

Школа **Инженерная школа ядерных технологий**
 Направление подготовки **14.04.02 Ядерные физика и технологии**
 Отделение **ядерно-топливного цикла**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Плазмохимический синтез диоксида циркония из водно-органических нитратных растворов

УДК 661.88.091:533.9:669.296

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Алюков Евгений Сергеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ	А.Г. Каренгин	к.ф.-м.н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент ОЯТЦ	И.Ю. Новоселов			

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН	Е.В. Латышева	к.фил.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент ОЯТЦ	Т.С. Гоголева	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ	Л.И. Дорофеева	к.ф.-м.н.		

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

Школа – Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность) – 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Отделение школы (НОЦ) – Отделение ядерно-топливного цикла

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

П.Н. Бычков
« ____ » _____ 2019 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0AM71	Алюкову Евгению Сергеевичу

Тема работы:

Плазмохимический синтез диоксида циркония из водно-органических нитратных растворов	
Утверждена приказом проректора-директора (директора) (дата, номер)	27.02.2019 №1538/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	07.06.2019 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследовать влияние органического компонента на показатели горючести водно-органических растворов на основе нитрата циркониила. Определить режимы для плазмохимического синтеза порошков диоксида циркония и исследовать их физико-химические свойства.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Обзор и анализ физических методов получения наноразмерных порошков 2. Определение оптимальных составов водно-органических нитратных растворов 3. Термодинамическое моделирование равновесных составов продуктов плазмохимического синтеза 4. Подготовка экспериментального плазменного стенда 5. Подготовка прекурсоров и проведение экспериментов с получением опытных партий порошков диоксида циркония 6. Исследование и анализ свойств порошков диоксида циркония, синтезированного в плазме ВЧФ-разряда 7. Экономическое обоснование проведения НИР 8. Выводы по работе. Заключение

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Е.В. Латышева
Социальная ответственность	Т.С. Гоголева

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	11.03.2019 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	А.Г. Каренгин	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Е.С. Алюков		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0AM71	Алюкову Евгению Сергеевичу

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	ОЯТЦ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Оценочная карта конкурентных технических решений
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Иерархическая структура работ SWOT-анализ Календарный план-график реализации проекта
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Определение ресурсоэффективности проекта

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Бюджет проекта
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
6. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН	Е.В. Латышева	к. филос. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Е.С. Алюков		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0AM71	Алюкову Евгению Сергеевичу

Школа	ИЯТШ	Отделение	ОЯТЦ
Уровень образования	Магистратура	Направление	14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:	– вредных проявлений факторов производственной среды: повышенный уровень электромагнитных полей, отклонение показателей макроклимата от оптимальных, ионизирующее излучение от ПЭВМ, шум, вибрация, вредные вещества; – опасных факторов производственной среды: вероятность возникновения пожара, вероятность поражения электрическим током.
2. Перечень законодательных и нормативных документов по теме:	– требование охраны труда при работе с ПЭВМ и ВЧФ-плазматроном; – вредные вещества; – электробезопасность; – пожарная безопасность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	– действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (с ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	– электробезопасность (причины, средства защиты); – пожаробезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент ОЯТЦ	Т.С. Гоголева	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Е.С. Алюков		

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
P1	Способность проводить математическое моделирование процессов и объектов на базе стандартных пакетов автоматизированного проектирования и исследований.
P2	Готовность к проведению физических экспериментов по заданной методике, составлению описания проводимых исследований и анализу результатов.
P3	Способность использовать информационные технологии при разработке новых установок, материалов и приборов, к сбору и анализу информационных исходных данных для проектирования приборов и установок.
P4	Готовность к разработке проектной и рабочей технической документации, оформление законченных проектно-конструкторских работ.
P5	Готовность к проведению предварительного технико-экономического обоснования проектных расчетов установок и приборов.
P6	Готовность к эксплуатации современного физического оборудования и приборов, к освоению технологических процессов в ходе подготовки производства новых материалов, приборов, установок и систем.
P7	Готовность к монтажу, наладке, испытанию и сдаче в эксплуатацию опытных образцов приборов, установок, узлов, систем и деталей.
P8	Готовность разрабатывать способы применения ядерно-энергетических, плазменных, лазерных, СВЧ и мощных импульсных установок, электронных, нейтронных и протонных пучков, методов экспериментальной физики в решении технических, технологических и медицинских проблем.
P9	Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.
P10	Способность понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, сознавать опасности и угрозы, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	10
Аннотация	11
Введение.....	12
1 Обзор литературы	14
1.1 Диоксид циркония: структура, свойства, области применения.....	14
1.1.1 Фазовая структура	14
1.1.2 Свойства диоксида циркония	16
1.1.3 Области применения	17
1.2 Методы получения нанопорошков: достоинства и недостатки.....	19
1.2.1 Золь-гель метод.....	21
1.2.2 Химическое осаждение	24
1.2.3 Механическое измельчение.....	26
1.2.4 Плазменный метод	28
1.2.5 Лазерный метод	33
1.3 Плазмохимический синтез диоксида циркония из водно-органических нитратных растворов	36
2 Термодинамический расчет процесса плазмохимического синтеза диоксида циркония.....	39
2.1 Расчет показателей горючести и состава водно-органических нитратных растворов.....	39
2.2 Термодинамический расчет процесса плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций из растворов ВОНР	41
3 Экспериментальная часть	44
4 Анализ полученных результатов.....	46

5	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение ...	51
5.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	51
5.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	51
5.1.2	Анализ конкурентных технических решений	52
5.1.3	SWOT-анализ	53
5.2	Планирование научно-исследовательской работы	57
5.2.1	Структура работ в рамках научного исследования.....	57
5.2.2	Определение трудоемкости выполнения НИР	58
5.2.3	Разработка графика проведения научного исследования	59
5.3	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	60
5.3.1	Расчет материальных затрат.....	61
5.3.2	Основная заработная плата исполнителей темы.....	62
5.3.3	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	64
5.3.4	Накладные расходы.....	65
5.3.5	Контрагентные расходы.....	65
5.3.6	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	66
5.3.7	Расчет затрат на научные и производственные командировки	67
5.3.8	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта....	67
5.4	Организационная структура проекта.....	68
5.5	Определение ресурсоэффективности исследования.....	69
6	Социальная ответственность	72
6.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов	73

6.2	Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ВЧФ-плазмотроне и ПЭВМ	75
6.2.1	Организационные мероприятия	75
6.2.2	Технические мероприятия	76
6.2.3	Условия безопасности работы.....	78
6.3	Электробезопасность.....	81
6.4	Пожарная и взрывная безопасность.....	84
	СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	89
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	96
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	109

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа: 109 страниц, 19 рисунков, 19 таблиц, 30 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: высокочастотный факельный разряд, плазма, высокочастотный факельный плазмотрон, плазмохимический синтез, диоксид циркония, нанопорошок.

Объектом исследования является процесс плазмохимического синтеза наноразмерных порошков диоксида циркония.

Цель работы – исследование возможности получения наноразмерного порошка диоксида циркония в плазме высокочастотного факельного разряда из водно-органических нитратных растворов.

В процессе исследований проводились: расчет показателей горения и различных по составу ВОНР, термодинамические расчеты процесса плазмохимического синтеза диоксида циркония из ВОНР в воздушной плазме, анализ полученных порошков.

В результате исследования: определены оптимальные составы ВОНР и режимы, обеспечивающие их экологически безопасную и энергоэффективную плазменную обработку. Впервые экспериментально подтверждена возможность и эффективность процесса прямого плазмохимического синтеза диоксида циркония из диспергированных ВОНР в воздушно-плазменном потоке. В результате анализа показано, что полученные порошки диоксида циркония относятся к классу нанодисперсных.

Область применения: результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований могут быть использованы для создания энергоэффективной технологии плазмохимического синтеза нанодисперсных порошков диоксида циркония.

Аннотация

В магистерской диссертации рассмотрена возможность применения низкотемпературной плазмы для плазмохимического синтеза диоксида циркония из водно-органических нитратных растворов «нитрат цирконила-вода-ацетон», имеющих высокую взаимную растворимость.

Были рассчитаны составы растворов и определены режимы, которые обеспечивают возможность плазмохимического синтеза диоксида циркония в неравновесной воздушной плазме. Расчёты проведены при атмосферном давлении, в широком диапазоне температур (300–4000 К). В качестве теплоносителя выступал воздух. В процессе экспериментальных исследований на высокочастотном факельном плазмотроне был осуществлен плазмохимический синтез нанопорошков диоксида циркония из диспергированных водно-органических нитратных растворов в плазменном потоке. Полученные порошки подверглись ряду анализов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия, БЭТ-анализ). Результаты анализов подтверждают возможность получения нанодисперсных порошков диоксида циркония.

Введение

Нanomатериалы и нанотехнологии являются одним из приоритетных направлений совершенствования и развития современного материаловедения. Причины возникновения интереса к новому классу материалов следующие [1]:

- тенденция к миниатюризации получаемых изделий;
- уникальные свойства наноматериалов;
- необходимость разработки и внедрения новых материалов с уникальными и новыми качественными свойствами;
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, рентгеновские методы);
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок, LIGA-технологии и т.п.).

Объектом исследования были выбраны нанодисперсные порошки диоксида циркония. Они занимают особое место в современном материаловедении [2].

Диоксид циркония ZrO_2 – высокотехнологичный материал, использующийся для получения высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, пигментов, твердых электролитов, катализаторов, в создании теплозащитных экранов космических аппаратов, в эндопротезировании и стоматологии, в ювелирном деле, для изготовления режущих инструментов, абразивных материалов и др.

Наиболее распространенными технологиями получения наноразмерных оксидов металлов являются лазерная сублимация, химическое осаждение, гидротермальный метод и золь-гель технология, к недостаткам которых следует отнести: многостадийность, высокую продолжительность процессов, зачастую низкую производительность,

необходимость использования большого количества химических реагентов, неоднородное распределение фаз в порошках, высокую себестоимость.

В то же время, плазмохимический синтез из водно-органических нитратных растворов (ВОНР) наноразмерных оксидов металлов, в том числе циркония, является перспективным и имеет ряд преимуществ, таких как: одностадийность, высокая скорость протекания процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, компактность технологического оборудования.

1 Обзор литературы

1.1 Диоксид циркония: структура, свойства, области применения

Диоксид циркония – ZrO_2 , представляет собой белый кристаллический оксид циркония, один из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Температура плавления $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Цирконий является одним из наиболее изученных керамических материалов. Диоксид циркония (в его естественной форме) является минералом бадделеита.

Диоксид циркония проявляет амфотерные свойства, нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щелочей, однако растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, расплавах щелочей и стеклах [3].

1.1.1 Фазовая структура

Диоксид циркония существует в трех кристаллических формах (рисунок 1.1 б): моноклинной (температура ниже $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$), тетрагональной (между $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кубической (температура выше $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$).

1) стабильная моноклинная – встречается в природе в виде минерала бадделеита;

2) метастабильная среднетемпературная тетрагональная, присутствующая во многих циркониевых керамиках. При переходе циркония из тетрагональной фазы в моноклинную, происходит увеличение объёма, а также повышение прочности такой керамики;

3) нестабильная высокотемпературная кубическая. Кристаллы кубического оксида циркония, допированные примесями оксидов иттрия, магния и др. имеют высокий показатель преломления и дисперсии, из-за чего имеют широкое применение в ювелирном деле.

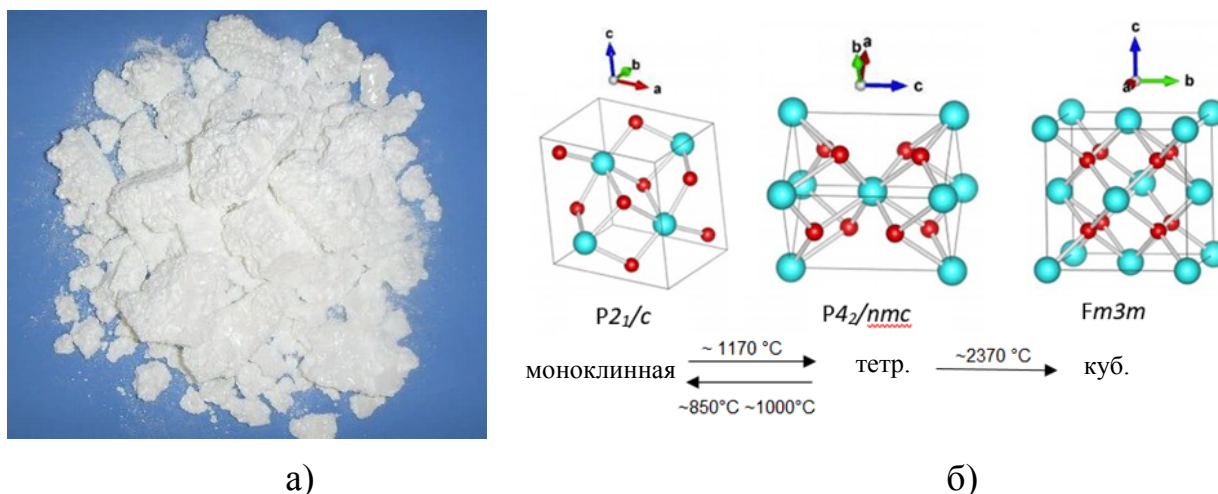


Рисунок 1.1 – а) Диоксид циркония; б) Кристаллическая структура ZrO_2

ZrO_2 имеет моноклинную кристаллическую структуру при комнатной температуре и переходит в тетрагональную и кубическую при более высоких температурах. Изменение объема, вызванное переходом структуры из тетрагональной в моноклинную и кубическую формы, приводят к большим структурным напряжениям, которые вызывают его растрескивание при охлаждении от высоких температур. Когда диоксид циркония смешивают с некоторыми другими оксидами, тетрагональная и/или кубическая фазы стабилизируются. Эффективные легирующие добавки включают: оксид магния (MgO), оксид иттрия (Y_2O_3), оксид кальция (CaO) и оксид церия (III) (Ce_2O_3) [4].

Диоксид циркония зачастую более полезен в фазе «стабилизированного» состояния. При нагревании диоксид циркония претерпевает разрушительные фазовые изменения. При добавлении небольшого процента иттрия эти фазовые изменения устраняются, и полученный материал обладает превосходными термическими, механическими и электрическими свойствами. В некоторых случаях тетрагональная фаза может быть метастабильной. Если имеется достаточное количество метастабильной тетрагональной фазы, то приложенное напряжение, увеличенное концентрацией напряжений на вершине трещины, может привести к превращению тетрагональной фазы в моноклинную с

соответствующим объемным расширением. Это фазовое преобразование может привести к сжатию трещины и замедлению ее роста. Этот механизм известен как усиление трансформации и значительно увеличивает надежность и срок службы изделий, изготовленных из стабилизированного диоксида циркония.

Ширина запрещенной зоны ZrO_2 зависит от фазы (кубической, тетрагональной, моноклинной или аморфной) и методов приготовления, с типичными оценками от 5 до 7 эВ [5].

Частным случаем диоксида циркония является случай тетрагонального поликристалла диоксида циркония, состоящий только из метастабильной тетрагональной фазы.

1.1.2 Свойства диоксида циркония

Свойства диоксида циркония представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства диоксида циркония

Химическая формула	ZrO_2
Молярная масса	123.218 г/моль
Цвет и структура	порошок белого цвета
Плотность	5.68 г/см ³
Температура плавления	2,715 °C (2,988 K)
Температура кипения	4,300 °C (4,570 K)
Растворимость в воде	нерастворим
Растворимость	растворим в HF, и концентрированной H ₂ SO ₄
Коэф-т отражения (n_D)	2.13

Помимо вышеперечисленных свойств, диоксид циркония обладает рядом преимуществ:

- Высокий коэффициент теплового расширения ($\alpha = 11 \cdot 10^{-6}/K$, аналогично с некоторыми видами стали);

- Отличная теплоизоляция/низкая теплопроводность (от 2,5 до 3 Вт/(м·К));
- Очень высокая устойчивость к распространению трещин, высокая ударная вязкость;
- Способность проводить ионы кислорода (используются в качестве элементов для измерения парциального давления кислорода в лямбда-зондах).

1.1.3 Области применения

Основное применение диоксида циркония в производстве прочной керамики, например, в стоматологии. Оксид циркония выступает в качестве огнеупорного материала, при изготовлении теплоизоляции, абразивов и эмалей. Стабилизированный диоксид циркония используется в кислородных датчиках и мембранах топливных элементов, потому что он позволяет ионам кислорода свободно перемещаться через кристаллическую структуру при высоких температурах. Такая высокая ионная проводимость (и низкая электронная проводимость) делает циркониевую керамику одной из самых полезных электрокерамик. Диоксид циркония также используется в качестве твердого электролита в электрохромных устройствах [6].

Очень низкая теплопроводность кубической фазы диоксида циркония (2,5 Вт/м·К) также привела к его использованию в качестве термобарьерного покрытия в реактивных и дизельных двигателях для обеспечения работы при более высоких температурах. Другое применение материала благодаря своей низкой теплопроводности – изоляция из керамического волокна печей для выращивания кристаллов, изоляция батареи топливных элементов, инфракрасных системах отопления.

