479-5481 (2015)

11.Lemanski, K., Deren, P. J., Walerczyk, W., Sterk, W., Boulesteix, R., Epherre, R., Maitre, A. Spectroscopic and structural properties of MgAl₂O₄:Nd³⁺ nanopowders and ceramics // Journal of Rare Earths Volume 32, Issue 3, March 2014, Pages 265-268.

12.Balabanov, S. S., Belyaev, A. V., Gavrishchuk, E. M., Mukhin, I. B., Novikova, A. V., Palashov, O. V., Permin, D. A., Snetkov, I. L. Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb:MgAl₂O₄ ceramics // Optical Materials, Volume 71, September 2017, Page 17-22

13.Shen, Lu., Li, Yang., Huang, Qing. Ultrafast fabrication of solid phosphor based white light emitting diodes: From powder synthesis to devices // Applied Physics Letters, Volume 103, Issue 12

14.Motloun, S. V., Dejene, F.B., Kroon, R. E., Ntwaeaborwa, O. M., Swart, H.C., Motaung, T. E. The influence of Cr³⁺ concentration on the structure and photoluminescence of MgAl₂O₄:0.1% Eu³⁺, x% Cr³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.15%) nanophosphor synthesized by sol-gel process // Optik - International Journal for Light and Electron Optics 131 November 2016 with 178 Reads

15.Motloun, S. V., Dejene, F.B., Kroon, R. E., Ntwaeaborwa, O. M., Swart, H.C. Colour tuning and energy transfer pathways in MgAl₂O₄ triply doped with 0.1% Ce³⁺, 0.1% Eu²⁺, x% Tb³⁺ 6 x 6 2%P nanocrystals synthesized using sol-gel process // Chemical Physics 2017, Page 75-86

16. Mironova-Ulmane, N., Sarakovskis, A., Skvortsova, V. Up-conversion and photoluminescence in Er³⁺ single crystal MgAl-spinel // *Physics Procedia*, Volume 76, 2015, Pages 106-110
17. Zhang, Y., Guo, Z., Han, Z. Effect of rare earth oxides doping on MgAl₂O₄ spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross // *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 735, February 2018, Pages 2597-2603
18. Chen, C. F., Doty, F. P., Ronald J. T. Characterizations of a Hot-Pressed Polycrystalline Spinel:Ce Scintillator // *Journal of the American Ceramics Society*, Volume 93, Issue 8, August 2010, Pages 2399-2402
19. В.Л. Балкевич. Техническая керамика. – Москва, Стройиздат, 1984. – 256 с.
20. Renkin C.A., Merwin H.E. The system MgO-Al₂O₃ // *Journal of American Ceramic Society*. - 1962. - Т. 45. - №6. С.263-265.
21. Kim W. et al. Overview of transparent optical ceramics for high-energy lasers at NRL // *Applied optics*. – 2015. – Т. 54. – №. 31. – С. F210-F221.
22. Schramm W. *Ceramic Bull.*, V 60, N 11, 1981, p. 1194-1195
23. Hallstedt B. Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃ // *Journal of American Ceramic Society*. – 1992. Т. 76. - №6. – С.1497-1507;
24. В.Л. Балкевич. Техническая керамика. – Москва, Стройиздат, 1984. – 256 с.
25. Ropp R. C. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. – Newnes, 2012.
26. Troveralli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 1996. Volume 38. P. 439.
27. Эмсли Д. *Элементы*. М.: Мир, 1993.-256 с.
28. Yao H.C., Yao Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage // *Journal of Catalysis*. 1984. Volume 86. P. 254. 24. Trovarelli A. *Catalysis by ceria and related materials*. London: Imperial College Press, 2002. – 528 p
29. *Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1988- 1998. Т. 5. 1998. – 783 с*

30.Siegel D.A., Chueh W.C., Gabaly F.E., McCarty K.F., de la Figuera J., Blanco-Rey M. Determination of the surface structure of CeO₂(111) by low-energy electron diffraction // *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Volume 139. P. 114703.

31.Ranga-Rao G. Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR // *Bulletin of Materials Science*. 1999. Volume 22. P. 89.

32.Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Скандий, иттрий, лан- таниды: В 2-х т. Томск: Издательство Томского университета, 1959 - Т. 1. Кн.1. - 522 с.

33.Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2015. - №3. – С. 24-36.

34.Yi H., Maх X., Zhou G. и др. Crystal plane evolution of grain oriented alumina ceramics with high transparency // *Ceramics International*. - 2012. - Т.38. - С. 5557-5561

35.Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. - 1996. - № 3. - С. 2-13

36.Фельдман Н.Ю., Конгаров Н.И., Смажевская Е.Г. и др. Исследование временных и температурных зависимостей параметров сегнетоэлектрической керамики // *Известия АН СССР. Физика*. – 1970. - Т. 34. - № 12. - С.2635—2638.

