

Министерство образования и науки Украины
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков,
А. Н. Корогодская, Е. В. Христинич,
М. Ю. Иващенко, О. В. Костыркин

**БАРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ТУГОПЛАВКИЕ
МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Монография

Харьков
НТУ «ХПИ»
2018

УДК 666.946
ББК 35.41
Ш 12

Рецензенты:

А.А. Плугин, доктор технических наук, профессор (УкрГУЖТ).

Ф. В. Новиков, доктор технических наук, профессор (ХНЭУ им. С. Кузнеця).

Публикуется по решению Ученого совета НТУ «ХПИ», протокол № 5 от 25.05.2018 г.

Шабанова Г.Н.

Ш 12 Барийсодержащие тугоплавкие материалы специального назначения: монография / Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2018. – 291 с. (на русском языке)
ISBN 978-617-7555-99-4

Разработаны ферромагнитные, пьезо- и сегнетоэлектрические материалы с заданным комплексом физико-механических и физико-технических характеристик, которые регулируются технологическими параметрами, на основе композиций барийсодержащих оксидных систем.

Предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Авторские права защищены.

УДК 666.946

ISBN 978-617-7555-99-4

© Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков,
А. Н. Корогодская, Е. В. Христинич,
М. Ю. Иващенко, О. В. Костыркин, 2018
© НТУ «ХПИ», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс науки и техники, разработка новых устройств, работающих в области радиофизики, физики плазмы, в лазерной технике, постоянно возрастающие требования к электромагнитной устойчивости, требуют планомерного совершенствования и разработки новых мощных высоковольтных устройств, способных эффективно работать в нано- и субнаносекундных диапазонах частот. Развитие научно-технического прогресса неразрывно связано с созданием высокоэффективных материалов с комплексом заданных свойств. Композиционные материалы, обладающие рядом электрофизических свойств, достаточно востребованы во многих областях современной техники: электроакустике, радиотехнике, измерительной технике. Они также нашли свое применение при изготовлении малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов, защите от воздействия электромагнитного излучения.

В настоящее время чаще всего в качестве таких материалов используются различные ферросодержащие соединения. Однако альтернативой используемым сейчас ферритам может быть использование в качестве рабочего тела сегнетоэлектрических материалов. Из известных в настоящее время сегнетоэлектрических сред наиболее полно удовлетворяют предъявляемым к рабочим диэлектрикам электрофизическим требованиям поликристаллические структуры функциональной керамики. Такие материалы должны обладать особыми электрофизическими свойствами, основными из которых являются: относительно высокая нелинейность в диапазоне

рабочих частот и напряжений, малое (по сравнению с периодом распространяющейся волны) время релаксации, достаточная (для выбранного диапазона напряжений) электрическая прочность, малые диэлектрические потери. Получение таких материалов основано на целенаправленном синтезе многокомпонентных смесей заданного химического и фазового состава, которые и определяют их специфические свойства и область применения.

Несоответствие свойств существующих материалов уровню требований новой техники обуславливает актуальность разработки композиционных материалов нового типа, обладающих комплексом заданных эксплуатационных характеристик, что позволит решить актуальную проблему высоковольтной импульсной техники по созданию рабочего тела генератора сверхмощных ударных электромагнитных волн, а также защиты от электромагнитного излучения.

Применяемые в настоящее время для этих целей ферриты и титанаты стронция и бария обусловили необходимость детального рассмотрения многокомпонентных оксидных систем, содержащих соответствующие соединения. Однако, появившиеся в начале XXI века, современные методики физико-химических и расчетных методов анализа позволили установить в данных системах существование ранее неизвестных соединений, а также ограниченных и непрерывных рядов твердых растворов, которые дополнительно могут быть основой получения ферро-, пьезо- и сегнетоэлектрических материалов нового типа. Все это обуславливает необходимость дополнительного рассмотрения барийсодержащих ферритных и титанатных систем, что является предпосылкой представления данной монографии.

Представленные данные являются результатом многолетних систематических исследований, проводимых сотрудниками лаборатории специальных вяжущих веществ и композиционных материалов Национального технического университета «Харьковский политехнический институт».

Авторы благодарят рецензентов за конструктивные замечания и дополнения, а также с благодарностью примут все замечания и предложения, направленные на уточнение и дополнение представленных результатов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРО-, ПЬЕЗО- И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Характеристика материалов для защиты от ионизирующего излучения

В настоящее время широкое использование электроэнергии привело к повышенному электромагнитному фону. Считается, что этот фон насчитывает три составляющие: ионизирующее электромагнитное излучение (радиация), неионизирующее электромагнитное излучение (на частотах ниже 3000 ГГц) и биоэнергоинформационное электромагнитное излучение (излучение живых организмов) [1]. Электромагнитная волна представляет собой периодическое изменение в пространстве и во времени электрического и магнитного полей, распространяющихся от источника электромагнитных колебаний. Распространение электромагнитных волн происходит в определенной последовательности согласно законам симметрии, что может вызвать наложение сил и, тем самым, усиление их влияния [1 – 5].

К основным электромагнитным параметрам вещества можно отнести: удельное сопротивление (проводимость), диэлектрическую проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, магнитную проницаемость, которые являются определяющими при прохождении электромагнитной волны через вещество. От этих параметров зависит коэффициент затухания электромагнитной волны [1].

К недостаткам существующих стандартов [6 – 9] можно отнести то, что они разрабатывались для промышленности, но не учитывают нормы облучения человека в домашних условиях, существенно возросшие, в связи с использованием большого количества бытовых приборов.

Все материалы, с точки зрения их электрических свойств, разделяются на проводники, полупроводники и диэлектрики, и характеризуются такими диапазонами значений удельного

электрического сопротивления: проводники – $10^{-8} - 10^{-5}$ Ом·м; полупроводники – $10^{-5} - 10^8$ Ом·м; диэлектрики – $10^8 - 10^{16}$ Ом·м.

Все материалы в отношении магнитных характеристик делятся на:

– диамагнетики – вещества с относительной магнитной проницаемостью меньше единицы и не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля (медь, цинк, золото и др.);

– парамагнетики – вещества с относительной магнитной проницаемостью больше единицы, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля (кислород, алюминий, платина и др.);

– ферромагнетики – вещества, у которых относительная магнитная проницаемость значительно больше единицы и зависит от напряженности внешнего магнитного поля (железо, никель, кобальт и их сплавы и др.). В свою очередь они делятся на: магнитотвердые материалы, магнитомягкие материалы для низких частот и магнитомягкие высокочастотные ферромагнетики (магнитодиэлектрики и ферриты) [1, 10].

По типу физических механизмов, обеспечивающих защитные свойства от действия электромагнитного излучения (ЭМИ), все материалы можно условно разделить на три группы: отражающие, поглощающие и комбинированные. Наиболее перспективными материалами для создания покрытий, защищающих от действия электромагнитных излучений, являются ферриты, вследствие того, что они имеют небольшое значение магнитной проницаемости при низких частотах [11]. Известна полупроводниковая керамическая масса, которую можно использовать для изготовления керамических плиток специального назначения с защитными свойствами от электромагнитного излучения. Недостатком массы является высокое значение удельного объемного сопротивления ($10^5 - 10^6$ Ом·м) и низкие показатели температурного коэффициента линейного расширения ($6,0 - 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12].

Авторами [13] для изготовления керамических облицовочных плиток предлагается электропроводная керамическая масса, которая содержит в своем составе графит марки ГЕ-1, алюминий металлический и силиций металлический. Данные добавки снижают удельное объемное сопротивление до $3,5 - 2,2 \cdot 10^2$ Ом·м, что дает

возможность использовать плитки для защиты от электромагнитного излучения.

Для изготовления облицовочных плиток в работе [14] заявлена керамическая масса, содержащая карбид кремния M55C, что позволило повысить показатели коэффициента экранирования электромагнитных излучений (10 – 27 дБ в диапазоне частот 50 Гц – 1,2 ГГц).

В работе [15] предложено магнитное полупроводниковое покрытие, в котором в качестве диэлектрической матрицы использовалась стеклофритта (70 – 80 масс. %) с показателем вязкости расплава $lg\eta$ 3,0 – 3,6 при температуре термообработки 960 – 1060 °С соответственно. В качестве магнитного наполнителя предложен предварительно синтезированный из чистых оксидов феррит кобальта.

Предложенное в работе [16] ферромагнитное стеклокристаллическое покрытие имеет относительную магнитную проницаемость 5,16 – 5,21 при частоте 1 кГц, что позволяет использовать его в качестве материала для защиты от электромагнитного излучения.

Автором [17] изучены защитные свойства от ЭМИ композиционной керамики с добавкой карбида кремния в диапазоне частот 50 Гц – 1200 МГц. В работе установлено, что использование разработанной электропроводной керамики уменьшает действие электромагнитных излучений на 20 дБ.

Для защиты от ЭМИ радиочастотного диапазона в строительных конструкциях авторами [18] предложено использовать специальные строительные материалы на основе шунгита. В сочетании с магнезитом в качестве вяжущего шунгитовые наполнители придают композиционным материалам достаточно высокую электропроводность, что и определяет экранирующую способность.

Авторами [19] рассмотрены технологические аспекты создания новых радиопоглощающих материалов с учетом предъявляемых к ним технических требований. Исследованы особенности различных конструкций многослойных радиопоглощающих материалов на основе трёх типов дифракционных решеток, обеспечивающих снижение отражений радиоволн за счет их поглощения, рассеивания

и интерференции. В качестве активного материала использован композиционный материал в составе углеграфитовой ткани и полимерного связующего.

В работах [20, 21] показано, что введение пористых наполнителей в композиты на основе цемента способствует повышению их способности к поглощению ЭМИ. Указывается, что на адсорбционные характеристики оказывают влияние степень наполнения и геометрическая форма зерен наполнителя, а также свойства цемента. По их мнению, наименьшую величину потерь отражения 22 дБ при частоте 5,6 ГГц показали образцы с добавлением 50 об.% нанополистирола.

С целью создания поглощающих ЭМИ материалов в работе [22] изучены свойства цементных композитов, армированных короткими (6 мм) углеродными волокнами, содержание которых составляло 0,2 – 1,0 масс.%. Способность к отражению в диапазоне частот 4 – 8 ГГц и 8 – 18 ГГц изучалось в исследовательской лаборатории ВМС. Для низкого диапазона частот все образцы показали отражающую способность менее 10 дБ, преобладающим механизмом явилось поглощение ЭМВ. Для высокочастотного диапазона при содержании углеродных волокон > 0,6 масс. % отражающая способность была выше 10 дБ и преобладало отражение. Наилучшие достигнутые результаты: 15,1 дБ при содержании углеродных волокон 0,6 масс. % в низкочастотном диапазоне и 19,3 дБ при содержании углеродных волокон 0,4 масс. % в высокочастотном диапазоне.

Известен композиционный материал на основе шунгита и способ его получения, который может быть использован в производстве строительных материалов и в качестве средства защиты от излучения. Данный материал в качестве заполнителя содержит природный шунгитовый щебень крупностью 5 – 20 мм до 74 масс. %, который обеспечивает снижение уровня радиоактивного излучения. К недостаткам материала можно отнести дополнительные затраты теплоэнергии при сушке изделий [RU 2405749 C1].

Приводиться шлакощелочное вяжущее для радиационно-защитных строительных материалов, которое состоит из ферроборового шлака с удельной поверхностью 300 – 400 м²/кг, гидроксида натрия, золя гидроксида железа (III), стабилизированного желатином. Данный материал обладает коэффициентом ослабления

гамма-излучения $0,065 - 0,16 \text{ см}^{-1}$ при энергии $0,5 - 3 \text{ МэВ}$, однако технологическая схема производства достаточно сложная и энергоемкая [RU 2467964 C1].

Существующий защитный экран для защиты от электромагнитного излучения работает по механизму отражения (коэффициент отражения составляет $0,5 - 10$ в диапазоне частот $0,5 - 1,2 \text{ МГц}$) значительной части электромагнитных волн, которые падают под прямым углом на поверхность. Однако данный материал является сложной конструкцией (пятислойная конструкция с проклейкой между слоями) [UA 91791 U].

В работе [UA 46478 U] предлагается радиационно-защитный материал на основе цементных растворов, солей свинца и графита, который может обеспечивать защиту населения, сооружений, помещений, технического оборудования от влияния α -, β -, γ -излучений. Однако авторами не приводится уровень уменьшения излучений, не указан диапазон частот, а также технология производства этого материала.

Авторами [UA 114444 U] приводится композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения, содержащий полимерную матрицу, углеродный наполнитель – коллоидный графит, растворитель, оксиды переходных металлов (MnO_2 , Ni_2O_3 , FeO , Fe_2O_3). Данный композит обладает достаточными экранирующими свойствами ($25 - 30 \text{ дБ}$) в широком диапазоне частот ($30 \text{ МГц} - 30 \text{ ГГц}$).

В работе [UA 93592 U] предлагается способ изготовления градиентной структуры для защиты от электромагнитного излучения, включающий подготовку непоглощающего и поглощающего материала с последующим нанесением на объект, который необходимо защитить от излучения. Сначала наносится поглощающий слой нанокompозитного материала, после этого наносится слой непоглощающего покрытия, и, таким образом, набирается многослойная градиентная структура с оптимальным общим количеством слоев $2 - 5$. Данная структура имеет значение коэффициента поглощения $0,7 - 0,98$ в диапазоне частот $25,5 - 37,5 \text{ ГГц}$.

При строительстве зданий и сооружений в районах с повышенным фоном в качестве эффективного средства авторами

[UA 44603 A] предлагается бетон для защиты от излучений, содержащий вяжущее с модифицированной дициклопентадиеном серой, крупный и мелкий заполнитель (чугунную дробь), оксид свинца и обрезки алюмоборосиликатного стекловолокна. Бетон имеет высокую плотность (5511 – 5669 кг/м³) и коэффициент линейного ослабления γ -излучений 0,17 – 0,2 см⁻¹.

Авторами [RU 2545585 C1] предлагается радиозащитный строительный бетон и способ его изготовления, который может защищать от повышенного уровня электромагнитного поля, генерируемого как внешним, так и внутренним источником в диапазоне частот от 30 МГц до 37,5 ГГц на 32 дБ.

Известна композиция цементирующего торкретбетона [US 6,565,647 B1], состоящая из цемента, цеолита и барита. В данной работе представлена сравнительная зависимость затухания гамма-фотонов от толщины материалов – цеолитового торкретбетона, по сравнению с обычным торкретбетоном и портландцементом.

Описаны кондуктивные бетонные смеси, которые обеспечивают экранирование электромагнитных волн/импульсов по механизму отражения или поглощения в диапазоне частот 10⁴ – 10⁹ Гц. Бетонные смеси включают в себя цемент, металлический проводящий материал (стальные волокна), проводящие углеродные частицы, магнитный материал, а также может содержать графитовый порошок и диоксид кремния [US 8,968,461 B1].

В работе [US 5,422,174] предлагается строительный материал, защищающий от электромагнитного излучения, содержащий электропроводящий бетон, гидравлический неорганический материал и углеродные волокна 0,6 – 3 масс.%. Полученный материал легко изготовить, он имеет хорошую защиту от электромагнитных волн (экранирование до 30 – 50 дБ в зависимости от толщины материала).

Предлагается защитный материал, содержащий строительную составляющую (например, гидравлическое вяжущее) и защитный компонент, обладающий отражающими или поглощающими свойствами электромагнитных волн в диапазоне частот 300 кГц – 40 МГц. Защитный компонент может содержать комбинацию графита на основе киша и сажу [WO 2002040799 A1].

