

Школа Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 12.03.01 Приборостроение
 ООП Информационные системы контроля и диагностики
 Отделение школы Отделение контроля и диагностики

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Рентгенофазовый анализ материалов со структурой шпинели

УДК 548.736.453.2:543.442.2

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОКД	Лысенко Е.Н.	д.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Мезенцева И.Л.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 12.03.01 Приборостроение	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Вавилова Г.В.	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции СУОС	Наименование компетенции СУОС
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(-ых) языке(-ах)
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать в повседневной жизни и в профессиональной деятельности безопасные условия жизнедеятельности для сохранения природной среды, обеспечения устойчивого развития общества, в том числе при угрозе и возникновении чрезвычайных ситуаций и военных конфликтов
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в профессиональной деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи
УК(У)-10	Способен принимать обоснованные экономические решения в различных областях жизнедеятельности
УК(У)-11	Способен формировать нетерпимое отношение к коррупционному поведению
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен применять естественнонаучные и общетехнические знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства приборов и комплексов широкого назначения
ОПК(У)-2	Способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, социальных, интеллектуально правовых и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов
ОПК(У)-3	Способен проводить экспериментальные исследования и измерения, обрабатывать и представлять полученные данные с учетом специфики методов и средств технических измерений в приборостроении
ОПК(У)-4	Способен использовать современные информационные технологии и программное обеспечение при решении задач профессиональной деятельности, соблюдая требования информационной безопасности
ОПК(У)-5	Способен участвовать в разработке текстовой, проектной и конструкторской документации в соответствии с нормативными требованиями
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен к организации и проведению работ по техническому контролю и диагностированию объектов
ПК(У)-2	Способен к разработке технологических процессов и технической документации на изготовление, сборку, юстировку и контроль контрольно-измерительных приборов и систем
ПК(У)-3	Способен к организации и проведению контроля качества изделий на всех этапах производственного цикла
ПК(У)-4	Способен к организации и проведению постпродажного обслуживания и сервиса
ПК(У)-5	Способен к эксплуатации, диагностике и ремонту контрольно-измерительных приборов
ПК(У)-6	Способен к проектированию и конструированию контрольно-измерительных приборов, их составных частей в соответствии с техническим заданием

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

Школа Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 12.03.01 Приборостроение
 Отделение школы Отделение контроля и диагностики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

_____ Г.В.Вавилова
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
 на выполнение выпускной квалификационной работы**

Обучающемуся:

Группа	ФИО
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич

Тема работы:

Рентгенофазовый анализ материалов со структурой шпинели	
Утверждена приказом (дата, номер)	Приказ № 362-24/с от 28.12.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2023
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)</i>	Объект исследования – ферриты со структурой шпинели, в частности, литиевые ферриты с химической формулой LiFe_5O_8, литий-цинковые ферриты $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, и литий-самариевые ферриты изготовленные путем твердофазного синтеза с использованием исходных реагентов - оксида железа (Fe_2O_3), карбоната лития (Li_2CO_3), оксида цинка (ZnO) и оксида самария (Sm_2O_3). Используемое оборудование: 1. Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA: – Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом. – Мощность трубки 2200 Вт. – Диапазон углов 2θ от 10° до 140°. – Скорость сканирования $0,02^\circ/\text{с}$. 2. Персональный компьютер.
---	---

Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке <i>(аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе)</i>	1. Анализ источников информации по теме работы. 2. Разработка плана эксперимента и его проведение. 3. Проведение измерения дифрактограмм литий-цинкового феррита со структурой шпинели с различным замещением по цинку на дифрактометре ARL X'TRA. 4. Проведение измерения дифрактограмм литий-самариевого феррита при разных весовых соотношениях исходных реагентов. 5. Проведение анализа дифрактограмм с использованием программных средств Powder Cell 2.5. 6. Рассмотрение вопросов социальной ответственности и финансового менеджмента. 7. Выводы о достижении поставленной цели.
Перечень графического материала	-
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Маланина Вероника Анатольевна, к.э.н., доцент ОСГН
«Социальная ответственность»	Мезенцева Ирина Леонидовна, ст. преподаватель ОСГН
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	10.10.2022

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОКД	Лысенко Е.Н.	д.т.н.		10.10.2022

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич		10.10.2022

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

Школа Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
 Направление подготовки 12.03.01 Приборостроение
 Уровень образования Бакалавриат
 Отделение школы Отделение контроля и диагностики
 Период выполнения 2022/2023 учебный год

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич

Тема работы:

Рентгенофазовый анализ материалов со структурой шпинели

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
20.12.2022	Формулирование целей и задач работы, предмета и объекта исследования	10
15.01.2023	Обзор исследуемых материалов и оборудования для проведения эксперимента	5
15.02.2023	Ознакомление оборудованием и используемым программным обеспечением	20
24.03.2023	Проведение рентгенофазового анализа	20
04.04.2023	Анализ полученных результатов и выводы о достижении цели в основном разделе ВКР	5
10.05.2023	Разработка разделов «Социальная ответственность», «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
01.06.2023	Оформление ВКР и презентационных материалов	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОКД	Лысенко Е.Н.	д.т.н.		10.10.2022

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Вавилова Г.В.	к.т.н.		10.10.2022

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич		10.10.2022

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

Обучающемуся:

Группа	ФИО
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич

Школа	ИШНКБ	Отделение школы	ОКД
Уровень образования	Бакалавриат	Направление	Приборостроение

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды-30% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности ИП
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.02.2023
--	------------

Задание выдал консультант по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В.А.	к.э.н.		15.02.2023

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Б91	Бебриш Александр Дмитриевич		15.02.2023

Реферат

Выпускная квалификационная работа состоит из 75 стр., 14 рис., 21 табл., 58 источников, 12 прил.

Ключевые слова: дифрактометр, дифрактограмма, рентгенофазовый анализ, семейство шпинелей, литиевые ферриты, область когерентного рассеяния, микронапряжение.

Объект исследования: ферриты со структурой шпинели, в частности, литиевые ферриты с химической формулой LiFe_5O_8 , литий-цинковые ферриты $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, и литий-самариевые ферриты.

Цель работы: рентгенофазовый анализ материалов со структурой шпинели.

В ходе работы проводился рентгенофазовый анализ с использованием метода порошка, а также компьютерный анализ дифрактограмм.

В результате исследования будут получены данные рентгенофазового анализа для разных режимов синтеза ферритов.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: конструктивные параметры дифрактометра, условия регистрации дифрактограмм, точность измерения, параметры для обработки результатов.

Степень внедрения: результаты исследования могут быть внедрены в производственные процессы для оптимизации производства новых материалов с нужными свойствами и контроля их характеристик, выводы исследования могут быть использованы другими исследователями в их работе.

Область применения: производство электроники, радиофизика, энергетика.

Экономическая эффективность/значимость работы: получение новых данных рентгенофазового анализа магнитных материалов, включая материалы с новыми составами, для научно-технологических целей.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

рентгенофазовый анализ: Метод исследования кристаллической структуры материалов с использованием рентгеновских лучей.

шпинель: Класс минералов, имеющих общую химическую формулу AB_2O_4 , где А и В – металлы в различных степенях окисления.

дифракция: Явление отклонения волнового фронта от прямолинейного движения в регионах, где волны "встречают" препятствия.

ферриты: Группа кристаллических магнитных материалов, основанных на железных оксидах, которые широко используются в электронике за их высокую магнитную проницаемость и низкие потери на энергию.

дифрактометр: Прибор, используемый для измерения интенсивности дифракционного излучения в зависимости от угла дифракции.

полнопрофильный анализ: Метод анализа дифракционных данных, который использует все доступные данные, а не только пики, для определения структуры материала.

порошковая база данных PDF-4: Комплексная база данных, содержащая информацию о структуре и свойствах различных материалов, основанная на данных из рентгеновской и нейтронной дифракции.

В данной работе использованы следующие сокращения:

ОКР – область когерентного рассеяния;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ПО – программное обеспечение.

Оглавление

Введение	14
1 Обзор литературы.....	16
1.1 Элементы кристаллографии	16
1.2 Кристаллическая структура и свойства ферритов со шпинельной структурой.....	19
1.3 Основы рентгенофазового анализа	23
1.3.1 Получение и природа рентгеновских лучей.....	23
1.3.2 Получение дифракционной картины.....	26
1.3.3 Индексы Миллера.....	29
1.3.4 Анализ дифрактограммы кристалла кубической сингонии	30
1.3.5 Области когерентного рассеяния и микронапряжения.....	31
1.3.6 Методы, применяемые для расчета размеров ОКР и микронапряжений.....	33
2 Объект и методы исследования	36
2.1 Объект исследования	36
2.2 Метод исследования	37
2.2.1 Дифрактометр и программное обеспечение для исследования дифрактограмм	37
2.2.2 Идентификация вещества.....	41
3 Экспериментальная часть	43
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение...	48
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований	48
4.1.1 Анализ конкурентных технических решений.....	48
4.1.1 SWOT-анализ.....	50

4.2	Планирование научно-исследовательских работ	54
4.2.1	Структура работ в рамках научного исследования	54
4.2.2	Определение трудоемкости выполнения работ	55
4.2.3	Разработка графика проведения научного исследования	56
4.3	Бюджет научно-технического исследования	58
4.3.1	Расчет материальных затрат научно-технического исследования ..	58
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	59
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы	61
4.3.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	63
4.3.5	Накладные расходы.....	63
4.3.6	Бюджетная стоимость НИР.....	63
5	Социальная ответственность	65
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	66
5.1.1	Правовые нормы трудового законодательства	66
5.1.2	Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны	66
5.2	Производственная безопасность	67
5.2.1	Повышенный уровень ионизирующего излучения	69
5.2.2	Аномальные микроклиматические параметры воздушной среды на местонахождении работающего	69
5.2.3	Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения	70
5.2.4	Повышенное образование электростатических зарядов	71

5.2.5 Производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий	71
5.3 Экологическая безопасность	72
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	73
5.5 Выводы по разделу.....	75
Заключение	76
Список использованных источников	78
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Дифрактограммы исследуемых материалов.....	84

Введение

Современное развитие науки и технологий требует создания новых и усовершенствования существующих материалов, сочетающих в себе различные физические свойства. Одним из примеров таких материалов являются ферриты. Ферриты – это магнитные оксиды, которые обладают рядом особенностей и свойств, делающих их привлекательными для применения в различных областях. К их особенностям относятся высокая устойчивость к коррозии, относительная дешевизна, низкая электропроводность и высокие магнитные свойства. Эти материалы широко используются в электронике, телекоммуникациях и других областях.