37.Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena // *Journal of Applied Physics*. – 1950. - Т. 21. – С.301-303.

38.S.-J.L. Kang. Sintering. Densification, Grain Growth, and Microstructure. - Amsterdam, Elsevier, 2005. - 265 с

39. Гаранин С.С., Дмитриук А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. // Оптический журнал. - 2010. - Т.77. С.52-68.

40. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. Модель залечивания пор при получении оптических керамик // Доклады Академии Наук. - 2007. - Т. 415. - № 3. - С. 322–324.

41. Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders // Journal of American Ceramic Society. – 1984. – Т. 67. – С.83-89.

42. Ю.А. Бирюков, В.М. Бузник и др. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. – Томск, Издательство НТЛ, 2009. - 192 с.

43. Лукин Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – М. – МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1982. – 36 с.

44. Мартюхова Д.А. Скрозникова В.В., Попович Н.В. Влияние условий золь-гель синтеза на свойства покрытий для флоат-стекла // X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии: матер. конгр. – М., 2014 – С. 65 – 67.

45. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al₂O₃, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.

46. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. / СПбГУ. Санкт-Петербург. 2015. 136 с.

47. Senina M.O., Lemeshev D.O. Synthesizing of magnesium Aluminate spinel powder by the method of coprecipitation

48. Е. В. Гольева, И. Е. Колесников, М. Д. Михайлов, И. А. Соколов, А. А. Маньшина. Синтез нанопорошков алюмомагниевого шпинели легированной ионами европия (3⁺), методом соосаждения гидроксокарбонатов и исследование

физико-химических свойств // журнал общий химии 2016. Т.86. выпуск 12. С. 2096 – 2097.

49.Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Полубояринов Д.Н., Попильский Р.Я. Керамика из высокоогнеупорных окислов. – Москва, Металлургия, 1977. – 304 с

50.Осокин, Е. Н. Учебно-методический комплекс по дисциплине «Процессы порошковой металлургии». 2008г. С. 317 – 320.

51.Grosa J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders //International Journal of Powder Metallurgy.–1999.–V.35.–No.7.– P.59–66.

52.Wielage B., Krause H., Leparoux S. Sintern von Keramik in einem gasbeheizten Ofen mit Mikrowellenunterstützung // Gaswärme International. – 2002. – № 51/8. – P. 342-347.

53.Bowen C.R., Open J., Mahon S., Fitzmaurice J. Microstructural design of sensor materials using the core-shell concept] //J EUR CERAM. – 1999. – 19(2). P. 149-154.

54.Goldstein A., Kravchik M. Sintering PZT-Powders in MW Furnace at 2.45 GHz. // Journal of the European Ceramic Society, 1999. – Vol. 19. – P. 989-992

55.Agawal D. K. Microwave processing of ceramics // A review Solid State & Mat. Sci. – 1998. – Vol. 3 (5). – P. 480- 486.

56.Fukushima H., Mori H., Hatanaka T., Matsui M. Properties and Microstructures of PZT Ceramics Sintered by Microwave.] //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1995. – Vol. 103. – P. 998-1003.

57.Сапунов В.В. Совершенствование технологии изготовления абразивного инструмента на бакелитовой связке с применением микроволнового излучения : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.07 : защищена 28.12.2015. – Ульяновск, 2015. – 221 с. – библиогр. 204- 219.

58.Laura Esposito Andreana Piancastelli Patrizia Miceli Stefano Martelli. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl₂O₄) by hot pressing // Journal of the European Ceramic Society Volume 35, Issue 2, February 2015, Pages 651-661.

59. Cao Wang Zhe Zhao. Transparent $MgAl_2O_4$ ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia Volume 61, Issue 2, July 2009, Pages 193-196.

60. Papiya Biswas, Dibyendu Chakravarty, Madireddy Buchi Suresh, Roy Johnson, Mantravadi Krishna Mohan. Fabrication of graphite contamination free polycrystalline transparent $MgAl_2O_4$ spinel by spark plasma sintering using platinum foil // Ceramics International Volume 42, Issue 15, 15 November 2016, Pages 17920-17923.

61. Nahum Frage Moshe Dariel Shai Meir Sergei Kalabuchov. Single-stage thermal process for manufacturing transparent sintered spinel // patent:2009297851. 2009-12-03.

62. 54 Евгений А. Г, Павел, Е. Г, Алексей А. Д, Михаил А. К, Станислав С. Б, Евгений М. Г, Виктор В. Д, Дмитрий А. П, Дмитрий А. С. Способ получения прозрачной алюмомагниево-шпинели // патент: Рос. Федерация №2014116226А. Заявка 2016-01-10. Публикация 2016-07-10.