Известен экран электромагнитного излучения, состоящий из бетона, отличающийся тем, что содержит порошкообразные отходы

производства чугуна, а именно шлам очистки ваграночных газов, с размером фракций 5 – 30 мкм. Данный материал относится к средствам ослабления энергии радиоволн, которые могут быть использованы для облицовки стен и покрытия полов и потолков помещений, где осуществляется разработка, тестирование, наладка либо эксплуатация радиоэлектронного оборудования, чувствительного к внешним электромагнитным помехам. В зависимости от размера фракций порошкообразных отходов производства чугуна (шлама очистки ваграночных газов), используемых в конструкции экрана электромагнитного излучения, ее коэффициент передачи в диапазоне частот 0,7 – 18 ГГц составляет 15 – 45 дБ [ВУ 9661 У].

Авторами [RU 2430434 С1] описывается композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения, состоящий из полимерной основы, в которой распределены частицы соединений (Fe, Si) или Co с нанокристаллической структурой объемной плотностью $(0,6 \div 1,4) \cdot 10^{-5}$ 1/нм³. Данный материал может применяться для обеспечения электромагнитной совместимости (ЭМС) технических средств в различных отраслях промышленности, а также для защиты биологических объектов от патогенного влияния электромагнитных полей естественного и искусственного происхождения.

Композиционный материал [RU 2529494 С2] для защиты от электромагнитного излучения состоит из полимерной основы с распределенными в ней частицами сплава системы Fe – Cu – Nb – Si – В, и представляет собой многослойную конструкцию, каждый слой которой выполнен из указанного состава, а содержание частиц сплава в каждом слое составляет 70 – 90 масс. % и ограничено определенным диапазоном размеров частиц из непрерывного ряда 1 – 200 мкм с увеличением размерности частиц в каждом последующем слое. Композит предположительно имеет коэффициент отражения 10 дБ в диапазоне частот от 100 МГц до 10 ГГц.

Материал для экранирования ЭМИ на основе пенополистирола (EPS) с добавлением графита, обладает высокими экранирующими свойствами без использования сложной технологии изготовления. Наилучшими характеристиками в исследуемом диапазоне частот

обладает аквадаг с размером частиц графита 30 – 70 мкм. Коэффициент отражения в зависимости от угла падения электромагнитной волны на данный материал составляет: на частоте 10 ГГц – от 8 до 30 дБ; на частоте 38 ГГц – от 10 до 35 дБ; на частоте 75 ГГц – от 20 до 40 дБ [23].

Из вышеизложенного видно, что все материалы, используемые в качестве защиты от электромагнитных излучений, имеют свои достоинства и недостатки. Существующие композиции обладают хорошими защитными свойствами, однако, являются дорогостоящими, довольно сложными в изготовлении. В связи с этим, перспективным является создание материалов, обладающих комплексом необходимых физико-механических и защитных свойств. Данное сочетание свойств может быть обеспечено за счет варьирования фазового состава стабильных соединений и фаз системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

1.2. Сегнетоэлектрические материалы и анализ перспектив их применения

Соединения, обнаруживающие сегнетоэлектрические свойства в определенной области температур, являются в большинстве случаев керамическими материалами; по этим причинам эта группа материалов получила название сегнетокерамики [25]. Не все синтезированные и исследованные керамические сегнетоэлектрики имеют в настоящее время техническое значение, многие из них представляют пока чисто теоретический интерес и не получили еще практического применения. Однако возможности их использования для синтеза новых сложных видов сегнетокерамики со специфическими свойствами еще далеко не исчерпаны, и поэтому изложение основных данных, характеризующих сегнетоэлектрики, является необходимым.

Несмотря на большое число работ [26 – 30], посвященных различным сегнетокерамическим соединениям и материалам, эти работы в основном касаются отдельных вопросов этой обширной области и не являются одинаково полными с интересующей нас точки зрения. Иногда приходится встречаться с противоречивыми данными, с неясностями и слабо освещенными вопросами,

разрешение которых требует дополнительных экспериментальных исследований. Разнообразие химико-физических факторов, влияющих на ход реакций в системах, содержащих фазы с сегнетоэлектрическими свойствами, чрезвычайно велико; пока невозможно, исходя из состава сегнетокерамики, теоретически определить ее свойства и приходится каждый раз прибегать к экспериментам. Тем не менее, уже сейчас намечается ряд путей для регулирования этих свойств и решения специфических задач – получение высоких значений диэлектрической проницаемости, эффективной нелинейности, смещение точки Кюри вдоль шкалы температур и других.

Обширное многообразие сегнетоэлектрических систем и их сочетаний являются многообещающей предпосылкой плодотворных применений сегнетокерамики при разрешении инженерных проблем.

С самого начала развития электроники используются классические диэлектрики [31], которые имеют очень низкую электропроводность, высокую электрическую прочность и малые диэлектрические потери в широком интервале рабочих условий эксплуатации; но в современной технике существенное значение приобрели другие физические свойства диэлектриков: электрические, оптические, акустические и др. К материалам, особо чувствительным к внешним воздействиям, относятся материалы, обладающие такими свойствами – активные диэлектрики, а именно: сегнетоэлектрики (материалы, позволяющие преобразовывать электрические сигналы), пьезоэлектрики (преобразующие механические напряжения в электросигналы и наоборот), пироэлектрики (превращающие тепловые воздействия в электрический отклик), электреты (создающие сильные постоянные электрические поля) и др. Можно сказать, что между диэлектриками, пьезо-, пиро-, сегнето- и электретами существует взаимосвязь, представленная диаграммой (рис. 1.1.) [25 – 31].

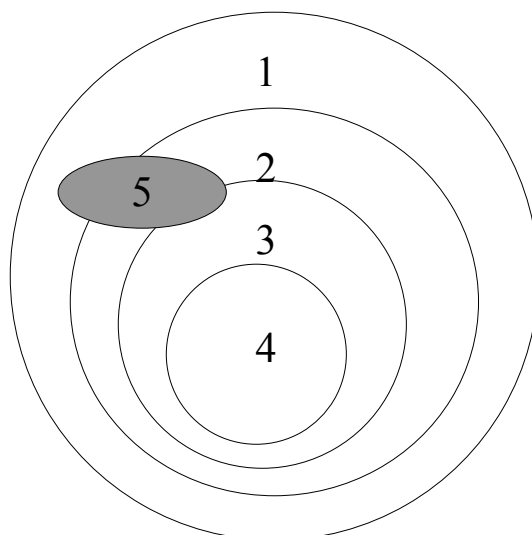


Рис. 1.1 – Области диэлектриков (1), пьезо- (2), пиро- (3), сегнето- (4) и электретов (5)

Диэлектрики – все изолирующие вещества, в которых возникает поляризация. Вещества, характеризующиеся поляризацией и несимметричным смещением ионов (основываются на кристаллических структурах, не обладающих центром симметрии), представляют собой пьезоэлектрики. Пьезоэлектрики, обладающие ориентационной поляризацией и остаточным диполем, становятся пироэлектриками. Среди пироэлектриков вещества, свободно меняющие направление постоянного диполя с помощью внешнего электрического поля, представляют собой сегнетоэлектрики. Таким образом, сегнетоэлектрики являются одновременно пиро-, пьезо- и диэлектриками.

Сегнетоэлектрики (в иностранной литературе применяют термин – ферроэлектрики) – это кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур (а не в любом, как в случае пироэлектриков) самопроизвольной (спонтанной) поляризацией, которая может легко изменяться внешним полем.

Все известные сегнетоэлектрики в соответствии с механизмом возникновения спонтанной поляризации можно разделить на две основные группы: первая группа – вещества, содержащие водород (протонные сегнетоэлектрики), а именно: сегнетова соль, родственные ей смешанные кристаллы и некоторые другие химические вещества (фосфаты, арсенаты калия и др.); вторая группа

– титанат бария, материалы родственные с ним по структуре (цирконат свинца, титанат кадмия, пирониобат кадмия, трехоксид вольфрама и др.), смеси титаната бария с некоторыми другими соединениями (твердые растворы титаната бария с другими титанатами, цирконатами и станнатами). [26, 27].

По классам симметрии кристаллов большинство сегнетоэлектриков можно отнести к тетрагональному $4mm$, ромбоэдрическому $3m$ и ромбическому $mm2$ [31].

Все титанаты двухвалентных металлов, имеющие структуру типа перовскита, за исключением самого перовскита $CaTiO_3$, обладают свойствами сегнетоэлектриков. Этой же структурой обладает $PbZrO_3$ и ряд других соединений, не содержащих титана. Керамические материалы рассматриваемого класса находятся в стадии интенсивного развития. К титанату бария – первому керамическому сегнетоэлектрику – за истекшее время присоединились многие другие соединения как на основе $BaTiO_3$, так и не содержащие оксидов титана или бария или вообще без них [32].

Перовскитоподобные кристаллы нередко оказываются дефицитными по катионам или анионам, и в ряде случаев в их структуре октаэдры вырождаются либо в пирамиды, плоские квадратные сетки, либо даже в гантели, которые чередуются в одном или двух измерениях. Многообразие катионных замещений, активный поиск новых типов структур, которые могут потенциально обладать высокотемпературной сверхпроводимостью, привлекли в последние годы особое внимание материаловедов, что привело к поискам и синтезу достаточно большого числа новых кристаллов, открытию новых типов слоистых структур [32 – 39].

Достаточно интересны при разработке функциональных материалов нелинейные системы, свойствами которых можно управлять с помощью внешних полей – электрического, магнитного, механического. Такие материалы используются при создании перестраиваемых элементов связи (радиофильтров, твердотельных генераторов и др.), они являются системами, в которых спонтанно возникает поляризация, намагниченность или механические деформации. Особо интересны в этом плане мультиферроики – материалы, одновременно имеющие хотя бы два из трех параметров порядка – магнитный, электрический или механический, поскольку

тогда их свойствами можно управлять воздействием нескольких внешних полей.

В настоящее время синтезирован ряд однофазных систем, в которых одновременно проявляется спонтанное магнитное и электрическое упорядочение (сегнетомагнетики), но недостатком однофазных систем является слабое проявление сегнетоэлектрических и магнитных свойств в различных температурных диапазонах, что затрудняет их применение в технике. Поэтому достаточно актуально исследование в области проблем создания композиционных сегнетомагнетиков [40 – 43].

Известно [33 – 37] значительное число сегнетоэлектрических соединений (например, BaTiO_3 , NaNbO_3 , KH_2PO_4) и сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$. Среди них представлены оксиды, сульфиды, тартраты и др. По характеру химической связи и механизму возникновения спонтанной поляризации их принято разделять на две большие группы [33 – 35].

К первой группе относят кристаллы со значительной степенью ионной связи, не содержащие атомных комплексов с постоянным электрическим моментом. Спонтанная поляризация таких кристаллов возникает при фазовом переходе вследствие смещений ангармонически колеблющихся ионов. В этом случае переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую называют фазовым переходом (ФП) типа смещения. Типичными сегнетоэлектриками с ФП типа смещения являются BaTiO_3 , PbTiO_3 , KbO_3 . Константа Кюри для таких сегнетоэлектриков велика и по порядку величины $C \approx 10^5 \text{ K}$.

Ко второй группе относят кристаллы, содержащие комплексы атомов, обладающих дипольным моментом. Атомы комплекса имеют между собой, главным образом, ковалентную связь. Комплексы при этом могут иметь заряд, и их связи с атомами, не входящими в комплекс, носят преимущественно ионный характер. В решетке таких кристаллов имеется несколько положений равновесия для дипольных комплексов. В параэлектрической фазе дальний порядок в расположении комплексов отсутствует, и суммарного электрического момента нет. В сегнетоэлектрической фазе возникает дальний порядок. Отсюда название – сегнетоэлектрический фазовый

переход типа порядок-беспорядок. Типичными сегнетоэлектриками этой группы являются KH_2PO_4 , NaNO_2 . В этом случае постоянная Кюри существенно меньше и по порядку величины $C \approx 10^3 \text{ K}$.

Возрастание роли функциональных материалов в процессе развития микроэлектроники диктуется задачами снижения габаритных размеров приборов и устройств, повышения их эффективности и степени интеграции. В соединениях со структурой типа перовскита общей формулой ABO_3 возможно возникновение больших внутренних полей, необходимых для проявления магнитоэлектрических эффектов [44]. Это позволяет создать на их основе широкий круг устройств радиоэлектроники: высокочастотные блоки памяти, различные оптические приборы, сенсорные и медицинские ультразвуковые диагностические приборы.

Исследования в области сегнетокерамических материалов ведутся [44, 45], в основном, в направлении снижения их диэлектрических потерь, повышения нелинейности, электрической прочности, стабильности параметров по времени и при изменении температуры окружающей среды в широких пределах. Изыскиваются новые составы нелинейных сегнетоэлектриков и методы получения очень тонких пленок для создания реактивных безынерционных элементов, легко управляемых слабыми токами и обладающих большой удельной емкостью.

Обзор литературы позволил выявить наиболее перспективные материалы сегнетоэлектрики, к которым относятся, в первую очередь, BaTiO_3 , обладающий необычайно высокой диэлектрической проницаемостью и низкими токами утечки [46]. Пленки титаната Sr-Ba (BST) на подложках сапфира обладают слабой температурной зависимостью диэлектрических свойств пленок (BST) в широком интервале температур. Легированный кадмием BaTiO_3 , благодаря хорошей стабильности температурного коэффициента емкости и низкой величине коэффициента рассеяния, может быть использован для изготовления многослойных керамических конденсаторов [47]. Также к перспективным материалам относятся PbTiO_3 , BaTiO_3 , легированный иттрием, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, ниобат лития LiNbO_3 , тонкие пленки $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, которые при нанесении на кварц оптически прозрачны и могут использоваться в различных приборах [48, 49]. Новые высокотемпературные сегнетомагнетики со структурой типа

перовскита BiFeO_3 , LaMnO_3 и некоторые другие сегнетоэлектрики, находящиеся как в виде массивных образцов керамики, так и виде тонких пленок, обнаруживают ряд новых особенностей и параметров. Материалы сегнетоэлектриков показывают диэлектрическую проницаемость от 200 до 1800, тангенс угла диэлектрических потерь от 0,025 до 0,05, спонтанную поляризацию – $39,2 \cdot 10^{-2}$ Кл/м², остаточную поляризацию – $18,4 \cdot 10^{-2}$ Кл/м², коэрцитивное поле $59,9 \cdot 10^{-5}$ В/м [50].

Синтез сложных оксидов по керамической технологии осуществляется при температурах заключительного обжига 1200 – 1300 °С в течение длительного времени. Легирование в позиции титана осуществляется при 1515 °С, а в позиции бария при 1400 °С. Золь – гель метод позволяет значительно снизить температурные и временные параметры процесса [51].

Обычно эти материалы получают твердофазным синтезом из оксидов и карбонатов металлов, что требует высоких температурных и временных параметров процесса, поскольку индивидуальные оксиды и карбонаты вступают во взаимодействие при температурах выше 1000 – 1300 °С. Кроме того, коммерческие препараты обычно содержат примеси, что нарушает гомогенность и ориентацию структуры пленочных материалов. Существует также экстракционно-пиролитическая технология получения гомогенных керамических и пленочных материалов сегнетоэлектриков [47 – 50], которая значительно снижает температуру фазообразования сложных оксидов, поскольку использует смешение компонентов в растворе и получение в результате пиролиза ультрадисперсных высокоактивных порошков или частиц на подложке. К тому же, эта технология позволяет повысить чистоту конечного продукта, регулировать размеры зерен, а, следовательно, и свойства продукта, наносить пленки из раствора; при этом органические растворы на подложке способны к самоорганизации и ориентируют оксиды по поверхности.