Рентгенофазовый анализ является одним из наиболее информативных методов исследования структуры вещества. Его задача заключается в определении фазового состава образца и изучении его структуры. Широкое распространение из-за простоты и универсальности получил метод порошка. Метод порошка используется для определения углов и интенсивности дифракции, которые важны для определения фазового состава и структурных особенностей материала.

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью изучения и контроля фазового состава при получении различных типов ферритов, в частности литиевых ферритов, литий-цинковых ферритов и литий-самариевых ферритов, для усовершенствования их свойств и расширения областей применения. Получение новых данных рентгенофазового анализа магнитных материалов, включая материалы с новыми составами, для научно-технологических целей. Обновление базы дифракционных данных, в которую будут входить больше данных о редких и сложных веществах.

Предметом исследования являются ферриты со структурой шпинели, в частности, литиевые ферриты с химической формулой LiFe_5O_8 , литий-цинковые ферриты $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, и литиевые ферриты с редкоземельными элементами, в частности литий-самариевые ферриты.

Объект исследования представлен дифрактограммами выбранных типов ферритов, которые были получены с использованием дифрактометра ARL X'TRA и подвергнуты анализу при помощи программного средства Powder Cell 2.5.

Целью данного исследования является проведение рентгенофазового анализа ферритов со структурой шпинели для определения их фазового состава и структурных особенностей.

Для достижения поставленной цели предполагается решение следующих задач:

1. Получить дифрактограммы литий-цинковых и литий-самариевых ферритов различного состава со структурой шпинели.
2. Произвести анализ полученных дифрактограмм с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5.
3. Оценить области когерентного рассеяния и микронапряжений в исследуемых образцах.
4. Произвести контроль фазового состава при получении различных типов ферритов.

Методы исследования включают рентгенофазовый анализ с использованием метода порошка, а также компьютерный анализ дифрактограмм.

Научная новизна работы заключается в проведении контроля фазового состава при получении литий-самариевых ферритов, так как это ранее не производилось.

Практическая значимость работы заключается в возможности исследования свойств ферритов и расширения областей их применения.

Реализация результатов работы возможна в производстве новых материалов с нужными свойствами для электроники, телекоммуникаций и других областей.

На защиту выносятся результаты измерений и анализа дифрактограмм.

1 Обзор литературы

1.1 Элементы кристаллографии

Распределение атомов в кристаллической структуре вещества подчиняется закону периодичности, согласно которому позиции атомов регулярно повторяются. Для наглядности, можно представить двумерную модель кристаллической решетки, представленной на рисунке 1, где атомы размещаются на равных интервалах a в одном направлении и b в другом. Эти расстояния между атомами, a и b , определяют единичные трансляции, которые представляют собой движение всего кристаллического пространства путем параллельного переноса, приводящего к его периодическому совмещению.

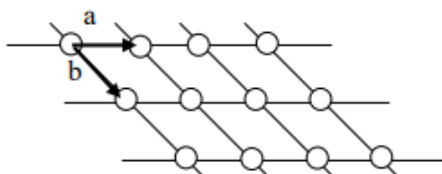


Рисунок 1 – Двумерный аналог кристаллической решетки

Такое периодическое повторение точек с использованием трансляций a и b генерирует бесконечный набор точек, образующих решетку. Этот принцип также применяется к трехмерным системам, где повторение геометрической точки в трех направлениях с использованием трансляций a , b и c порождает трехмерную кристаллическую решетку.

Геометрические точки, образующие решетку, называются узлами. Область, определяемая тремя единичными некопланарными (не лежащими в одной плоскости) трансляциями называется элементарной ячейкой. Элементарная ячейка – это параллелепипед, построенный на трех трансляциях. Элементарную ячейку в принципе можно выбрать различным образом как представлено на рисунке 2, но есть определенные требования к ее выбору:

- Симметрия выбранной ячейки должна быть такой же, как и симметрия всей решетки;
- Число прямых углов выбранной ячейки должно быть максимальным;

– При соблюдении первых двух условий, объем ячейки должен быть минимальным.

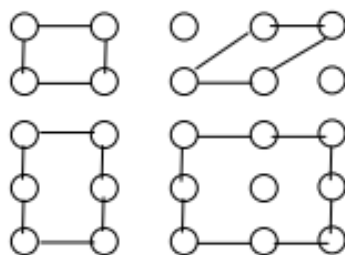


Рисунок 2 – Варианты выбора элементарных ячеек

Кристаллическая решетка в определенной координатной системе характеризуется шестью параметрами: три из них - линейные (a , b , c) и три - угловые (α , β , γ).

В зависимости от соотношения линейных и угловых параметров кристаллы можно разделить на семь сингоний (систем), относящихся к трем категориям: низшей, средней и высшей. Категории кристаллов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Категории кристаллов

Категория	Сингония	a, b, c	α, β, γ
Высшая	Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Средняя	Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Тригональная	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Низшая	Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
	Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Решетка может быть центрирована 4 способами как показано на рисунке 3. Вид центровки принято обозначать латинскими буквами: примитивная – Р (фактически нецентрированная), базоцентрированная – А или В или С

(направления центровки вдоль осей x , y , z соответственно),
объемноцентрированная – I и гранецентрированная – F.

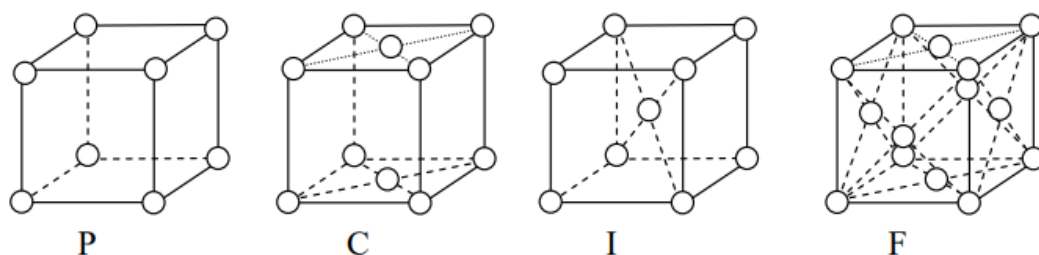


Рисунок 3 – Типы центровки ячеек

Если одновременно указать сингонию и возможный способ центровки ячейки, то получим всего 14 различных типов кристаллических решеток, известных как решетки Бравэ, модели которых представлены на рисунке 4.

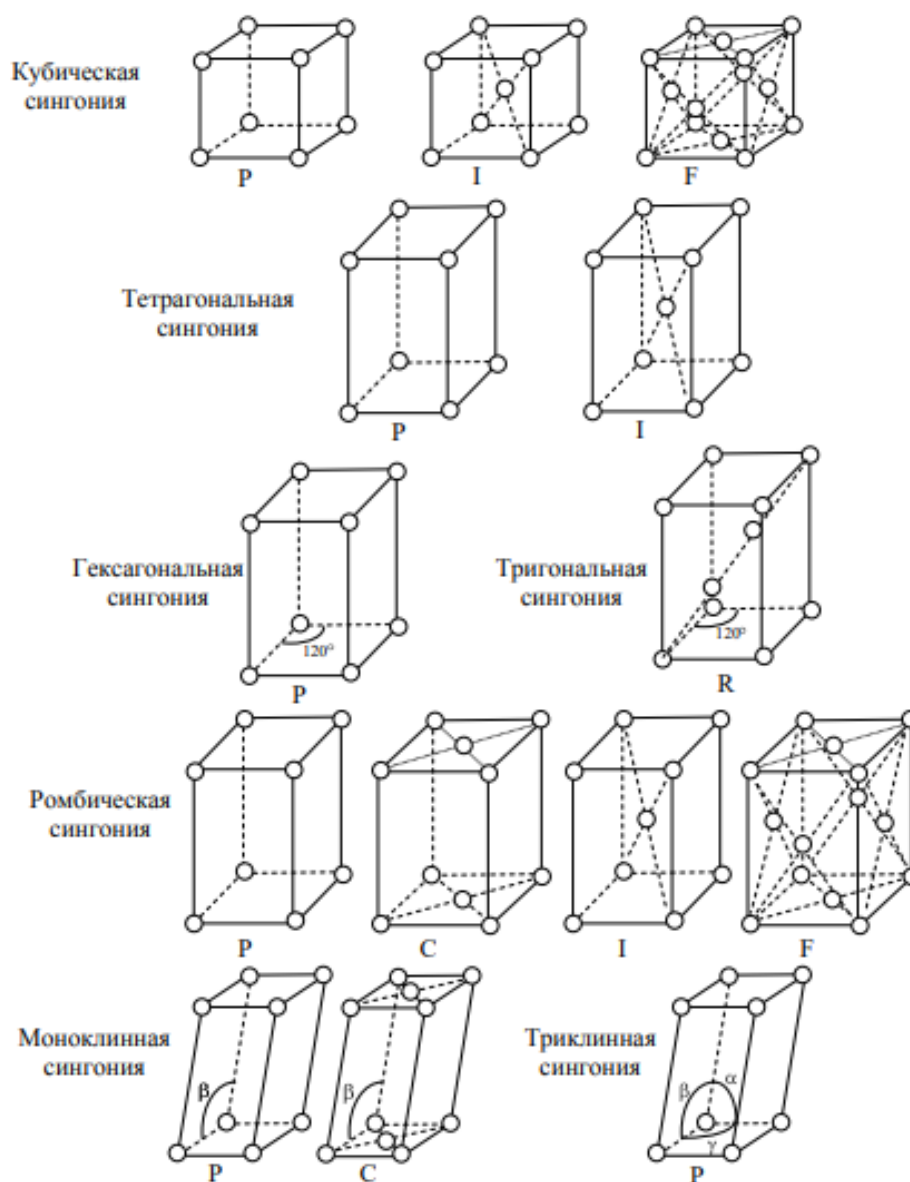


Рисунок 4 – Решетки Бравэ

В кубической системе существуют три типа решеток Бравэ - Р, I и F. Базоцентрированная кубическая ячейка не существует, поскольку куб имеет три оси симметрии четвертого порядка [1].