63. Ping Fu, Wenzhong Lu, Wen Lei, Yong Xu, Xuehua Wang, Jiamin Wu. Transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties // Ceramics International Volume 39, Issue 3, April 2013, Pages 2481-2487.

64. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, А.О. Хасанов, З.Г. Бикбаева, В.В. Полисадова, В.М. Соколов, А.А. Качаев, Я.В. Валова. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 2. С 58-62

65. Анализатор размеров частиц SALD 7101 электронный ресурс: malvernpanalytical.com.

66. А.А. Носенко. С.И. Половнева. Методы и устройства измерения удельных поверхностей дисперсных материалов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. Т7. №2. С 113-119. 2017.

67.Никитин В. А. Спектрофотометр // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. — Т. 4. — С. 626. — 704.

68.Громилов С. А. Введение в рентгенографию поликристаллов: учеб. пособие / Громилов С. А. – Новосибирск, 2008. - 50 с

69.Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, М., 1963.- 122с.

70.Национально Исследовательский Томский Политехнический Университет. Электронный ресурс// Центр измерений свойств материалов http://portal.tpu.ru:7777/departments/centre/cism_fti/tech_base/nanotverdomer

71. Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Методы измерения механических свойств наноразмерных // Научное мнение.- 2008.-№4.- С.8-12.

72.Эгертон, Рэй Ф.Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию : пер. с англ. / Р. Ф. Эгертон. — Москва: Техносфера, 2010. — 300 с.

73.СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. – Введ. 1996–01–31. – М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 8 с.

74.СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. – Введ. 2003–06–30. – М.: Минздрав России, 2003. – 27 с.

75.СП 52.13330.2011. Естественное и искусственное освещение. – Введ. 2011–05–20. – М.: 2011. – 70 с.

76.ГОСТ 12.1.005–88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Взамен ГОСТ 12.1.005–76; – введ. 1989–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 48 с.

77.СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы. – Введ. 1996–10–01. – М.: Минздрав России, 1996. – 11 с.

78.ГОСТ 12.1.009–2009 ССБТ. Электробезопасность. Термины и определения. – Введ. 2009–12–10. – М.: Стандартинформ, 2010. –12 с.

79.ГОСТ Р 12.1.019–2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Введ. 2009–12–10.– М.: Стандартинформ, 2010. – 28 с.

80.ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов. – Введ. 1983–06–30 – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 15 с.

81.ГОСТ Р 50571.3–2009. Требования для обеспечения безопасности. Защита от поражения электрическим током. – Введ. 2009–12–10. – М.: Стандартинформ, 2012. – 19 с.

82.ГОСТ 12.0.004–2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения. – Введ. 2015–12–10. – М.:Стандартинформ, 2016. – 40 с.

83.ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 1977–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 6 с.

84.НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. – Введ. 2003–08–01. – М.:2003. – 30 с.

85.Федеральный закон от 22 июня 2008 г. №123-ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. – М.: 2008. – 100 с.

86.ГОСТ 12.2.032–78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. – Введ. 1979–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 9 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приложение (А)

Раздел (1)
(Literature review)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ББ6Б	Стрельников А.Д.		

Консультант отделения/школы _____ (ОМ ИШН ПТ):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Лямина Г.В.	Кандидат химических наук		

Консультант – лингвист отделения материаловедения ИШ НПТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения иностранных языков	Парнюгин А.С.	Кандидат педагогических наук		

1.1 Physicochemical Properties of Aluminum Magnesium Spinel (MgAl_2O_4)

Spinel is an extensive class of compounds that crystallize in a cubic system. Their general formula is $\text{Me}_{2+} \text{Me}_{3+} \text{O}_4$. The number of spinels is very large, the most studied among them is aluminum-magnesium spinel. It is a material often used in various fields of technology [19].

Aluminum Magnesium spinel was discovered by Rankin and Marvin when studying the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system [20].

The stoichiometric composition of the aluminum magnesium spinel: $\text{MgO} - 28.2 \text{ mole\% } \text{Al}_2\text{O}_3 - 71.8 \text{ mole\%}$. Figure 1.1.1 shows the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ state diagram.

From other compounds, spinel differs from corundum by its lesser specific gravity, namely, isotropy; from the initial garnets - intensive coloration in the sections, a lower value of the refractive index and a smaller specific gravity [21].