Проведенные эксперименты по синтезу [50] BaTiO_3 , SrTiO_3 и ZrTiO_3 показали, что их синтез осуществляется при 500 – 900 °С в течение 1 – 10 часа. При этом морфология продуктов пиролиза отличается однородностью и субмикронными размерами зерен. Рост кристаллитов в процессе спекания и отжига материалов регулируется

кинетикой процессов с участием скоростных факторов подъема и опускания температуры.

Весьма перспективен, с точки зрения сегнетоэлектричества, висмут и связанные с ним структурные особенности соединений, что обусловлено большими и легко поляризуемыми катионами, которые, кроме того, улучшают плотность материала и придают новые свойства соединениям. Однако висмут и его соединения имеют низкую температуру плавления, и поэтому возникают трудности в твердофазном синтезе с тугоплавкими оксидами. Для синтеза сложных оксидных соединений с висмутом, например, BaBiTiO_4 , $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, BiFeO_3 , использован экстракционно-пиролитический метод [44]. Смесь экстрактов отдельных компонентов сегнетомагнетиков наносилась на подложку методом погружения и термообрабатывалась в вертикальной печи при температуре 500 – 600 °С с целью термического разложения органической фазы и адгезионного взаимодействия оставшихся на подложке оксидов. Дальнейшее нанесение и пиролиз новых слоев приводили к росту оксидных слоев. Окончательный обжиг пленок и фазообразование в объеме пленки осуществлялось при температуре 750 – 800 °С [47].

Обжиг керамики SrTiO_3 и BaTiO_3 проводится с изменением времени и температуры. Фаза BaTiO_3 образуется в области температур 900 – 950 °С. Увеличение времени обжига не оказывает значительного влияния на процесс фазообразования. Фаза SrTiO_3 обнаружилась при более низких температурах, примерно 750 – 800 °С. Повышение температуры синтеза фазы приводит к появлению большого количества вторичных фаз. Возможно, что это связано с ультрадисперсным характером частиц, не спеченных в монолитную керамику [52].

Органические экстракты металлов являются перспективными для получения пленок наиболее простым, удобным в технологическом плане методом. Низкие значения поверхностного натяжения позволяют органическим жидкостям смачивать большинство поверхностей различной природы. В смачивающих пленках изменение растворимости на границе раздела, и структурирующие эффекты приводят к упорядоченной адсорбции катионов металлов на поверхности подложки, которая также

оказывает влияние на пленкообразование. Равномерного распределения активных центров на поверхности можно добиться правильной очисткой или суперфинишной полировкой поверхности. Увеличение числа равномерно распределенных активных центров может быть достигнуто функционализацией поверхности, то есть нанесением подслоя, содержащего функциональные группы [29].

С каждым годом быстро увеличивается количество вновь открытых сегнетоэлектриков различными методами синтеза, столь же быстро растет и число работ, посвященных отдельным аспектам этой проблемы. Однако вопросам технологии уделяется недостаточно внимания. В лучшем случае рассматривают отдельные стадии процессов синтеза материалов или способы изготовления изделий. Причем информация разбросана в огромном литературном массиве и зачастую является противоречивой. Таким образом, достаточно актуальным является вопрос создания новых видов сегнетоэлектриков на основе композиционных материалов по керамической технологии, для широкого практического применения.

1.3. Характерные структурные особенности сегнетокерамических материалов

По структурным особенностям разделяют три группы сегнетоэлектрических кристаллов. К первой, относятся сегнетова соль и связанные с ней изоморфные соли. Ко второй группе относятся кристаллы с «водородными связями», в которых наличие сегнетоэлектрических свойств особым образом связано с движением протонов. Третью группу, интересующую нас, сегнетоэлектриков составляют ионные кристаллы со структурой перовскита и ильменита (рис. 1.2).

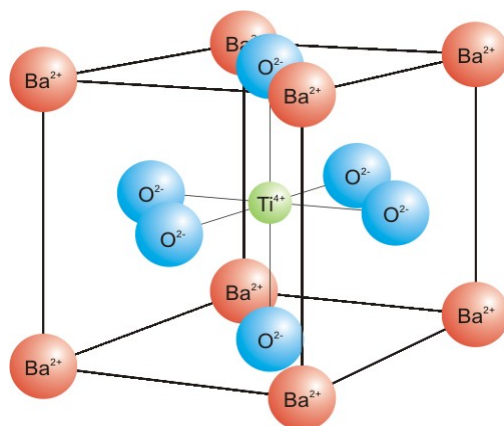


Рис. 1.2 – Структура типа перовскита, свойственная титанату бария

Перовскиты и родственные им кристаллы (в том числе, слоистые перовскитоподобные, содержащие двумерные одинарные, двойные и т.д. слои связанных вершинами октаэдров) относятся к октаэдрическим структурам, у которых основными структурными элементами являются октаэдры BX_6 (B – катион, X – анион). Такие кристаллы часто оказываются дефицитными по катионам или анионам, что приводит к вырождению октаэдров в пирамиды, плоские квадратные сетки BX_4 , в гантели $X - B - X$, которые чередуются в одном или нескольких измерениях. Многообразие катионных замещений дает огромные возможности для создания новых типов структур.

К перовскитоподобным кристаллам принято относить такие соединения, в которых сохраняется важная черта перовскита (рис. 1.3): каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров [53].

Другой подход к описанию структуры перовскита – как одного из вариантов возможных упаковок AX_3 слоев из крупных A и X ионов. Октаэдрические пустоты в них заняты ионами B . Достаточно много представителей среди слоистых перовскитоподобных кристаллов, где сохраняется основной признак структуры перовскита – бесконечная вязь связанных вершинами октаэдров (или их «остатков») в двух измерениях [53 – 56].

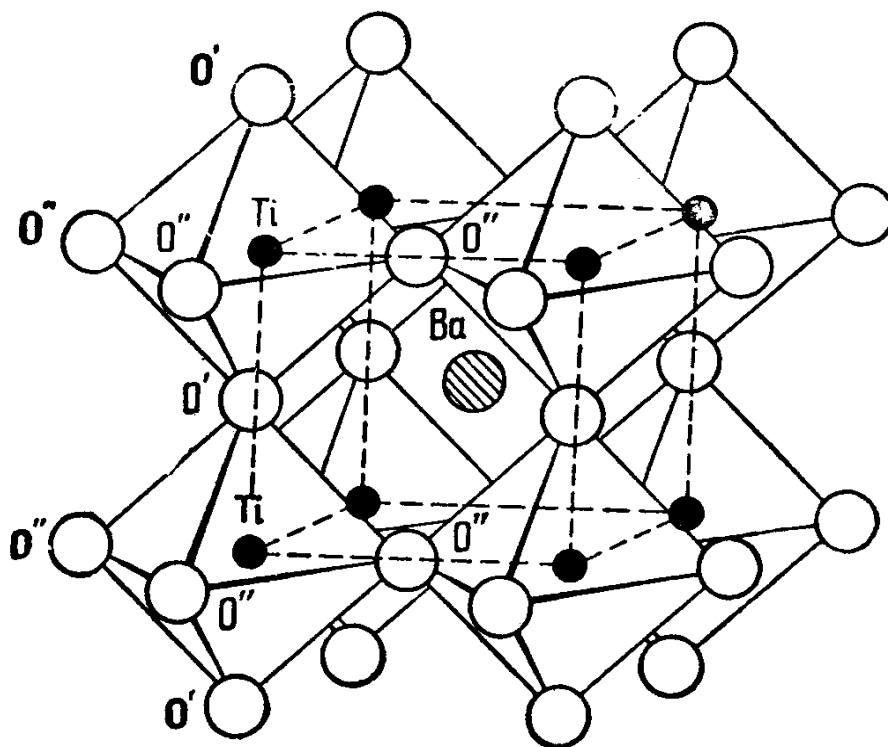


Рис. 1.3 – Структура типа перовскита ABX_3 (титанат бария $BaTiO_3$)

К перовскитам также относят и кристаллы, испытывающие малые структурные искажения разных типов. В таких кристаллах должны сохраняться основные признаки правильной структуры (наличие трехмерного каркаса связанных вершинами BX_6 – октаэдров, что обеспечивается кубической упаковкой плоских AX_3 слоев с близкими по размерам ионами А и X). Искращения должны быть невелики и позиции А, В и X правильной структуры могут занимать разные ионы, а также катионные и анионные вакансии (например, анион-дефицитный окисный перовскит – титанат стронция $SrTiO_{3-\delta}$ с $\delta = 0 - 0,5$).

Большую группу искаженных структур в оксидных системах занимают сегнетоэлектрики с $B = Ti, Zr, Nb, Ta$. В них размеры ионов В меньше занимаемых октаэдрических пустот. Высокозарядный катион в обладающем высокой поляризуемостью кислородном окружении смещается из центра октаэдра в одном из главных направлений $[001]$, $[110]$ или $[111]$. Если смещения этих ионов во всех октаэдрах параллельны, искаженные структуры принадлежат к полярным пространственным группам соответственно тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической симметрии. В

титанате бария, например, происходят структурные фазовые переходы (СФП) между исходной и перечисленными тремя сегнетоэлектрическими фазами. Семейство сегнетоэлектрических перовскитов сложного состава весьма многочисленно [54, 57 – 60]. Также большую группу среди оксидных и галоидных кристаллов составляют структуры, искажения в которых определяются взаимным разворотом октаэдров, при этом деформация самих октаэдров достаточно мала.

Стехиометрические составы среди оксидных соединений достаточно многообразны ($A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$) и между ними возможно образование большого количества твердых растворов. Сложные системы, получаемые чаще всего в керамической форме, остаются неупорядоченными твердыми растворами, а при длительном высокотемпературном отжиге нередко переходят в другие фазы [61]. Структура таких соединений сохраняется – $Rm3m$, но содержит области локального упорядочения. Благодаря различию в составах таких областей, определяется ряд полезных особенностей в физических свойствах кристаллов с размытыми сегнетоэлектрическими фазовыми переходами [57].

Таким образом, из совокупности структурных вариантов перовскитоподобных кристаллов интерес представляют собственно перовскиты ABX_3 с типом упаковки AX_3 – слоев, более сложные стехиометрически упорядоченные и разупорядоченные структуры и их искаженные варианты, а в первую очередь, двойные и тройные твердые растворы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами [62 – 65].

1.4. Определяющие свойства керамических сегнето-электриков

Известно, что сегнетоэлектрическими кристаллами называют кристаллы, обладающие самопроизвольным электрическим дипольным моментом, другими словами, – это кристаллы, у которых даже в отсутствие внешнего электрического поля «центр» положительных зарядов не совпадает с «центром» отрицательных [51]. Необходимым, но не достаточным, условием существования

сегнетоэлектрических свойств является отсутствие у кристалла центра симметрии.

Отметим, что сегнетоэлектрические кристаллы поляризуются в определенных направлениях. Заряды, возникающие вследствие поляризации на поверхности кристалла, постепенно нейтрализуются свободными зарядами, осаждающимися из атмосферы на поверхность кристалла, а также за счет проводимости самого кристалла. В ряде веществ поляризация обладает очень большой коэрцитивной силой, т.е. направление самопроизвольной поляризации нельзя изменить даже самым сильным электрическим полем, которое можно наложить, не вызывая электрического пробоя кристалла.

Часто самопроизвольный момент в этих веществах наблюдается лишь при нагревании – поляризация появляется в результате изменения температуры. Кристаллы с низкой коэрцитивной силой, у которых направление самопроизвольного момента можно изменить электрическим полем, называются сегнетоэлектрическими. Диэлектрическая постоянная таких кристаллов часто достигает очень больших значений.

Причину образования доменов – макроскопических областей в кристалле с одинаковым направлением P_s всех ячеек – обычно объясняют следующим образом [33, 34, 36, 38, 66]. В однородно поляризованном кристалле (монодоменном) связанные поверхностные заряды создали бы электрическое поле, направленное противоположно P_s при отсутствии внешнего или внутреннего экранирования свободными зарядами противоположного знака. В такой ситуации энергетически выгодным оказывается образование доменов, уменьшающих деполяризующее поле в объеме кристалла.

При разбиении кристаллов на домены появляется новая форма энергии – энергия образования доменных границ, поэтому реальное доменное строение определяется на основе компромисса между уменьшающейся электростатической энергией и увеличивающейся энергией доменных границ. Толщина 180-градусной доменной границы мала и составляет несколько межатомных расстояний, а удельная энергия образования доменной границы велика (порядка $10^3 - 10^2$ Дж/м²).

Принципиальная возможность разбиения сегнетоэлектрического кристалла на домены следует из самого механизма сегнетоэлектрического и других фазовых переходов (ФП). Рассмотрим это утверждение на примере сегнетоэлектрического ФП в кристалле BaTiO_3 . При сегнетоэлектрическом ФП (из кубической фазы в тетрагональную) ионы смещаются вдоль одного из ребер исходной кубической ячейки. Очевидно, что могут реализоваться смещения вдоль одного из шести эквивалентных направлений. В малых объемах смещения должны быть одинаковыми, но в объеме всего кристалла в реальной ситуации (локальные изменения температуры, дефекты структуры, ростовые механические напряжения) могут реализоваться все шесть возможностей.

Направление спонтанной поляризации в тетрагональной фазе совпадает с направлением смещений ионов или с направлением кристаллографической оси C . Области с антипараллельными P_s принято называть 180-градусными доменами. Области с почти ортогональными направлениями P_s называют 90-градусными доменами [38].

Основным признаком сегнетоэлектрика является наличие спонтанной поляризации, которая возникает в определенном интервале температур в отсутствие электрического поля. При повышении температуры сегнетоэлектрик испытывает фазовый переход, приводящий к исчезновению спонтанной поляризации. Вблизи фазового перехода сегнетоэлектрик имеет большую диэлектрическую проницаемость, величина которой зависит от напряженности электрического поля, т.е. материал проявляет свойства диэлектрической нелинейности.

Таким образом, можно выделить три важнейших признака сегнетоэлектрика: образование в определенном интервале температур спонтанной поляризации, большая величина диэлектрической проницаемости, диэлектрическая нелинейность.

Микроскопической причиной сегнетоэлектричества является наличие внутри вещества атомных (или молекулярных) диполей. Эти диполи ориентируются внешним электрическим полем и остаются ориентированными после снятия поля; переключение направления поля на противоположное приводит к обратной ориентации диполей. Поляризацию обычно измеряют по так называемой петле

гистерезиса. Петля гистерезиса характеризуется двумя величинами: остаточной поляризацией P (любого знака), имеющейся даже при нулевом поле E , и коэрцитивным полем E_c , при котором вектор поляризации изменяет направление на обратное. Площадь петли гистерезиса равна работе электрических сил, затрачиваемой в пределах одного цикла перехода сегнетоэлектрика между двумя эквивалентными состояниями поляризации противоположного знака [26, 27].

Наличие концентрационных фазовых переходов в сегнетоэлектрических системах твердых растворов и экстремумы параметров определили поиск общих закономерностей таких переходов и изучение роли внешних воздействий (технологии синтеза и спекания керамики, температуры, атмосферы, электрических полей и др.). При этом узловыми являлись вопросы о закономерностях изменений фаз в области их сосуществования, об их взаимодействии, о влиянии внутренних и внешних факторов на сосуществование фаз, о взаимосвязи между структурным состоянием фаз и электрофизическими параметрами [31].