1.2 Кристаллическая структура и свойства ферритов со шпинельной структурой

Семейство шпинелей — семейство минералов, характеризующихся кубической сингонией с общей формулой AB_2O_4 или $A(AB)O_4$, где А и В – металлы в различных степенях окисления. Минералы семейства шпинелидов с таким типовым составом согласно данным рентгенометрии, должны рассматриваться как сложные оксиды [2].

Шпинели являются важным источником сырья для многих отраслей промышленности, включая черную и цветную металлургию. Они также используются в ювелирном деле в качестве драгоценных и полудрагоценных камней, а также в производстве огнеупорных материалов, в составе термоустойчивых керамических красок и в производстве бронестекла [3].

С точки зрения структуры, шпинели представляют собой сложную кристаллическую решетку, которая объясняет многие из их уникальных свойств, включая оптическую изотропию (одинаковые свойства во всех направлениях), отсутствие спайности, химическую и термическую стабильность, а также высокую твердость. Элементарная ячейка нормальной шпинели состоит из 32 атомов кислорода, 8 атомов А и 16 атомов В. Кислородные ионы плотно упакованы в четырех плоскостях, параллельных граням октаэдра (это называется кубической плотнейшей упаковкой). В целом, структура шпинели образована комбинацией изометрических "структурных единиц" - тетраэдров и октаэдров, с каждой вершиной, общей для одного тетраэдра и трех октаэдров как представлено на рисунке 5 [2].

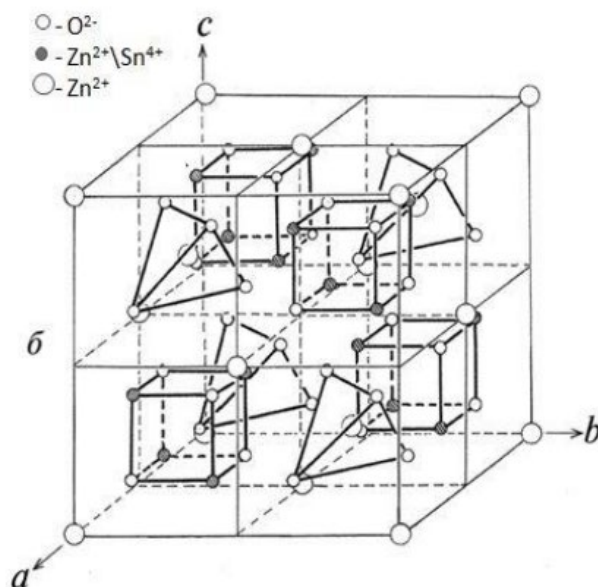


Рисунок 5 – Элементарная ячейка шпинели

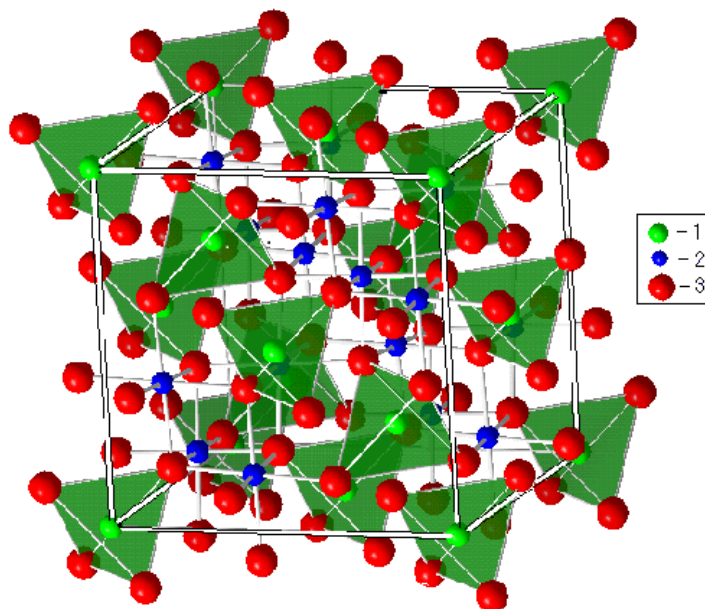
Физические свойства, особенно магнитные и электрические, зависят от положения и природы катионов в структуре шпинели [2]. Эта особенность структуры шпинели имеет большое значение, поскольку большинство ферритов обладают именно такой структурой.

Ферриты — это композиты, включающие оксид железа Fe_2O_3 и оксиды других металлов. Существует несколько сотен разнообразных типов ферритов, которые различаются по своему химическому составу, кристаллической структуре, а также магнитным, электрическим и другим характеристикам. Среди всех этих ферритов наиболее распространены те, что имеют структуру, аналогичную структуре шпинели [4-7].

Ферриты, имеющие структуру, сходную со структурой минерала шпинели (MgAl_2O_4), можно описать общей химической формулой MeFe_2O_4 [3]. В этой формуле Me обозначает двухвалентный металлический ион, ионный радиус которого находится в диапазоне от 0,6 до 0,9 Å, в то время как ионы железа являются трехвалентными с ионным радиусом 0,67 Å. В контексте простых ферритов Me может означать один из ионов переходных элементов, таких как Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Mg^{2+} [5, 6]. Также символ Me может представлять собой комбинированный ион, средняя валентность которого составляет два, как, например Li^+ и Fe^{3+} в литиевом

феррите $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Кристаллы, имеющие структуру типа шпинели, принадлежат к пространственной группе $Q_h^7 - Fd3m$ (кубическая система) с размером кристаллической решетки a , равным от 8,0 до 8,5 Å [8-11].

Базовая структурная единица ферритов-шпинелей — это плотноупакованная гранецентрированная кубическая решетка, представленная на рисунке 6, включающая в себя 8 формульных единиц, где каждая из них включает 4 иона кислорода. В рамках этой элементарной ячейки ионы металлов могут занимать две разные позиции: тетраэдрическую (А-положение) или октаэдрическую (В-положение). Решетки, сформированные из этих А- и В-положений, известны как подрешетки А и В соответственно. В общем, элементарная ячейка включает в себя 32 аниона кислорода (ионный радиус 1,32 Å), формирующих 64 А-положений и 32 В-положений. Между этими позициями, на определенных местах, находятся 24 катиона металлов, которые занимают 8 А-положений и 16 В-положений [12, 13].



1 – ионы двухвалентного металла (тетраэдрическое положение); 2 – ионы трехвалентного металла (октаэдрическое положение); 3 – анионы кислорода
Рисунок 6 – Элементарная ячейка феррита со структурой шпинели

Существуют два типа структур шпинели, которые определяются распределением катионов: нормальная и обращенная шпинели. В нормальной шпинели все ионы Me^{2+} расположены в тетраэдрических положениях, тогда

как ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических положениях. Обращенная шпинель имеет структуру, где половина ионов Fe^{3+} занимает А-положения, а оставшаяся половина ионов Fe^{3+} вместе с ионами Me^{2+} занимают В-положения. В химической формуле ионы, находящиеся в октаэдрических положениях, обозначаются внутри квадратных скобок. Таким образом, нормальная шпинель будет записана как $\text{Me}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$, в то время как обращенная будет записана как $\text{Fe}[\text{MeFe}]\text{O}_4$.

Основные характеристики ферритов-шпинелей, включая ферриты, содержащие литий, теоретически определяются взаимодействием катионов между подрешетками. Эти свойства могут быть изменены путем добавления других катионов с различными валентностями, радиусами или магнитными моментами в любую или обе подрешетки А и В [14-20].

Литиевые ферриты со структурой шпинели представляют собой класс материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, которые делают их актуальными для применения в различных областях. Основным элементом в составе этих соединений является литий, который вносит важный вклад в формирование их свойств. Структура шпинели представляет собой кубическую решетку, где атомы лития и других элементов расположены в определенных точках, что определяет их электрические и магнитные свойства.

Важными представителями литиевых ферритов являются литий-цинковые ферриты и литий-самариевые ферриты.

Литий-цинковые ферриты со структурой шпинели, представляющие собой сложные оксиды, обладают рядом свойств, делающих их привлекательными для различных технологических приложений. Благодаря внедрению цинка в структуру литиевых ферритов получают материалы с высокой плотностью энергии, высокими магнитными свойствами и термостойкостью.

С целью управления свойствами литий-цинковых ферритов исследователи управляют степенью замещения цинка, обозначаемую как x в формуле $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Замещение лития на цинк приводит к

увеличению сатурации намагниченности и температуры Кюри, что улучшает магнитные характеристики материала.

Со структурной точки зрения, введение цинка в структуру шпинели приводит к изменению параметров решетки, что в свою очередь может влиять на магнитные и диэлектрические свойства. Кроме того, замещение цинка также может улучшить стабильность ферритов при высоких температурах.

В технологическом плане, литий-цинковые ферриты могут использоваться в различных областях, включая производство магнитных носителей информации, элементов микроволновых устройств, трансформаторов, дросселей, индукторов и других электронных компонентов, где требуются высокие магнитные свойства и термическая стабильность.

Литий-самариевые ферриты представляют собой новый класс материалов, включающий редкоземельные элементы, которые также оказывают важное влияние на свойства этих соединений. Этот класс материалов находится в стадии активного изучения, и ожидается, что дальнейшие исследования приведут к открытию новых возможностей их применения.

1.3 Основы рентгенофазового анализа

1.3.1 Получение и природа рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи - мощный инструмент для изучения множества вопросов в науке и медицине. Несмотря на то, что они были открыты более века назад, их использование по-прежнему активно развивается и совершенствуется, что подчеркивает их гибкость и универсальность в различных применениях.

Рентгеновские лучи получаются в результате двух различных процессов, происходящих в рентгеновской трубке: образование тормозного (или континуального) излучения и образование характеристического излучения.

На Рисунке 7 показана стандартная схема работы рентгеновской трубки. Электроны, ускоренные приложенным высоким напряжением, сталкиваются с

анодом трубки, обычно изготовленным из тяжелого металла, например, вольфрама. При столкновении происходит ряд взаимодействий, включая испускание рентгеновского излучения.

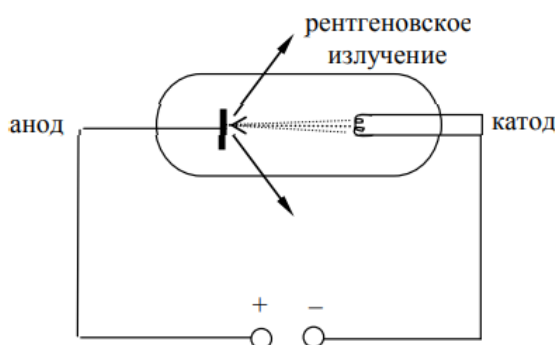


Рисунок 7 – Схема работы рентгеновской трубки

Спектр рентгеновского излучения, полученного от рентгеновской трубки, представлен на Рисунке 7. Он включает два основных компонента: тормозное излучение и характеристическое излучение. Тормозное излучение имеет континуальный спектр, его интенсивность уменьшается с увеличением энергии (или с уменьшением длины волны). Характеристическое излучение состоит из отдельных линий, соответствующих переходам электронов между определенными энергетическими уровнями в атоме анода.