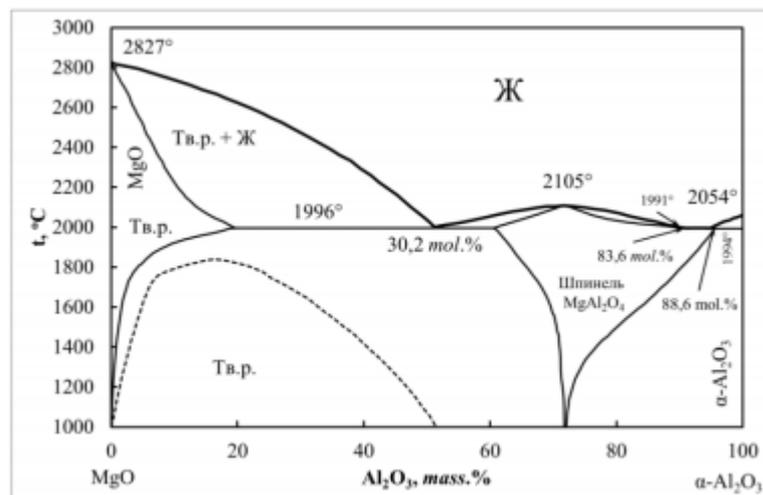


Figure 1.1.1 - Diagram of the state of the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system [22].

The melting point of the aluminum magnesium spinel is 2135 ± 30 ° C. It forms a series of solid solutions with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ up to the composition of $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, which give a eutectic with aluminum oxide at a temperature of 1925 ± 30 ° C. At temperatures above 1500 ° C there is a region of MgO solid solutions in MgAl_2O_4 , which decay upon cooling below 1500 ° C [23].

The structure of the aluminomagnesium spinel is an example of a normal spinel [24]. The crystal lattice parameters of MgAl_2O_4 are as follows: $a = b = c = 0.806\text{-}0.808 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = \beta = 90$ °, the spatial group is $\text{Fd}\bar{3}\text{-MS}$. The image of the

crystal lattice of the aluminum magnesium spinel is shown in Figure 1.2.2. Theoretical density of 3.58 g / cm^3 . Specific heat of 0.194 J/g at room temperature and slightly increases with increasing temperature. The properties of aluminum magnesium spinel are comparable with the properties of oxide ceramics, it has a high melting point, spinel is chemically stable, does not decompose into oxides up to the melting point, does not react with concentrated mineral acids. The effect of alkalis is not essential. Many salts and slags do not react with spinel. It is resistant to carbon, many metals and slags can melt in the crucibles from spinel without reacting with it [24].

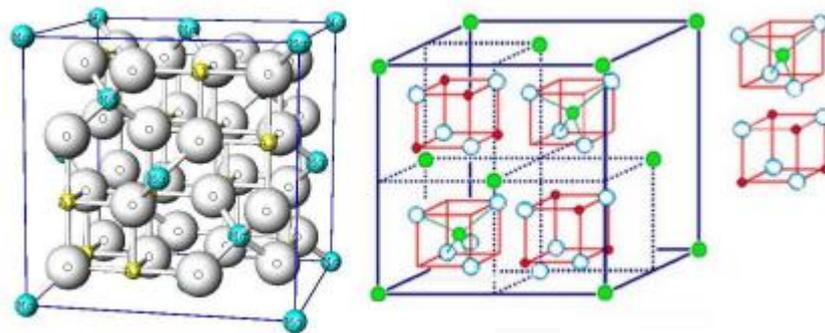


Figure 1.1.2 - Crystalline lattice MgAl_2O_4 [25].

1.2 Physicochemical properties of cerium oxide CeO_2

Cerium oxide (CeO_2) is a crystalline powder, white in color with a yellow tinge. Often, CeO_2 is colored yellow to dark orange, which is enhanced by heating due to the presence of traces of praseodymium, neodymium, iron, etc. [26].

The content of cerium in the earth's crust is $6,8 \cdot 10^{-3}$ wt. %, it is present in almost all rare-earth minerals. In nature, CeO_2 occurs as a mineral of cerianite. [27].

Cerium oxide has a fluorite-type structure consisting of cerium atoms packed into a cubic face-centered lattice with all tetragonal voids filled with oxygen (Figure 1.2.1). The coordination number of the Ce^{4+} ion in oxygen is 8 [28]. The spatial group CeO_2 - Fm-3m . The crystal lattice of cerium oxide is shown in Figure 1.2.1. [29-30]. The values of the lattice parameter a from 0.5400 to 0.5419 nm [31].