В обычных диэлектриках поляризация P пропорциональна напряженности электрического поля E . Спонтанная поляризация (диэлектрическая проницаемость) сегнетоэлектриков может достигать очень высоких значений и нелинейно зависит от напряженности внешнего электрического поля, имея вид петли гистерезиса. На рис. 1.4 показано, что вначале, при нулевой напряженности электрического поля, поляризация также равна нулю.

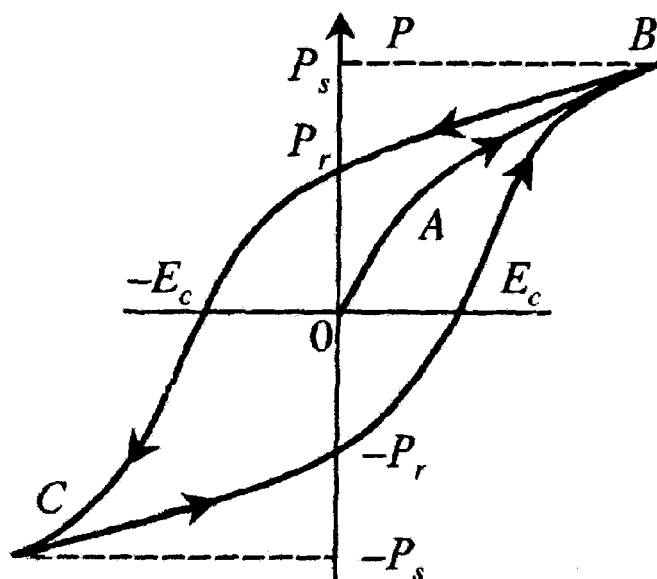


Рис. 1.4 – Типичная петля диэлектрического гистерезиса $P - E$ – сегнетоэлектрика

По мере роста напряженности электрического поля по пути ОАВ появляется поляризация, и в точке В она почти достигает величины насыщения P_s . Несмотря на снижение напряженности электрического поля из точки В до нуля, поляризация не возвращается в нуль. Она достигает точки P_r , называемой остаточной поляризацией. Чтобы довести поляризацию до нуля, нужно приложить поле обратного знака, величина которого характеризует коэрцитивную силу E_c вещества. Если еще усилить напряженность электрического поля обратного знака, то поляризация снова достигнет величины насыщения в точке С.

Далее, с уменьшением напряженности электрического поля, на кривой $P - E$ образуется петля гистерезиса, следуя через $C \rightarrow (-P_r) \rightarrow E_c \rightarrow B \rightarrow P_r \rightarrow (-E_c) \rightarrow C$ (потери на гистерезис обуславливают большое значение $\text{tg}\delta \approx 0,1$ у сегнетоэлектриков). Тот факт, что в положении нулевой напряженности электрического поля в точке P_r появляется остаточная поляризация, означает ни что иное, как наличие в сегнетоэлектрике постоянного дипольного момента – спонтанной поляризации.

Обычно спонтанная поляризация возникает благодаря смещению центров тяжести положительного и отрицательного ионов. В первичном образце направление указанных моментов распределено хаотично, поэтому поляризация по всему образцу не

наблюдается. Однако, вследствие приложения электрического поля вдоль его направления, упорядочиваются направления моментов. Благодаря этому, несмотря на то, что напряженность поля равна нулю, поляризация сохраняется в виде остаточной.

На практике диполи редко образуются по отдельности. Диполи с упорядоченными направлениями собираются и образуют макроскопические области – домены.

Сегнетоэлектрический домен представляет собой однородную макроскопическую область, которая характеризуется одинаковым направлением спонтанной поляризации, отличающимся от направления P_s в соседних доменах. Способность сегнетоэлектриков разбиваться на домены обусловлена не только равновероятностью возникновения P_s по любому из направлений разрешенных симметрией кристалла, но и стремлением последнего скомпенсировать деполяризующее поле.

Под действием электрического поля E доменные стенки смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет объемов доменов, поляризованных против поля. В сильном поле сегнетоэлектрик становится однодоменным. Чтобы снова рассеять домены, которые были однажды ориентированы, и привести поляризацию в положение, близкое к начальному (когда поляризация равна нулю), необходимо приложить электрическое поле, напряженность которого равна коэрцитивной силе. Следовательно, коэрцитивная сила соответствует напряженности, необходимой для согласования направлений спонтанной поляризации, а также силе сопротивления обратному смещению, приложенной к сегнетоэлектрику, который был однажды поляризован.

Под воздействием внешнего электрического поля в сегнетокерамике происходит переориентация векторов P_s в доменах, что приводит к появлению общей результирующей поляризации, сохраняющейся в керамике после прекращения воздействия. В направлении приложенного поля наблюдается некоторое удлинение, а в перпендикулярном направлении – сжатие (рис. 1.5).

Таким образом, для сегнетоэлектриков характерны: наличие постоянной поляризации, изменение ее направления под действием электрического поля, наличие доменной структуры, зависимость между приложенным полем и поляризацией в виде петли диэлектрического гистерезиса. Сегнетоэлектрическое состояние возникает, как правило, при температуре ниже T_C [31].

Основой для создания сегнетокерамики с высокими нелинейными свойствами в настоящее время, как правило, служит титанат бария и композиции на его основе [28 – 30]. Титанат бария, как и другие сегнетоэлектрики, является диэлектриком с высоким удельным сопротивлением и обладает в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, вследствие чего обнаруживает ряд уникальных свойств. Прежде всего, это – сверхвысокое значение диэлектрической проницаемости, которая при комнатной температуре равняется 1700 – 2000. Титанат бария обнаруживает резко выраженную зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и наличие точки Кюри ($\theta = 120$ °С), при которой ϵ достигает максимального значения, и выше которой исчезает спонтанная поляризация; зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля; гистерезис в зависимости заряда на обкладках конденсатора из титаната бария от напряженности поля.

Титанат бария в чистом виде далеко не полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сегнетоэлектрикам технического значения. Для удовлетворения разнообразных требований проводились работы по улучшению технологических и электрических характеристик композиций на основе титаната бария и по разработке новых керамических сегнетоэлектриков. Титанат бария с большой группой изоморфных ему соединений образует твердые растворы, которые, в свою очередь, являются сегнетоэлектриками, обладающими рядом разнообразных свойств, что является основой для получения материалов со специальными свойствами.

Глава 2

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

При определении удельного объемного сопротивления использовали аппаратуру и материалы согласно ГОСТ 6433.2–71 при напряжении 100 В. Для измерения использовали трехэлектродную систему, которая приведена на рис. 2.1.

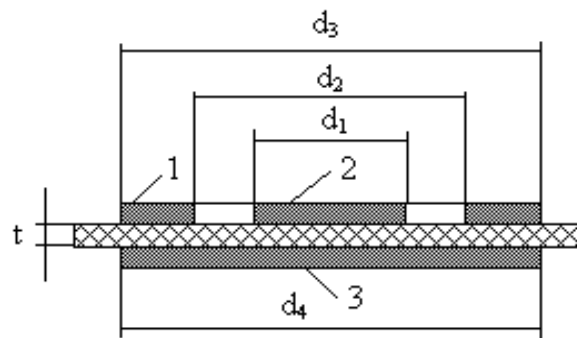


Рис. 2.1 – Трехэлектродная система: 1 – защитный электрод, 2 – измерительный электрод, 3 – электрод напряжения, d_1 – диаметр измерительного электрода, d_2 – внутренний диаметр защитного электрода, d_3 – внешний диаметр кольцевого защитного электрода, d_4 – диаметр электрода напряжения, t – толщина образца.

Метод заключается в измерении тока, протекающего через объем образца заданной формы и размеров, с нанесенной системой электродов при постоянном напряжении установленной величины. Удельное объемное сопротивление определяли по формуле:

$$\rho_v = R_v \frac{\pi d_{cp}^2}{4t} \quad (2.1)$$

где R_v – объемное сопротивление образца, Ом; t – толщина образца, м; d_{cp} – средний диаметр, $d_{cp} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, м.

Определение диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\varepsilon$ проводили в соответствии с ГОСТ 22372-77. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_x \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (2.2)$$

где C_x – измеренное значение емкости образца, пФ; t – высота образца, м; ε_0 – электрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); S –

площадь поверхности образца, $S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$, м².

Для данной трехэлектродной системы $tg\varepsilon$ и C_x соответствуют измеренным значениям.

Физико-технические и ферромагнитные характеристики разработанных материалов определялись по стандартным методикам: коэрцитивная сила – по ДСТУ 2816–94, температура Кюри – по ГОСТ 24063–80, удельное электрическое сопротивление – по ГОСТ 6433.2–71, тангенс угла диэлектрических потерь – по ГОСТ 22372–77, остаточная индукция – по ДСТУ 2816–94.

Для получения сегнетоэлектрических материалов с заданными электрофизическими свойствами при отработке технологии синтеза данных материалов, необходимо располагать методикой исследования их свойств, при разных значениях приложенного напряжения в широком диапазоне частот. Для сегнетоэлектриков характерна сильная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры.

Исходя из вышесказанного, для применения подобных материалов в формирующих устройствах их необходимо использовать при температурах, не намного превышающих температуру фазового перехода (выше точки Кюри) [67, 68]. При этом еще сохраняется довольно сильная нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости от приложенного напряжения, однако доменная структура материала разрушается, что приводит к резкому снижению диэлектрических потерь.

В работе был использован осциллографический метод, который используется (в области низких частот (50–300 Гц)) при изучении параметров нелинейных конденсаторов. Петли гистерезиса $q = f(u)$

для сегнетоэлектрических конденсаторов, где q – заряд на обкладках конденсатора и $u = U_0 \sin(\omega t)$ – приложенное напряжение, обычно снимают по схеме, предложенной Сойером и Тауэром [69]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.2.

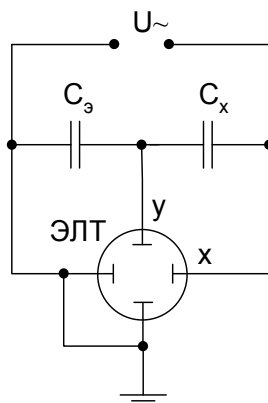


Рис. 2.2 – Схема Сойера – Тауэра: C_x – исследуемый конденсатор, C_3 – эталонный конденсатор, U_{\sim} – источник напряжения, ЭЛТ – электронно–лучевая трубка

Емкость линейного эталонного конденсатора C_3 , как правило, выбирается намного большей, чем емкость исследуемого образца C_x . В этом случае напряжение на C_3 гораздо меньше, чем на C_x , и, следовательно, напряжение на горизонтальной развертке осциллографической трубки примерно равно напряжению на C_x и пропорционально напряженности электрического поля в исследуемом нелинейном образце: $E = U_{C_x} / d_{C_x}$, где d_{C_x} – толщина диэлектрика. Напряжение на вертикальной развертке трубки равно напряжению на эталонной емкости, пропорциональному заряду на ее обкладках. Поскольку заряды на обкладках C_3 и C_x равны (емкости C_3 и C_x включены последовательно), то напряжение на вертикальной развертке трубки пропорционально также электрической индукции поля в исследуемом нелинейном образце

$$D \approx \sigma \approx C_3 U_{C_3} / S_3,$$

где S_3 – эффективная площадь обкладок конденсатора.

Полученные на осциллографической трубке характеристики имеют вид симметричной гистерезисной петли. Такие петли могут

быть построены для различных значений амплитуд синусоидального напряжения. По их вершинам строится основная кулон–вольтная кривая. По ней для стационарного режима синусоидального поля определяются значения диэлектрической проницаемости. Схема Сойера – Тауэра позволяет проводить исследование статической, эффективной и дифференциальной емкостей образца диэлектрика (рис. 2.2).

Метод измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь, основанный на использовании куметра типа Е9-4, почти не отличается от метода расстройки контура. Отличие состоит только в том, что в куметре измеряется не ток в цепи измерительного контура, а напряжение на зажимах эталонного конденсатора, что позволяет непосредственно измерять добротность, а, следовательно, потери (согласно ГОСТ 22372-77 с изм.) [70].

Определение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости TK_ε – важная эксплуатационная характеристика материалов, используемых в качестве диэлектриков (выражает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, в град¹). Эта зависимость в некотором узком интервале может быть принята линейной, и тогда

$$TK_\varepsilon = (1/\varepsilon)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(t_2 - t_1),$$

где ε_1 и ε_2 – значения диэлектрической проницаемости соответственно при температуре t_1 и t_2 [70].

Удельное электрическое сопротивление керамических материалов определяли на образцах в форме дисков (различного диаметра с толщиной 1 – 3 мм), согласно ГОСТ 6433.2 – 71 с изменениями.

Подготовка поверхности образцов под электроды проводилась механической обработкой. Механическая обработка изделий шлифованием достаточно сложный процесс, который зависит от таких факторов, как свойства керамики, свойства шлифовального инструмента, параметров шлифования и др. Механическая обработка (шлифование) зависит от определенных свойств керамики: твердость, хрупкость, прочность, пористость, состояние

поверхности, термостойкость и от свойств абразивного материала и инструмента [44].

ГЛАВА 3

ИСХОДНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

При исследовании строения барийсодержащих систем, а также для проведения экспериментальных работ использовались сырьевые материалы, содержащие основные оксиды: BaO (барит); Al₂O₃ (технический глинозем); Fe₂O₃ (гематит); TiO₂ (рутил); SrO (стронциант), ZrO₂ (бадделеит).

Барий- и алюминийсодержащие сырьевые материалы подробно описаны в работе [71], а стронций- и цирконийсодержащие – в работе [72], поэтому представляется необходимым подробно рассмотреть титансодержащие сырьевые материалы.

В природе известны три модификации TiO₂ – рутил, брукит и анатаз. Особенно распространен рутил, наиболее редко встречается брукит. Для кристаллической структуры модификаций TiO₂ характерны различные типы плотнейшей упаковки: гексагональная у рутила, кубическая у анатаза и «топазовая» у брукита. Для рутила характерны игольчатые кристаллы, нередко хорошо ограненные (простые формы – тетрагональные дипирамиды и призма). Структура рутила сложена цепочками октаэдров (TiO₆)⁸⁻. В каждой цепочке соседние октаэдры соединены ребрами. Оси всех цепочек в структуре минерала параллельны друг другу, в этом же направлении обычно вытянуты сами кристаллы рутила. Каждая цепочка развернута относительно другой на 90° и соединена с ней через вершины октаэдров (TiO₆)⁸⁻. Между цепочками тянутся бесконечные каналы или туннели. В принципе, такую же по геометрии структуру имеют касситерит, пиролюзит и стишовит. Цвет черный, красно-коричневый, черта светлая коричневая, блеск алмазный. Характерна спайность по призме. Встречается в разных месторождениях, особо типичен в кварцевых жилах среди метаморфических горных пород, где наиболее эффектны его игольчатые включения в горном хрустале. Анатаз встречается в виде одиночных иссиня-черных тетрагонально-дипирамидальных кристаллов, нарастающих на

горный хрусталь в кварцевых жилах среди метаморфических горных пород.

Общие запасы двуокиси титана в 20 зарубежных странах оцениваются в 420 млн. т. (3/4 – ильменита, 1/4 – рутила). Около 90 % этих запасов сосредоточено на Украине, в Бразилии, ЮАР, Австралии, Индии, Китае, Норвегии и Канаде. Производство титановых концентратов в зарубежных странах составляет 5,2 млн. т. (в том числе 88 % ильменитового и 12 % рутилового концентратов). Основные производители титанового концентрата – Австралия, ЮАР, Канада и Норвегия. В Австралии, США, Индии и Японии производят синтетический рутил из ильменита.