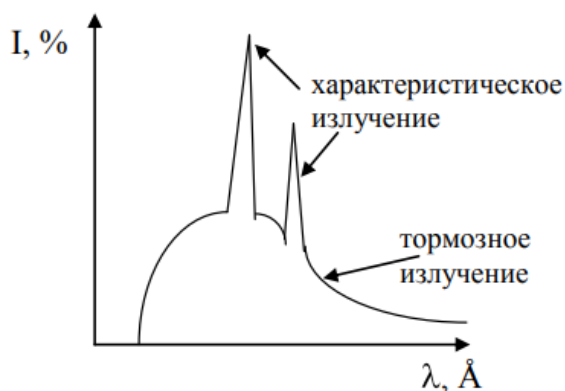


Рисунок 7 – Спектр рентгеновской трубки

На Рисунке 8 показаны энергетические уровни электронных оболочек атома и спектральные линии характеристического излучения. Когда электрон сталкивается с атомом анода, он может выбить другой электрон из внутренней оболочки атома, вызывая "вакансию". Затем электрон с более высокого уровня "падает" в вакансию, испуская энергию в виде рентгеновского фотона.

Энергия этого фотона равна разнице между двумя энергетическими уровнями, а его длина волны определяет положение спектральной линии в характеристическом излучении.

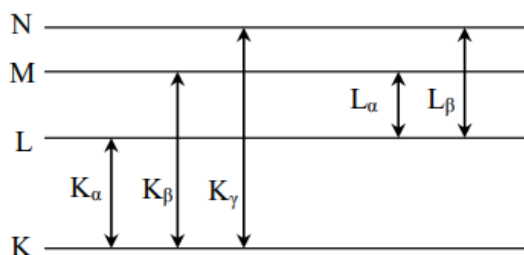


Рисунок 8 – Схема энергетических уровней электронных оболочек атома и спектральных линий характеристического излучения

Спектр рентгеновского излучения, генерируемого в рентгеновской трубке, включает в себя линии характеристического излучения, обозначаемые буквами греческого алфавита. Среди этих линий наибольший интерес для рентгенографии представляет линия K_{α} .

Линия K_{α} вспомогательного рентгеновского излучения генерируется, когда электрон, вырванный из K-оболочки (наименьшей энергетической оболочки) атома, заменяется электроном из L-оболочки. В этом случае энергия, высвобожденная в процессе перехода электрона, регистрируется в виде характеристической линии K_{α} на рентгеновском спектре.

Монохроматическое характеристическое излучение, особенно K_{α} линия, обычно используется для рентгенографического анализа, поскольку оно обеспечивает четкие и подробные изображения. Чтобы получить монохроматическое излучение, используется фильтрация.

Фильтры помогают "очистить" спектр излучения, удаляя ненужные компоненты. Как правило, для изоляции линии K_{α} используются медные фильтры, которые поглощают низкоэнергетическое излучение (включая линию K_{β}) и позволяют пройти только высокоэнергетическому излучению линии K_{α} . Таким образом, на выходе рентгеновской трубки получается практически монохроматическое излучение, которое может быть использовано для рентгенографии.

1.3.2 Получение дифракционной картины

В кристаллах существует большое количество кристаллографических плоскостей с разными расстояниями между ними, но не всегда можно получить дифракционную картину от монокристаллического образца при фиксированной длине волны λ и угле θ , так как для этого нужно, чтобы выполнялась формула Вульфа-Брегга. В случае, когда данное условие не выполняется, используются альтернативные способы получения дифракционной картины. Это может быть вращение монокристалла, использование поликристаллического образца или полихроматического излучения. Для получения дифракционной картины выделяются три основных метода: монокристалльный метод, метод порошка и метод Лауэ [21]. В данной работе используется метод порошка, который позволяет получить дифракционную картину от поликристаллического образца. Он основан на интерференции рентгеновских лучей, рассеянных на множестве кристаллов в порошковом образце. Когда рентгеновский луч проходит через порошковый образец, он сталкивается с множеством кристаллических зерен, каждое из которых имеет свою уникальную ориентацию.

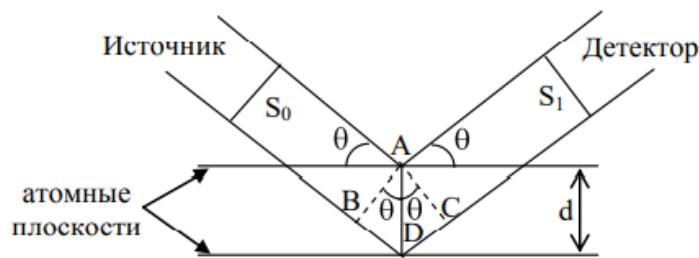
Дифракция является физическим процессом, при котором волна распространяется за пределы прямолинейного движения при встрече с препятствием или прохождением через отверстие. В контексте рентгеновской кристаллографии, дифракция рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла имеет ключевое значение для изучения структуры вещества.

Когда монохроматическое рентгеновское излучение падает на кристалл, оно может отражаться от разных атомных плоскостей внутри кристалла. Эти отраженные лучи затем могут интерферировать друг с другом, создавая дифракционную картину, которая отображает структуру кристалла на атомном уровне. Это взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллом иллюстрировано на Рисунке 9.

Важным аспектом дифракции рентгеновских лучей является то, что каждый луч вносит свой вклад в общую интерференцию. Лучи, отраженные от

плоскостей, расположенных под определенными углами, могут встретиться в пространстве и взаимодействовать друг с другом. В случае конструктивной интерференции, когда встречаются волны в фазе, они усиливают друг друга, создавая яркую точку в дифракционной картине. Наоборот, в случае деструктивной интерференции, когда встречаются волны в противофазе, они гасят друг друга, создавая темные области.

Таким образом, путем анализа дифракционной картины можно получить детальную информацию об атомной структуре кристалла, что делает рентгеновскую дифракцию мощным инструментом для исследований в области кристаллографии.



- θ - угол, при котором лучи “отражаются” от семейства плоскостей;
- S_0 – пучок монохроматических (с определенной длиной волны) рентгеновских лучей, направленных на атомные плоскости;
- S_1 - пучок отраженных дифрагировавших лучей.

Рисунок 9 – Дифракция на кристалле

По законам интерференции дифракция для отраженного пучка S_1 возможна в случае, если разность хода (Δ) лучей пучка S_1 и S_0 равна целому числу длин волн:

$$\Delta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

где n – порядок отражения, равный 1,2,3, ...

Разность хода $\Delta = BD + DC$, так как $BD = DC$, то $\Delta = 2BD$. Из прямоугольного треугольника ABD находим $BD = AD \cdot \sin \theta = d \cdot \sin \theta$, следовательно:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Уравнение Вульфа-Брэгга (2) описывает взаимосвязь между длиной волны рентгеновского излучения λ , межплоскостным расстоянием d в кристалле и углом θ между падающим лучом и плоскостью кристалла. Это

уравнение позволяет определить межплоскостное расстояние в кристалле, исходя из известной длины волны рентгеновского излучения и угла, при котором наблюдается дифракция.

Современные автоматические дифрактометры представляют собой высокотехнологичные устройства, которые облегчают процесс сбора и анализа дифракционных данных от порошковых образцов и поликристаллов. Пример дифрактограммы представлен на рисунке 10. Автоматические дифрактометры используются для исследования различных материалов, включая поликристаллические металлы, керамику, полимеры, минералы и биологические образцы. Они позволяют получить детальную информацию о структуре материала и его свойствах, что имеет широкое применение в научных и промышленных целях.

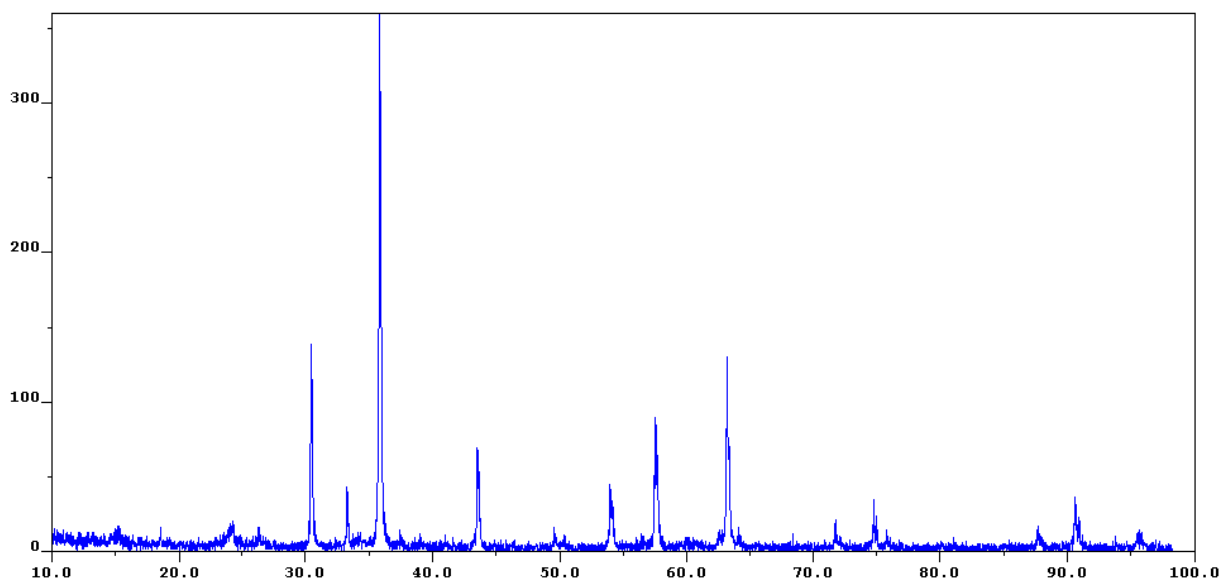


Рисунок 10 – Дифрактограмма, отображаемая на экране ПК во время сканирования образца

Дифрактограмма, полученная с помощью дифрактометра, представляет собой графическое представление дифракционных данных. По вертикальной оси откладываются интенсивности дифракционных лучей, в то время как по горизонтальной оси откладывается угол дифракции, представленный в виде 2θ , где θ — это угол между падающим лучом и плоскостью кристалла. Удвоение угла дифракции в дифрактограммах связано с геометрией рентгеновской дифракции. Это обусловлено тем, что рентгеновские лучи

отражаются от атомных плоскостей кристалла, и угол между падающим и отраженным лучами фактически удваивается. Так, удвоение угла дифракции помогает упростить интерпретацию дифрактограммы и установить соответствие между данными дифракции и реальной структурой кристалла. Удвоение угла дифракции объясняется тем, что детектору необходимо перемещаться вдвое быстрее, чем кристаллу относительно стационарно установленной рентгеновской трубки, чтобы фиксировать отраженный пучок S_1 .