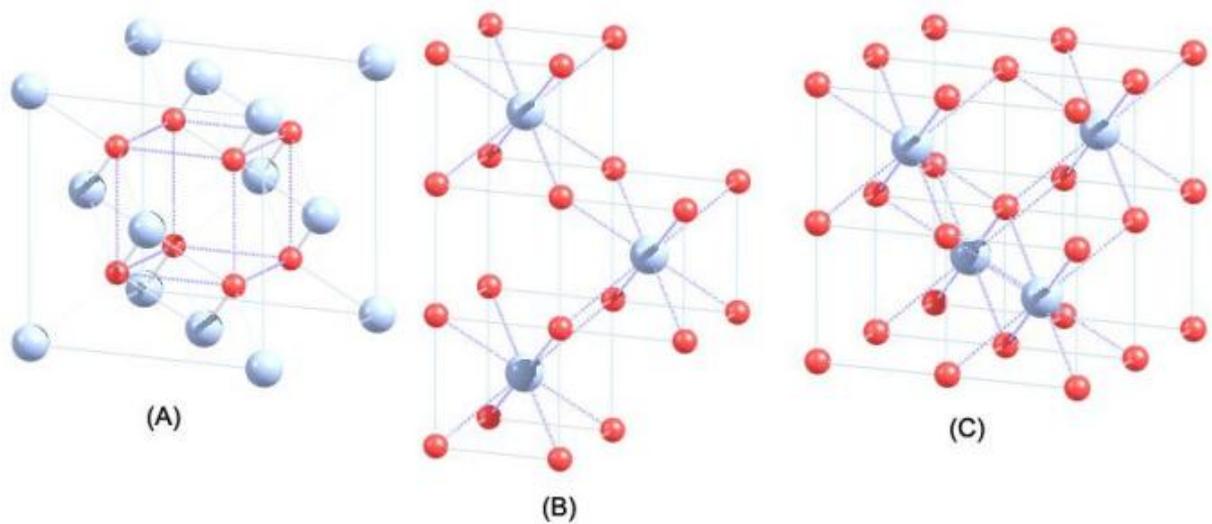


Fig. 1.2.1 Crystal structure of CeO₂: (A) densely packed cubic (B) and (C) primitive cubic packaging [28].

Table 1.2.1 presents the basic physicochemical properties of cerium oxide.

Table 1.2.1 Basic physical and chemical properties of cerium oxide

Properties	Values
Molecular mass	172.12
Hardness of mineralogical scale	6
Ion radius of Ce ⁴⁺	0,88Å; 0,92 Å; 0,94 Å
The ionization potential	5,47 eV
Melting temperature	2400°C
Density	7,132 g/cm ³
Heat of formation	$\Delta H_f^{\tau}_{298} = -1090,35$ kJ/mol
Heat capacity at constant pressure	$C_{\mu 298}^d = 61,63$ J/mol·K
Gibbs Energy Education	$\Delta G_f^0_{298} = -1026,5$ kJ/mol
Standard energy	$S_{298}^0 = 62,30$ J/mol·K
Electronic configuration of cerium	4f ¹ 5d ⁰ 6s ²

The electrical properties of cerium oxide depend on the stoichiometric composition of the oxide. The pure of CeO₂ impurities at room temperature is a dielectric, but with an increase in temperature in air it loses oxygen, becoming defective, and its electrical resistance greatly decreases. The presence of impurities, especially oxides of alkaline-earth elements, significantly increases the electronic conductivity of cerium oxide, changing the nature of the conductivity [32].

1.3 The main factors affecting the transparency of ceramic materials.

Conventional polycrystalline materials, even with a high density, are not transparent, due to the presence of pores in them in which light rays are scattered, which is due to the difference in the refractive indices of the main material and the gas phase (pores). In order for the ceramics to become transparent it is necessary that the porosity be minimized, and the density of the ceramic should be close to the theoretical one, since at a porosity of 3% the transparency of the ceramic practically disappears [19].

Figure 1.3.1 shows the dependence of light transmission on the porosity of ceramics based on aluminum oxide. At a pore content of 3%, the light transmission is reduced to 0.01%. With a porosity of 0.3%, the light transmittance is 10% [1].