Этот материал также используется в стоматологии при изготовлении подрамников для осуществления зубных реставраций, таких как коронки и

мосты; и чрезвычайно прочных зубных протезов, сконструированных полностью из монокристаллического циркония.

Трансформация закаленного циркония используется для изготовления керамических ножей. Из-за твердости столовые приборы с керамическими краями остаются острыми дольше, чем изделия со стальными краями.

Циркониевая керамика используется также при изготовлении инструментов для формования изделий из проволоки, в качестве вспомогательного материала в сварочных процессах.

Цирконий был предложен для электролиза окиси углерода и кислорода из атмосферы Марса, чтобы обеспечить как топливо, так и окислитель, которые можно было бы использовать в качестве запаса химической энергии для использования с наземным транспортом на Марсе. Двигатели на основе окиси углерода/кислорода были предложены для раннего использования на поверхности, так как окись углерода и кислород могут быть получены путем электролиза диоксида циркония без необходимости использования какого-либо марсианского водного ресурса для получения водорода, который был бы необходим для производства метана или любого другого топлива на основе водорода.

Цирконий также используется при нанесении оптических покрытий; это материал с высоким индексом, пригодный для использования от ближнего ультрафиолетового до среднего инфракрасного диапазона из-за его низкого поглощения в этой области спектра.

Монокристаллы кубической фазы диоксида циркония обычно используются в качестве имитатора алмаза в ювелирных изделиях. Как и алмаз, кубический диоксид циркония имеет кубическую кристаллическую структуру и высокий показатель преломления. Визуально отличить драгоценный камень кубического циркония хорошего качества от алмаза сложно, и у большинства ювелиров имеется тестер теплопроводности, позволяющий идентифицировать кубический цирконий по его низкой теплопроводности (алмаз является очень хорошим теплопроводником).

1.2 Методы получения нанопорошков: достоинства и недостатки

Методы получения дисперсных порошков весьма разнообразны. Современная литература насчитывает около десятка классификаций этих методов по различным химическим и физическим принципам. На рисунке 1.2 представлена одна из возможных классификаций методов получения нанопорошков [7].

Однако все методы обладают общей особенностью – склонностью наночастиц порошков к объединению их в агломераты. В результате чего, необходимо учитывать размер этих объединений, а не только наночастиц.

Все методы получения нанопорошков можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся технологии, в основе которых лежат химические процессы, а ко второй – физические процессы. Далее более подробно рассмотрим самые распространенные методы получения нанопорошков.

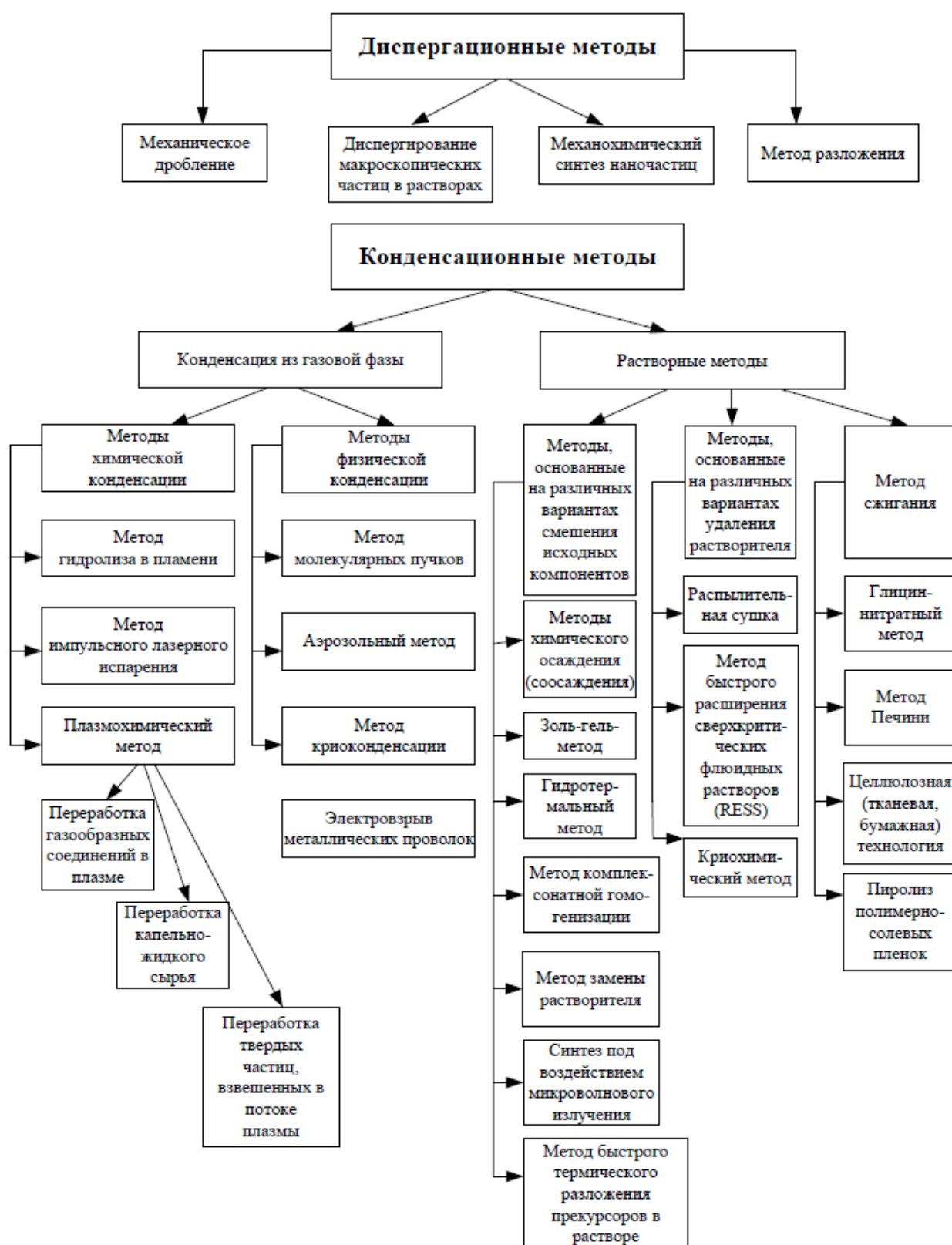


Рисунок 1.2 – Методы получения дисперсных материалов

1.2.1 Золь-гель метод

Золь-гель процесс представляет собой технологию получения дисперсных частиц с преобразованием коллоидной системы на одной из стадий процесса. Этот метод используется для изготовления оксидов металлов, особенно оксидов кремния (Si) и титана (Ti). Процесс включает в себя превращение мономеров в коллоидный раствор – золь (стабильная суспензия коллоидных частиц в жидкости), который является предшественником для геля (пористая трехмерная непрерывная сплошная сеть, окружающая и поддерживающая непрерывную жидкую фазу; часто образуется ковалентными связями между золями частиц) [8].

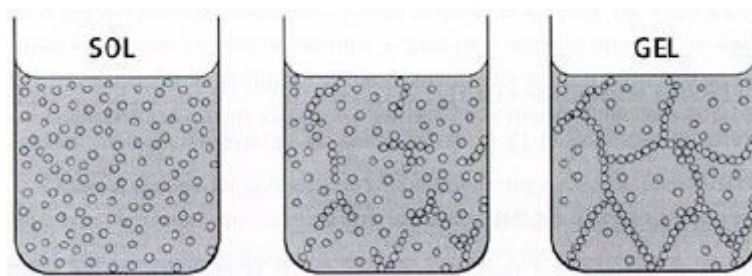


Рисунок 1.3 – Процесс образования геля из коллоидного раствора

«Золь» (коллоидный раствор), постепенно переходит в гелеобразную двухфазную систему, содержащую как жидкую фазу, так и твердую фазу, морфология которой варьируется от дискретных частиц до непрерывных полимерных сетей. В случае коллоида объемная доля частиц может быть настолько низкой, что первоначально может потребоваться удаление значительного количества жидкости для улучшения гелеобразных свойств. Это может быть достигнуто разными способами. Самый простой метод состоит в том, чтобы дать частицам дисперсной фазы осесть в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил, а затем слить оставшуюся жидкость. Для ускорения процесса разделения фаз также можно использовать центрифугирование.

Для удаления оставшейся жидкой фазы требуется процесс сушки, который обычно способствует значительной усадке и уплотнению частиц. Скорость, с которой растворитель может быть удален, в конечном итоге определяется пористостью геля.

После этого зачастую требуется термическая обработка (процесс обжига), чтобы способствовать дальнейшей поликонденсации и улучшить механические свойства и структурную стабильность. За счет этого происходит окончательное спекания, уплотнение и рост зерна.

Одним из преимуществ использования этой технологии по сравнению с более традиционными методами получения наночастиц является то, что уплотнение достигается при гораздо более низкой температуре, чем в других методах [9].

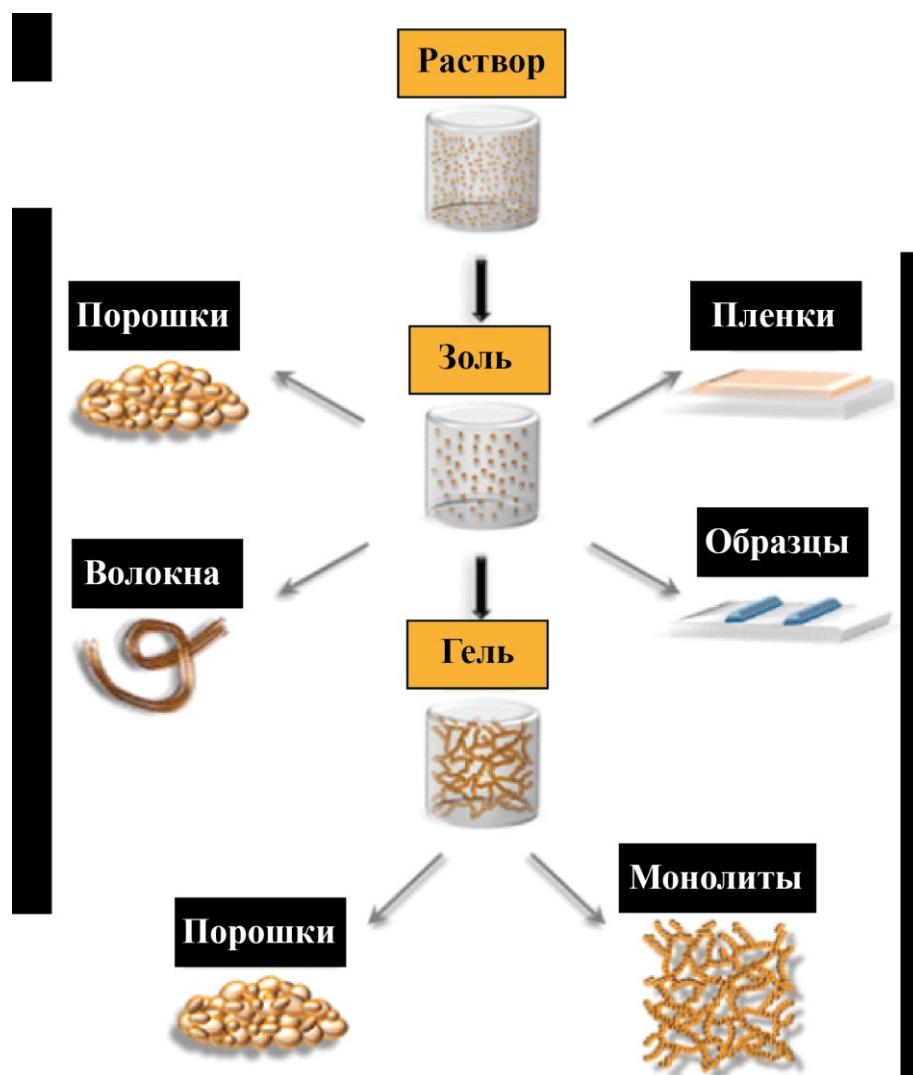


Рисунок 1.4 – Возможности дальнейшего развития золь-гель процесса

По технологии золь может быть либо нанесен на подложку для формирования пленки, помещен в подходящий контейнер требуемой формы (например, для получения монолитной керамики, стекол, волокон, мембран, аэрогелей) и использоваться для синтеза порошков (например, микросфер, наносфер).

Золь-гель процесс является дешевым и низкотемпературным методом, который позволяет точно контролировать химический состав продукта. Даже небольшие количества легирующих примесей, таких как органические красители и редкоземельные элементы, могут быть введены в золь и в результате равномерно диспергированы в конечном продукте. Он может быть использован при обработке и производстве керамики в качестве материала для литья по выплавляемым моделям или в качестве средства для производства очень тонких пленок оксидов металлов различного назначения. Материалы, полученные из золь-геля, имеют широкий спектр применения в оптике, электронике, энергетике, космосе, биосенсорах, медицине (например, контролируемое высвобождение лекарственного средства), хроматографии.

Интерес к данному методу можно проследить еще в середине 1800-х годов, когда было обнаружено, что гидролиз тетраэтилортосиликата в кислых условиях приводит к образованию SiO_2 в виде волокон и монолитов.

Возможности дальнейшего развития золь-гель процесса представлены на рисунке 1.4.

Схема получения нанопорошков с помощью золь-гель метода, начиная от получения исходных растворов и заканчивая спеканием заготовки, описана на рисунке 1.5 [10].



Рисунок 1.5 – Этапы получения нанопорошков золь-гель методом

1.2.2 Химическое осаждение

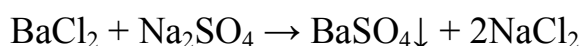
Химическое осаждение заключается в совместном осаждении компонентов керамики из раствора в виде нерастворимых солей. Метод химического осаждения с целью получения мелкодисперсных порошков является одним из перспективных благодаря своей простоте по сравнению с другими методами.

Основное достоинство химического осаждения заключалось в том, чтобы синтезировать и исследовать наноматериал без преобразований, то есть в той же жидкой среде, избегая физических изменений и агрегации крошечных кристаллитов. В данном методе размер наночастиц контролируется степенью задержания осадка.

В качестве примера рассмотрим процесс получения сульфата бария, который используется в аналитической химии, при рентгеновских исследованиях, в фотометрии и др. Обычно сульфат бария получают методом осаждения, в котором жидкие прекурсоры, содержащие ионы бария и сульфата, смешивают в смесителях непрерывного действия или в полупериодическом режиме в резервуарах с мешалкой, что приводит к образованию осадка в форме микро- или наночастиц [10].

Когда ионное соединение растворяется в воде, оно диссоциирует на составляющие его ионы. Например, когда NaCl растворяется в воде, он диссоциирует на отдельные ионы Na^+ и Cl^- .

Реакции осаждения включают смешивание двух растворов водорастворимых солей, водных растворов, с образованием твердой соли. В случае сульфата бария, хлорид бария и сульфат натрия растворяются в воде, но образующийся продукт (сульфат бария) будет нерастворимым и выпадет в осадок в виде твердого вещества (белого нерастворимого осадка). Образованный таким образом наноматериал отделяют центрифугированием, промывают и сушат в вакууме.



Параметры, регулирующие получение покрытий методом химического осаждения:

- Скорость откачки газообразных продуктов термораспада;
- Атмосферное давление в рабочей камере;
- Температура подложки;
- Температура нагрева исходного летучего соединения;
- Концентрация паров исходного соединения.

1.2.3 Механическое измельчение

В отличие от методов, упомянутых выше, механическое измельчение приводит к образованию наноструктур путем структурного разложения более крупнозернистых структур в результате физической деформации.

Механическое измельчение – это процесс, который можно осуществлять при комнатной температуре. Процесс можно проводить на мельницах центробежного и вибрационного типа, а также на малогабаритных мельничных барабанах [11].

При механическом измельчении партию порошка помещают в высокоэнергетическую мельницу вместе со специальным измельчающим материалом, в данном случае – шарами. Целью помола является уменьшение размера частиц и смешивание частиц в новых фазах. Различный тип измельчения может быть использован для синтеза наноматериалов, в которых шары воздействуют на структуру порошка. Шары могут распределяться по поверхности камеры в виде ряда параллельных слоев, или же они могут свободно падать и воздействовать на порошок. Кинетика механического измельчения или легирования зависит от энергии, передаваемой порошку от шаров при измельчении. Поскольку кинетическая энергия шаров является функцией их массы и скорости, плотные материалы (сталь или карбид вольфрама) предпочтительнее керамических шаров. Слишком плотная загрузка шаров уменьшает длину свободного пробега движения этих шаров, а низкое количество шаров минимизирует частоту столкновений. Температура во время измельчения может зависеть от кинетической энергии шаров, характеристик материала порошка и измельчающей среды. Температура порошка влияет на коэффициент диффузии и концентрацию дефектов в порошке, на фазовые превращения, вызванные измельчением. Ожидается, что более высокие температуры приведут к фазам, которые нуждаются в более высокой подвижности атомов

(интерметаллиды), тогда как при более низких температурах ожидается образование аморфных фаз.