Вертикальная ось на рентгенограмме соответствует интенсивности максимумов дифракции, которая может быть представлена высотой пика на графике. Эта интенсивность зависит от многих факторов, включая структуру кристалла, длину волны рентгеновского излучения, а также угол дифракции. По форме и интенсивности пиков на рентгенограмме можно сделать выводы о структуре и свойствах материала, а также определить наличие и количество различных фаз и доменов в материале.

1.3.3 Индексы Миллера

Индексы Миллера являются инструментом, используемым в кристаллографии для определения ориентации атомных плоскостей в кристаллической структуре. Они обозначаются тремя целыми числами (hkl), каждое из которых относится к координате плоскости вдоль оси кристалла. На Рисунке 11 иллюстрируется метод определения этих координат на примере трехмерной кубической решетки. Важно отметить, что индексы Миллера не только определяют ориентацию плоскости, но и связаны с межплоскостным расстоянием.

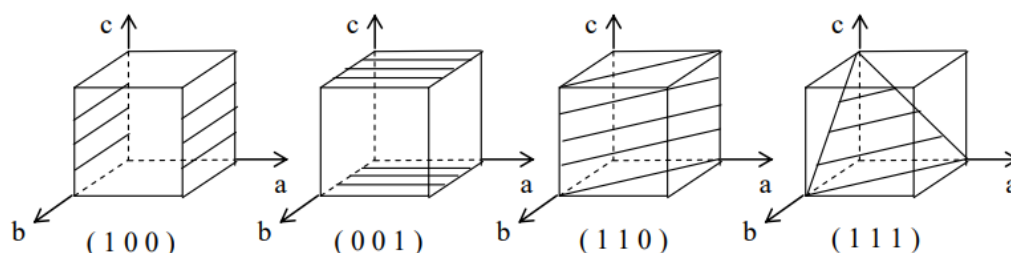


Рисунок 11 – Индексы Миллера некоторых плоскостей кубической решетки

Индексы Миллера устанавливают прямую связь между ориентацией плоскости в кристалле и ее межплоскостным расстоянием. Конкретно, уравнение Бравэ-Лауэ (3), обеспечивает эту связь, предоставляя метод для вычисления межплоскостного расстояния на основе известных индексов Миллера и параметров кристаллической решетки, которые обозначаются как a , b и c .

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

Законы погасания, также известные как правила отбора, играют ключевую роль в рентгеновской дифракции, определяя, какие плоскости в кристалле могут давать дифракционные пики при определенных условиях. Они основаны на симметрии кристаллической решетки и устанавливают допустимые комбинации индексов Миллера (hkl) для дифракции. Законы погасания устанавливают, какие кристаллические плоскости могут проявляться на дифракционных изображениях, а также определяют интенсивность каждого дифракционного максимума. Некоторые типы решеток Бравэ имеют более простые правила отбора, например, простейшая кубическая решетка имеет правило отбора, которое позволяет наблюдать только индексы Миллера, где сумма четных индексов равна сумме нечетных. Однако для более сложных типов решеток, таких как тетрагональные или шестиугольные, правила отбора могут быть гораздо более сложными и зависеть от многих факторов, включая симметрию и положение атомов в элементарной ячейке [32].

1.3.4 Анализ дифрактограммы кристалла кубической сингонии

Индицирование дифрактограммы включает в себя определение индексов плоскостей (hkl), которые дают каждую дифракционную линию.

Анализ данных позволяет определить значения индексов hkl для каждого отражения и параметры элементарной ячейки. Расчет параметра элементарной ячейки (a) для кубической решетки производится по формуле (4).

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

В случае индирования вещества при близких значениях d_{hkl} , относящихся к разным веществам, особое значение приобретает анализ относительной интенсивности дифракционных пиков. Это позволяет точнее определить структуру вещества, исключая возможные неточности или погрешности измерений. При частичном замещении атомов в кристаллической решетке, когда один вид атомов заменяется другим, происходит изменение параметра ячейки и межплоскостных расстояний [23].

Уменьшение интенсивности и уширение дифракционных пиков могут произойти вследствие различных факторов:

- Инструментальные эффекты, которые могут включать размытие луча, разброс длины волны рентгеновского излучения и др.
- Изменение размера кристаллитов.
- Деформация решетки. Такие смещения могут быть вызваны внутренними напряжениями, дефектами решетки или частичным замещением атомов в решетке (например, при допировании).

Существуют специализированные программные продукты, которые предоставляют инструменты для анализа данных рентгеновской дифракции. Они помогают в оценке микроструктуры кристалла, измерении размеров кристаллитов (доменов), определении микронапряжений, а также в более точном определении положения, интенсивности, ширины и формы дифракционных линий.

1.3.5 Области когерентного рассеяния и микронапряжения

Поликристаллические материалы обладают свойствами, которые в значительной степени определяются размером кристаллитов и возникающими в них напряжениями. Эти параметры, в свою очередь, тесно связаны с условиями производства материала и различными воздействиями, которым он подвергался в процессе использования [24].

Область когерентного рассеяния (ОКР) – это область кристаллической решетки, в которой фазы рассеянных волн сохраняют определенную степень согласованности. Иными словами, в области когерентного рассеяния атомы расположены в строго определенном порядке, который позволяет наблюдать когерентное взаимодействие с рентгеновским излучением и формирование дифракционных пиков.

Размеры ОКР важны при анализе размеров кристаллитов, так как они определяют степень уширения дифракционных пиков. Как правило, чем больше размер области когерентного рассеяния (и, следовательно, кристаллита), тем меньше уширение дифракционных пиков. Наоборот, чем меньше размер ОКР, тем больше уширение пиков. Размер ОКР можно оценить несколькими способами, одним из наиболее распространенных является метод Шерера. В этом методе используется зависимость между уширением дифракционных пиков и размером ОКР. Однако стоит отметить, что уширение пиков может быть вызвано и другими факторами, такими как деформация решетки, внутренние напряжения или инструментальные эффекты.

Подсчет количества дифракционных пятен на дифракционном кольце также может служить для оценки размеров ОКР. Количество пятен обычно пропорционально количеству областей когерентного рассеяния, расположенных таким образом, что их плоскости дифракции параллельны плоскости детектора.

Микронапряжения (напряжения II рода) – это такие напряжения, которые уравниваются в пределах группы зерен. Их источниками являются несовершенства кристаллического строения: точечные дефекты и их скопления, дислокации и т.д. Микронапряжения возникают как результат неоднородности свойств материала, даже при однородном внешнем воздействии, чаще всего они связаны с различным протеканием структурообразующих процессов вдоль одного и того же направления во взаимно разориентированных соседних зернах [25, 26].

Микронапряжения возникают по ряду различных причин, например, из-за пластической деформации поликристаллического образца, при неоднородном нагреве или охлаждении тела. В процессе распада пересыщенного твердого раствора на границах областей выделившейся фазы и матрицы создаются микронапряжения, связанные с сопряжением решеток. Локальные структурные или химические превращения также приводят к появлению микронапряжений [27, 28].

Под действием этих напряжений происходит неоднородная упругая деформация зерен и вследствие этого неоднородное изменение межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния для плоскостей с индексами интерференции (hkl) вместо фиксированного значения принимают значения в интервале от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$, где Δd – максимальное отклонение значения межплоскостного расстояния от среднего его значения d . Относительная деформация (микродоформация) $\Delta d/d$ определяет величину микронапряжений.

1.3.6 Методы, применяемые для расчета размеров ОКР и микронапряжений

Методы Уоррена-Авербаха, Вильямсона-Холла и Ритвельда широко используются для оценки размеров кристаллитов и масштаба упругих деформаций в материалах с поликристаллической структурой. Метод Уоррена-Авербаха основан на детальном анализе формы и уширения дифракционных пиков. В этом методе используется двухсторонний анализ дифракционных пиков: исследование уширения пиков в малых углах дает информацию о размерах кристаллитов, в то время как исследование уширения пиков в больших углах дает информацию о микронапряжениях в решетке. В методе Уоррена-Авербаха анализируется уширение пиков как функция от угла дифракции. Полученные данные обрабатываются с помощью специальных математических методов, включая преобразование Фурье, что позволяет извлечь информацию о размерах кристаллитов и микронапряжениях. Однако стоит отметить, что метод Уоррена-Авербаха требует сложных вычислений и

качественных экспериментальных данных. В частности, необходимы дифрактограммы высокой точности и высокого разрешения.

В случае, когда дифракционные линии, которые соответствуют отражениям разного порядка от одного семейства плоскостей, отсутствуют или не обладают формой, благоприятной для разложения в ряд Фурье, применяется метод Вильямсона-Холла. Этот метод позволяет оценить размер кристаллитов путем экстраполяции графика, отображающего зависимость интегральной ширины от величины вектора рассеяния, к точке, где значение вектора рассеяния равно нулю. Результатом является размер кристаллитов, усредненный по объему. Это позволяет получить дополнительную информацию о структуре и состоянии исследуемого материала.

Метод Ритвельда является одним из самых мощных и точных методов для анализа данных рентгеновской и нейтронной дифракции. В основе метода лежит точная привязка к теоретическому профилю дифракционного спектра, что позволяет учесть такие факторы, как инструментальное уширение линий, уширение, вызванное размером и деформацией кристаллитов, и другие. Метод Ритвельда дает возможность определить положение, интенсивность и форму каждого дифракционного пика, что позволяет извлечь подробную информацию о кристаллической структуре, включая параметры решетки, термические факторы, ориентацию и форму кристаллитов, и даже атомные позиции.