Уникальные коренные месторождения обладают запасами более 50 млн. т., крупные – от 30 до 50, средние – от 10 до 30, мелкие – менее 10 млн. т. двуокиси титана. Для россыпных месторождений порядок цифр вдвое меньше. Промышленными месторождениями считаются те, которые содержат в рудах более 10 % TiO_2 в коренных месторождениях и более 10 % ильменита или 1,5 % рутила – в россыпях.

Среди промышленных месторождений титана выделяются: магматические, выветривания, россыпные, вулканогенно-осадочные и метаморфические. В Украине присутствуют месторождения групп выветривания и россыпные.

Современные и погребенные титаноносные коры выветривания образуются на габбро–анортозитах (Волынский массив) и метаморфических породах (Украинский щит). При выносе щелочных элементов и образовании глинистых минералов группы каолинита в коре происходит накопление более стойких акцессорных минералов, в том числе ильменита и рутила. При этом зерна рудных минералов сохраняют первоначальную форму кристаллов, не окатаны. Мощность кор выветривания достигает нескольких десятков метров. Содержание ильменита может достигать нескольких сотен, а рутила – нескольких десятков килограммов на кубический метр.

Минеральный состав коренных пород существенно влияет на качественный и количественный состав рудных минералов в корях выветривания. Для Волынского габбро-анортозитового массива Украины, например, характерны коры, обогащенные только ильменитом (300 – 500 кг/м³), что связано с отсутствием рутила в

коренных породах. На Кундыбаевском месторождении в Казахстане в корах выветривания, образовавшихся на метаморфических породах, содержится до 180 кг/м³ ильменита и до 74 – рутила.

Среди россыпных месторождений титана различаются две разновидности: прибрежно-морские и континентальные. Примером прибрежно-морской погребенной россыпи может служить Правобережное месторождение Приднестровского района, а континентальной – Иршинское месторождение Володарско-Волынского района.

Правобережное месторождение. Прибрежно-морские россыпи этого месторождения приурочены к полтавским и сарматским песчано-глинистым отложениям мощностью от 10 до 60 м, перекрытых лессами, лессовидными суглинками и глинами неогенового и четвертичного возраста. Рудные залежи имеют пластообразную форму при резком преобладании длины над шириной и отличаются значительной мощностью продуктивных песков. Отчетливо горизонтальная или пологонаклонная (2 – 10°) слоистость рудных песков подчеркивается скоплением тяжелых минералов (до 70 – 90 %), преимущественно титановых и цирконовых. Рудные минералы в полтавских песках располагаются в верхней части, а в сарматских – по всему разрезу.

Рудоносные пески обоих возрастов имеют близкий минеральный состав: лейкоксенизированный ильменит (44 %), рутил (16 %), циркон, дистен, силлиманит, турмалин (около 10 % каждого). В небольших количествах встречаются хромит, анатаз, брукит, корунд, ксенотим и др. Минералы, как правило, мелкие (0,1 – 0,2 %), хорошо окатанные. Продуктивные отложения сарматского возраста залегают на обогащенных тяжелыми минералами песках полтавской серии. Они сформированы за счет переотложения последних в прибрежно-пляжевой зоне среднесарматского моря.

Иршинское месторождение образовано при перемыке каолиновых кор выветривания Володарско-Волынского габбро-анортозитового массива. Россыпи четвертичного возраста обычно залегают в подморенных песках на междуречьях и террасах р. Ирши. Мощность их 1 – 1,5 м, а содержание ильменита измеряется от десятков до 100 – 200 кг/м³.

СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Исследование бинарных систем, которые входят в состав трехкомпонентной барийсодержащей системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, изучались многими исследователями и достаточно подробно приведены в литературе. Поэтому, представляет интерес изучение трехкомпонентной системы.

4.1. Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Трехкомпонентная система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ вызывает интерес с точки зрения получения специальных барийсодержащих вяжущих материалов, поскольку цементы и композиции, полученные на основе соединений, будут обладать как вяжущими свойствами, так и защитными свойствами от излучений.

Исследование строения трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ проводилось итальянским ученым П. Батти. В работе [73] представлены псевдобинарные системы $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, а также получены некоторые данные о взаимной растворимости корунда и гематита. Трехкомпонентная система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ изучалась в субсолидусной области при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охватывала область, расположенную между соединениями $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$. Фазовый состав определялся путем микроскопических исследований в отраженном свете, а также рентгенографическими исследованиями. Согласно П. Батти, предельная растворимость корунда в гематите при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ равна 13,0 вес. %, а гематита в корунде – 13,75 вес. %. Эти данные несколько отличаются от обычно указанных в литературе. Для псевдобинарной системы $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ взаимная предельная растворимость этих соединений равна (при $1300\text{ }^\circ\text{C}$): BaFe_2O_4 в BaAl_2O_4 – 89 вес. %; BaAl_2O_4 в BaFe_2O_4 – 9 вес. %.

На участке диаграммы (рис. 4.1) состояния частной системы $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ в области, прилегающей к BaFe_2O_4 , наблюдается

разрыв смесимости и выявленная перитектическая температура, равная 1450 °С. Это связано с переходом тетрагональной структуры, характерной для феррита бария, в гексагональную структуру, характерную для алюмината бария [74]. Взаимная предельная растворимость $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, согласно определениям П. Батти, составляет: $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 66 вес. %; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ – 23 вес. %. Ранее установлено, что в псевдосечении $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ существуют стехиометрические соединения типа $\text{BaAl}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ и BaAlFeO_4 , также образуются твердые растворы между BaFe_2O_4 и BaAl_2O_4 , причем BaFe_2O_4 не обладает гидравлической активностью.

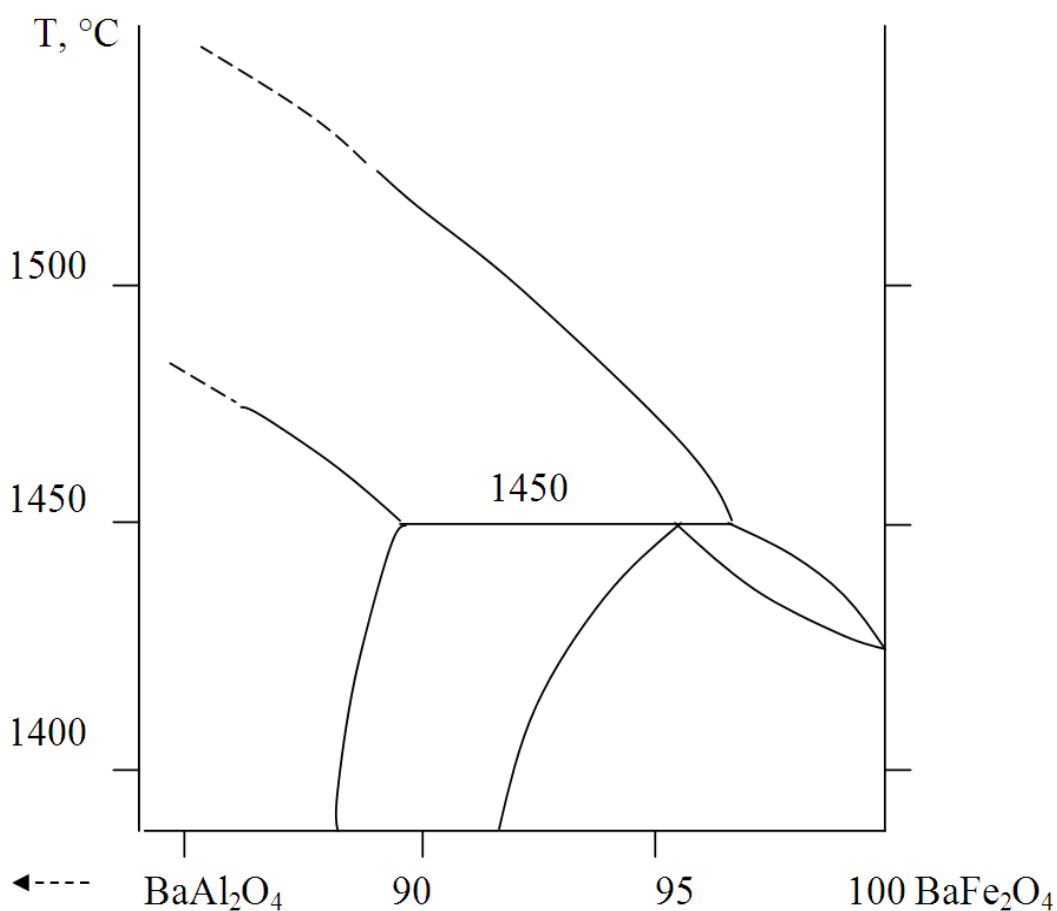


Рис. 4.1 – Участок диаграммы состояния частной системы $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ в области, прилегающей к BaFe_2O_4

На рис. 4.2 представлена схематическая диаграмма фазовых соотношений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [74].

Однако с увеличением в твердом растворе количества Al_2O_3 гидравлическая активность повышается. В сечении $Ba_3Fe_2O_6 - Ba_2Al_2O_5$ образуются непрерывные твердые растворы в виде кубических кристаллов с высокой гидравлической активностью. В сечении $Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2Al_2O_5$ имеется область совместного существования $Ba_2Fe_2O_5$ и $Ba_2Al_{0.25}Fe_{1.75}O_5$, но оба указанных соединения не обладают гидравлической активностью. В составах с молярным соотношением $BaO / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ в пределах от 2 до 3 сосуществуют фаза $BaAl_2O_4$ и ферритные фазы $Ba_3Fe_2O_6$; $Ba_5Fe_4O_{11}$ или $Ba_3Fe_4O_9$. Растворимость алюминия в ферритных фазах и оксида железа в монобариевом алюминате являются ограниченными и достигают около 8 мол. % Al_2O_3 в $Ba_5Fe_4O_{11}$ и $Ba_3Fe_2O_6$, 5 мол. % Fe_2O_3 в $BaAl_2O_4$ при температуре 1400 °С.

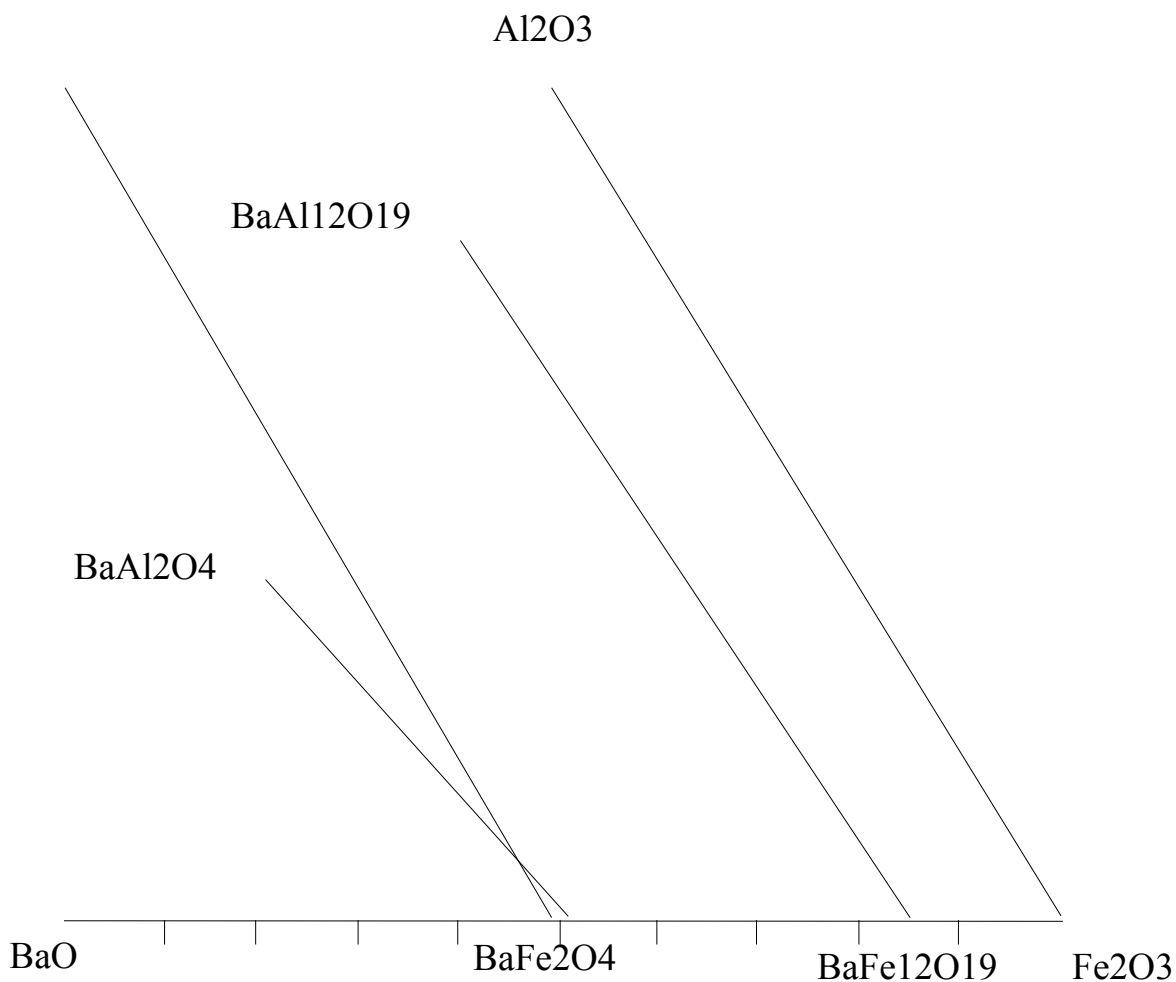


Рис. 4.2 – Диаграмма фазовых соотношений системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ при 1300 °С (по П. Бати)

При соотношении $\text{BaO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ меньше 3 фаза $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ не образуется. Моноалюминат бария может содержать в виде твердого раствора немного меньше, чем 60 мол. % BaFe_2O_4 при температуре 1500 °С. $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ образует с $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ непрерывный ряд твердых растворов [75].

В работе [76] на основании опытных данных и с использованием симплекс–решетчатого метода планирования эксперимента построена диаграмма плавкости системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Диаграмма дана без разбивки системы на элементарные треугольники. В работе [75] указывается на отсутствие трехкомпонентных соединений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Наиболее полное субсолидусное строение системы представлено в работе [77], однако авторами не были учтены соединения $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ и $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$.

В результате проведенного анализа современной литературы выявлено, что в литературе отсутствуют данные о полном субсолидусном строении трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также имеются противоречивые сведения о существовании некоторых бинарных соединений, свойствах и температурном интервале их существования, нет никаких данных о тройных соединениях, которые возможны в изучаемой трехкомпонентной системе.

4.2. Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Прогнозирование фазового состава является одной из важнейших задач при разработке новых вяжущих материалов и их эксплуатации. Наиболее полную информацию о фазовых взаимоотношениях и термодинамической стабильности комбинаций фаз содержат диаграммы состояния. Поэтому, проведение термодинамического анализа протекающих в системе процессов позволит теоретически выявить возможность создания на основе композиций трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ защитных материалов с заданными физико – механическими и эксплуатационными свойствами. Наличие информации о

субсолидусном строении системы позволит регулировать свойства материалов, варьируя состав комбинации фаз.