Низкая температура также может усиливать образование нанокристаллических фаз. Кроме того, высокая скорость деформации и кумулятивная деформация, сопровождающая столкновения шаров, приводят к разрушению частиц. Эти конкурирующие события разрушения и слияния продолжаются в течение всей обработки. Действительно, для достижения успеха в процессе легирования необходим надлежащий баланс между ними. В большинстве случаев баланс позволяет достигать приблизительное установившееся распределение по размерам образовавшегося порошка. На этой стадии частицы зачастую имеют форму хлопьев, и даже благодаря установившемуся размеру порошка происходит постоянное микроструктурное измельчение в результате повторяющихся процессов фрагментации и коалесценции [12].

Задачи механического измельчения включают уменьшение размера частиц, смешивание, изменение формы частиц и синтез нанокompозита. Мельницы, используемые для этих целей, могут отличаться как конструктивно, так и по принципу работы. Примерами являются высокоэнергетические шаровые мельницы, такие как шаровые мельницы, вибрационные мельницы, планетарные мельницы, атриторные мельницы и др. Рассмотрим краткое описание, касающееся высокоэнергетической шаровой мельницы.

Помимо синтеза порошков, высокоэнергетическое измельчение в шаровой мельнице является способом изменения условий, в которых обычно протекают химические реакции, путем изменения реакционной способности твердых частиц после измельчения (механическая активация – повышение скорости реакции, снижение температуры реакции измельченных порошков) – или вызывая химические реакции во время измельчения (механохимия). Кроме того, это способ вызвать фазовые превращения в исходных порошках, частицы которых имеют одинаковый химический состав: аморфизация или

полиморфные превращения соединений, разупорядочение упорядоченных сплавов и т. д.

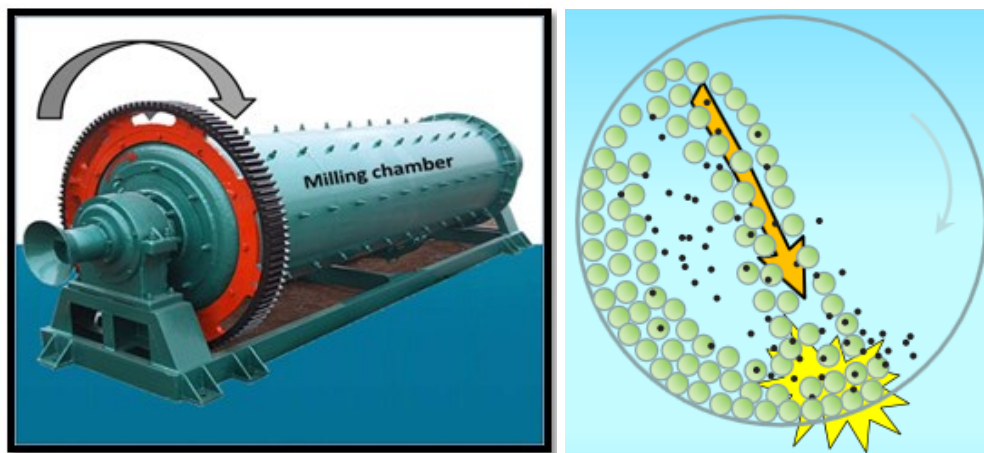


Рисунок 1.6 – Барабан шаровой мельницы

Шаровая мельница представляет собой цилиндрический контейнер, вращающийся вокруг своей оси, в котором шары воздействуют на загруженный внутрь порошок. На рисунке показаны движения шаров и порошка. Поскольку направления вращения ротора и поворотного диска противоположны, центробежные силы попеременно синхронизируются. Таким образом, трение возникает в результате того, что твердые размалывающие шары и измельченная порошковая смесь попеременно перемещаются по внутренней стенке ротора и ударяются о противоположную стенку. Энергия удара размалывающих шаров в нормальном режиме работы достигает значения, в 40 раз превышающего гравитационное ускорение [13].

1.2.4 Плазменный метод

Плазменные процессы могут протекать при атмосферном давлении и использовать электроэнергию, получаемую от источников постоянного, переменного тока или радиочастотного излучения. На рисунке 1.7 показаны

два различных типа устройств, применяемых для синтеза порошка с использованием электроэнергии переменного или постоянного тока [14].

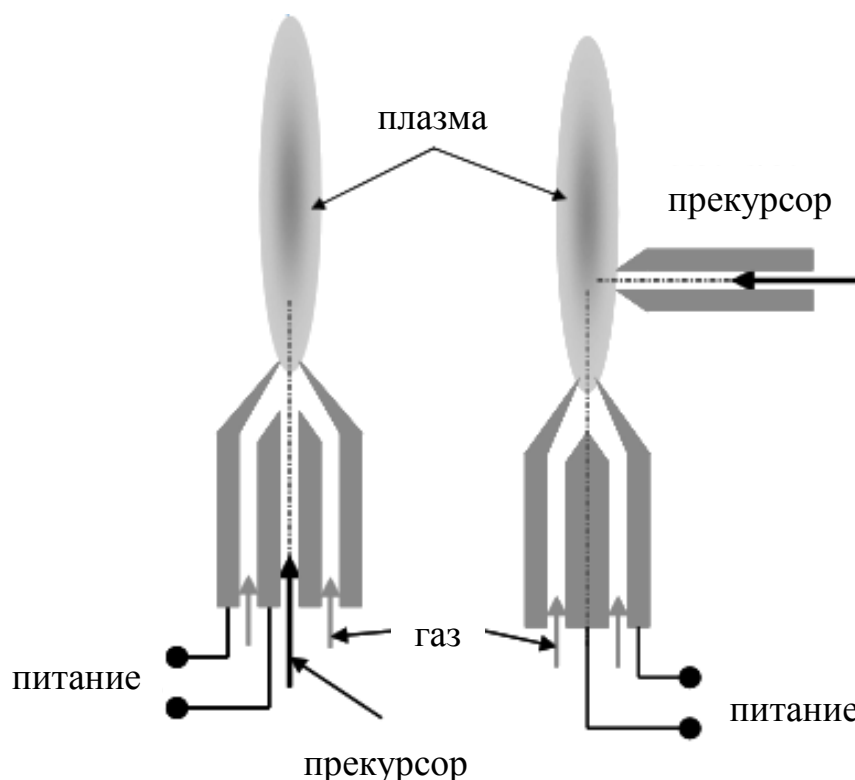


Рисунок 1.7 – Два типа подачи прекурсора в плазму

В обоих случаях плазма горит между двумя коаксиальными электродами. Выдувается из системы мощным газовым потоком. Этот газовый поток выполняет две основные задачи: он является источником газа для плазмы (плазмообразующий газ) и предотвращает перегрев электродов. В случае мощных систем может потребоваться дополнительная система водяного охлаждения.

Два устройства для синтеза плазмы изображены на рисунке 1.7, в зависимости от подачи прекурсора. В таких системах могут использоваться твердые прекурсоры (в виде порошка) или жидкие (в виде раствора). В случае осевой подачи прекурсора, он засасывается в систему коаксиальным газовым потоком. Подача прекурсора со стороны, непосредственно в плазменное пламя, в большинстве случаев, применяется только при получении дисперсных порошков. Температура в плазме крайне высокая

(выше 4000 K). При этой температуре все металлы и большинство оксидов испаряются или, по крайней мере, расплавляются. Следовательно, поскольку прекурсор в значительной степени испаряется, практически не возникает проблем с размером частиц или капель. В плазме частицы движутся хаотично и в направлении потока газа. Поэтому, как и в любом другом аэрозольном процессе, существует высокая вероятность столкновения частиц и образования кластеров или агломератов. Вероятность образования агломератов значительно снижается при быстром охлаждении газа сразу после выхода из зоны реакции. Проектировка этой зоны охлаждения имеет решающее значение для качества продукции. Охлаждающий газ вводится в систему радиально или аксиально противоположно направлению движения потока. Резкое охлаждение улучшает качество продукта.

После синтеза следует этап гашения или закалки. Кроме того, крайне важно рециркулировать технологический газ. Примером, где это необходимо, является синтез нитридов, где для азотирования используются смеси чистого азота или азот/аммиак, а в случае синтеза карбида металла в большинстве случаев в качестве газа-носителя используется аргон. Зачастую является недостатком то, что плазмотроны переменного или постоянного тока склонны к предрасположенности производства только сильно агломерированных порошков. Типичный пример получения такого продукта изображен на рисунке 1.8.

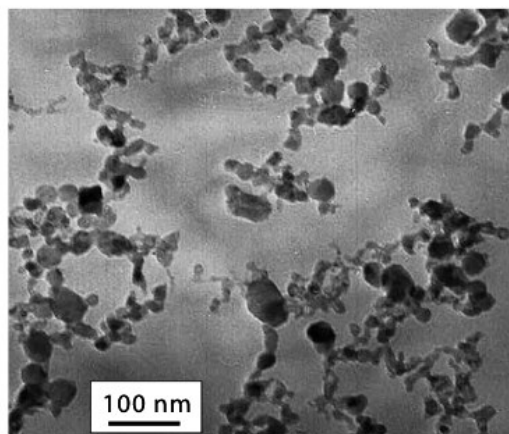


Рисунок 1.8 – ПЭМ-изображение наночастиц нитрида алюминия, синтезированных в высокочастотном факельном разряде

На этом рисунке изображен нитрид алюминия – AlN. Для получения достаточно высоких температур, плазма снабжалась электроэнергией с использованием импульсного источника постоянного тока. Форсунка была сконструирована таким образом, чтобы получать сверхзвуковые скорости газа. Видно, что существует довольно большое распределение частиц по размерам. Стоит заметить, что более мелкие частицы располагаются в виде цепочек. Соотношение диаметров между самыми крупными и самыми мелкими частицами, по-видимому, отличаются на порядок [15]. Частицы, в особенности самые крупные, не являются сферическими. Путем тщательного выбора условий обработки и прекурсора также возможно получить продукт со сферическими частицами и относительно узким распределением частиц по размерам. В качестве примера на рисунке 1.9 приведена электронная микрофотография порошка диоксида циркония. Использовался 2,4-мас.% раствор диоксида циркония, изготовленный из н-бутоксид циркония, растворенного в н-бутаноле. Этот раствор впрыскивался радиально в плазменное пламя. Видно, что почти все частицы имеют сферическую форму со средним размером частиц около 12 нм. Помимо большинства частиц практически одинакового размера, видны несколько огромных частиц диаметром около 45 нм. ПЭМ-изображение, представленное на рисунке 1.9, прекрасно отражает эти визуальные результаты. В целом можно сказать, что продукт, показанный на рис. 4, практически идеален.

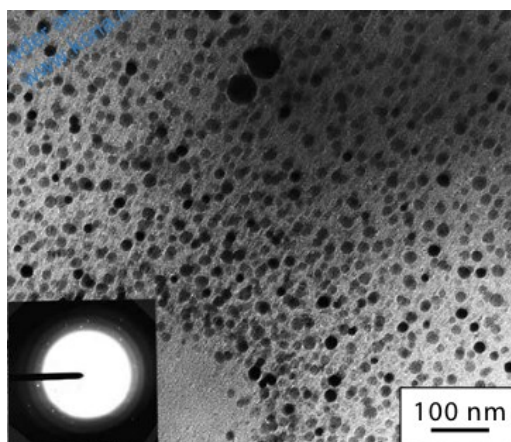


Рисунок 1.9 – Порошок диоксида циркония, синтезированный в плазменном факеле

Низкотемпературные плазменные процессы всегда связаны с системами с пониженным давлением. В данном контексте низкотемпературные системы определяются как системы, в которых используются температуры ниже 1000 К. В этих системах питание подается либо от радиочастотных, либо от высокочастотных источников питания. Физика использования радиочастот или микроволн в некоторой степени отличается. Чтобы понять влияние частоты, необходимо изучить передачу энергии заряженным частицам в колебательном электрическом поле. Поскольку масса электронов в несколько тысяч раз меньше массы ионов, электронам передается в несколько тысяч раз больше энергии по сравнению с энергией, передаваемой ионам. Кроме того, радиочастотная система работает с частотами вплоть до мегагерцового диапазона; микроволновые системы находятся в диапазоне гигагерц. Следовательно, в микроволновой системе энергия, передаваемая заряженным частицам, на шесть порядков меньше, чем в радиочастотной системе. Это благоприятствует низкотемпературным системам. В обоих случаях плазма не находится в тепловом равновесии; «температура» электронов значительно выше, чем у ионов или нейтральных частиц. Таким образом, «температура реакции» представляет собой среднее значение, определенное на выходе из плазменной зоны [16].

Ситуация в плазме иная: в ней присутствуют свободные электроны, ионы, диссоциированный газ и молекулы-предшественники в дополнение к нейтральным видам газа. Поэтому столкновения между заряженными и незаряженными частицами ограничивают длину свободного пробега заряженных частиц, ускоренных в электрическом поле. Это влияет на передачу энергии частицам.

В радиочастотных системах из-за короткой длины свободного пробега электронов энергия электронов находится в диапазоне нескольких эВ, тогда как энергия электронов в микроволновой плазме находится в диапазоне кэВ. Электроны с энергией всего несколько эВ могут присоединяться к

поверхности частиц; это отличается в случае электронов, богатых энергией, поскольку они ионизируют частицы. Поэтому в радиочастотных системах участвуют отрицательно заряженные частицы, тогда как электрический заряд частиц в микроволновых системах положительный. В обоих случаях в хорошем приближении электрический заряд частиц линейно возрастает с увеличением диаметра частиц [14]. Увеличение заряда частиц с увеличивающимся диаметром имеет серьезные последствия для процессов коагуляции и агломерации частиц. Частицы с одинаковыми электрическими зарядами отталкиваются друг от друга. Поскольку заряд частиц увеличивается с увеличением диаметра частиц, частицы с большими диаметрами отталкивают друг друга больше, чем частицы с меньшими диаметрами. Это ограничивает образование более крупных частиц и образование агломератов. Иными словами, в хорошо спроектированной низкотемпературной плазменной системе для синтеза наночастиц, получают частицы с узким спектром распределения размеров частиц.

1.2.5 Лазерный метод

Одним из чистых методов получения металлических наночастиц является метод лазерной абляции. В этом методе мощный лазер попадает на металлическую пластину, под действием излучения происходит процесс удаления вещества с поверхности металла. Свойства наночастиц, полученных лазерной абляцией, уникальны. Порошки на выходе являются абсолютно «чистыми». Важными параметрами для получения наночастиц металла являются энергия, длина волны, частота излучения лазера, время абляции и поглощение водного раствора. Лазерная абляция - это простой метод получения металлических наночастиц без добавления поверхностно-активного вещества или химического активатора.

Преимуществами метода лазерной абляции являются простота, высокая чистота наночастиц, способность получать различные металлы и

керамику, а также высокая дисперсность наночастиц в различных жидкостях. Так как жидкости обладают охлаждающим эффектом и эффектом удержания, они вызывают окисление или восстановление частиц [16].

В данном методе наночастицы образуются во время конденсации плазменного факела, образованного лазерной абляцией объемной металлической пластины, погруженной в жидкий раствор. В последние годы лазерный синтез в растворе стал надежной альтернативой традиционным методам химического восстановления для получения наночастиц благородных металлов.

Функционализация поверхности нанопорошков может контролироваться в реальном времени с помощью УФ-видимой спектроскопии плазменного резонанса.

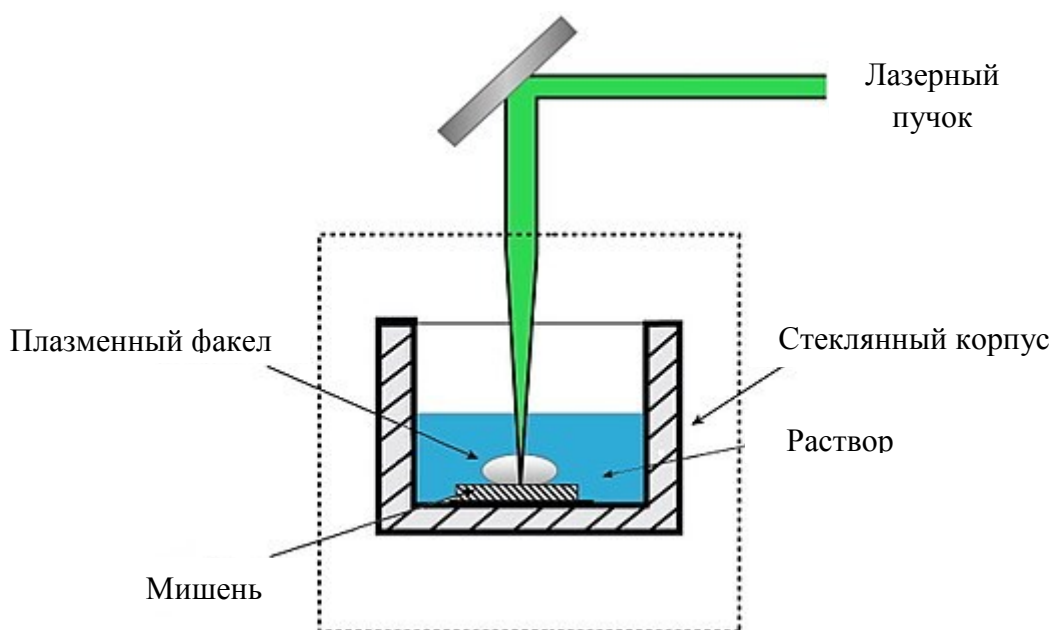


Рисунок 1.10 – Подготовка к процессу лазерной абляции в растворе

Механизм лазерной абляции зависит от физических свойств металлов и среды. Абляция металлической мишени начинается с сорбции энергии лазерного луча. Когда лазерный луч взаимодействует с металлической мишенью, генерируется тепло и происходит фотоионизация металлической мишени. После этого наночастицы металла высвобождаются из

металлической пластины в другой фазе, которая зависит от поглощенной энергии E , и плазменный факел расширяется.