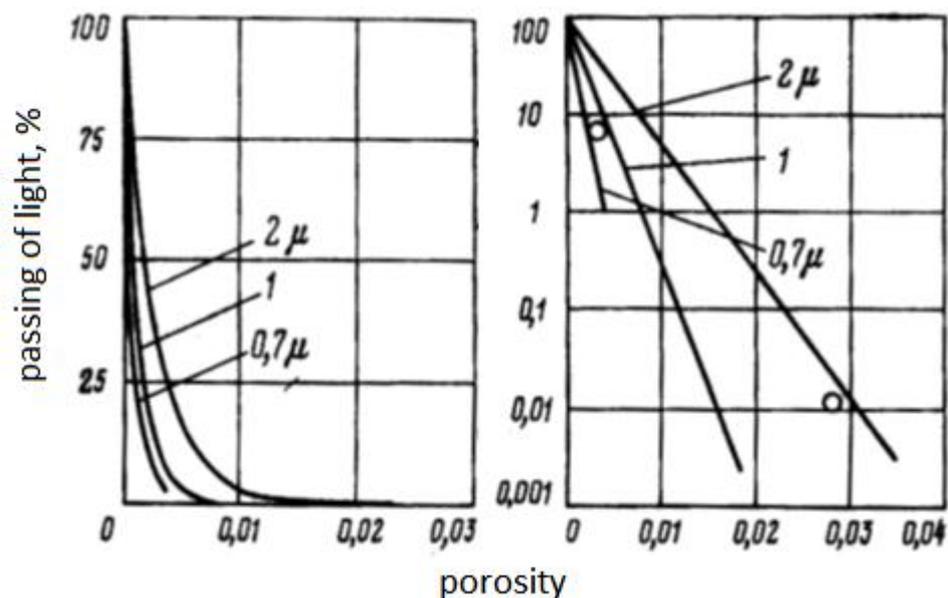


Figure 1.3.1. light transmittance of polycrystalline ceramics based on Al_2O_3 as a function of porosity (equivalent thickness of the sample is 0.5 mm), μ is the attenuation coefficient [1].

In addition to porosity, a number of other factors have been established, most significantly affecting the transparency of ceramics, which is achieved in the absence of absorbing and scattering centers in it. These include the multiphase anisotropy of the properties of crystals, their size, porosity and surface purity [33].

Polyphase. The lack of transparency in traditional ceramic materials is due to the presence in them of two or more phases, with different refractive indexes. For solid oxides, the refractive index lies in the range 1.3-2.7. The difference in the refractive indices of air and the transparent material under study leads to the appearance of reflection at the interface of the two phases. For ceramics with a polyphase structure, scattering of light at the interfaces, since light does not fall perpendicular to the interface, but at an arbitrary angle. The transmission of light by the material depends on the degree of its heterogeneity, what it is more, the less the transmission of light. For example, when transparent ceramics based on aluminum are introduced, more than 0.5 wt. % MgO, the second phase is formed, aluminum magnesium spinel, which leads to a significant decrease in the transmission of light [1].

The presence of impurities in the starting powder materials can contribute to the formation of extraneous phases with refractive indexes different from the main phase.

Anisotropy. The anisotropy of the optical properties of the crystallites (grains) of the sintered material has a significant effect on the transparency of the polycrystalline ceramic, since the orientation of the crystallites in the material is chaotic and the refractive index varies depending on the crystallographic axes of the crystallites. The index of refraction is the same in all directions only for glass and crystals with a cubic lattice. However, even a completely homogeneous polycrystalline material with a cubic lattice will scatter light on the intercrystalline boundaries due to the disordered arrangement of the crystallites, which can significantly reduce the transparency. Thus, in [34] an optically transparent ceramics based on aluminum oxide with an isotropic structure was obtained. The light transmission is much higher than that of a similar ceramic with a disordered structure.

The more isotropic the structure of polycrystalline ceramics, the higher transparency it can have in the entire light spectrum [35].

The size of crystallites. Transmittance of transparent ceramics depends on the size of the crystallites. If the wavelength of the incident light is equal to the grain

diameter then the maximum absorption takes place. Thus, it is possible to increase the transmittance of light of the transparent ceramic if the grain dimensions of the ceramic material lie beyond the range of wavelengths in which transparency is required. With the total absence of pores in the material, the transparency of the material is determined by the size of the crystallites, the larger their dimensions, the less the extent of the grain boundaries that scatter the transmitted light.

Consequently, the regulation of the grain size in the material by introducing a certain number of modifying additives, as well as regulating the sintering regimes, will make it possible to obtain ceramics with maximum transparency [1].

Porosity. Most polycrystalline high-density ceramics contain closed pores, since it is quite difficult to obtain a completely non-porous structure. The presence of the gas phase (pores) significantly reduces the transparency of the material, since the refractive index of the gas phase is extremely low (about 1). It is established that the light transmittance T and the porosity P are related by the dependence (1.4.1), where A and m are constants.

$$T = A^e - mP \quad (1.3.1)$$

The coefficient A corresponds to the light transmission of a nonporous material and can vary depending on the thickness of the sample, the size of the crystallites, the wavelength of the incident light, and also on the type and amount of additives [36]. One of the main requirements for the production of optically transparent ceramics is the reduction of porosity to a minimum and the elimination of foreign inclusions.

Summarizing the above, we can briefly formulate the requirements for polycrystalline transparent ceramics from the point of view of obtaining the maximum light transmission:

- Ceramics should be monophasic, with a density close to the theoretical one.
- Ceramics should have a cubic structure of the crystal lattice.
- Surface of ceramic products should be carefully ground and polished.

1.4 Production technology of light-transmitting ceramics

1.4.1 Requirements for raw materials for the production of light-transmitting ceramics

A significant influence on the optical properties of transparent ceramic materials is provided by the quality of the original powders, to which a number of requirements are made.