В данной системе исследователями [71, 73, 74, 77 – 79] установлено 16 двойных оксидных соединений, из них 11 стабильных фаз, устойчивых при температуре свыше 1000 °С: $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$. Однако, в вышеуказанных работах исследования субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ производились без учета шпинели $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$, поэтому были проведены дополнительные исследования в концентрационной области $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В работе [80] приведены стандартная теплота образования и стандартная энтропия шпинели $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$, но в литературе не найдены коэффициенты для уравнения зависимости теплоемкости от температуры. Поэтому, по методу Н.А. Ландия были рассчитаны коэффициенты для уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединения $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. Уравнение теплоемкости имеет вид:

$$C_p = 50,84 + 6,54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 21,93 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}.$$

Так как в литературе ранее не обнаружены исходные термодинамические константы для ряда бинарных соединений изучаемой системы, авторами [71, 77, 81, 82] был проведен расчет термодинамических величин с использованием известных методик. В табл. 4.1 приведены необходимые для расчета свободной энергии Гиббса термодинамические данные бинарных соединений изучаемой системы.

Таблица 4.1

Термодинамические константы бинарных соединений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Соединение (сокращенная формула)	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/моль К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль · К			Ист.
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7
$\text{BaO} (B)$	558,15	70,29	53,30	4,35	8,3	[71]
$\text{Fe}_2\text{O}_3 (F)$	821,36	89,96	132,63	–	–	[71]

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (A)$	1675,61	50,92	114,77	12,08	35,44	[71]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} (BF_6)$	5886,09	609,19	695,79	154,60	–	[71]
$\text{BaFe}_2\text{O}_4 (BF)$	1282,81	158,99	172,38	20,88	15,94	[71]
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 (B_2F)$	1763,97	229,07	295,03	–	51,09	[71]
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 (B_3F)$	2620,61	312,63	219,03	90,80	14,48	[71]
$\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 (B_5F)$	3635,56	509,76	288,11	150,90	6,05	[71]
$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} (B_7F_2)$	5541,71	687,26	506,88	112,10	37,99	[71]
$\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11} (B_2F_3)$	3752,80	437,14	398,94	119,50	59,91	[71]
Продолжение табл. 4.1						
1	2	3	4	5	6	7
$\text{BaAl}_2\text{O}_4 (BA)$	2334,17	123,43	148,32	35,44	29,25	[71]
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 (B_3A)$	3537,91	267,78	247,86	48,53	17,41	[71]
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} (BA_6)$	10740,33	376,56	738,22	70,5	221,75	[71]
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 (B_4A)$	4014,49	329,99	275,85	56,89	23,33	[71]
$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} (B_8A)$	6238,10	611,68	441,99	96,23	25,31	[71]
$\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} (B_{10}A)$	7350,52	778,85	487,25	226,40	12,24	[71]
$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 (FA)$	1262,73	71,55	50,84 [P]	6,54 [P]	21,93 [P]	[80, P]

[P] – расчетные значения.

Расчет изменения свободной энергии Гиббса от температуры позволяет судить о направлении протекания твердофазных реакций и о предпочтительности образования тех или иных фаз [78]. Поэтому, при изучении субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ моделировалось протекание следующих реакций обмена (см. табл. 4.2), для которых была рассчитана свободная энергия Гиббса. Расчет производился по методике, приведенной в работе [79].

Таблица 4.2

Изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры

№	Реакция	$\Delta G=f(T)$, кДж/моль при T, K:					
		800	1000	1200	1400	1600	1800
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 6 \text{Al}_2\text{O}_3$	-245	-230	-215	-201	-186	-179
2	$6 \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 12 \text{Al}_2\text{O}_3$	-8457	-8882	-9371	-9915	-	-
3	$5\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-192	-234	-280	-330	-382	-434

4	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 3\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 9\text{Al}_2\text{O}_3$	-1392	-1313	-1232	-1148	-1064	-981
5	$6\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 6\text{BaFe}_2\text{O}_4$	1423	1398	1372	1346	1322	1300
6	$18\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} = 3\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 10\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$	1362	1229	1091	950	806	661

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
7	$12\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11} = 21\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	4343	4347	4351	4359	4373	4396
8	$2\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} + 3\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11} = 12\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	-1392	-1313	-1232	-1148	-1064	-980
9	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 2\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-192	-157	-118	-76	-32	14
10	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 3\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	-150	-93	-28	42	115	192
11	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 7\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	-341	-209	-61	99	266	440
12	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 9\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	-456	-293	-113	79	279	483
13	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	137	136	135	135	136	138
14	$2\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 3\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	686	694	704	717	733	754
15	$2\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 7\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1619	1633	1650	1674	1706	1745
16	$2\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 9\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	2047	2049	2052	2057	2066	2078
17	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 2\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	466	429	389	346	304	261
18	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	836	786	732	674	618	562
19	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 7\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1960	1841	1711	1576	1439	1305
20	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 = 9\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	2502	2342	2165	1978	1787	1595
21	$2\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 3\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-55	-11	31	77	125	177

22	$5 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $4 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-74	-89	-107	-127	-150	-174
23	$5 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $6 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5 \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	575	580	584	587	589	592
24	$5 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $14 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1392	1390	1383	1373	1361	1348
25	$5 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $18 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 5 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	1702	1662	1603	1526	1431	1319

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
26	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $4 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	310	225	129	24	-87	-202
27	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $2 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	292	255	213	168	120	70
28	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $14 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	2073	1807	1504	1176	828	468
29	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $6 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	871	750	610	456	291	118
30	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $4 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-622	-633	-648	-669	-694	-724
31	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $6 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	-796	-807	-824	-847	-878	-915
32	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $14 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	-1847	-1875	-1918	-1976	-2050	-2142
33	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} =$ $18 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	-2392	-2436	-2501	-2588	-270	-2837
34	$2 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1758	1752	1746	1740	1734	1728
35	$4 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $3 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	514	562	616	677	745	821
36	$4 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $7 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1238	1340	1454	1582	1727	1889
37	$4 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $9 \text{BaFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	1521	1622	1729	1843	1966	2097
38	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $2 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	168	151	132	112	94	79
39	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	221	218	215	212	210	210
40	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $7 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1578	1548	1514	1484	1461	1449
41	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $9 \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	1977	1916	1842	1764	1687	1614
42	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$	-149	-139	-129	-117	-105	-91

	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$						
43	$2 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $3 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	-172	-132	-88	-40	12	68
44	$2 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 7 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $7 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	-382	-293	-197	-92	21	144
45	$2 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 9 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $9 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	-526	-427	-323	-214	-100	20

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
46	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 4 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} + 3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	27	77	135	200	275	359
47	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	151	181	216	256	300	350
48	$3 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 14 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $7 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} + 3 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1083	1289	1524	1792	2093	2430
49	$\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 6 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 =$ $3 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$	447	528	618	720	833	959
50	$2 \text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8 +$ $2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} = 5 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 +$ $2 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-771	-772	-777	-785	-798	-815
51	$2 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 =$ $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	174	174	175	179	184	191
52	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 =$ $2 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	-126	-146	-169	-194	-221	-250
53	$10 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} =$ $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1225	1242	1270	1307	1357	1418
54	$5 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} =$ $2 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	84	15	-60	-142	-231	-327
55	$8 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} =$ $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 4 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1051	1069	1094	1129	1173	1227
56	$2 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} =$ $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 2 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	105	81	54	26	-5	-38
57	$14 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 7 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1770	1803	1853	1920	2006	2113
58	$7 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 2 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $2 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 7 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	228	149	66	-20	-110	-202
59	$12 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 6 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1596	1629	1677	1741	1822	1922
60	$3 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 3 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	178	148	118	87	56	24
61	$4 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} + 2 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	545	561	583	612	650	695

62	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} =$ $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	72	67	63	61	61	62
63	$3 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 =$ $3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} +$ $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	48	28	6	-15	-37	-59
64	$15 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 3 \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} =$ $3 \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} +$ $5 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	1309	1257	1210	1165	1126	1091

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
65	$21 \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 + 3 \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} = 3$ $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 7 \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} +$ $7 \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$	1998	1952	1919	1900	1896	1811

Отметим, что по результатам расчетов свободной энергии Гиббса фактически для всех реакций обмена функция $\Delta G = f(T)$ имеет очень близкий к линейному характер.

Анализ расчетов энергии Гиббса для реакций 1 – 4 (табл. 4.2) устанавливает однозначную термодинамическую стабильность комбинации фаз и существование соответствующей конноды $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Наличие конноды $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ следует из геометро-топологических принципов и безальтернативна после учета конноды $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при триангуляции концентрационной области $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Согласно результатам расчета значений ΔG в анализируемом температурном интервале для реакций 5 и 6 сосуществуют фазы BaAl_2O_4 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, что отвечает наличию конноды $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в субсолидусном строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Подтверждается этот вывод и при анализе термодинамической стабильности трехфазной комбинации BaAl_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ по отношению к двухфазной комбинации BaFe_2O_4 и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (реакции 7 и 8).

Анализ результатов расчета энергии Гиббса для реакций 9 – 12 в графическом виде (рис. 4.3) указывает на наличие температурных интервалов термодинамической стабильности комбинации фаз BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$, BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Началу второго интервала отвечает температура пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций 9 и 12, а окончание – для реакций 9' и 12'.

Однако более тщательный анализ требует рассмотрения более сложных фазовых равновесий, в которых согласно правилу фаз Гиббса в трехкомпонентных системах могут находиться пять фаз (т.е. реакции подобные ранее рассмотренным 7 и 8).

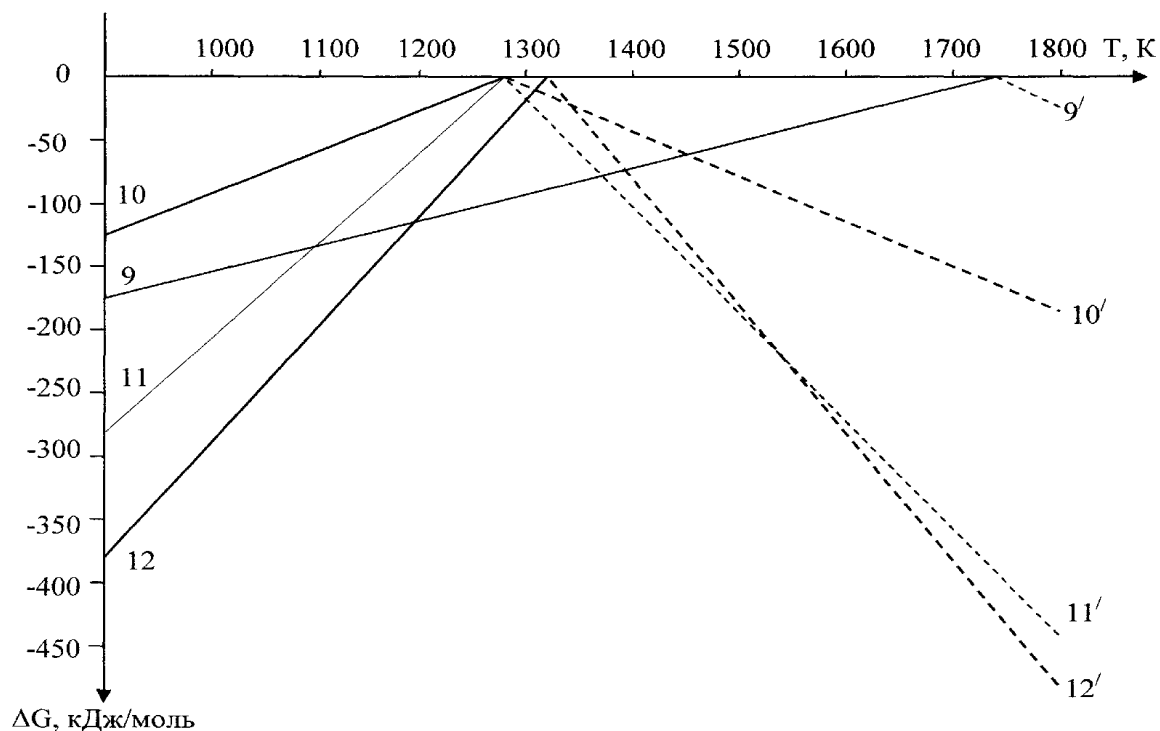


Рис. 4.3 – Зависимость $\Delta G = f(T)$ для реакции 9 – 12. Значком «штрих» обозначены номера реакции в обратном направлении протекания (справа – налево).

Проверка сосуществования фаз BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ путем суммирования реакций 9 и 13 с соответствующим алгебраическим суммированием значений ΔG для анализируемых температур согласно закону Гесса отображена на рис. 4.4 (суммарная реакция 21 приведена в табл. 4.2).

Как следует из рис. 4.4 и результатов сравнения значений ΔG для реакций 9 и 13, двухфазная комбинация BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ выше 1090 К термодинамически нестабильна и более вероятно существование трехфазной комбинация фаз BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Соответственно, стабильны конноды, отвечающие двухфазным комбинациям в составе трехфазной комбинации: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Стабильность конноды $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ дополнительно подтверждает и однозначная

трактовка результатов термодинамических расчетов ΔG для реакций 13 – 20. Сосуществованию бинарных фаз BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ препятствует более высокая термодинамическая стабильность комбинаций отмеченных фаз согласно реакциям 16 и 20.

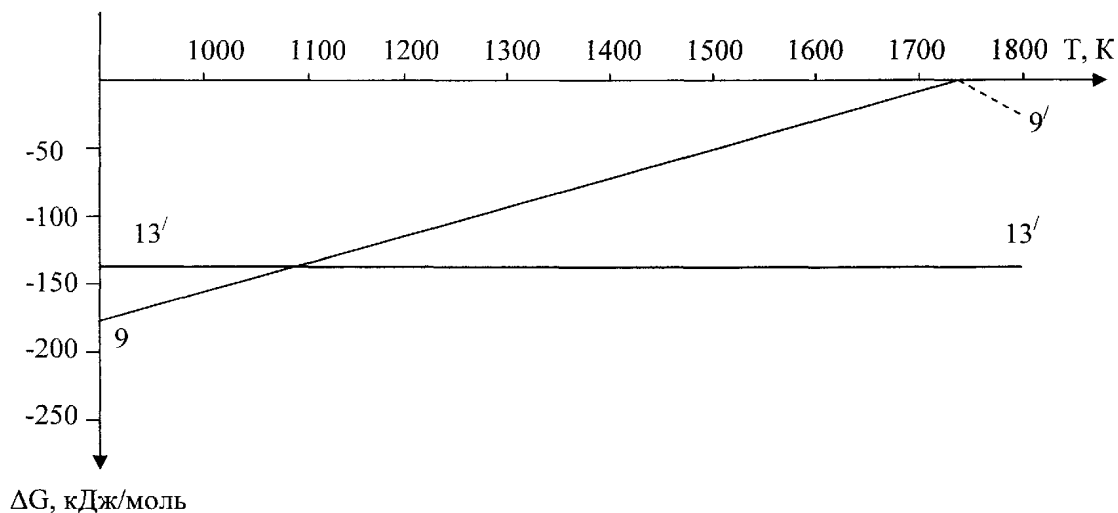


Рис. 4.4 – Зависимость $\Delta G = f(T)$ для реакции 9, 13.