Когда энергия лазерного луча достаточно высока для генерации плазменного факела, может быть достигнута приемлемая скорость абляции. При лазерной абляции металлических пластин плазменный факел может образовываться с генерацией фотона и звука. Это явление ограничено металлической пластиной. Во время лазерной абляции металлической пластины рядом с металлической мишенью возникают некоторые термодинамические явления. Кроме того, иногда миграция частиц из металлической мишени обусловлена фотоионизацией. Некоторые физические свойства, включая размер и концентрацию наночастиц в жидкости, зависят от фазовой однородности материала, выделяющегося в жидкость при облучении металлической мишени [17].

Фемтосекундные лазерные импульсы могут высвобождать электроны из металлических пластин быстрее, чем тепловое воздействие электронно-фотонных явлений. Но пикосекундные и наносекундные лазерные импульсы могут передавать энергию на временной шкале, более длительной, чем фемтосекундный лазерный импульс, поэтому могут возникать процессы тепловой релаксации мишени, и во время лазерной абляции могут наблюдаться фототермические или фотомеханические явления. Следовательно, абляция металлической мишени начинается между 10 и 80 пс, а плазма сформируется через 10 нс. Поэтому при абляции металлических пластин с помощью ультракороткого импульсного лазера (10^{-15} и 10^{-12} с) задержка между выбросом наночастиц и взаимодействием лазерного луча с металлической мишенью не наблюдается. Понятие этой задержки важно для механизма абляции. Поглощение лазерного луча повышает температуру плазмы и способствует распылению материала, содержащегося в факеле. Следовательно, фазовые материалы, выделяющиеся из металлической мишени, гомогенизируются. С другой стороны, энергия лазера, поглощаемая мишенью, уменьшается из-за оптического экранирования плазменного

факела, в то время как абляция мишени за счет взаимодействия с плазменным факелом усиливается из-за повышенной температуры плазмы и сечения поглощения. Тем не менее, эффективность абляции зависит от эффектов поглощения или облучения на коротких волнах. Металлические наночастицы обычно имеют сильный плазмонный резонанс или межзонные переходы в УФ-видимом спектре; следовательно, лазерный луч может взаимодействовать и поглощаться наночастицами металла, которые генерировались в жидкости. Плазма имеет тенденцию поглощать лазерный луч на коротких длинах волн в процессе абляции. Поэтому связь между коэффициентом поглощения и эффективностью абляции проявляется нелинейно, и эти явления минимальны при длине волны лазерного луча в инфракрасном диапазоне.

Образование наночастиц происходит при охлаждении плазменного факела. Рост и слияние ядер являются преобладающими механизмами формирования наночастиц металлов с использованием метода лазерной абляции.

Получение металлических наночастиц с помощью лазерной абляции металлической мишени требует наличия плазменного факела, при этом должна быть обеспечена минимальная плотность атомов металла для образования наночастиц металла в растворителе.

1.3 Плазмохимический синтез диоксида циркония из водно-органических нитратных растворов

Плазмохимический синтез диоксида циркония основан на процессах плазмотермического термодиструкции и денитрации водных растворов солей металлов с последующей конверсией в порошки оксидов в потоке плазмы. Сущность плазмохимического метода состоит в том, что поток диспергируемого раствора смешивается с потоком плазмы [18]. Схема

процесса переработки растворов в плазмохимическом реакторе (рис. 2.1) протекает в три стадии и включает:

- смешение капель раствора с высокотемпературным газом (плазмой) до температуры испарения (зона 1);
- испарение растворителя (зона 2);
- нагрев, термическое разложение растворенных веществ с образованием целевого продукта (зона 3);
- закалка продуктов реакции (зона 4).

Такое деление на стадии условно, поскольку часть процессов протекает параллельно. Так, распыленный форсункой раствор подается в зону смешения 1 реактора (рис. 2.1), где смешивается с плазменными струями. В результате межкомпонентного теплообмена в зоне 2 капли раствора нагреваются плазмой до температуры кипения и происходит удаление растворителя из раствора. Далее в зоне 3 происходит нагревание обезвоженной соли до температуры начала термического разложения и разложение соли до оксидов. Температура образующихся частиц близка к температуре газового потока. Двухфазный поток, содержащий целевые продукты в виде твердых частиц, распределенных в газовой фазе, выводится из реактора и, при необходимости, подвергается закалке в зоне 4. Далее система подается на разделение и очистку.

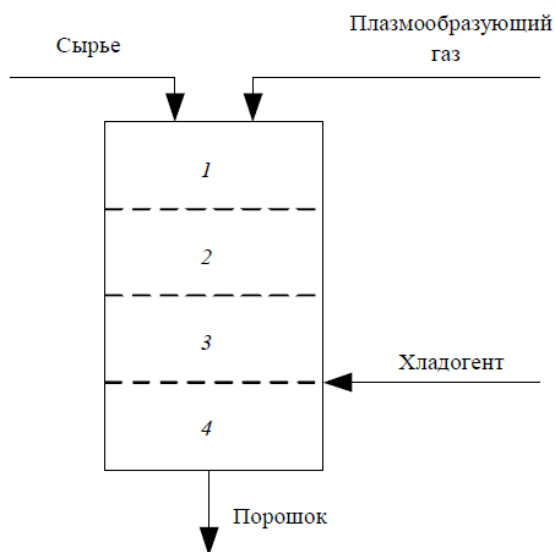


Рисунок 1.11 – Схема переработки растворов в плазмохимическом реакторе

Процесс плазмохимического синтеза дисперсных оксидов является многостадийным и включает распыление жидкого прекурсора с образованием полидисперсных капель в объеме реактора, движение капель в потоке газообразного теплоносителя, нагрев и испарение капель, сопровождающиеся диффузией и кристаллизацией соли металла в объеме капли, термолизом соли с образованием микропористой структуры оксида металла при повышении температуры и, наконец, ее спеканием с образованием твердой частицы определенной морфологии (рис. 4.1) [19].

2 Термодинамический расчет процесса плазмохимического синтеза диоксида циркония

В рамках данной работы проведено термодинамическое моделирование процесса плазмохимического синтеза нанопорошков диоксида циркония.

Плазменная обработка только диспергированных смесевых нитратных растворов (СНР) требует огромных затрат электрической энергии (до 10 кВт·ч/кг). Добавление горючего компонента (ацетон, этанол и др.) в СНР приводит к резкому снижению затрат электрической энергии и обеспечивает одностадийную и энергоэффективную плазменную обработку СНР в виде диспергированных ВОНР (до 0,1 кВт·ч/кг).

В качестве исходного сырья может быть использована соль циркония – нитрат цирконила ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), имеющий растворимость в воде 56,67 г/100 мл.

С учетом растворимости солей в воде, получим соотношения между компонентами для водно-нитратного раствора (ВНР). Результаты расчетов представлены в таблице 2.1.

В работе проведены исследования различных ВОНР на основе смесевых нитратных растворов циркония (СНР): «СНР-метанол», «СНР-этанол», и «СНР-ацетон».

Выбор оптимальных по составу ВОНР и режимов плазмохимического синтеза диоксида циркония в воздушной плазме проведем путем термодинамического моделирования.

2.1 Расчет показателей горючести и состава водно-органических нитратных растворов

Низшая теплотворная способность водно-органических нитратных растворов определялась по уравнению:

$$Q_n^p = \frac{(100 - W - A) \cdot Q_n^c}{100} - \frac{2,5 \cdot W}{100}, \quad (2.1)$$

где Q_n^c – низшая теплотворная способность горючего компонента в составе водно-органического нитратного раствора, МДж/кг;

W и A – содержание воды и негорючих компонентов, %;

2,5 – значение скрытой теплоты испарения воды при 0°C, МДж/кг.

Авторами работ [20,21] показано, что оптимальные по составу ВОНР, имеющие $Q_n^p \geq 8.4$ МДж/кг, могут обеспечить существенное снижение энергозатрат на плазмохимический синтез сложных оксидных композиций.

В таблице 2.1 показано влияние состава на низшую теплотворную способность ВОНР «нитрат цирконила- вода-ацетон».

Таблица 2.1 – Определение оптимального состава ВОНР-3

C_3H_6O , %	H_2O , %	$ZrO(NO_3)_2$, %	$Q_{н}^p$, МДж/кг
10	57,4	32,6	1,7
30	44,7	25,3	8,3
31	44	25	8,6
40	38,3	21,7	11,7
50	31,9	18,1	15
70	19,1	10,9	21,6
90	6,4	3,6	28,2

Для образования следующих сложных оксидных композиций определены оптимальные по составу растворы ВОНР, имеющие $Q_n^p \geq 8.4$ МДж/кг:

- ВОНР-1 (47 % CH_4O : 34 % H_2O : 19 % $ZrO(NO_3)_2$) на основе метанола (74 % воздуха : 26 % ВОНР);
- ВОНР-2 (36 % C_2H_6O : 41 % H_2O : 23 % $ZrO(NO_3)_2$) на основе этанола (73 % воздуха : 27 % ВОНР);
- ВОНР-3 (31 % C_3H_6O : 44 % H_2O : 25 % $ZrO(NO_3)_2$) на основе ацетона (72 % воздуха : 28 % ВОНР).

Для дальнейших расчетов с целью получения экспериментальных образцов порошков был выбран оптимальный по составу ВОНР-3 на основе ацетона. Преимущество применения ацетона обусловлено высокой теплотворной способностью, высокой взаимной растворимостью и доступностью.

2.2 Термодинамический расчет процесса плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций из растворов ВОНР

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки композиций ВОНР-1, ВОНР-2 и ВОНР-3 в воздушной плазме.

Термодинамические расчеты равновесных составов продуктов плазменной обработки растворов ВОНР проведены с использованием лицензионной программы термодинамического расчета состава фаз произвольных гетерогенных систем «TERRA» [22].

Расчеты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), для широкого интервала температур: (300–4000 К) и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (0,1–0,95).

Для выбора оптимального режима процесса необходимо учитывать несколько факторов. Первый – адиабатическая температура плазменной обработки ВОНР должна быть не менее 1200°C, что необходимо для полного дожигания горючей компоненты ВОНР до CO_2 и H_2O . Второй – минимальная доля воздушного теплоносителя, обеспечивающая максимальный выход целевого продукта без образования углерода (сажи) в продуктах плазменной обработки.

Для расчета адиабатической температуры плазменной обработки ВОНР использовалась формула:

$$T_{\text{а.д.}} = \frac{Q_{\text{н}}^{\text{р}} + c_{\text{отх}} \cdot t_{\text{отх}} + \alpha \cdot \vartheta_{\text{ок}}^0 \cdot c_{\text{ок}} \cdot t_{\text{ок}}}{\vartheta \cdot c} \quad (2.2)$$

где $c_{\text{отх}}$ – средняя массовая теплоемкость жидкой композиции, кДж/(кг·град);

$t_{\text{отх}}$ – температура жидкой композиции, °С;

α – коэффициент расхода окислителя;

$\vartheta_{\text{ок}}^0$ – теоретический расход окислителя, м³/м³;

$c_{\text{ок}}$ – средняя теплоемкость окислителя, (кДж/м³/град);

$t_{\text{ок}}$ – температура окислителя, °С;

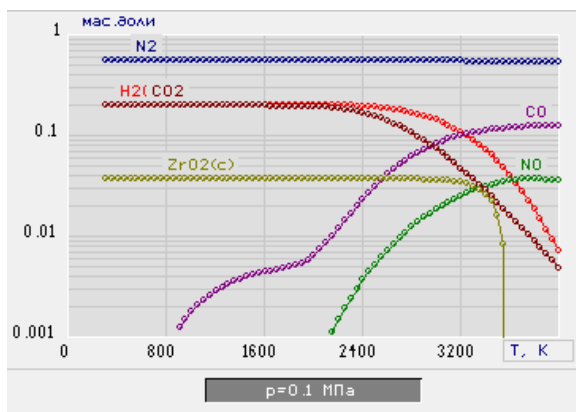
ϑ и c – выход и средняя объемная теплоемкость продуктов сгорания горючих компонентов композиции соответственно, м³/кг и МДж/(м³·град) [23];

В таблице 2.2 показано влияние массовой доли воздуха на адиабатическую температуру плазменной обработки композиции ВОНР-3.

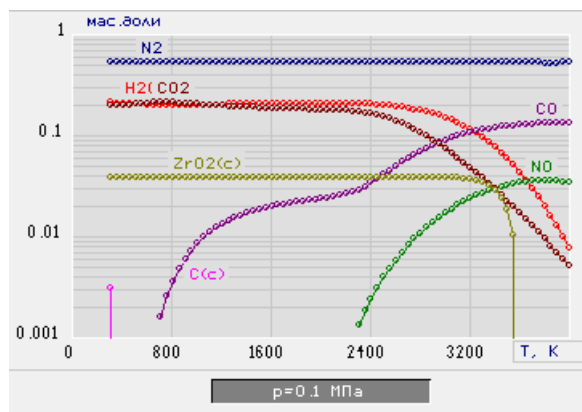
Таблица 2.2 – Влияние массовой доли воздуха на адиабатическую температуру плазменной обработки ВОНР-3

Воздух, %	H ₂ O, %	ZrO(NO ₃) ₂ , %	C ₃ H ₆ O, %	T _{ад} , °С
50	20,4	11,6	18,0	750
60	16,3	9,3	14,4	885
70	12,3	6,9	10,8	1075
76	9,8	5,6	8,6	1204
80	8,2	4,6	7,2	1260

На рисунке 2.1 представлены равновесные составы основных газообразных и конденсированных продуктов обработки ВОНР-3 в воздушной плазме при массовой доле воздуха 76 %.



а)



б)

Рисунок 2.1 – Равновесные составы основных газообразных и конденсированных продуктов обработки ВОНР-3 в воздушной плазме: а) (76 % воздух: 24 % ВОНР-3); б) (74 % воздух: 26 % ВОНР-3)

Из анализа полученных данных, приведенных в таблице 2.2 и на рисунке 2.1, следует, что массовая доля воздуха 76 % обеспечивает получение в конденсированной фазе целевого продукта ZrO_2 в широком диапазоне температур без образования углерода. Снижение массовой доли воздуха ниже 76 % приводит к образованию углерода в составе продуктов. Повышение массовой доли воздуха выше 76 % не изменяет состав продуктов в конденсированной фазе, а приводит лишь к уменьшению массовой доли получаемого целевого продукта в виде диоксида циркония.

3 Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза нанодисперсных порошков оксида циркония из диспергированных водно-органических нитратных растворов проводились на лабораторном плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» [24], схема которого представлена на рисунке 3.1.

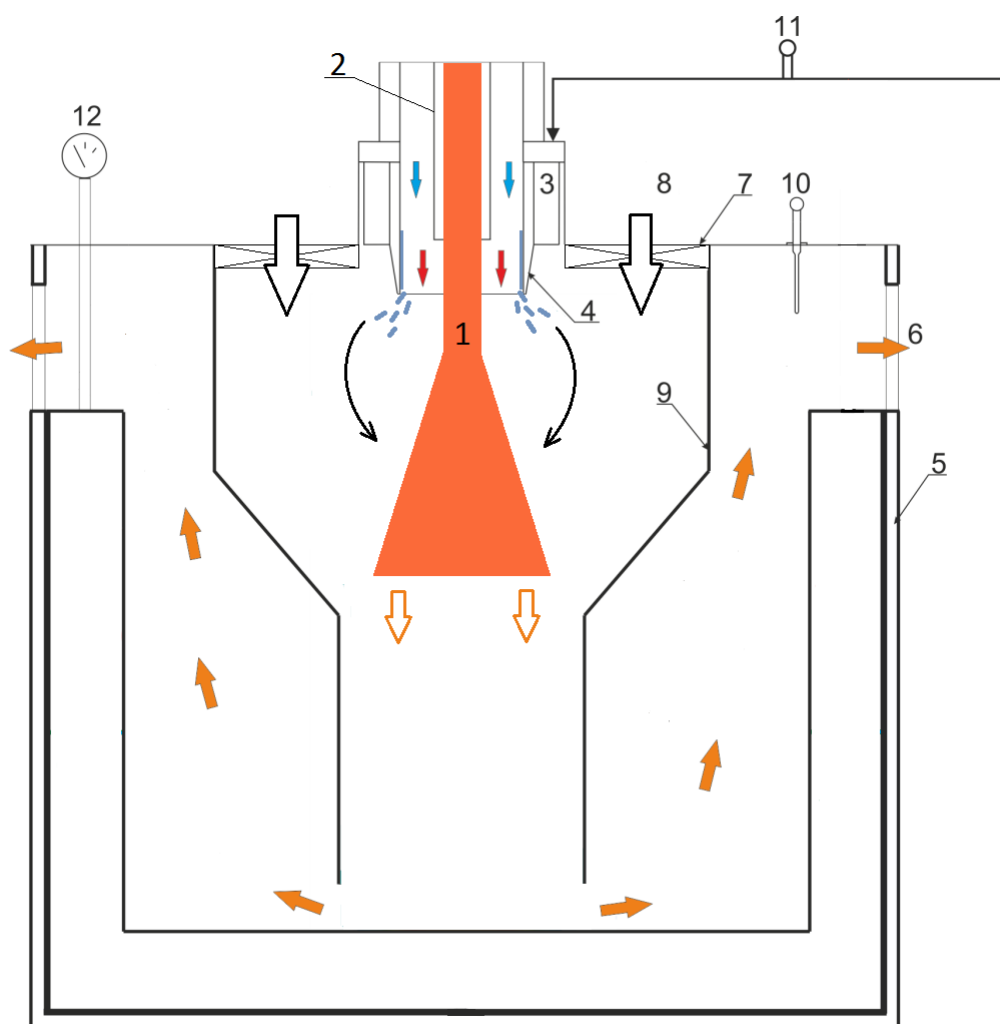


Рисунок 3.1 – Схема узла диспергирования плазменного реактора
1 – плазменный факел ВЧФ-плазмотрона; 2 – кварцевая разрядная камера; 3 – втулка; 4 – роторная форсунка; 5 – корпус реактора; 6 – отходящие газы; 7 – шибер; 8 – забор воздуха; 9 – реактор; 10, 11 – термопары; 12 – манометр.