The particle size. The driving force and the sintering time for obtaining a dense ceramic are determined by the curvature of the surface. According to [37], when sintering powders of the same shape but in different sizes in the same regime, the time necessary for the synthesis of powders of the same density is expressed by the formula (1.4.1),

$$t_2/t_1 = (\lambda)^\alpha \quad (1.4.1)$$

where λ - is the ratio of particle radii; α - is the exponent.

The use of nanopowders for the production of transparent ceramics makes it possible to improve the sinterability of ceramics and to create better conditions for pore collapse [38].

Particles of small dimensions (less than 10 nm) are inconvenient for operation, in particular for pressing), so it is preferable to use powders with particle sizes from 10 to 100 nm [39].

Particle size distribution. It should be as narrow as possible so that shrinkage occurs uniformly around particles of different sizes, when sintered. Monodisperse particles form a friable packing than powders consisting of particles of different, but controlled size [39].

Uniformity of the shape of particles. It is necessary for dense packing achievements, since a denser packing of particles reduces the distance required for the transfer of matter during sintering, respectively, increases the compaction rate of the ceramic. If the particles have the same orientation of the crystallographic axes relative to the shape of the particles, the shrinkage of such powders during drying and sintering will be isotropic. These ideas were taken into account in the process of caking in cubic nanocrystals [40].

Agglomeration of particles. The agglomeration results in heterogeneous packaging and, as a consequence, heterogeneous sintering of the ceramic material. As a result, porous and fissured-like voids are formed in the ceramic [41]. The nature of the agglomeration can be divided into two types. Soft agglomeration, in which the particles are held together by weak van der Waals forces and strong agglomeration, in which the particles are connected by bridges of strong chemical bonds. Powders used for the production of transparent ceramics should have a minimum degree of agglomeration [39].

Impurities. Most impurities dissolve in the main substance or form insoluble inclusions. Dissolved impurities change the concentration of intrinsic defects in the base material, changing the diffusion coefficients of the main components. The effect of additives on the kinetics of sintering reduces to an increase in the coefficient of self-diffusion, when an impurity is introduced or to a decrease in the surface energy of the grains, in the presence of an extraneous phase. The introduction of additives as a substitutional impurity leads to the generation of defects [39].

Phase homogeneity. The powder should be single-phase and consist of the same phase as expected and synthesized ceramics [39].

1.4.2. Basic methods for the synthesis of powders and preparation of charge for the production of light-transmitting ceramics

In the production of transparent ceramics, raw materials are most often used, but there are a number of factors when raw materials may require additional processing.

In some cases, the raw materials used do not fully meet the requirements of the technological process for chemical, grain or mineralogical composition. In the presence of impurities, the raw material is subjected to cleaning, as a rule, annealing with additives at high temperatures. For the uniform distribution of additives in the raw materials, they are mixed in mills or mixers. Sometimes additives that dissolve in water are added, firing of such mixtures is carried out at lower temperatures.

However, at present, more than 20 methods for obtaining ultrafine and nanodisperse powder materials have been developed and are being actively used [42].

Raw materials for transparent ceramic materials are produced by the cryochemical method, by coprecipitation or by sol gel technology. They make it possible to obtain ultrafine and nanopowders having a narrow particle size distribution [43].

Cryochemical method. The essence of the cryochemical method is the preparation of salts, their freezing, freeze-drying and subsequent heat treatment of powdered products. The main drawback of the method is the need for specialized equipment and labor input of the technological process [43].

Sol-gel method. The essence of the method consists in the transition of the solution from the liquid phase to the gel phase, during hydrolysis and polycondensation, then the resulting gel is annealed at a relatively low temperature and passes into the powder phase [44]. The advantages of sol-gel method are as follows: allows to obtain dense amorphous bodies at relatively low temperatures provide the possibility of obtaining a material with controlled particle size distribution high quality raw materials can be obtained [45].

The method of coprecipitation. Precipitation from aqueous solutions is the most productive and simple method, which does not require elevated temperatures and pressures, organic solvents. Its advantage is a relatively short reaction time [46].

Thus, the authors of [47] obtained a powder of aluminum magnesium spinel by coprecipitation of salts of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts suitable for the production of transparent ceramics. In [48], the powder of aluminum magnesium spinel doped with Europium ions Eu^{3+} MgAl_2O_4 : Eu^{3+} was obtained by coprecipitation of hydroxycarbonates. The precipitated mixture, before annealing, was subjected to ultrasonic treatment, which resulted in a reduction in the particle size (50 nm) of the synthesized and an increase in their specific surface area (147 m^2/g) by almost 2 times in comparison with not treated with ultrasound powders. The obtained nanopowder is promising for use as a phosphor, as well as for manufacturing luminescent transparent ceramics.