Из результатов анализа расчетов свободной энергии Гиббса для реакций 22 – 25 следует доминирующее влияние обратных реакций 24 и 25 во всем исследуемом интервале температур, что указывает на кажущееся сосуществование фаз BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$. Аналогичный вывод следует из рассматриваемых результатов расчетов ΔG для реакций 26 – 33, согласно которым отмеченная комбинация фаз термодинамически нестабильна. Причем, сравнение модуля значений ΔG указывает на более существенную термодинамическую вероятность несуществоваемости фаз BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$. Отметим, что в реакциях 22 – 25 и 26 – 29 наиболее высокая термодинамическая вероятность сосуществования BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ устанавливается в соответствии с реакциями 24 и 28, но в реакциях 30 – 33 противоположная тенденция существенно преобладает (в реакциях 32 и 33 наиболее высокие значения ΔG). Следует также учесть, что среди реакций 34 – 37, 38 – 41, 42 – 45 и 46 – 49, в которых проверяется стабильность комбинации фаз BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$, также нет более термодинамически вероятной реакции, чем реакция 33. Поэтому сосуществующую комбинацию фаз устанавливает суммарное уравнение для реакций 30 и 42 (реакция 50 в табл. 4.2).

Отрицательные значения ΔG для отмеченной реакции отвечают термодинамической стабильности комбинации фаз $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и наличию в субсолидусном строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ соответствующей конноды $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Анализ триангуляции высокобариевой части исследуемой системы в концентрационной области $\text{BaO} - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ базировался на результатах расчетов $\Delta G = f(T)$ для реакций 51 – 62. Сравнение результатов расчетов для реакций 51 и 52 (табл. 4.2) указывает на возможную нестабильность комбинации фаз $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ выше 1263 К (рис. 4.5) из-за более высокой термодинамической вероятности сосуществования трехфазной комбинации фаз, полученной в результате суммирования реакций 51 и 52 (реакция 63 в табл. 4.2).

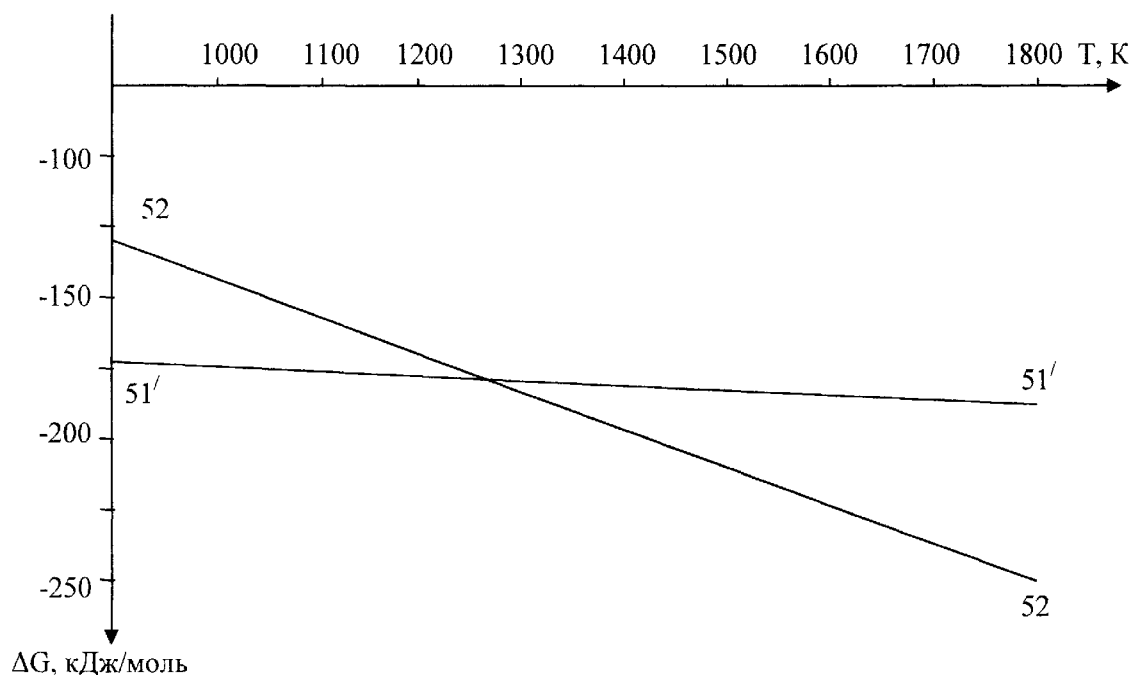


Рис. 4.5 – Зависимость $\Delta G = f(T)$ для реакции 51, 52.

Однако, стабильности трехфазной комбинации $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$ препятствуют двухфазные комбинации $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ (реакции 53, 54), $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ (реакции 57, 58). Суммирование отмеченных реакций отвечает уравнениям 64 и 65 соответственно. Для этих реакций анализ значения свободной энергии Гиббса подтверждает наличие коннод $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$. В связи с отмеченным, в субсолидусном

строении существует и коннода $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$. Наличие коннод $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} - \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$ и $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ детерминировано геометро-топологической однозначностью триангуляции.

Приведенные термодинамические исследования позволяют произвести триангуляцию системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, субсолидусное строение которой представлено на рис. 4.6.

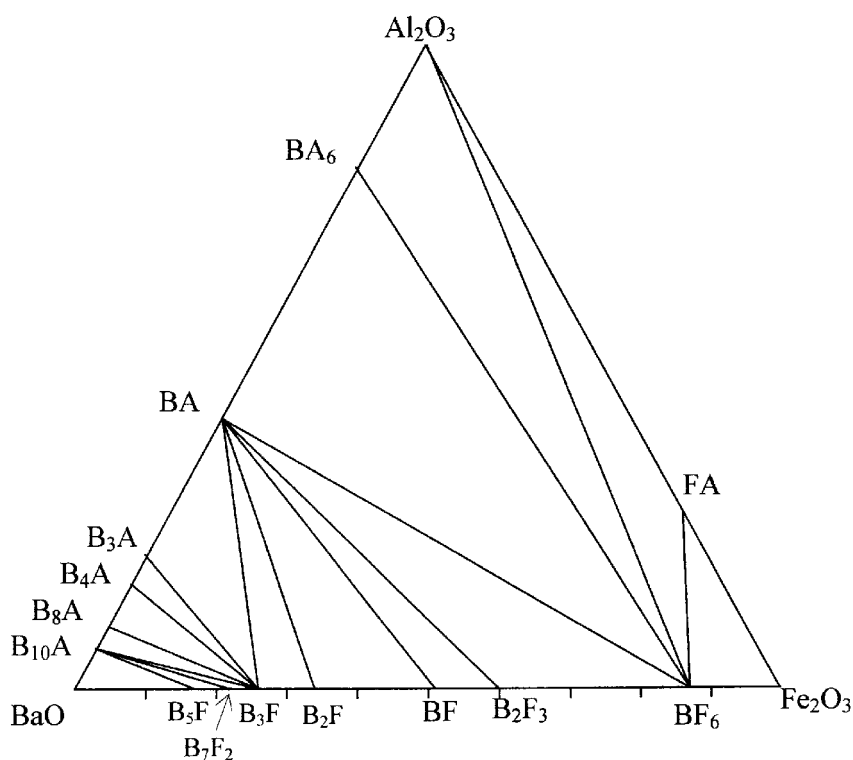


Рис. 4.6 – Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$

При анализе субсолидусного строения системы не учитывались сведения об узком интервале стабильности таких соединений: $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ ($800 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$ ($740 - 1150\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$ ($900 - 1140\text{ }^\circ\text{C}$) – в связи с тем, что их достаточно просто учесть при полной триангуляции системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, проверена термодинамическая возможность сосуществования стабильных двух- и трёхфазных комбинаций для корректировки субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в соответствии с современными данными, а также проведена триангуляция данной системы с учетом следующих фаз: $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{13}$, $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$.

На основании проведенного термодинамического анализа субсолидусного строения изучаемой системы были проведены эксперименты по бинарным сечениям: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Для проведения экспериментальной проверки сосуществования вышеприведенных фаз был проведен синтез бинарных соединений, находящихся на концах коннод: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$. В качестве исходных сырьевых материалов применялись углекислый барий технический, технический глинозем и оксид железа марки ЧДА. Для синтеза исходных бинарных соединений готовили смеси путем смешения по «мокрому» способу. Полученные смеси подвергали трехкратному обжигу (температура обжига $1100 - 1500^\circ\text{C}$ в зависимости от фазового состава) с промежуточным перетирированием. Для определения сосуществования вышеприведенных фаз в изучаемой системе, которые находятся на концах предполагаемых коннод, исходные бинарные соединения смешивали 1 : 1 в соответствии с коннодами. Температура обжига составила 1300°C , изотермическая выдержка 3 ч. С помощью рентгенографического метода определялся фазовый состав спеков, результаты которого представлены на рис. 4.7 – 4.10.

По полученным данным рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что основными фазами бинарных сечений являются:

в сечении $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: ряд твердых растворов, состоящий из: $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ ($d = 1,139; 0,568; 0,489; 0,477; 0,449; 0,3704; 0,2828; 0,2713; 0,2534; 0,2332; 0,2159; 0,2062; 0,1853; 0,1751; 0,1631; 0,1612; 0,1584; 0,1571$ нм), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3494; 0,2563; 0,2393; 0,2098; 0,1751; 0,1612$ нм) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3646; 0,2684; 0,2503; 0,219; 0,1829; 0,1686; 0,1591$ нм);

в сечении $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$: $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ($d = 0,4198; 0,3236; 0,2947; 0,2241; 0,2088; 0,1712$ нм) и BaAl_2O_4 ($d = 0,455; 0,3162; 0,2631; 0,225; 0,2022; 0,168; 0,1587$ нм);

в сечении $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$: $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ($d = 0,4195; 0,3328; 0,2946; 0,2241; 0,2086; 0,171$ нм) и $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ($d = 0,302; 0,2913; 0,2818; 0,2259; 0,2026; 0,1783; 0,1701$ нм);

в сечении $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: BaAl_2O_4 ($d = 0,4563; 0,3172; 0,2621; 0,2242; 0,2012; 0,1679; 0,159; 0,1505$ нм) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,3864; 0,2948; 0,2784; 0,2422; 0,2236; 0,1668; 0,1631; 0,1627$ нм).

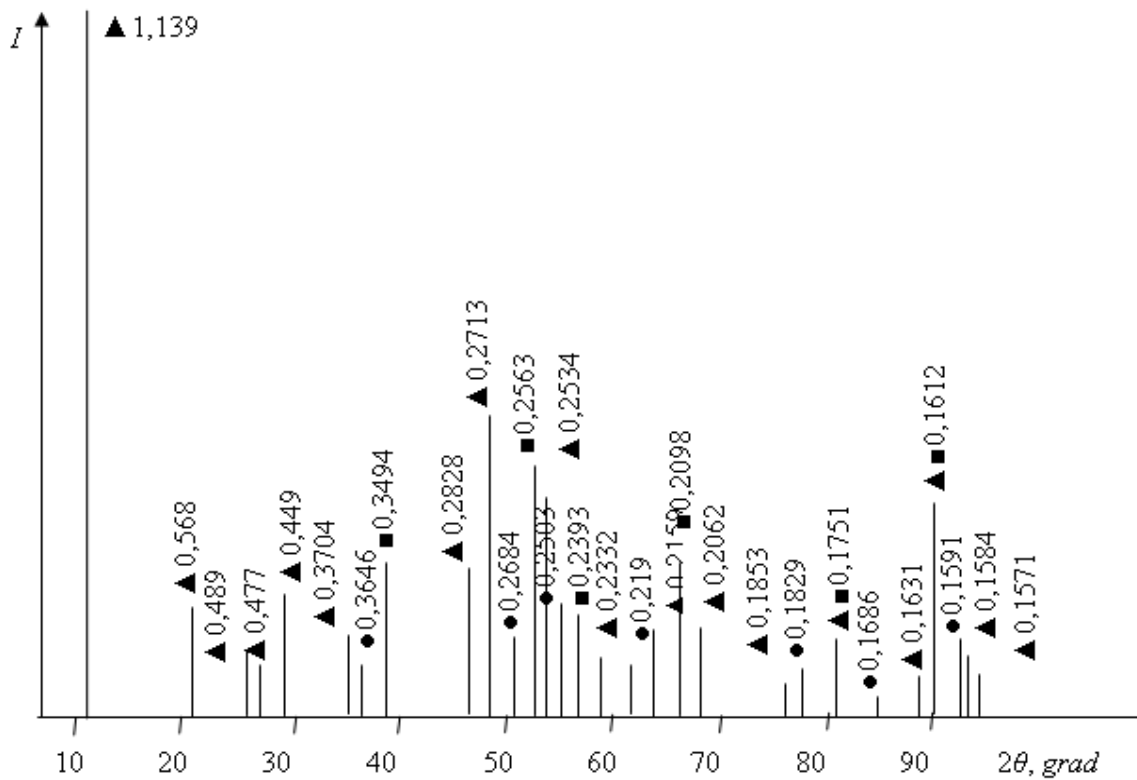


Рис. 4.7 – Штрих-рентгенограмма сечения Al₂O₃ – BaFe₁₂O₁₉:
 ▲ – Ba₂Fe₂²⁺Fe₉³⁺Al₁₁O₃₄; ● – α-Fe₂O₃; ■ – α-Al₂O₃

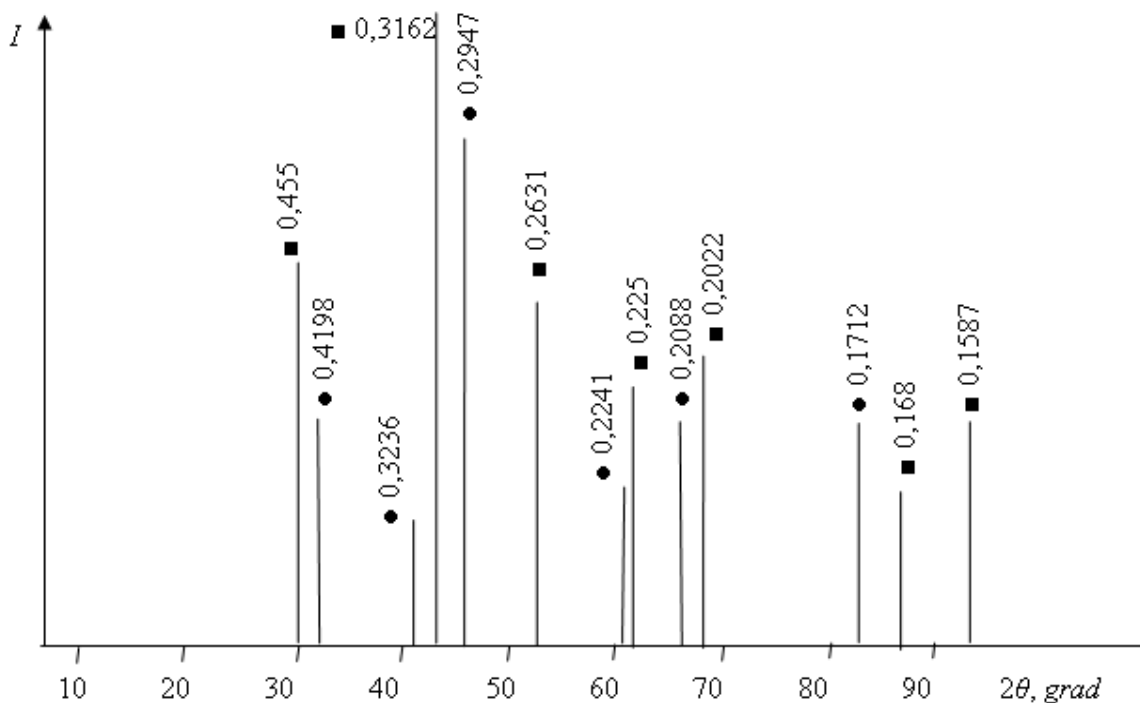


Рис. 4.8 – Штрих-рентгенограмма сечения Ba₃Fe₂O₆ – BaAl₂O₄:
 ● – Ba₃Fe₂O₆; ■ – BaAl₂O₄