Для подготовки ВОНР использовалась соль нитрата цирконила ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которая растворялась в воде согласно значению ее растворимости (56,67 г/100 мл воды). Далее раствор смешивался с ацетоном в необходимой пропорции (таблицы 2.1, 2.2) для получения композиции ВОНР-3.

Прекурсор – ВОНР-3 подается на вращающуюся роторную форсунку 4, которая диспергирует его в виде капель в зону плазменного реактора 9. Чтобы капли не попадали на стенки реактора, используется закрутка потока с помощью импеллера, а также шибер 7, с помощью которого регулируется поток воздуха, уносящий капли в зону плазменного факела 1, где и происходит их нагрев, испарение растворителя, концентрация и термолиз соли. Далее образованные порошки диоксида циркония поступают в узел мокрой очистки, где улавливаются водой, поступающей с барботажных аппаратов.

Контроль температуры в реакторе осуществляется высокоточным цифровым пирометром (IPE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После предварительной подготовки эти порошки направлялись на исследования: сканирующую электронную микроскопию для изучения морфологии и размера частиц, БЭТ-анализ для определения величины удельной поверхности порошка и рентгенофазовый анализ для изучения фазового состава пробы.

4 Анализ полученных результатов

Рентгенограммы полученных порошков снимались на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. На рисунке 4.1 представлены результаты исследования фазового состава образцов порошков, полученных из композиции ВОНР-3.

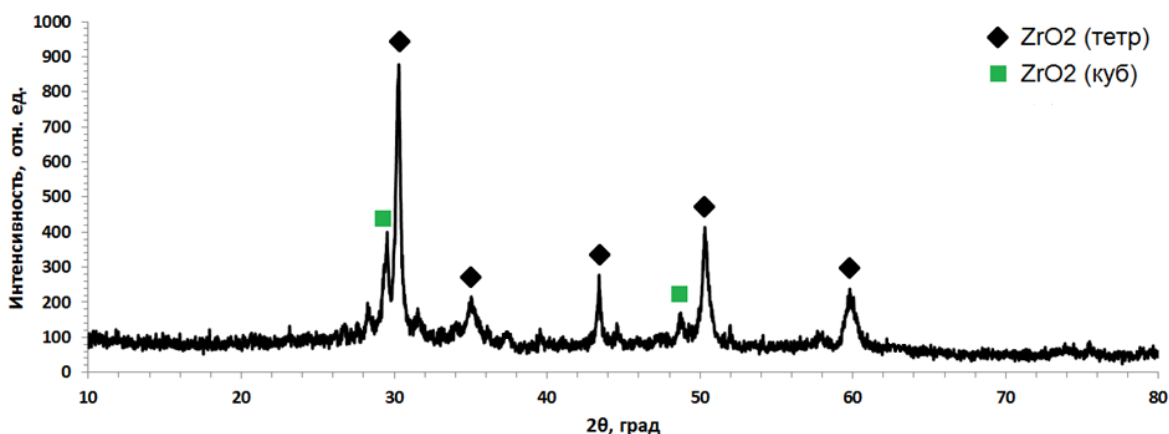


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы образцов порошков, полученных из композиций ВОНР-3

Анализ рентгенограммы образца порошка показывает, что основным продуктом пробы является диоксид циркония (ZrO_2), находящийся в тетрагональной фазе, также в пробе присутствует диоксид циркония в кубической фазе.

С помощью данных рентгенограммы можно рассчитать средний размер области когерентного рассеяния (ОКР). ОКР - это характерная область кристалла, которая рассеивает рентгеновское излучение когерентно. Размер ОКР позволяет оценить размеры кристаллитов в поликристаллах или нанопорошков.

Расчёт ОКР проводился методом Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} ,$$

где k – безразмерный коэффициент формы частицы,

λ – длина волны рентгеновского излучения (м),

b – ширина пика на половине высоты (рад.),

θ – угол дифракции (град.).

Средний размер ОКР в кубической фазе – 64 нм, в тетрагональной – 68 нм. Средний размер ОКР всех частиц – 66 нм.

Для исследования размера и морфологии частиц полученных порошков использовался сканирующий (растровый) электронный микроскоп JSM-7500FA фирмы JEOL, Япония. Предельное пространственное разрешение микроскопа – 1 нм, максимальное увеличение – 1000000 крат.

На рисунке 4.2 изображена микрофотография (СЭМ) частиц порошка диоксида циркония.

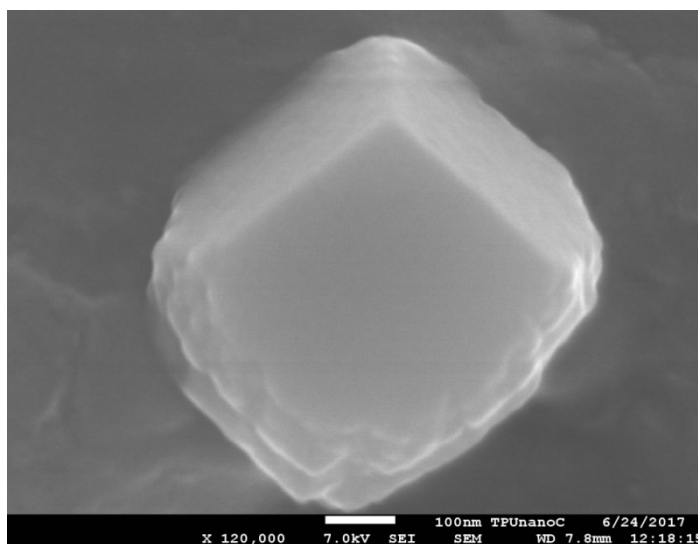


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение частиц порошка диоксида циркония

Анализ морфологии частиц оксида циркония по СЭМ-изображению показывает, что порошок состоит из агломератов, включающих зерна размером 60-110 нм, что подтверждает принадлежность порошка диоксида циркония, полученного в процессе плазмохимического синтеза, к классу наноразмерных.

Также для исследования размера и морфологии частиц полученных порошков использовался просвечивающий электронный микроскоп Philips CM 30, Нидерланды.

На рисунке 4.3 изображена микрофотография (ПЭМ) частиц порошка диоксида циркония.

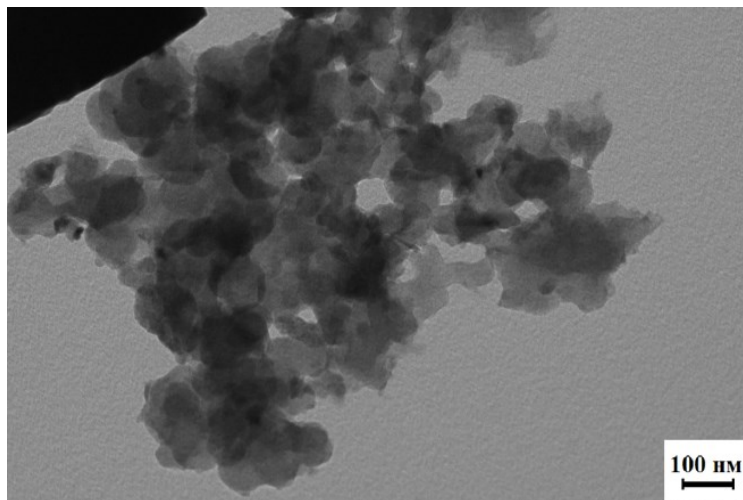


Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображение частиц порошка диоксида циркония

Анализ морфологии частиц оксида циркония по ПЭМ-изображению показывает, что порошок состоит из частиц округлой формы в пределах 100 нм.

Полученные снимки позволили оценить распределение по размерам частиц порошка диоксида циркония, полученных в результате плазмохимического синтеза из ВОНР. Результаты представлены на рисунке 4.4. Пик распределения частиц (32 % от общего количества) по размерам находится в диапазоне 60-69 нм.

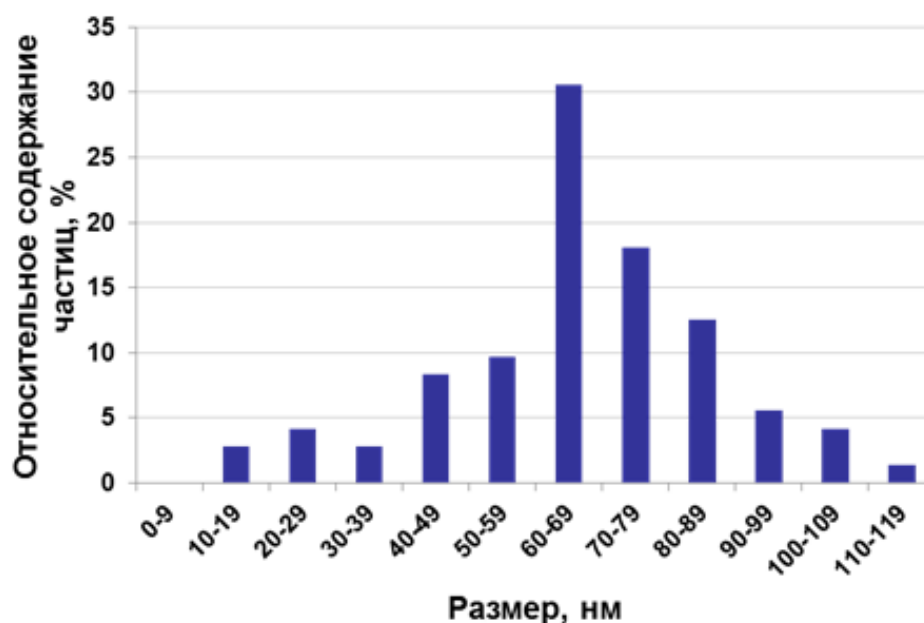


Рисунок 4.4 – Распределение частиц нанопорошка по размерам

В данной работе для анализа удельной поверхности нанопорошков диоксида циркония использовался сорбтометр Сорби-М. Результаты измерения величины удельной поверхности нанопорошка циркония представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты измерения величины удельной поверхности нанопорошков оксида циркония на сорбтометре Сорби-М

Измерение	Удельная поверхность порошка ZrO_2 , m^2/g
1	11,64
2	12,69
3	13,62
Среднее значение	12,65

Величина удельной поверхности $S_{уд}$ нанопорошка позволяет косвенно определить средний размер его частиц d . Для реальных порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, средний размер частиц d определяется по формуле:

$$d = \frac{6}{S_{уд} \rho},$$

где ρ – плотность материала нанопорошка.

В таблице 4.2 представлены результаты расчета размеров частиц нанопорошков циркония по величине удельной поверхности. При расчете использовались табличные значения плотности оксида циркония $5,03 \text{ г/см}^3$.

Таблица 4.2 – Результаты расчета размеров частиц нанопорошка ZrO_2 по величине удельной поверхности

Расчет	Размер частиц порошка ZrO_2 , нм
1	90,43
2	82,95
3	77,29
Среднее значение	83,21

Результаты расчетов размеров частиц по величине удельной поверхности нанопорошков оксида циркония удовлетворительно согласуются с результатами, полученными после сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии образцов данных порошков.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В данной научно-исследовательской работе проводится исследование влияния органического компонента на показатели горючести водно-органических растворов на основе нитрата цирконила, определяются режимы для плазмохимического синтеза порошков диоксида циркония и исследуются их физико-химические свойства.

На данный момент важными аспектами являются планирование и организация научно-исследовательских работ. Однако необходимо уделять большое внимание анализу с точки зрения ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

В данном разделе части выпускной квалификационной работы рассмотрены нижеперечисленные вопросы:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- планирование научно-исследовательской работы;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В ходе выполнения данной работы был проведен термодинамический анализ процесса плазменной обработки ВНР в виде оптимальных по составу ВОНР «ВНР + ацетон» и определены режимы работы системы «ВЧГ – ВЧФП», обеспечивающие их энергоэффективную обработку в воздушной

плазме с получением в конденсированной фазе требуемых целевых продуктов.

Результаты нашей работы могут быть использованы для создания технологий и оборудования, предназначенных для переработки жидких отходов и синтеза мелкодисперсных порошков различных оксидов металлов. Потенциальными потребителями могут являться предприятия занимающиеся производством нанопорошков для различных целей.

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты.

Для сравнения выбраны два метода получения дисперсных порошков: плазмохимический (исследуемый нами) и золь-гель метод (K1). Золь-гель процесс — технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

Таблица 5.1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{кл}	К _ф	К _{кл}
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Производительность	0,2	5	4	1	0,8
2. Удобство в эксплуатации	0,05	5	3	0,25	0,15
3. Надежность	0,1	5	5	0,5	0,5
4. Уровень шума	0,05	3	5	0,15	0,25
5. Безопасность	0,1	5	5	0,5	0,5
Экономические критерии оценки эффективности					
1. Энергосбережение	0,4	4	4	1,6	1,6
2. Потребность в ресурсах	0,1	5	3	0,5	0,3
Итого	1	32	29	4,5	4,1

Из представленной таблицы можно сделать вывод, что оба процесса одинаково эффективны, но все же золь-гель метод немного уступает плазмохимическому. Основной акцент делается на разнице производительности этих двух процессов. Поэтому с точки зрения производительности исследуемый нами метод получения нанопорошков более эффективный. Также неоспоримым преимуществом выбранного нами процесса является его удобство в эксплуатации, требующее намного меньше средств и времени.

5.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны),

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

Сильные стороны – это факторы, характеризующие конкурентоспособную сторону научно-исследовательского проекта.

Сильными сторонами разрабатываемой технологии получения нанопорошков диоксида циркония можно назвать следующие свойства и особенности:

- Одностадийность процесса;
- Малое время протекания процесса (десятые доли секунды);
- Затраты электрической энергии на процесс не более 0,1 кВт*ч/кг;
- Получение дополнительной тепловой энергии (до 2кВт*ч/кг) на бытовые технологические нужды;
- Экологичность метода. При работе на установке все выделяемые вещества находятся, в пределах нормы, не происходит загрязнения окружающей среды;
- Наличие необходимого оборудования для проведения испытания предлагаемой технологии.

Слабые стороны – это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, которые препятствуют достижению его целей.

Слабыми сторонами разрабатываемой технологии можно назвать следующие свойства и особенности:

- Опытное оборудование не является ядерно-безопасным;
- Отсутствие экономической мотивации у предприятий.

Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта.

К возможностям данной технологии можно отнести:

- Создание рынка по методам получения нанопорошков оксидов металлов;
- Появление дополнительного спроса на новую технологию;
- Внедрение исследованных методов интенсификации на предприятия.

Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем.

К угрозам по отношению к технологии можно отнести:

- Отсутствие спроса на новые технологии производства из-за малой известности метода и ограниченности дополнительных финансовых ресурсов на использование нового у организаций;
- Несвоевременное финансовое обеспечение.

Таблица 5.2 – Матрица SWOT

Сильные стороны	Слабые стороны
C1. Одностадийность процесса	Сл1. Опытное оборудование не является ядерно-безопасным Сл2. Отсутствие экономической мотивации у предприятий к переходу на плазменную переработку промышленных отходов
C2. Малое время протекания процесса (десятичные доли секунды)	
C3. Затраты электрической энергии на процесс не более 0,1 кВт*ч/кг	
C4. Получение дополнительной тепловой энергии (до 2кВт*ч/кг) на бытовые технологические нужды	
C5. Экологичность метода. При работе на установке не происходит загрязнения окружающей среды.	
C6. Наличие необходимого оборудования для проведения испытания предлагаемой технологии.	
Возможности	Угрозы
B1. Создание рынка по методам получения нанопорошков оксидов металлов.	У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства из-за малой известности метода
B2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.	У2. Несвоевременное финансовое обеспечение.