Уравнение Шеррера, также известное как формула Шеррера, является инструментом для определения размера кристаллитов в материале на основе уширения дифракционных пиков. Основная идея этого подхода состоит в том, что ширина дифракционных пиков увеличивается при уменьшении размера кристаллитов. Однако классическая формула Шеррера не учитывает вклад микронапряжений в уширение пиков. Для учета этого вклада было предложено уравнение Вильсона, которое объединяет вклады от размера кристаллитов и микронапряжений в одно уравнение.

Современные компьютерные программы, используемые для обработки дифрактограмм, используют уравнение Шеррера-Вильсона в своей основе. Эти программы представляют собой сложные алгоритмы, способные анализировать и интерпретировать данные, полученные с помощью рентгеновской дифракции, для определения детальной структуры и характеристик поликристаллического материала. Согласно Шерреру, размер кристаллитов может быть найден из уравнения (5).

$$D_v = \frac{k\lambda}{B} \cos \theta \quad (5)$$

где λ – длина волны излучения;

k – константа, близкая к единице. Вильсон использовал интегральную ширину β вместо B в уравнении.

Зависимость величины микродеформации от уширения пика определяется из выражения (6).

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4} \cos \theta = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (6)$$

В случае, когда расширение дифракционных пиков в анализируемом образце определяется геометрическими факторами (например, вследствие измельчения) и наличием микродеформаций, процесс расчета становится более сложным из-за необходимости определить пропорциональный вклад каждого из этих факторов в физическое расширение каждой линии.

2 Объект и методы исследования

2.1 Объект исследования

В данной работе исследовались литиевые ферриты с химической формулой LiFe_5O_8 , литий-цинковые ферриты $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, а также литиевые ферриты с редкоземельными элементами. Образцы были изготовлены путем твердофазного синтеза с использованием исходных реагентов - оксида железа (Fe_2O_3), карбоната лития (Li_2CO_3), оксида цинка (ZnO) и оксида самария (Sm_2O_3).

Синтез литиевых и литий-цинковых ферритов был проведен путем нагрева образцов электронным пучком с энергией 1.4 МэВ при разных температурно-временных режимах. Данный тип нагрева (в литературе встречается как радиационно-термический) позволяет ускорить процесс образования ферритов из исходных реагентов. Например, для получения однофазного образца на основе незамещенного литиевого феррита обычным термическим нагревом требуется 900 °С и 4 часа времени, а радиационно-термического - 750 °С и 2 часа.

Синтез литий-самариевых ферритов проводился в лабораторной печи на воздухе при температуре 900 °С и длительности 120-240 минут.

Оптимальный образец для анализа методом порошковой рентгеновской дифракции должен включать в себя значительное количество мелких кристаллитов, распределенных беспорядочно. Это обеспечивает равномерность вероятностей ориентации всех плоскостей Брэгга в любом пространственном направлении [29].

Требования к подготовке хорошей пробы:

- Гладкая и плоская поверхность.
- Гомогенная проба.
- Толщина пробы достаточна для получения нужных результатов (тонкая проба для измерения расстояния d , толстая проба для измерений интенсивности).
- Беспорядочная ориентация зерен.

- Достаточное количество зерен для сбора статистики по кристаллитам.

Вещество, находящаяся в состоянии цельного твердого тела, подвергается измельчению в ступке, затем перемещается на подложку и осторожно прижимается.

Для стандартного анализа размер частиц не должен превышать 10 микрометров, что обеспечивает достаточный объем кристаллитов и гарантирует случайное расположение их ориентаций.

Слишком интенсивное измельчение может быть рискованным, так как оно может вызвать искажение или даже разрушение кристаллической структуры, что проявляется на рентгенограммах как "размытые" пики интенсивности. Недостаточное измельчение может привести к слабой интенсивности, что усложняет обработку рентгенограммы.

На рисунке 12 представлен вид измельченного ферритового порошка, расположенного на подложке при съемке дифрактограммы.

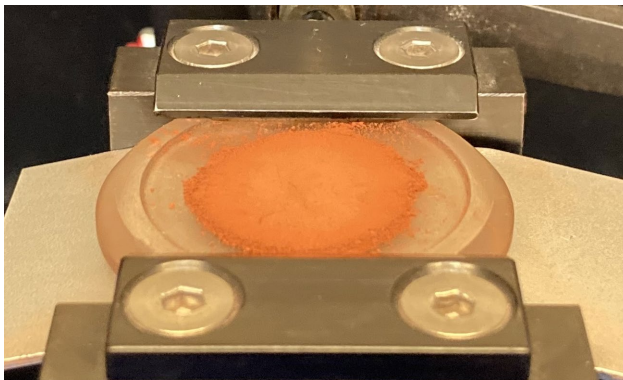


Рисунок 12 – Измельченный ферритовый порошок

2.2 Метод исследования

2.2.1 Дифрактометр и программное обеспечение для исследования дифрактограмм

Детектирование рентгеновских лучей обычно осуществляется с помощью специализированных детекторов, которые преобразуют рентгеновские лучи в сигнал, который можно проанализировать и превратить в дифракционную картину. Ниже приведены некоторые основные типы детекторов рентгеновских лучей:

1. Детекторы на основе сцинтилляции: Сцинтиллятор — это вещество, которое излучает свет при облучении рентгеновскими лучами. Свет, излучаемый сцинтиллятором, обычно регистрируется фотодетектором, например, фотомножительной трубкой или фотодиодом.

2. Фотографические пленки: Рентгеновские лучи могут воздействовать на фотографические пленки, что изменяет их химическую структуру. Разработка пленки позволяет видеть дифракционную картину. Этот метод был широко использован в прошлом, но сегодня он сильно уступил место более современным методам.

3. Полупроводниковые детекторы: Полупроводниковые детекторы рентгеновских лучей, такие как детекторы на основе кремния или германия, регистрируют рентгеновские лучи, преобразуя их в электрический сигнал. Эти детекторы обладают высокой разрешающей способностью и могут быть использованы для создания очень подробных дифракционных картин.

Сравнение детектора на основе сцинтилляции с фотографическими пленками и полупроводниковыми детекторами:

1. Чувствительность: Детектор на основе сцинтилляции обладает высокой чувствительностью к рентгеновскому излучению. Он может регистрировать слабые сигналы и обеспечивать хорошую детекцию даже при низкой интенсивности излучения. Фотографические пленки также могут обладать высокой чувствительностью, но требуют обработки и развития, что может затруднить их использование в автоматических системах. Полупроводниковые детекторы также имеют высокую чувствительность, но могут быть менее чувствительны к низким энергиям рентгеновского излучения.

2. Динамический диапазон: Детектор на основе сцинтилляции обычно обладает широким динамическим диапазоном, что позволяет регистрировать как слабые, так и сильные сигналы. Фотографические пленки имеют ограниченный динамический диапазон, что может привести к пересыщению или потере информации при сильных сигналах. Полупроводниковые

детекторы также имеют широкий динамический диапазон и способны обрабатывать сильные сигналы.

3. Разрешающая способность: Детектор на основе сцинтилляции может обеспечивать высокую разрешающую способность, что позволяет обнаруживать малые изменения в дифракционной картине. Фотографические пленки также могут обладать хорошей разрешающей способностью, но она может быть ограничена геометрией и процессом развития. Полупроводниковые детекторы также имеют хорошую разрешающую способность, которая может быть дополнительно улучшена с помощью высококачественной электроники.

4. Время считывания: Детектор на основе сцинтилляции имеет быстрое время считывания, что позволяет оперативно получать данные и обрабатывать их в режиме реального времени. Фотографические пленки требуют времени на обработку и развитие, что может замедлить процесс получения результатов. Полупроводниковые детекторы также имеют быстрое время считывания и могут предоставлять данные практически мгновенно.

В настоящее время регистрация дифракционной картины производится с помощью автоматических дифрактометров.

Дифрактометр – прибор, используемый для измерения дифракционных характеристик материалов путем излучения и регистрации рентгеновского излучения, отраженного от образца [30].

Анализ исследуемых образцов проводится с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), изображенного на рисунке 13, с использованием Cu- α излучения. Дифрактометр использует сцинтилляционный детектор для рентгеновской дифракции. Получение дифрактограмм осуществляется в диапазоне $2\theta = (10 - 140)^\circ$ при скорости сканирования 0,02 °/с. Отличительной чертой данного дифрактометра, в сравнении с классическими детекторами, является увеличенная интенсивность дифракционного излучения благодаря использованию водо-охлаждаемого Si (Li) детектора с эффектом Пельтье.

Кроме того, этот прибор оснащен вертикальной геометрией по Брэгга-Брентано, что облегчает работу с пробами, поскольку образец располагается на горизонтальной платформе, которая остается стационарной во время сканирования.