1.4.3. Basic regularities of the sintering process.

Sintering is a process of changing the structure of a molded powder during a temperature increase, namely, changing the particle size of the solid phase and pores, changing the nature of their distribution in size. In some cases, structural changes in individual particles also occur. During the sintering process, a number of physical processes occur: dehydration, chemical reactions in the solid phase, polymorphic transformations, texture change, the formation of new phases, and others [49-50].

The whole complex of processes occurring during sintering is divided into three stages: initial, intermediate and final.

In the first stage (Figure 1.4.1.), the particles are mutually baked, accompanied by an increase in the area of contact between them and sometimes the approach of the particle centers. Contacts at this stage are extremely small and the pores are a continuous phase. In the second stage, the sintered material is a solid porous body, since the porous and solid phases are continuous. Closed porosity is not formed at this stage, however, the configuration of the contacts between the powder particles changes, the boundaries are located outside the connection with the initial position of the particles. The third stage of sintering is characterized by the presence of closed porosity and compaction of the body by reducing the total number of pores and the volume of the body as a whole. However, these data are conditional, and they cannot be clearly distinguishable during the sintering process [49].

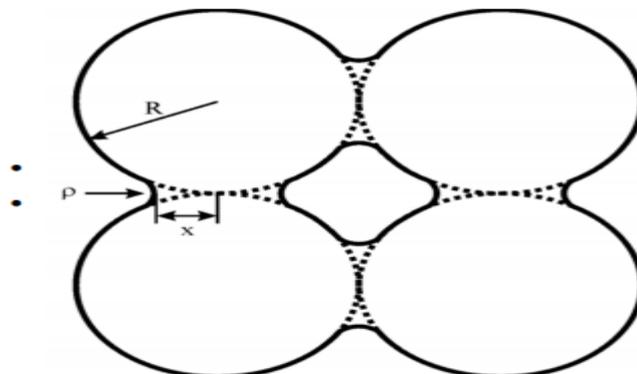


Figure 1.4.1 The model of the initial sintering process P is the radius of the neck; x is the radius of the section of the contact formed; R is the radius of the particle [50].

At each stage, various physical mechanisms of diffusion (mass transfer) are realized.

1.4.4. Basic methods of consolidation of light-transmitting ceramic materials

Widely used in the technology of transparent ceramics were methods of cold pressing followed by sintering in vacuum, hot and hot isostatic pressing, as well as electropulse plasma and microwave sintering.

Hot and hot isostatic pressing. One of the promising methods for the formation of powder materials, this method provides an even distribution of density over the product volume [51].

In the process of hot pressing simultaneous pressing and sintering of the powder mass take place, which makes it possible to obtain an article with a density close to theoretical and high physical and mechanical properties.

Advantages of the hot pressing method are the minimum tolerances for the dimensions of the blanks and the reduced sintering time compared with conventional methods. The disadvantage of the method is the rapid wear of molds, low process productivity, significant growth of grains in the sintering process, the inability to manufacture products of complex geometry.

Vacuum sintering. The process of obtaining high-density and porous materials from fine powder or dust-like materials at elevated temperatures; often during sintering, the physical and chemical properties and structure of the material also change. Sintering, as a rule, is carried out in an atmospheric or vacuum furnace. In most cases, vacuum sintering allows reach better results. Typically, vacuum sintering is used to produce transparent yttrium-aluminum garnet and ceramics based on rare-earth oxides. Before sintering, the original powder materials are pre-formed..

Electropulse plasma sintering. The technology refers to new technologies for the consolidation of powder materials. The basic idea of electropulse sintering is to heat the powder material by passing a pulsed current with simultaneous applied pressure. A pulse current of 1 kA, passing through the interparticle contacts of the dielectric powder (skin effect), initiates plasma discharges between the particles,

which leads to a rapid heating of the surface of the powder particles, and hence fast consolidation (sintering) of the powder to 100% of the density for 30 - 60 seconds.

Electropulse plasma sintering allows sintering in a wide range of heating rates, in particular, high-speed heating (up to 103 °C / min). Due to this possibility, this method is a potential method of compacting nanoscale powders without a significant increase in grains, the growth of which is observed using traditional methods.

Advantages of this method are ecological purity, high economy, carrying out the process of sintering in a short period of time, high density of final products.

The disadvantage of the method lies in the high cost of the equipment.

Microwave sintering. With combined microwave heating, heat passes from the surface into the interior of the sample and is simultaneously generated inside the materials, so that the duration of the process can be significantly reduced. The reduction in time can be up to 80% for some materials [52], or, like in piezoceramics, 15-20 times [53]. Another important aspect of microwave sintering is the smaller grain size sintered compared to ceramics obtained by traditional methods [54-55]. A positive effect of microwave sintering on the mechanical properties of materials is noted, as in the sintering of Al₂O₃, SiC, ZrO₂ powders and piezoceramics [56]. Microwave heating methods are currently of considerable interest for scientific research with the prospect of technological development in the near future [57].