Далее проведем поиск соответствий сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды и построим итоговую матрицу SWOT – анализа. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

Таблица 5.3 Итоговая матрица SWOT– анализа.

Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1.Одностадийность процесса С2. Малое время протекания процесса (десятичные доли секунды) С3. Затраты электрической энергии на процесс не более 0,1 кВт*ч/кг С4. Получение дополнительной тепловой энергии (до 2кВт*ч/кг) на бытовые технологические нужды С5. Экологичность метода. При работе на установке, не происходит загрязнения окружающей среды. С6. Наличие необходимого оборудования для проведения испытания предлагаемой технологии.		Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1.Опытное оборудование не является ядерно-безопасным Сл2.Отсутствие экономической мотивации у предприятий
Возможности: В1. Создание рынка по методам получения нанопорошков оксидов металлов. В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт.	В1С1С2С3С4С5, В2С1С2С3С5. Из данной комбинации видим, что вышеперечисленные сильные стороны благотворно влияют на возможность создания рынка по переработке жидких радиоактивных отходов и появление дополнительного спроса на продукты, которые появляются после переработки. Исследуемый метод является более экологичным, а также способствует быстрому времени протекания процесса.	В1Сл2, В2Сл1Сл2. Анализ показывает, что создание рынка появления дополнительного спроса могут существенно улучшить сложное финансовое положение и повысить интерес компаний, оказывающих инженеринговые услуги.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Несвоевременное финансовое обеспечение	У1С1С3С5, У2С1С3С5С6. Проведя анализ сильных сторон и угроз, видно, что вышеуказанные сильные стороны проекта, а именно использование экологически чистых технологий, одностадийность процесса и проведение экспериментов в строго ограниченном технологическом месте способствуют понижению процента угроз исследования.	Угрозы могут отрицательно сказаться на реализации данной установки в научно-исследовательской деятельности, так как малый спрос и появление более актуальных методик могут сыграть свою роль.

5.2 Планирование научно-исследовательской работы

5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Экономическая часть настоящей работы включает в себя планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

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

Для выполнения научных исследований сформирована рабочая группа, в состав которой входят научный руководитель и студент, выполняющий научно-исследовательскую работу.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления. Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок составления этапов и работ приведен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Категория	Этап	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка ТЗ	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель Магистрант
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Магистрант
	3	Анализ исходных данных	Магистрант
	4	Выбор направления исследований	Магистрант Руководитель
	5	Календарное планирование работ по теме	Магистрант Руководитель

Продолжение таблицы 5.4

Теоретические и экспериментальные исследования	6	Моделирование технологического процесса на ПК	Магистрант
	7	Экспериментальное исследование	Магистрант Руководитель
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ и обработка полученных результатов	Магистрант Руководитель
	9	Оценка эффективности полученных результатов	Магистрант Руководитель
	10	Оформление пояснительной записки к ВКР	Магистрант
	11	Подготовка к защите ВКР	Магистрант

5.2.2 Определение трудоемкости выполнения НИР

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

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{min\ i} + 2t_{max\ i}}{5}, \quad (5.1)$$

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

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

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

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так

как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (5.2)$$

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

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

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

5.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

Показатель технической готовности темы характеризует отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период дипломного проектирования составляет примерно 6 месяцев, включая производственную практику, и дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ки} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \quad (5.3)$$

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

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

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}, \quad (5.4)$$

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

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

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

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} округлены до целого числа.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 118} \approx 1,48$$

Все рассчитанные значения сведены в таблицу 5.5.

Таблица 5.5 – Временные показатели проведения научного исследования

Этап	Трудоёмкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	$t_{\min}$, чел-дни	$t_{\max}$, чел-дни	$t_{\text{ожид}}$, чел-дни			
1	7	10	8,2	М, Р	4,1	12
2	14	18	15,6	М	15,6	23
3	7	10	8,2	М	8,2	12
4	6	9	7,2	М, Р	3,6	5
5	2	3	2,4	М, Р	1,2	4
6	20	30	24	М	24	36
7	14	20	16,4	М, Р	8,2	12
8	25	40	31	М, Р	15,5	46
9	5	7	5,8	М, Р	2,9	4
10	17	25	20,2	М	20,2	30
11	7	11	8,6	М	8,6	13
Итого:			147,6		112,1 / 35,5	197

5.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Целью планирования бюджета для проведения НТИ является экономически обоснованное определение величины затрат на ее выполнение.

В формирование НТИ включаются все затраты, связанные с ее выполнением независимо от источника финансирования. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат

по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

Рассчитаем те, которые имеются в нашей работе.

5.3.1 Расчет материальных затрат

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

К категории материалов относят:

- сырьё, основные и вспомогательные материалы;
- покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия;
- электроэнергия и вода на технологические цели.

Некоторые материалы: ВЧ-генератор, масла и реагенты являются собственностью Отделения ядерно-топливного цикла, поэтому в расчет показателей затрат не берутся.

Эксперименты проводились 4 дня по 4 часа (16 часов), мощность установки 100 кВт/час и расход охлаждающей воды (не менее) 1,8 м³/час.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{эл} = Ц_{эл} \cdot P \cdot F_{об} , \quad (5.5)$$

где $Ц_{эл}$ – тариф на промышленную электроэнергию (5,8 руб за 1 кВт·ч);

P – мощность оборудования, кВт;

$F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{\text{эл}} = 5,8 \cdot 100 \cdot 16 = 9280 \text{ руб.}$$

Затраты на водоснабжение рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{вд}} = \Pi_{\text{вд}} \cdot Q \cdot F_{\text{об}}, \quad (5.6)$$

где $\Pi_{\text{вд}}$ – тариф на промышленное водоснабжение (8 руб за 1 м³);

Q – расход воды, м³;

$F_{\text{об}}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{\text{вд}} = 8 \cdot 1,8 \cdot 16 = 230,4 \text{ руб.}$$

Материальные затраты находятся по формуле:

$$C_{\text{м}} = C_{\text{эл}} + C_{\text{вд}}, \quad (5.7)$$

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_{\text{м}} = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{\text{расх}i}, \quad (5.8)$$

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

$N_{\text{расх}i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

Π_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно – заготовительные расходы.

$$Z_{\text{м}} = 9280 + 230,4 = 9510,4 \text{ руб.}$$

Транспортно – заготовительные расходы не учитывались, поэтому не было умножения на коэффициент k_T .

5.3.2 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя

из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (5.9)$$

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

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $З_{осн}$).

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

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (5.10)$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 4.7.);

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d}, \quad (5.11)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб. (в качестве месячного оклада магистрант берет заработную плату как техник научной лаборатории изотопного анализа и технологий Инженерной школы ядерных технологий, з/п – 11196 руб.; оклад руководителя - 26 300 руб.);

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

- при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;
- при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-

технического персонала, раб. дн. (таблица 5.7).

Баланс рабочего времени представлен в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней -выходные + праздничные дни	118	118
Потери рабочего времени -отпуск	24	24
-невыходы по болезни	–	–
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{ТС}} \cdot k_p, \quad (5.12)$$

где $З_{\text{ТС}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб. (для доцента, кандидата наук $З_{\text{ТС}}$ составляет 26300 руб.);

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

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.8.

Таблица 5.8 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{ТС}}$, руб.	k_p	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	T_p , раб. дн.	$З_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	26300	1,3	34190	1717,2	35,5	60960
Инженер	11196	1,3	14555	562,3	112,1	63034
Итого $З_{\text{осн}}$						123994

5.3.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (5.13)$$

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

Таким образом, выплаты в страховые фонды составят:

$$З_{внеб} = 0,271 \cdot 123994 = 33602 \text{ руб.}$$

5.3.4 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Стоимость 1 кВт/час – составляет 5,8 руб.

Эксперименты проводились 4 дня по 4 часа (16 часов), мощность установки 100 КВт/час и расход охлаждающей воды (не менее) 1,8 м³/час.

Затраты на электропитание плазматрона считались выше и составляют 9510 руб.

Рассчитаем затраты на электроэнергию, потребляемую компьютером. Будем считать, что работа за компьютером занимала 74 дня по 4 часа в день.

Мощность, потребляемая компьютером равна примерно 0,4 кВт/ч.

$$C_{комп} = 5,8 \cdot 0,4 \cdot 4 \cdot 74 = 687 \text{ руб.}$$

Итого на накладные расходы:

$$C_{накл} = C_{плазм} + C_{комп} = 9510 + 687 = 10297 \text{ руб.}$$

5.3.5 Контрагентные расходы

Контрагентные расходы включают затраты, связанные с выполнением

каких-либо работ по теме сторонними организациями.

Расчет величины этой группы расходов зависит от планируемого объема работ и определяется из условий договоров с контрагентами.

Так как при проведении научно-технических исследований все подготовительно-отладочные работы, технологические операции и расчеты были осуществлены на базе ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ с имеющимся оборудованием и расходными материалами только научным руководителем и дипломником без привлечения сторонних организаций, то в данном случае можно говорить, что контрагентные расходы отсутствуют.

5.3.6 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

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

Полученные нанопорошки диоксида циркония необходимо проанализировать. Анализы были проведены в Научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» СФТИ ТГУ.

Стоимость работ складывается из проведенных анализов:

- Определение удельной поверхности методом БЭТ – 1450 руб.
- Пробоподготовка для проведения сканирующей электронной микроскопии с разрешением до 1 нм – 160 руб.
- Проведение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с разрешением до 1 нм – 2400 руб.
- Пробоподготовка для проведения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с разрешением до 0,14 нм – 230 руб.

- Проведение ПЭМ с разрешением до 0,14 нм – 2700 руб.
- Проведение рентгеноструктурного анализа – 1450 руб.

Суммарная стоимость проведенных анализов – 8390 руб.

5.3.7 Расчет затрат на научные и производственные командировки

Затраты на научные и производственные командировки исполнителей определяются в соответствии с планом выполнения темы и с учетом действующих норм командировочных расходов различного вида и транспортных тарифов.

Так как при проведении НТИ не было научных и производственных командировок, то в данном случае можно говорить, что затраты на научные и производственные командировки отсутствуют.

5.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Составим бюджет затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения, приведен в таблице 5.10.

Таблица 5.10. – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	9510	Пункт 4.3.1
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	123994	Пункт 4.3.2
3. Отчисления во внебюджетные фонды	33602	Пункт 4.3.3
4. Накладные расходы	687	Пункт 4.3.4
5. Затраты на специальное оборудование	8390	Пункт 4.3.6
6. Бюджет затрат НТИ	176183	Сумма ст. 1–5

Для выполнения данных исследований были задействованы два исполнителя: научный руководитель и магистрант. Из вышеизложенной калькуляции видно, что для реализации данного проекта необходимо 197 календарных дня, суммарный бюджет научно-технического исследования составил 176 тыс. рублей.

Эта сумма оправдывается перспективами применения плазменного метода, а также установки на его основе для проведения по переработке жидких радиоактивных отходов.

5.4 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представляет собой временное структурное образование, создаваемое для достижения поставленных целей и задач проекта и включающее в себя всех участников процесса выполнения работ на каждом этапе.

Данной исследовательской работе соответствует функциональная структура организации (рисунок 5.1). То есть организация рабочего процесса выстроена иерархически: у каждого участника проекта есть непосредственный руководитель, сотрудники разделены по областям специализации, каждой группой руководит компетентный специалист (функциональный руководитель).



Рисунок 5.1 – Организационная структура научного проекта

5.5 Определение ресурсоэффективности исследования

Эффективность планируемого исследования можно оценить на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Данный показатель определяется из двух средневзвешенных величин:

- финансовой эффективности;
- ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (5.14)$$

где I_{Φ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

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

$\Phi_{\max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

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

Представим расчет в виде таблицы.

Таблица 4.10 – Интегральный финансовый показатель

	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
I_{Φ}^p	1	0,8	0,9

Интегральный показатель ресурсоэффективности определяется следующим образом:

$$I_m^a = \sum_i^n a_i \cdot b_i^a, \quad I_m^p = \sum_i^n a_i \cdot b_i^p, \quad (5.15)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i – бальная оценка i -го варианта исполнения аналога и разработки, устанавливаемая экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности представим в виде таблицы 5.11.

Таблица 5.11 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Производительность	0,2	5	4	3
2. Энергосбережение	0,5	3	4	5
3. Надежность	0,2	4	4	5
4. Материалоемкость	0,1	5	3	3
ИТОГО	1			

$$I_{p-исп1} = 5*0,2 + 3*0,5 + 4*0,2 + 4*0,1 = 3,8;$$

$$I_{p-исп2} = 4*0,2 + 4*0,5 + 4*0,2 + 3*0,1 = 3,9;$$

$$I_{p-исп3} = 3*0,2 + 5*0,5 + 5*0,2 + 3*0,1 = 4,4.$$

Полученные результаты, позволяют сделать вывод о том, что научно-техническое исследование обладает наибольшей ресурсоэффективностью при III варианте исполнения проекта, т.е. при небольшой производительности, высокой надежности и повышенном энергосбережении.

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_{\text{м}}^p}{I_{\text{ф}}^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_{\text{м}}^a}{I_{\text{ф}}^a} \quad (5.16)$$

Таблица 5.12 – Интегральный показатель эффективности разработки и ее аналогов

	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
$I_{\text{финр}}^p$	3,8	4,88	4,89

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = I_{\text{финр}}^p / I_{\text{финр}}^a \quad (5.17)$$

$\mathcal{E}_{cp}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{\text{финр}}^p$ - интегральный показатель разработки; $I_{\text{финр}}^a$ - интегральный показатель аналога;

Таблица 5.13 – Сводная таблица параметров

№	Показатель	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3 (разработка)
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,8	0,9
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,9	4,4
3	Интегральный показатель эффективности	3,8	4,88	4,89
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,77	0,99	1

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет делать вывод о том, что разрабатываемый вариант технологии является наиболее эффективным.

В ходе выполнения данной части магистерской диссертации рассмотрены оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Проведено планирование научно-исследовательской работы, а также определена ресурсная (ресурсосберегающая), финансовая, бюджетная, социальная и экономическая эффективности исследования.

6 Социальная ответственность

Работы по дипломному проекту проводились в лаборатории изотопного анализа и технологий отделения ядерно-топливного цикла. Работа велась с использованием химических реактивов, источников питания (в т.ч. высокочастотных), электронно-вычислительной и измерительной аппаратуры. Поэтому организация безопасной и безаварийной работы требует соблюдения производственной дисциплины, уверенности знаний правил эксплуатации и техники безопасности, а также ясного представления об опасностях, которые могут появиться при выполнении работ.

Таким образом осуществляется планомерное повышение качества и эффективности средств защиты от вредных и опасных производственных факторов.

Законодательство Российской Федерации об охране труда основывается на Конституции Российской Федерации и Трудовом кодексе Российской Федерации.

Работодатель берет на себя обязанности по обеспечению безопасных условий и охраны труда в организации. Согласно Федеральному закону от 17 июля 1999 г. №181-ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (с изменениями от 20 мая 2002 г., 10 января 2003 г., 9 мая, 26 декабря 2005 г.) остановимся на некоторых понятиях.

Охрана труда – система сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности, включающая в себя правовые, социально-экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [25].

Условия труда – совокупность факторов производственной среды и трудового процесса, оказывающих влияние на работоспособность и здоровье работника [25].

Вредный производственный фактор – производственный фактор, воздействие которого на работника может привести к его заболеванию.

Опасный производственный фактор – производственный фактор, воздействие которого на работника может привести к его травме и смерти.

Безопасные условия труда – такие условия труда, при которых воздействие вредных или опасных производственных факторов на работников исключено или уровни их воздействия не превышают установленные нормы [25].

Рабочее место – место, в которое необходимо прибыть работнику для выполнения его работы.

Поставленные задачи требует использования достижений многих научных дисциплин, прямо или косвенно связанных с задачами создания безопасных условий труда. При разработке требований производственной санитарии используются результаты исследований ряда медицинских и биологических дисциплин [26].

Огромнейшее влияние на решение проблем охраны труда оказывает качество подготовки специалистов в этой области, их умение принимать верные решения в сложных и динамичных условиях современного производства [26].

Рабочие, служащие, инженерно-технические работники и руководящий состав обязан следовать правилам по охране труда и техники безопасности.

6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Научно-исследовательская работа проводилась в отделении ядерно-топливного цикла. Исследования велись на ПЭВМ, а так же использовался ВЧФ-плазменный стенд с использованием высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13.

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические,

психофизиологические.

В таблице 5.1 представлены основные виды работ, которые могут привести к воздействию опасных и вредных факторов.

Таблица 5.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Расчёт данных на ПЭВМ. Работа на плазменной установке.	—	Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и т.д.)	Пожарная опасность	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы» СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность

На работника лаборатории, проводящего экспериментальные исследования, могут воздействовать следующие факторы:

Физические:

- температура и влажность воздуха;
- шум;
- статическое электричество;
- электромагнитное поле низкой частоты;
- освещённость;
- наличие излучения.

Химические: вредные вещества (оксиды азота и углерода).

Психофизиологические:

- физические перегрузка (статическая, динамическая);
- нервно-психические перегрузки (умственные перегрузки, перегрузки анализаторов, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ВЧФ-плазмотроне и ПЭВМ

6.2.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальная удостоверение.