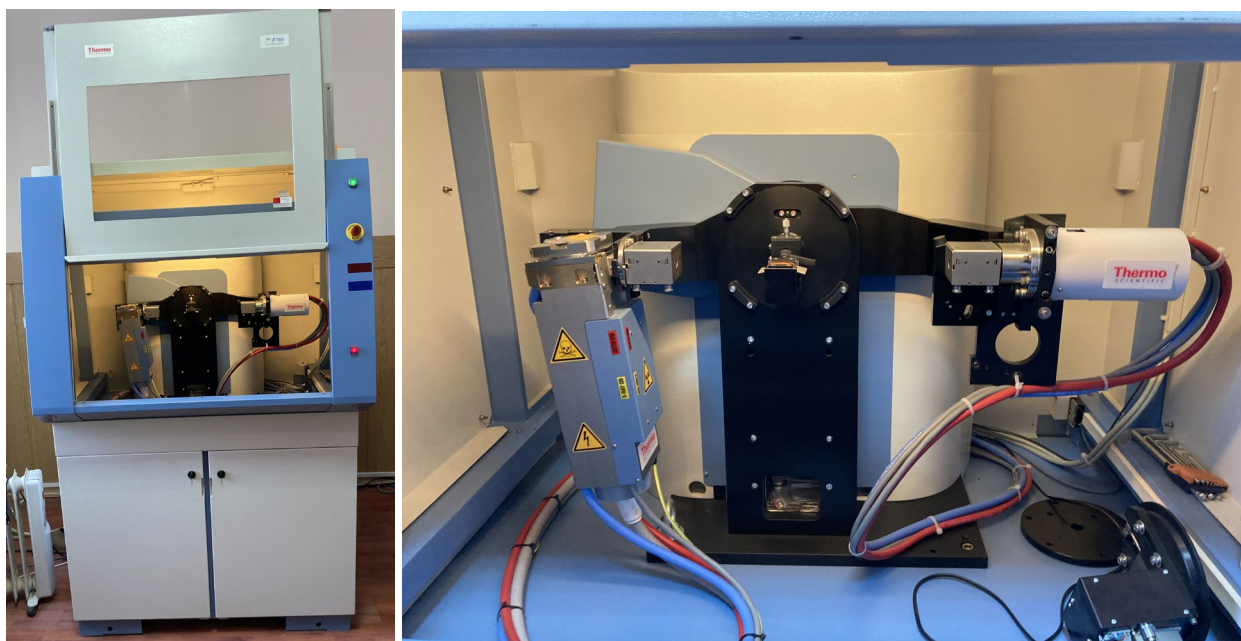
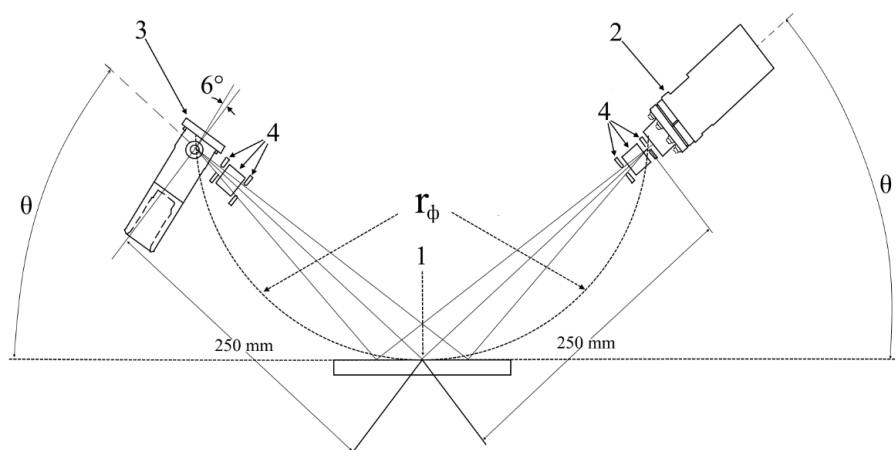


Рисунок 13 – Вид дифрактометра ARL X'TRA

Оптическая схема дифрактометра приведена на рисунке 14. При использовании такой геометрии предметный столик при сканировании остается неподвижным и находится в горизонтальном положении, что позволяет анализировать непрессованные порошки или жидкости.



1 – образец; 2 – детектор; 3 – рентгеновская трубка; 4 – щели, ограничивающие размер пучка в горизонтальном и вертикальном положении;
 r_ϕ – радиус окружности фокусировки

Рисунок 14 – Оптическая схема дифрактометра ARL X'TRA

Полученные с помощью данного прибора рентгеновские спектры обрабатываются полнопрофильным анализом с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5. Определение фаз, присутствующих в исследуемом образце, происходит благодаря использованию обширной порошковой базы данных PDF-4, предоставляемой Международным центром дифракционных данных (ICDD).

Процесс получения исходной рентгенограммы:

1. Подложка с веществом устанавливается в подпружиненный держатель.
2. Закрывается шторка прибора и нажимается кнопка Interlock Reset (отвечает за сброс защиты, анализ невозможно начать без данной процедуры) на лицевой панели прибора.
3. На ПК запускается программа WinXRD, проводится калибровка и включение системы водяного охлаждения.
4. Далее задаются параметры тока и напряжения, начальный и конечный углы в зависимости от исследуемого материала, шаг регистрации, время сканирования.
5. Файл с полученными данными о интенсивности и угле дифракции сохраняется в формате пригодном для использования в PowderCell.

2.2.2 Идентификация вещества

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью [1].

Наиболее часто приходится решать задачу о выяснении соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время задачи, связанные с анализом рентгеновских дифракционных данных, часто решаются с использованием картотеки рентгенограмм PDF-4 (Powder Diffraction File). Эта картотека разработана и постоянно пополняется Международным центром дифракционных данных и является ведущим мировым источником информации такого рода. База данных в картотеке регулярно обновляется и расширяется, что гарантирует точность и актуальность анализа.

В картотеке каждому веществу соответствует индивидуальная карточка, на которой содержится его рентгенограмма, библиографическое описание источника данной информации, цвет вещества и параметры элементарной ячейки. Благодаря этой информации созданы специальные инструменты для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, а также для идентификации вещества на основе наиболее интенсивных линий на его рентгенограмме и других характеристик.

Это позволяет исследователям и специалистам в области материалов находить нужные рентгенограммы и осуществлять идентификацию веществ с высокой точностью. Благодаря непрерывному обновлению базы данных картотеки, исследователи имеют доступ к последним достижениям и новым данным в области рентгеноструктурного анализа [31].

Идентификация вещества осуществляется в программе PowderCell 2.4. Исходная рентгенограмма, полученная из файла содержит информацию о дифракционных максимумах отражения и угле дифракции.

Из базы данных PDF поверх данной рентгенограммы накладываются рентгенограммы веществ, которые предположительно присутствуют в данном исходном веществе или являются им.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Разработка НИ производится группой работников, состоящей из трех человек – руководителя, студента, лаборанта.

Данная выпускная квалификационная работа заключается в проведении рентгенофазового анализа с использованием метода порошка, а также компьютерный анализ дифрактограмм материалов со структурой шпинели. Для выполнения анализа используется дифрактометр ARL X'TRA.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности НИ, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Оценить коммерческий потенциал и перспективность разработки НИ;
2. Осуществить планирование этапов выполнения исследования;
3. Рассчитать бюджет затрат на исследования;
4. Произвести оценку научно-технического уровня исследования и оценку рисков.

Результаты исследования могут быть внедрены в производственные процессы для оптимизации производства новых материалов с нужными свойствами и контроля их характеристик.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

В современных приборах для рентгенофазового анализа материалов со структурой шпинели используются различные методы, позволяющие получить дифрактограммы и произвести анализ фаз. Три наиболее

распространенных метода: однокристалльная дифракция, нейтронная дифракция, и порошковая дифракция, используемая в данной работе.

Таблица 8 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	3	2	0,4	0,3	0,2
2. Безопасность	0,04	4	4	3	0,16	0,16	0,12
3. Соответствие заявленным требованиям	0,04	5	5	4	0,2	0,2	0,16
4. Функциональность	0,02	4	4	5	0,08	0,08	0,1
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,07	4	4	3	0,28	0,28	0,21
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Цена	0,2	4	2	1	0,8	0,4	0,2
2. Конкурентоспособность продукта	0,08	4	4	2	0,32	0,32	0,16
3. Уровень проникновения на рынок	0,1	3	3	2	0,3	0,3	0,2
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,09	4	4	5	0,36	0,36	0,45
5. Финансирование научной разработки	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
6. Многократное использование ограниченных средств	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
7. Обеспечение занятости	0,04	5	5	3	0,2	0,2	0,12
Итого	1	51	46	37	3,95	3,28	2,53

Ф – порошковая дифракция, К1 – однокристалльная дифракция, К2 – нейтронная дифракция.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле (7).

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (7)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Порошковая дифракция имеет преимущество перед однокристалльной и нейтронной дифракцией для рентгенофазового анализа материалов со структурой шпинели. Она позволяет анализировать широкий диапазон образцов, включая порошки и мелкодисперсные смеси, и не требует наличия крупных одиночных кристаллов. Порошковая дифракция является более доступным и автоматизированным методом, позволяющим получить информацию о фазовом составе и кристаллической структуре материалов со структурой шпинели.

В работе используются синтезированные при определенных условиях ферриты со шпинельной структурой. Однокристалльная дифракция требует наличия большого идеального кристалла, что сложно достичь при синтезе ферритов. Нейтронная дифракция обладает уникальными возможностями, такими как изучение магнитных свойств и взаимодействий в материале, но требует доступа к большим исследовательским установкам, таким как ядерные реакторы или источники спаллирования нейтронов.

4.1.1 SWOT-анализ

SWOT анализ — один из самых эффективных инструментов в стратегическом менеджменте. Сущность SWOT анализа заключается в анализе внутренних и внешних факторов компании, оценке рисков и конкурентоспособности товара в отрасли.

В таблице 9 описаны сильные и слабые стороны проекта, выявлены возможности и угрозы реализации НТИ, которые могут появиться в его внешней среде.

Составление матрицы на первом этапе SWOT-анализа.

Таблица 9 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны	Слабые стороны
С1. Использование дифрактометра ARL XTRA с увеличенной интенсивностью дифракционного излучения, что обеспечивает высокую точность и надежность результатов.	Сл1. Потребность в существенном энергопотреблении
С2. Удобство обработки образцов за счет вертикальной геометрии по Брэгга-Брентано.	Сл2. Возможные трудности с интерпретацией данных
С3. Обработка рентгеновских спектров полнопрофильным анализом с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.5, что повышает эффективность исследования	Сл3. При анализе используется измельченный образец, поэтому метод относится к разрушающему контролю
С4. Возможность анализа непрессованных порошков и жидкостей.	Сл4. Потребность в высококвалифицированном персонале для работы с оборудованием
Возможности	Угрозы
В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ	У1. Появление более совершенных дифрактометров и программного обеспечения, что может устареть текущее оборудование
В2. Применение полученных результатов для оптимизации процессов производства новых материалов с необходимыми свойствами.	У2. Возможная конкуренция со стороны других исследовательских групп, занимающихся аналогичными исследованиями
В3. Публикация исследования может привлечь внимание других исследователей к данной области и способствовать дальнейшему развитию исследований	У3. Результаты исследования могут не дать ожидаемого понимания или применимости из-за вариативности и сложности шпинелей.
В4. Возможность применения результатов исследования в различных областях, включая материаловедение, производство электроники, радиофизику и энергетику.	

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надёжность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 10 – 13:

Таблица 10 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4
	В1	+	+	+	+
	В2	+	+	+	+
	В3	+	-	+	+
	В4	+	+	+	-

Таблица 11 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	В1	+	+	-	+
	В2	-	-	+	-
	В3	-	+	-	-
	В4	-	-	-	-

Таблица 12 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4
	У1	+	+	+	-
	У2	-	-	-	-
	У3	-	-	+	-

Таблица 13 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл3
	У1	+	+	-	+
	У2	-	+	-	-
	У3	-	+	-	-

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая таблица SWOT-анализа, которая приводится в работе (табл. 14).