6.2.2 Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рис. 6.1.

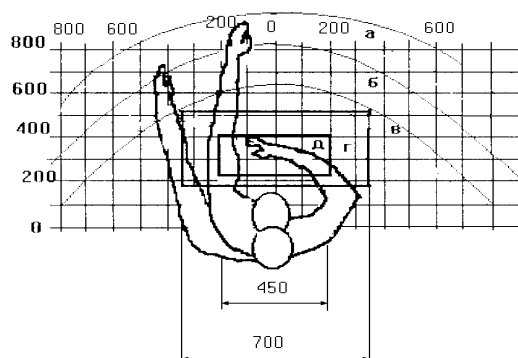


Рисунок 6.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости

- а – зона максимальной досягаемости рук;
- 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.

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне а (в центре); клавиатура – в зоне г/д; системный блок размещается в зоне б (слева); принтер находится в зоне а (справа); документация – в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть

шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15 градусов. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают

внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

6.2.3 Условия безопасности работы

Основные параметры, характеризующие условия труда – это: микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [27] и приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата.

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	40-60	0,1
Тёплый	23-25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения

вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Вентиляция — процесс удаления отработанного воздуха из помещения и замена его наружным. Система вентиляции обеспечивает отток и приток воздуха в помещении. Вентиляция обеспечивает санитарно-гигиенические условия (температуру, относительную влажность, скорость движения воздуха и чистоту воздуха) воздушной среды в помещении, благоприятные для здоровья и самочувствия человека, отвечающие требованиям санитарных норм, технологических процессов, строительных конструкций зданий, технологий хранения и т. д. Система вентиляции на плазматроне осуществляется с помощью специальных подвижных лопастей. Скорость потока воздуха через газоход (вентиляцию) равна 18,76 м/с.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20-25 °С, зимой – 13-15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основным недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. В нашем случае источником шума является откачивающий компрессор. Согласно [28] уровень шума компрессора не превышает 65 дБ, что

соответствует санитарным нормам [29]. Шум на рабочем месте может быть вызван работой ПЭВМ. Уровень шума ПЭВМ лежит в пределах 30-40 дБ, что также соответствует [29].

Электро-магнитное излучение – распространяющееся в пространстве возмущение (изменение состояния) электромагнитного поля. ВЧФ-плазматрон питается от генератора высокочастотного тока. Генератор полностью экранирован. Согласно [24], предельно допустимая величина электромагнитного воздействия от установки на человека составляет менее 0,2 мкТл. Это значение входит в допустимый порог строгих санитарных норм электромагнитного излучения.

Экран и системные блоки ПЭВМ производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [27] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5Гц-2кГц – 25В/м;
- в диапазоне частот 2кГц-400кГц – 2,5В/м.
- Плотность магнитного потока должна быть не более:
- в диапазоне частот 5Гц-2кГц – 250нТл;
- в диапазоне частот 2кГц-400кГц – 25нТл.
- Существуют следующие способы защиты от ЭМП:
- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР/час. По нормам [27] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность

экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

6.3 Электробезопасность

Электробезопасность – это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества.

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ПЭВМ или другими электрическими приборами и установками в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35 °С), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования.

Существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта электрических приборов;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании.

Электрический ток, проходя через организм человека может оказывать на него три вида воздействий:

термическое действие тока:

- появление на теле ожогов разных форм;
- перегревание кровеносных сосудов;
- нарушение функциональности внутренних органов, которые находятся на пути протекания тока.

электролитическое действие: расщепление крови и иной органической жидкости в тканях организма.

биологическое действие:

- нарушение нормальной работы мышечной системы;
- возникновение непроизвольных судорожных сокращений мышц;
- нарушению нормальной работы органов дыхания и сердца, в том числе абсолютное прекращению их функциональности.

Основными факторами поражения, которые возникают в результате действия электрического тока на человека являются:

- электрические травмы – местное повреждения тканей организма в результате действием электрического тока или электрической дуги. К электрическим травмам можно отнести такие повреждения как электрические ожоги, электрические знаки, металлизация кожи, механические повреждения;

- электрические знаки – проявляются на коже человека, который подвергся действию тока, в виде пятен овальной формы серого или бледно желтого цвета. Как правило, безболезненны, затвердевают подобно мозоли, со временем омертвевший слой кожи сходит самостоятельно;

- металлизация кожи – возникает в результате проникновения в верхний слой кожи мелких частиц металла, который оплавился под действием электрической дуги. Кожа в месте поражения становится болезненной, становится жесткой, принимает темный металлический оттенок;

- электроофтальмия – возникает в результате воспаления наружной оболочки глаз под действием ультрафиолетовых лучей

электрической дуги. Для защиты необходимо пользоваться защитными очками и масками с цветными стеклами;

- механические повреждения – проявляются под действием тока, непроизвольным судорожным сокращением мышц. Это может привести к разрыву кожи, кровеносных сосудов и нервных тканей.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок:

- отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы;

- вывешивание плакатов, указывающих место работы;
- заземление корпусов всех установок через нулевой провод;
- покрытие металлических поверхностей инструментов надежной изоляцией;

- недоступность токоведущих частей аппаратуры (заклучение в корпуса электропоражающих элементов, заклчение в корпус токоведущих частей);

- применение средств защиты:

Электрозащитные средства – это переносимые и перевозимые изделия, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги. Эти средства должны обеспечивать высокую степень защиты и удобство при эксплуатации. Их выбирают с учетом требований безопасности для данного вида работ. В первую очередь безопасность обеспечивается применением средств коллективной защиты, а затем, если она не может быть обеспечена, применяют средства индивидуальной защиты.

К средствам индивидуальной защиты от поражения электрическим током относятся [30]:

- оградительные устройства, которые могут быть стационарными и переносимыми. Ограждения могут быть сблокированы с устройствами,

отключающими рабочее напряжение при снятии;

- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления, зануления и защитного отключения;

- устройства дистанционного управления;
- предохранительные устройства и др.

При выполнении данной ВКР применен плазменный стенд с использованием высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13. Данный генератор питается от сети с промышленным напряжением 380 В, с анодным напряжением 10,4÷10,5 кВ и номинальной потребляемой мощностью 100 кВт.

При использовании данного оборудования строго выполнялись требования по электробезопасности, все операции выполнялись руководителем, имеющим допуск до работ с напряжениями свыше 1000 В.

6.4 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно [30], в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение лаборатории по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на:

организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание

оборудования.

При возникновении пожара сообщить руководителю, органам противопожарной безопасности предприятия и приступить к тушению пожара огнетушителем. При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному).
2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС по телефону – 112.

Принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией.

ВЫВОДЫ

1. Проведен обзор и анализ физических методов получения наноразмерных порошков.
2. Определены оптимальные составы водно-органических нитратных растворов.
3. Проведено термодинамическое моделирование равновесных составов продуктов плазмохимического синтеза.
4. Осуществлена подготовка экспериментального плазменного стенда.
5. Осуществлена подготовка прекурсоров и проведены эксперименты с получением опытных партий порошков диоксида циркония.
6. Проведены исследования и анализ свойств порошков диоксида циркония, синтезированного в плазме ВЧФ-разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных расчетов определен оптимальный по составу водно-органический нитратный раствор «нитрат цирконила-вода-ацетон», имеющий низшую теплотворную способность $\approx 8,4$ МДж/кг и адиабатическую температуру горения не менее $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также условия (массовое отношение фаз, температура), обеспечивающие плазмохимический синтез диоксида циркония (ZrO_2) в воздушной плазме.

В ходе экспериментальных исследований при рекомендованных условиях проведена плазменная обработка диспергированной композиции в воздушно-плазменном потоке и осуществлен плазмохимический синтез порошков диоксида циркония.

Результаты анализов полученных порошков (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, БЭТ-анализ) подтверждают получение нанодисперсных порошков диоксида циркония.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии и оборудования для плазмохимического синтеза в воздушно-плазменном потоке нанодисперсных порошков диоксида циркония, а также других простых и сложных оксидов металлов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

- 1 Novoselov I. Y. , Karengin A. G. , Shamanin I. V. , Alyukov E. S. , Gusev A. A. Plasmachemical synthesis of nanopowders of yttria and zirconia from dispersed water-salt-organic mixtures // AIP Conference Proceedings. - 2018 - Vol. 1938, Article number 020010. - p. 1-7
- 2 Shamanin I. V. , Karengin A. G. , Novoselov I. Y. , Karengin A. A. , Alyukov E. S. , Poberezhnikov A. D. , Babaev R. G. , Mendoza Quiroz O. -. Plasmachemical synthesis and evaluation of the thermal conductivity of metal-oxide compounds for prospective nuclear fuel // Journal of Physics: Conference Series. - 2019 - Vol. 1145, Article number 012057. - p. 1-7
- 3 Alyukov E. S. , Novoselov I. Y. , Poberezhnikov A. D. Simulation of plasmachemical synthesis of oxide and carbon-oxide compositions for dispersion nuclear fuel // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 19-23 Сентября 2016. - Томск: Графика, 2016 - С. 42
- 4 Alyukov E. S. , Novoselov I. Y. , Karengin A. G. Assessment of capability for plasmachemical synthesis of oxide and carbon-oxide compositions for dispersion nuclear fuel // VII школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Северск, 19-21 Октября 2016. - Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2016 - С. 100
- 5 Alyukov E. S. , Novoselov I. Y. , Karengin A. G. Assessment of capability for plasmachemical synthesis of oxide and carbon-oxide compositions for dispersion nuclear fuel // VII школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Северск, 19-21 Октября 2016. - Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2016 - С. 100
- 6 Алюков Е. С. Методы рециркуляции урана в ядерно-топливном цикле // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов II Международной научной конференции молодых ученых,

аспирантов и студентов, Томск, 19-23 Октября 2015. - Томск: Графика, 2015 - С. 19

7 Каренгин А. Г. , Каренгин А. А. , Новоселов И. Ю. , Мендоса Кирос О. -. , Алюков Е. С. , Бабаев Р. Г. Плазмохимический синтез и оценка теплопроводности сложных оксидных композиций для перспективных типов ядерного топлива // Известия вузов. Физика. - 2018 - Т. 61 - №. 12-2. - С. 36-44

8 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Влияние органического компонента в исходных растворах на процесс плазмохимического синтеза наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония [Электронный ресурс] // Ломоносов - 2018: материалы международного молодежного научного форума, Москва, 9-13 Апреля 2018. - Москва: МАКС Пресс, 2018 - С. 1 - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM)

9 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония из водных нитратных растворов с добавлением органического компонента // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Мая 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - С. 41-42

10 Алюков Е. С. Влияние органического компонента в исходных растворах на процесс плазмохимического синтеза наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов V Всероссийского конкурса научных докладов студентов, Томск, 22-23 Мая 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - С. 19

11 Алюков Е. С. , Тундешев Н. В. Воздушно-плазменная реконверсия гексафторида обедненного урана // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., Томск, 24-27 Апреля 2018. - Томск: ТГУ, 2018 - Т. 1. Физика - С. 42-45

12 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. , Каренгин А. Г. Оценка возможности реконверсии гексафторида обедненного урана в воздушной плазме // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, Санкт-Петербург, 19-24 Ноября 2018. - СПб: Политех-Пресс, 2018 - С. 399-401

13 Алюков Е. С. , Каренгин А. А. Энергоэффективная плазменная обработка отходов переработки ОЯТ // VIII школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Томск, 17-19 Мая 2017. - Томск: ТУСУР, 2017 - С. 125

14 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Синтез наноразмерных порошков ZrO_2 и Y_2O_3 в условиях воздушной плазмы ВЧФ-разряда // IX Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Томск, 17-19 Октября 2018. - Томск: Дельтаплан, 2018 - С. 55

15 Головков Н. И. , Алюков Е. С. Исследование порошков оксидов редких и рассеянных элементов, синтезированных в условиях воздушной плазмы высокочастотного факельного разряда // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов V Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов , Томск, 19-23 Ноября 2018. - Томск: Графика, 2018 - С. 54

16 Головков Н. И. , Алюков Е. С. Моделирование процесса плазмохимического синтеза оксидных композиций « PuO_2-UO_2-BeO » // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов V Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов , Томск, 19-23 Ноября 2018. - Томск: Графика, 2018 - С. 64

17 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Плазменный синтез оксидных композиций для дисперсионного ядерного топлива // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25-28 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 1. Физика - С. 48-50

18 Алюков Е. С. Термодинамическое моделирование процесса обработки замасленных железосодержащих шламов в условиях воздушной плазмы // XVIII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов в г. Нерюнгри, с международным участием, посвященная 25-летию со дня образования Технического института (филиала) СВФУ: материалы (секции 1-3), Нерюнгри, 30 Марта-1 Апреля 2017. - Нерюнгри: Технический институт (ф) СВФУ, 2017 - С. 123-126

19 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Плазменная переработка шламов с содержанием железа и масел // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 22-24 Ноября 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - С. 25-28

20 Алюков Е. С. , Новоселов И. Ю. Сравнительный анализ процессов плазмохимического синтеза наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония из водных нитратных растворов и водно-органических нитратных растворов // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., Томск, 24-27 Апреля 2018. - Томск: ТГУ, 2018 - Т. 2. Химия - С. 15-17

21 Алюков Е. С. Синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций в воздушной плазме // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов IV Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 30 Октября-3 Ноября 2017. - Томск: Графика, 2017 - С. 43

22 Новоселов И. Ю. , Каренгин А. Г. , Шаманин И. В. , Алюков Е. С. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // Ползуновский вестник. - 2017 - Т. 1 - №. 3. - С. 142-148

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Балоян, Б. М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, А. М. Кротов. – М. : Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 2007. – 125 с.
- 2 Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М. : МИСИС, 2002 – 736 с.
- 3 Новоселов И. Ю. , Каренгин А. Г. , Шаманин И. В. , Алюков Е. С. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов иттрия и циркония из диспергированных водно-солеорганических композиций // Ползуновский вестник. - 2017 - Т. 1 - №. 3. - С. 144
- 4 Lomonova, E. E.; Osiko, V. V. (2004). Growth of Zirconia Crystals by Skull-Melting Technique. Chichester, West Sussex: J. Wiley. p. 468.
- 5 Chang, Jane P.; You-Sheng Lin; Karen Chu (2001). "Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metal-oxide-semiconductor field effect transistor application". Journal of Vacuum Science and Technology B. p. 1783.
- 6 Papaspyridakos, Panos; Kunal Lal (2008). "Complete arch implant rehabilitation using subtractive rapid prototyping and porcelain fused to zirconia prosthesis: A clinical report". The Journal of Prosthetic Dentistry. 100 (3): p.168
- 7 Алымов, М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – М. : МИФИ, 2005. – 52 с.
- 8 Lu, C.H. and Jagannathan, J., (2002) "Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting," Applied Physics Letters, vol.80(19) , p. 3608.
- 9 Алымов, М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – М. : МИФИ, 2005. – 52 с.

- 10 H. Fect, in Nanomaterials: synthesis, properties and applications, A.S. Edelstein, R.C. Cammaratra (Eds.), Taylor & Francis, Washington, 1996.
- 11 Гусева А.Н. Методы получения наноразмерных материалов. Курс лекций. – Екатеринбург: УрГУ, 2007. – 79 с.
- 12 Твердофазный синтез металлооксидных порошков: учебно-методическое пособие / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.Н. Рычков. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 31 с.
- 13 Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / отв. ред. И.М. Федорченко – Киев: Наукова думка, 1985 – 624 с.
- 14 Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г. Плазмохимические методы получения порошкообразных веществ и их свойства // Всесоюзный журнал химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1991. – Т. 36. – № 2. – С. 168.
- 15 Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме / под ред. С.А. Полака. – М.: Наука, 1965.– 254 с.
- 16 T. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott, Adv. Powder Tech. 25 (2014) 01.
- 17 P. Sudarsanam, B.M. Reddy, in Nanotechnology commercialization, T. Tsuzuki (Ed.), Pan Stanford Publishing, Singapore, 2013.
- 18 Туманов, Ю. Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее / Ю. Н. Туманов. – М. : ФИЗМАТЛИТ, – 2003. – 760 с.
- 19 Каренгин, А. А. Модель кинетики испарения капель диспергированных водно-органических композиций в воздушно-плазменном потоке / А. А. Каренгин, А. Г. Каренгин, В. А. Власов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 5. – С. 133.
- 20 Manicone, P. F. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // Journal of Dentistry. – 2007. – V. 35. – P. 822.

- 21 Patra, A. Upconversion in Er^{3+} : ZrO_2 nanocrystals / A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – P. 1910.
- 22 Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмохимических процессов // Материалы 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217.
- 23 Обходская Е.В., Буйновский А.С., Сачков В.И., Сосновский С.А. Термодинамическое моделирование плазмохимического процесса синтеза дисперсных оксидов металлов // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 111.
- 24 Эксплуатационная документация ВЧГ8-60/13-01, 2000 г.
- 25 Организация, нормирование и оплата труда: Учебное пособие / А. С. Головачев, Н. С. Березина, Н. Ч. Бокун и др.; Под общ. Ред. А. С. Головачева. – М.: Новое знание, 2004. – 496 с. /Глава 5
- 26 Пашуто, В. П. Организация, нормирование и оплата труда на предприятии: учебно-практическое пособие / В. П. Пашуто. – М: КНОРУС, 2005. – 320 с. / Глава 7
- 27 Моссэ А.Л., Печковский В.В. Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ. Минск, Наука и техника, 1973. – 216 с.
- 28 Эксплуатационная документация для компрессора AIRTECH 220/25W1.
- 29 СН 2.2.4/2.1.8.562-96 "Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки"
- 30 ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

**PLASMOCHEMICAL SYNTHESIS OF ZIRCONIA FROM WATER-
ORGANIC NITRATE SOLUTION**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Алюков Евгений Сергеевич		

Консультант Отделения ядерно-топливного цикла ИЯТШ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	И.Ю. Новоселов			

Консультант – лингвист кафедры Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель	О.И. Шайкина			

CONTENTS

Introduction

A1. Zirconium dioxide: structure, properties and applications

A2. Aerosol based processes

A3. Plasma process

A4. Sol-gel

Conclusion

References

Abstract

Manufacturing of nanomaterials is an interdisciplinary field covering physics, chemistry, biology, materials science and engineering. The interaction between scientists with different disciplines will undoubtedly lead to the production of novel materials with tailored properties. The success of nanomanufacturing depends on the strong cooperation between academia and industry in order to be informed about current needs and future challenges, to design products directly transferred into the industrial sector. It is of paramount importance the selection of the appropriate method combining synthesis of nanomaterials with required properties and limited impurities as well as scalability of the technique. Their industrial use faces many obstacles as there is no suitable regulatory framework and guidance on safety requirements; specific provisions have yet to be established in EU legislation. Moreover, regulations of the right of intellectual properties as well as the absence of an appropriate framework for patent registration are issues delaying the process of products' industrial application. The utilization of high-quality nanomaterials is now growing and coming to the industrial arena rendering them as the next generation attractive resources with promising applications. Undoubtedly, the existing gap between basic research relating nanomaterials and their application in real life will be overcome in the coming decade.

Introduction

The scientific community turned their research efforts in the development of novel production methods of NMs in order to make their production more attractive to the industrial sector. Most of today's products involving fabricated nanostructures are produced using top down conventional technologies, while the large facilities, needed for large-scale production, have a huge environmental impact [3].

These newly developed NMs manufacturing methods, although still in research labs, are expected to provide with nanoparticles and nanostructures of high process throughput and low product costs. Rough estimations show that over 100 kg/day of products, ten times higher than today's volumes, will be synthesized by using innovative production methods. It is clear that such methods will dramatically decrease current nanomanufacturing obstacles, and lead in the creation of entirely new applications.

One of the priorities for the development of modern materials science is nanomaterials and nanotechnologies [1]. Interest in the new class of materials is due to the following reasons [1-5]:

- striving for miniaturization of products;
- unique properties of materials in a nanostructured state;
- the need to develop and introduce new materials with qualitatively and quantitatively new properties;
- development of new technological methods and methods based on the principles of self-assembly and self-organization;
- practical implementation of modern devices for research and control of nanomaterials (probe microscopy, x-ray methods);
- development and introduction of new technologies (ion-plasma technologies for surface treatment and the creation of thin layers and films, LIGA technologies, which are a sequence of processes of lithography, electroplating and molding, technologies for producing and molding nanopowders, etc.).

At the same time, nano-dispersed zirconium oxide powders occupy a special place in modern materials science.

Zirconium dioxide (ZrO_2) is a high-tech material used to produce high-refractory products, heat-resistant enamels, refractory glasses, various types of ceramics, pigments, solid electrolytes, catalysts, in creating heat shields for spacecraft, in arthroplasty and dentistry, in jewelry [7-11], for the manufacture of cutting tools, abrasive materials, etc. In recent years, zirconium dioxide has begun to be widely used in fiber optics and the production of ceramics for electronics.

The most common technologies for producing nanoscale oxides are laser sublimation, chemical precipitation, hydrothermal method and sol-gel technology, the shortcomings of which include: a multi-stage process, high duration of processes, low productivity, the need to use a large number of chemical reagents, non-uniform distribution of phases in powders, high cost price. To obtain nano-dispersed powders, the use of low-temperature plasma is promising [12–14].

At the same time, to obtain zirconium oxide nanopowders, plasma-chemical synthesis from water organic nitrate solutions (WONS) with the following advantages is promising: single-stage, high-speed process, homogeneous distribution of phases with a given stoichiometric composition, the ability to actively influence the size and morphology of particles, compactness technological equipment.

A1. Zirconium dioxide: structure, properties and applications

Zirconium dioxide (ZrO_2), sometimes known as zirconia (not to be confused with zircon), is a white crystalline oxide of zirconium. Its most naturally occurring form, with a monoclinic crystalline structure, is the mineral baddeleyite. A dopant stabilized cubic structured zirconia, cubic zirconia, is synthesized in various colours for use as a gemstone and a diamond simulant.

Zirconia is chemically unreactive. It is slowly attacked by concentrated hydrofluoric acid and sulfuric acid. When heated with carbon, it converts to zirconium carbide. When heated with carbon in the presence of chlorine, it converts to zirconium tetrachloride. This conversion is the basis for the purification of zirconium metal and is analogous to the Kroll process.

Structure

Three phases are known: monoclinic below 1170 °C, tetragonal between 1170 °C and 2370 °C, and cubic above 2370 °C. The trend is for higher symmetry at higher temperatures, as is usually the case. A small percentage of the oxides of calcium or yttrium stabilize in the cubic phase.



Figure 1. White powder of ZrO_2

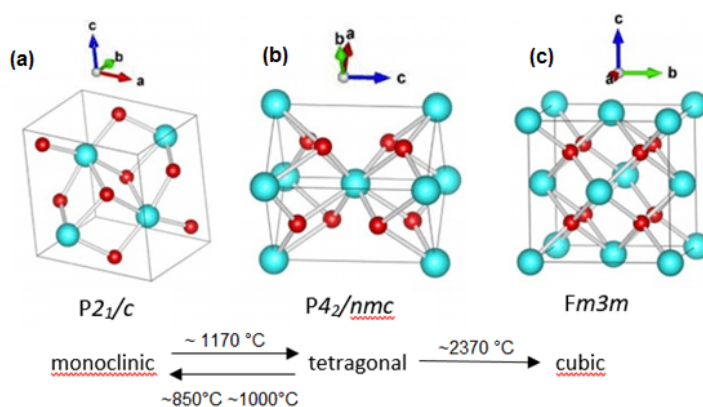


Figure 2. Phase changes of ZrO_2

Zirconium dioxide is one of the most studied ceramic materials. ZrO_2 adopts a monoclinic crystal structure at room temperature and transitions to tetragonal and cubic at higher temperatures. The change of volume caused by the structure transitions from tetragonal to monoclinic to cubic induces large stresses, causing it to crack upon cooling from high temperatures. When the zirconia is blended with some other oxides, the tetragonal and/or cubic phases are stabilized. Effective dopants include magnesium oxide (MgO), yttrium oxide (Y_2O_3 , yttria), calcium oxide (CaO), and cerium(III) oxide (Ce_2O_3).

Zirconia is often more useful in its phase 'stabilized' state. Upon heating, zirconia undergoes disruptive phase changes. By adding small percentages of yttria, these phase changes are eliminated, and the resulting material has superior thermal, mechanical, and electrical properties. In some cases, the tetragonal phase can be metastable. If sufficient quantities of the metastable tetragonal phase is present, then an applied stress, magnified by the stress concentration at a crack tip, can cause the tetragonal phase to convert to monoclinic, with the associated volume expansion. This phase transformation can then put the crack into compression, retarding its growth, and enhancing the fracture toughness. This mechanism is known as transformation toughening, and significantly extends the reliability and lifetime of products made with stabilized zirconia.

The ZrO_2 band gap is dependent on the phase (cubic, tetragonal, monoclinic, or amorphous) and preparation methods, with typical estimates from 5–7 eV.

A special case of zirconia is that of tetragonal zirconia polycrystal, or TZP, which is indicative of polycrystalline zirconia composed of only the metastable tetragonal phase.

Properties

Chemical formula	ZrO_2
Molar mass	123.218 g/mol
Appearance	white powder
Density	5.68 g/cm ³
Melting point	2,715 °C (4,919 °F; 2,988 K)
Boiling point	4,300 °C (7,770 °F; 4,570 K)
Solubility in water	negligible
Solubility	soluble in HF, and hot H_2SO_4
Refractive index (n_D)	2.13

Uses

The main use of zirconia is in the production of hard ceramics, such as in dentistry (see below),^[8] with other uses including as a protective coating on particles of titanium dioxide pigments, as a refractory material, in insulation, abrasives and enamels. Stabilized zirconia is used in oxygen sensors and fuel cell membranes because it has the ability to allow oxygen ions to move freely through the crystal structure at high temperatures. This high ionic conductivity (and a low electronic conductivity) makes it one of the most useful electroceramics. Zirconium dioxide is also used as the solid electrolyte in electrochromic devices. Zirconia is a precursor to the electroceramic lead zirconate titanate (PZT), which is a high-K dielectric, which is found in myriad components.

Niche uses

The very low thermal conductivity of cubic phase of zirconia also has led to its use as a thermal barrier coating, or TBC, in jet and diesel engines to allow operation at higher temperatures. Thermodynamically, the higher the operation temperature of an engine, the greater the possible efficiency. Another low thermal conductivity use is a ceramic fiber insulation for crystal growth furnaces, fuel cell stack insulation and infrared heating systems.

This material is also used in dentistry in the manufacture of:

- 1) subframes for the construction of dental restorations such as crowns and bridges, which are then veneered with a conventional feldspathic porcelain for aesthetic reasons;
- 2) strong, extremely durable dental prostheses constructed entirely from monolithic zirconia, with limited but constantly improving aesthetics.

Zirconia stabilized with yttria (yttrium oxide), known as yttria-stabilized zirconia, can be used as a strong base material in some full ceramic crown restorations.

Transformation toughened zirconia is used to make ceramic knives. Because of the hardness, ceramic-edged cutlery stays sharp longer than steel edged products.

Due to its infusibility and brilliant luminosity when incandescent, it was used as an ingredient of sticks for limelight.

Zirconia has been proposed to electrolyze carbon monoxide and oxygen from the atmosphere of Mars to provide both fuel and oxidizer that could be used as a store of chemical energy for use with surface transportation on Mars. Carbon monoxide/oxygen engines have been suggested for early surface transportation use as both carbon monoxide and oxygen can be straightforwardly produced by zirconia electrolysis without requiring use of any of the Martian water resources to obtain hydrogen, which would be needed for the production of methane or any hydrogen-based fuels.

Zirconia is also a potential high-k dielectric material with potential applications as an insulator in transistors.

Zirconia is also employed in the deposition of optical coatings; it is a high-index material usable from the near-UV to the mid-IR, due to its low absorption in this spectral region. In such applications, it is typically deposited by PVD.

In jewelry making, some watch cases are advertised as being "black zirconium oxide". In 2015 Omega released a fully ZrO_2 watch named "The Dark Side of The Moon" with ceramic case, bezel, pushers and clasp, advertising it as four times harder than stainless steel and therefore much more resistant to scratches during everyday use.

Single crystals of the cubic phase of zirconia are commonly used as diamond simulant in jewellery. Like diamond, cubic zirconia has a cubic crystal structure and a high index of refraction. Visually discerning a good quality cubic zirconia gem from a diamond is difficult, and most jewellers will have a thermal conductivity tester to identify cubic zirconia by its low thermal conductivity (diamond is a very good thermal conductor). This state of zirconia is commonly called cubic zirconia, CZ, or zircon by jewellers, but the last name is not

chemically accurate. Zircon is actually the mineral name for naturally occurring zirconium silicate (ZrSiO_4).

A2. Aerosol based processes

A common method for industrial production of nanoparticles is the aerosol based processes [5, 6]. An aerosol can be defined as a system of solid or liquid particles suspended in air or other gaseous environment. Particles can range from molecules up to 100 μm in size. The use of aerosols was known many years before the basic science and engineering of them were understood. For example, pigments as carbon black particles and titania were used as reinforcements for car tires and for the production of paints and plastics, respectively. Another example is fumed silica and titania formed from respective tetra chlorides by flame pyrolysis. Also, optical fibres are manufactured by similar process [7].

Spraying is used either for drying wet materials or for applying coatings. When the precursor chemicals are sprayed onto a heated surface or into hot atmosphere, a precursor pyrolysis occurs and particles are formatted. An electro-spraying process in room temperature was developed at Oxford University for the production of semiconductors and metal nanoparticles [8]. Spray gun deposition technique was also applied for the deposition of catalysts precursors, such as iron chlorides (III), in order to achieve the growth of CNTs. Such methods of catalysts' deposition as film on various substrates are simple, cost effective and can be applied on large surfaces [9].

A3. Plasma process

Plasma processes can be divided into two categories, microwave plasma process and plasma spray synthesis. In the microwave plasma process, particles are originating in the plasma zone, carrying electric charges. As a result, agglomeration and coagulation can be reduced due to the benefits of the charged

particles [15, 16]. Due to reactants are ionized and dissociated, lower reaction temperatures can be achieved, than chemical vapor deposition, but the electrical charges of the particles remain. Advantages of the method are the high production rates, the narrow particle size distribution and the ability of producing unagglomerated particles [17]. Plasma spray synthesis is a method that can be used even in the open atmosphere for the production of nanoparticles. It needs to collect nanoparticles because of the high velocity of the flow. Advantages of the method are its simplicity, the low cost and the massproduction that can be achieved. Requirements for safe and efficient particle collection restrict the application of the method [8].

A4. Sol-gel

Sol-gel method is a long established industrial process for generating colloidal nanoparticles from liquid phase. It has been further developed in the last years for the production of advanced nanomaterials and coatings [18]. Sol-gel process is a chemical method which is based on hydrolysis or condensation reactions (Figure 4). With the correct amount of reactants, nanosized particles precipitate. Sol-gel techniques show many advantages like low temperatures during processing, versatility and easy shaping and embedding. Common precursors which are used for the production of oxides are alkoxides, due to their availability and to the high liability of the M-OR bond allowing facile tailoring in situ during processing. This method lacks the risk for nanoparticle release after the drying of the solution [8].

CONCLUSION

A literature review on the obtaining of zirconia nanopowders was made. Aerosol, sol-gel and plasma-chemical technologies of nanopowders production are described. Each method is effective, but the most perspective one is plasma-chemical.

Presented research could be a basis for creating the energy-efficient technology of synthesis of zirconia nanopowders as well as other oxides from water-salt-organic mixtures in air plasma of high frequency torch discharge.

REFERENCES

- 1 R. Naseri, R. Davoodi, in Proceedings of the 3rd International Conference on Information and Financial Engineering, Shanghai, 2011, JOEBM.
- 2 A. Busnaina et al., J. Nanopart. Res. 15 (2013) 1984.
- 3 W. Luther et al., in Growth market nanotechnology: an analysis of technology and innovation, N. Malanowski, T. Heimer, W. Luther, M. Werner (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2007.
- 4 European Commission, Community Research and Development Information, [<http://cordis.europa.eu/>].
- 5 A. Gurav et al., Aerosol Sci. Technol. 19 (1993) 04.
- 6 H.K. Kammler et al., AIChE J. 47 (2001) 07.
- 7 T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, Aerosol processing of materials. 6th ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- 8 W. Luther, in Industrial application of nanomaterials-chances and risks, W. Luther (Ed.), Future Technologies Division, Dusseldorf, 2004.
- 9 A. Gohier et al., Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6024.
- 10 A.H. Pfund, Phys. Rev. 35 (1930) 1434.
- 11 G. Skandan, A. Singhal, in Nanomaterials handbook, Y. Gogotsi (Ed.), Taylor & Francis Group, Florida, 2006.
- 12 M.T. Swihart, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 8 (2003) 127.
- 13 “Symposium on Synthesis of functional nanomaterials: fundamental understanding, scale-up and design for applications”, 20-21 January 2016 in Duisburg, Germany
- 14 T. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott, Adv. Powder Tech. 25 (2014) 01.
- 15 D. Vollath, K.E. Sickafus, NanoStruct. Mater. 1 (1992) 427.
- 16 D. Vollath, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 347 (1994) 629.
- 17 D. Vollath, Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 18 K.V. Prashant, D. Meisel, Stud. Surf. Sci. Catal. 103 (1997) 237.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Таблица В1 – Календарный план-график проведения научного исследования

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал.дн.	Продолжительность выполнения работ																
				Январь			Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, магистрант	6																	
2	Подбор и изучение материалов по теме	Магистрант	23																	
3	Анализ исходных данных	Магистрант	12																	
4	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	3																	
5	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант	2																	
6	Моделирование технологического процесса на ПК	Магистрант	36																	
7	Экспериментальное исследование	Руководитель, магистрант	6																	
8	Анализ и обработка полученных результатов	Руководитель, магистрант	23																	
9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, магистрант	2																	
10	Оформление пояснительной записки к ВКР	Магистрант	30																	
11	Подготовка к защите ВКР	Магистрант	13																	

 – Руководитель  – Магистрант