Таблица 14 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта	Слабые стороны научно-исследовательского проекта
Возможности	Воспользовавшись преимуществами дифрактометра ARL XTRA и программного обеспечения Powder Cell 2.5, а также инфраструктурой ТПУ, проект имеет все шансы успешно провести исследования, результаты которых могут быть применены в различных областях и привлечь внимание других исследователей.	Несмотря на проблемы, представляемые проектом возможности, такие как применение передовых технологий и потенциал для оптимизации производства новых материалов, открывают значительные перспективы для дальнейшего развития.
Угрозы	Быстрое развитие технологий и конкуренция могут представлять угрозу для проекта, однако сильные стороны проекта могут помочь преодолеть эти угрозы. Сильные стороны проекта, а также специфика работы компенсируют угрозы, которые существуют из вне. Так как работа является студенческим проектом и не носит большого коммерческого характера.	Угрозы могут усугубить существующие слабые стороны проекта, что требует бдительности, гибкости и готовности к быстрой адаптации в условиях меняющейся ситуации.

Вывод по SWOT-анализу: в ходе анализа были рассмотрены все сильные и слабые стороны научного проекта, а также разъяснены все его последствия. Как позитивные, так и негативные – возможности и угрозы. SWOT-анализ показывает, что проект имеет сильные стороны, включая использование современного оборудования и программного обеспечения, и значительные

возможности, связанные с применением исследований в различных областях. Однако, несмотря на эти преимущества, проект сталкивается с рядом слабых сторон и угроз, включая высокое энергопотребление, использование разрушающего контроля и развитие технологий. Это требует готовности к адаптации и постоянного обновления знаний и навыков.

Основными рекомендациями по направлению развития исследования являются:

- Постоянное обновление знаний и навыков команды в области последних технологических разработок и методов анализа. Это поможет сохранить конкурентоспособность исследования и преодолеть угрозы, связанные с быстрым технологическим развитием.

- Исследование возможностей для увеличения эффективности и точности интерпретации данных. Это может включать обучение персонала, использование более совершенного программного обеспечения или разработку новых методов анализа.

- Укрепление связей с академическими и промышленными партнерами, чтобы увеличить возможности для применения результатов исследования в различных областях. Это также может помочь преодолеть угрозы, связанные с конкуренцией.

- Сосредоточение на возможностях публикации и распространения результатов исследования, чтобы привлечь внимание научного сообщества к этой области и стимулировать дальнейшее развитие исследований.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, лаборант
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение экспериментов (литиевые и литий-цинковые ферриты)	Лаборант, студент
	6	Проведение экспериментов (литий-самариевые ферриты)	Лаборант, студент
Обобщение и оценка результатов	7	Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	Лаборант, студент
Оформления отчета по НИР	8	Составление пояснительной записки	Руководитель, лаборант, студент

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожи}$ используется формула (8):

$$t_{ожи} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5} \quad (8)$$

где $t_{ожи}$ – 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 по формуле (9), учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i} \quad (9)$$

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.

4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

График проведения научных работ приводится в форме диаграммы Ганта, на которой работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Длительность каждого из этапов работ из рабочих дней переводится в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой (10):

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{кал} \quad (10)$$

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

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

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле (11):

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} \quad (11)$$

где $T_{\text{кал}} = 365$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}} = 104$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}} = 14$ – количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48$$

Все рассчитанные значения сводится в таблицу 16.

Таблица 16 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, T_{pi}	Длительность работ в календарных днях, T_{ki}
	t_{min} , чел- дни	t_{max} , чел- дни	$t_{\text{ож}}$, чел- дни			
Составление и утверждение технического задания	1	3	1,8	Руковод.	2	3
Подбор и изучение материалов по теме	5	9	6,6	Студ.	7	10
Выбор направления исследований	4	6	4,8	Руковод.	5	7
Календарное планирование работ по теме	2	4	2,8	Руковод. Лабор.	2	3
Проведение экспериментов (литиевые и литий-цинковые ферриты)	5	10	7	Лабор. Студ.	4	6
Проведение экспериментов (литий-самариевые ферриты)	10	10	12	Лабор. Студ.	6	9
Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	8	10	8,8	Лабор. Студ.	5	7
Составление пояснительной записки	5	7	5,8	Руковод. Лабор. Студ.	2	3

На основе таблицы 16 строится план график (таблица 17).

Таблица 17 – Календарный план график проведения НИР по теме

№ раб от	Вид работ	Исполн ители	Т _{к^и} , кал. дни	Продолжительность выполнения работ								
				Фев.		Март			Апрель			
				2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление ТЗ	Руковод.	3									
2	Изучение материалов	Студ.	10									
3	Выбор направления	Руковод.	7									
4	Планирование работ	Руковод. Лабор.	3			 						
5	Проведение эксперименто в (литиевые и литий- цинковые ферриты)	Лабор. Студ.	9				 					
6	Проведение эксперименто в (литий- самариевые ферриты)	Лабор. Студ.	15					 				
7	Расшифровка данных	Лабор. Студ.	7									
8	Пояснительна я записка	Руковод. Лабор. Студ.	10							 		

■ - руководитель, □ - студент, □ - лаборант

4.3 Бюджет научно-технического исследования

4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

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

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле (12):

$$Z_m = (1 + k_T) * \sum_{i=1}^m C_i + N_{расх}, \quad (12)$$

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

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

$Ц_i$ – 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.

Транспортные расходы принимаются равными 15%.

Материальные затраты заносятся в таблицу 18.

Таблица 18 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы (Z_M), руб.
Оксид железа	Кг	0,1	64	7,36
Карбонат лития	Кг	0,1	1460	167,9
Литиевый феррит	Кг	0,1	500	57,5
Литий-цинковый феррит	Кг	0,1	500	115
Оксид самария	Кг	0,1	230	26,45
Литий-самариевый феррит	Кг	0,1	600	276
Итого				650,21

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

Для проведения научно-исследовательской работы требуются следующие виды оборудования: рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA, персональный компьютер. Все оборудование принадлежит ПНИЛ ЭДиП, поэтому личных материальных затрат нет.

Таблица 19 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

Наименование	Единицы измерения	Количество	Цена за ед., тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
Рентгеновский дифрактометр ARLX`TRA	Шт	1	7000	7000
Компьютер	Шт	1	30	30
Итого				7030

Срок полезного использования каждого вида оборудования:

Рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA – по пятой группе срок полезного использования свыше 7 до 10 лет.

Компьютер – по второй группе (машины офисные прочие) свыше 2 лет до 3 лет включительно.

Амортизация основных фондов – сумма амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов, вычисленная исходя из их балансовой стоимости и утвержденных норм амортизации.

Рассчитаем амортизацию оборудования техники $I_{ам.}$, по следующей формуле:

$$I_{ам} = \left(\frac{T_{исп}}{365} \right) K_{обр} \cdot H_a, \quad (13)$$

где $T_{исп}$ – время использования оборудования (дн);

365 дней – количество дней в году;

$K_{обр}$ – стоимость оборудования (руб);

H_a – норма амортизации, которая вычисляется по формуле (14).

$$H_a = \frac{1}{T_{сс}} \quad (14)$$

где $T_{сс}$ – срок службы оборудования (год).

Рассчитаем амортизацию для каждого вида оборудования:

Амортизация рентгеновский дифрактометр ARLX`TRA:

$$И_{ам} = \left(\frac{15}{365} \right) \cdot 7000000 \cdot \frac{1}{10} = 28767,12 \text{ руб.}$$

Амортизация ПК:

$$И_{ам} = \left(\frac{7}{365} \right) \cdot 30000 \cdot \frac{1}{3} = 191,7808 \text{ руб.}$$

Суммарные затраты амортизационных отчислений: 28 958,9 руб.

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

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

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (15)$$

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:

$$З_{осн} = T_p \cdot З_{дн}, \quad (16)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d}, \quad (17)$$

Где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

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

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

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{tc} * (1 + k_{пр} + k_d) * k_p \quad (18)$$

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

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

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

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

Таблица 20 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Лаборант	Студент
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней - выходные - праздничные	118	118	118
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48	48	72
Действительный годовой фонд рабочего времени	199	199	175

Таблица 21 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_{tc} , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , тыс. руб.	$Z_{дн}$, тыс. руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, тыс. руб.
Руководитель	36890	1,3	1,3	1,3	172,6	9,02	16	144,32
Лаборант	18950	1,3	0	1,3	50,9	2,66	30	79,8
Студент	6278	0	0	1,3	8,45	0,5	35	17,576
Итого $Z_{осн}$								241,696

Расчет дополнительной заработной платы ведется по формуле (19):

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (19)$$

где $k_{\text{доп}}$ - коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,15).

Дополнительная заработная плата исполнителей составила 36 254 руб.

4.3.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) \quad (20)$$

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

$k_{\text{внеб}}$ на 2023 год составляет 30,2%.

Таблица 18 – отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, тыс. руб	Дополнительная заработная плата, тыс. руб.	Отчисления во внебюджетные фонды, тыс. руб.
Руководитель	144,32	21,648	50,122
Лаборант	79,8	11,97	27,714
Студент	13,65	2,636	6,104
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды 0,302			
Итого, тыс. руб.		83,941	

4.3.5 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 т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле 21:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) k_{\text{нр}} \quad (21)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,16.

$$З_{\text{накл}} = (650 + 28959 + 241696 + 36254 + 83941) \cdot 0,16 = 62640 \text{ руб.}$$

4.3.6 Бюджетная стоимость НИР

Группировка затрат по статьям представляется в таблице 17:

Таблица 19 – Группировка затрат по статьям.

Статьи, руб.		
1	Материалы	650,21
2	Амортизация	28 958,9
3	Основная заработная плата	241 696
4	Дополнительная заработная плата	36 254
5	Отчисления на социальные нужды	83 941
6	Итого без накладных расходов	391 500
7	Накладные расходы	62 640
8	Стоимость бюджета	454 140

В данном разделе выпускной квалификационной работы был проведен анализ конкурентных технических решений, что показало преимущество используемого метода над другими. В ходе SWOT-анализа были рассмотрены все сильные и слабые стороны научного проекта, а также разъяснены все его последствия. Проведено планирование и составлены графики научно-технического исследования. Составлена смета затрат на научно-техническое исследование. Проведен расчет материальных затрат, амортизационных вложений, расчет заработной платы и накладные расходы. Величина затрат на реализацию НТИ составила 454 140 рублей.