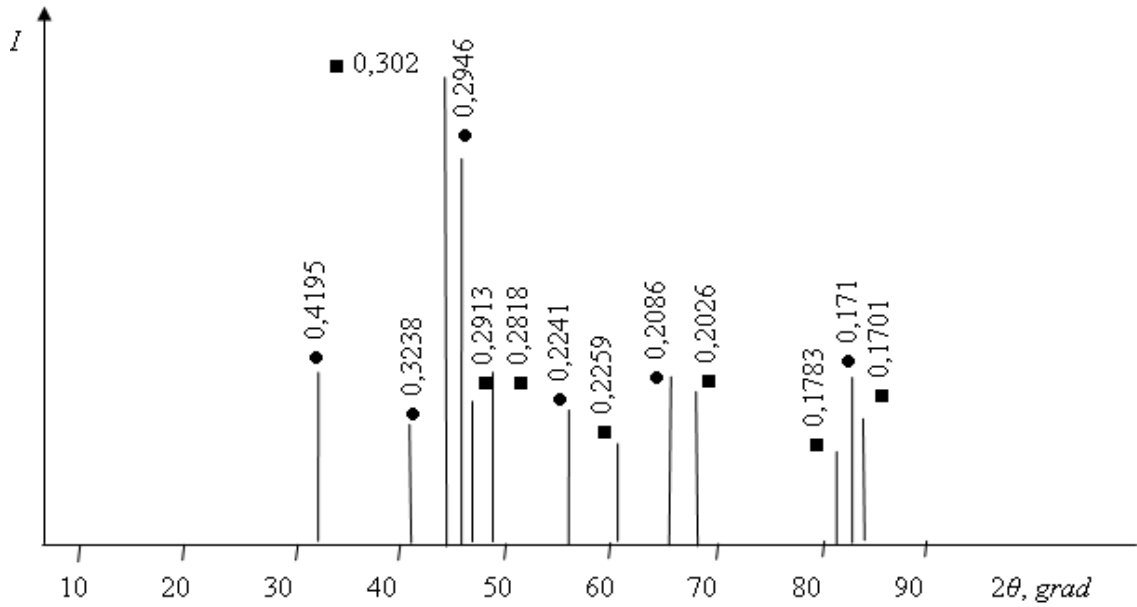


Рис. 4.9 – Штрих-рентгенограмма сечения $Ba_3Fe_2O_6 - Ba_4Al_2O_7$:
 ● – $Ba_3Fe_2O_6$; ■ – $Ba_4Al_2O_7$

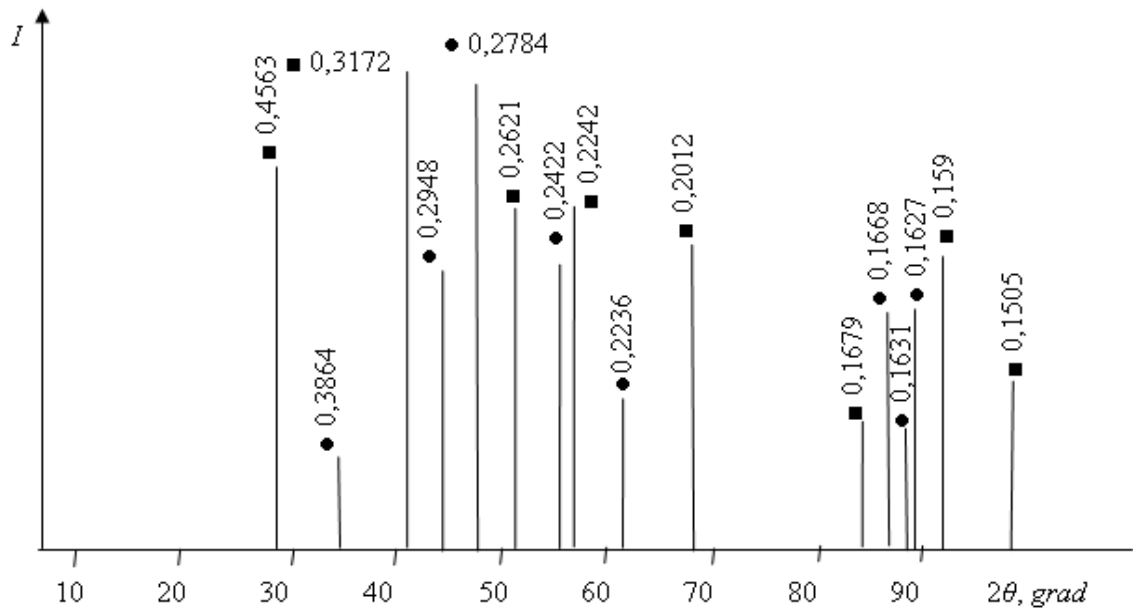


Рис. 4.10 – Штрих-рентгенограмма сечения $BaAl_2O_4 - BaFe_{12}O_{19}$:
 ● – $BaFe_{12}O_{19}$; ■ – $BaAl_2O_4$

Таким образом, экспериментально подтверждено сосуществование следующих пар фаз: $Ba_3Fe_2O_6 - BaAl_2O_4$, $Ba_3Fe_2O_6 - Ba_4Al_2O_7$, $BaAl_2O_4 - BaFe_{12}O_{19}$. Существование конноды $Al_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ носит спорный характер, так как в работе [77]

говорится о существовании конноды $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, что полностью отрицает сосуществование фаз Al_2O_3 и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования не подтвердили сосуществование фаз Fe_2O_3 и $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, а также экспериментально не подтвердилось и существование конноды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, что при термодинамическом анализе полностью подтвердилось. Остальные конноды в изучаемой системе были приняты на основании только термодинамических расчетов, так как данный участок системы не является технологически важным для синтеза специальных цементов с защитными свойствами.

4.3. Теоретические и экспериментальные исследования возможности существования тройных соединений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Проведенные теоретические исследования в тройной системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса позволили произвести триангуляцию данной системы при предполагаемой температуре синтеза 1300°C без рассмотрения возможного присутствия тройных соединений. С этой целью были проведены дополнительные термодинамические и экспериментальные исследования с учетом возможного образования тройных соединений и корректировки строения данной системы.

По мнению некоторых исследователей [75, 83, 84] данная система имеет лишь отдаленное сходство с системой $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Авторами [83] были проведены термодинамические и экспериментальные исследования возможности существования тройного соединения $\text{Ba}_2\text{AlFeO}_5$ ($4\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) по аналогии с соединением $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – одним из основных минералов портландцементного клинкера, результаты которых позволяют утверждать об отсутствии данного тройного соединения в исследуемой системе.

Так как система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет сходное строение с тройной системой $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [74], нами была рассмотрена возможность образования тройных соединений $\text{Ba}_2\text{AlFe}_3\text{O}_8$ ($4\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$) и $\text{Ba}_9\text{Al}_{10}\text{Fe}_8\text{O}_{36}$ ($9\text{BaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$) по аналогии с тройными соединениями стронциевой системы $\text{Sr}_2\text{AlFe}_3\text{O}_8$

($4\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$) и $\text{Sr}_9\text{Al}_{10}\text{Fe}_8\text{O}_{36}$ ($9\text{SrO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$). Попытка синтеза тройных соединений $\text{Ba}_2\text{AlFe}_3\text{O}_8$ и $\text{Ba}_9\text{Al}_{10}\text{Fe}_8\text{O}_{36}$ в изучаемой системе проводилась при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ из исходных материалов: BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В результате проведенного рентгенофазового анализа полученных образцов установлено, что при попытке синтеза $\text{Ba}_2\text{AlFe}_3\text{O}_8$ ($4\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$) основной фазой является моноферрит бария BaFe_2O_4 ($d = 0,4665; 0,316; 0,2726; 0,2683; 0,2109; 0,2043; 0,1925; 0,1667; 0,1558$ нм), а при попытке синтеза $\text{Ba}_9\text{Al}_{10}\text{Fe}_8\text{O}_{36}$ основной фазой является моноалюминат бария BaAl_2O_4 ($d = 0,4551; 0,3162; 0,2613; 0,2251; 0,2194; 0,1597; 0,1351$ нм). Это полностью опровергает существование данных тройных соединений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Немецкими исследователями [85] при температуре более $1550\text{ }^\circ\text{C}$ было получено тройное соединение $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ при соотношении исходных компонентов $\text{BaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,1 : 3 : 3$. Полученный расплав длительно охлаждали до кристаллизации темно-красных кристаллов $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$, а точнее $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ (частичный переход Fe^{3+} в Fe^{2+}). Нами была предпринята попытка синтеза данного тройного соединения из тех же сырьевых компонентов по технологии вяжущих материалов при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно рентгенофазового анализа полученных образцов (см. рис. 4.7) образуется ряд твердых растворов, состоящий из: $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ ($d = 1,139; 0,568; 0,489; 0,477; 0,449; 0,3704; 0,2828; 0,2713; 0,2534; 0,2332; 0,2159; 0,2062; 0,1853; 0,1751; 0,1631; 0,1612; 0,1584; 0,1571$ нм), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3494; 0,2563; 0,2393; 0,2098; 0,1751; 0,1612$ нм) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3646; 0,2684; 0,2503; 0,219; 0,1829; 0,1686; 0,1591$ нм).

В работе [86] сообщается о существовании соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$, полученного из смеси исходных компонентов ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) методом осаждения из раствора. Данное соединение имеет М-типа гексагональную структуру с параметрами кристаллической решетки: $a_0 = 5,871\text{ \AA}$, $c_0 = 23,190\text{ \AA}$, однако в литературе отсутствуют его термодинамические характеристики. Нами была проведена термодинамическая оценка вероятности образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ в системе

$\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также предпринята попытка его синтеза по технологии вяжущих материалов.

Поскольку в литературе для указанного тройного соединения нами не обнаружены термодинамические данные, необходимо было рассчитать все исходные константы. Для расчета стандартной энтальпии образования данного соединения применялась методика, изложенная в работе [82]. Значение стандартной энтальпии образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ из простых оксидов составляет $\Delta H_{298}^0 = -17502,72$ Дж/моль.

Расчет стандартной энтропии трехкомпонентного соединения производился согласно методике Дж. Вуда и Л. Фрейзера [87]. Полученное значение стандартной энтропии тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ составляет $\Delta S_{298}^0 = 1182,9$ Дж/(моль·К).

По методу Ландия Н.А. [88] были рассчитаны коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры как для ферромагнитных сложных кислородных соединений. Поскольку температура плавления соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ не известна, поэтому для выполнения расчета была принята температура 1000 °С, указанная в работе [86]. В результате проведенных расчетов выведено уравнение зависимости теплоемкости от температуры, которое имеет следующий вид:

$$C_p = 328,89 + 95,48 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Графически зависимость теплоемкости от температуры представлена на рис. 4.11.

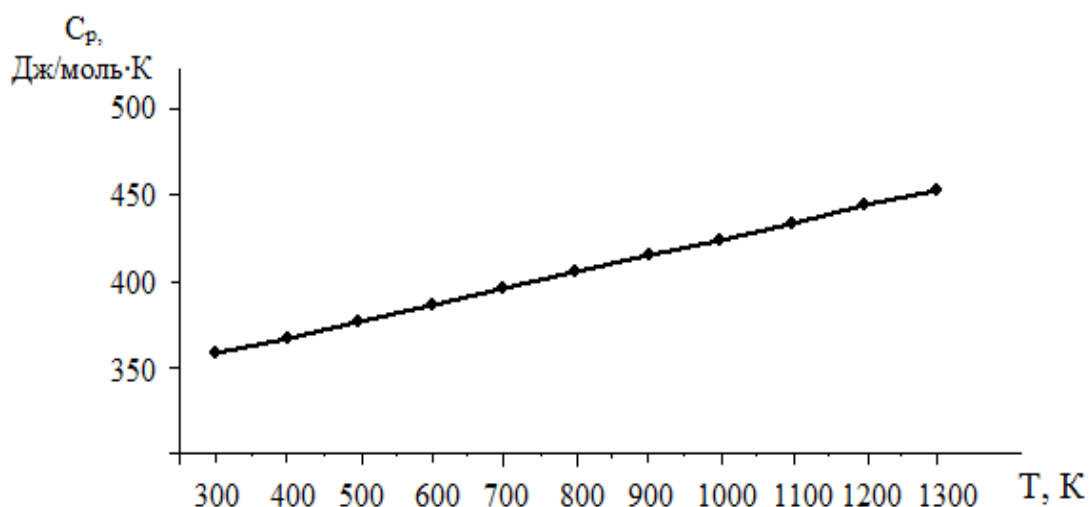
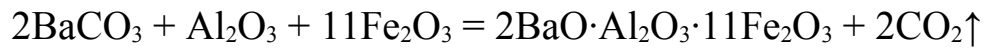


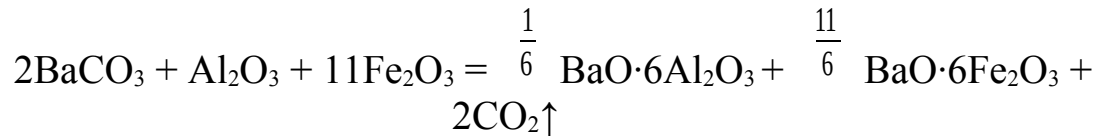
Рис. 4.11 – Зависимость теплоемкости соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ от температуры

В ходе проведения термодинамической оценки вероятности образования трехкомпонентного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ было рассмотрено протекание следующих возможных твердофазных реакций:

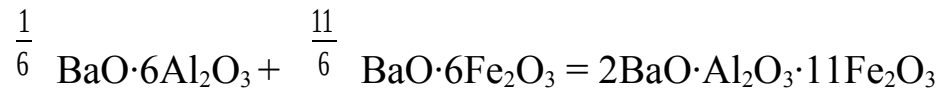
1) реакция образования $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ из углекислого бария, глинозема и железа (III) оксида:



2) реакция образования двойных соединений $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, вместо трехкомпонентного, из тех же сырьевых материалов:



3) реакция образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ из бинарных соединений $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$:



Исходные термодинамические данные для расчета свободной энергии Гиббса представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Исходные термодинамические константы

Соединение	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	$-\Delta G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$C_p = f(T)$, Дж/моль·К			Ист.
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
α - BaCO_3	1218,80	1138,89	112,13	86,96	48,99	11,97	[79]
β - BaCO_3	–	–	–	154,91	–	–	[79]
γ - BaCO_3	–	–	–	163,29	–	–	[79]
BaO	558,15	528,44	70,29	53,30	4,35	8,30	[79]
CO_2	393,51	394,38	213,94	44,14	9,04	8,54	[79]
γ - Al_2O_3	1637,20	1541,39	52,51	68,49	46,44	–	[79]
α - Al_2O_3	1675,61	1582,33	50,92	114,77	12,80	35,44	[79]
Fe_2O_3	821,36	739,61	89,96	98,28	77,82	14,85	[79]
				150,62			
				132,63			

BaAl ₁₂ O ₁₉	10740,33	10151,81	376,56	738,22	70,50	221,75	[71]
BaFe ₁₂ O ₁₉	5886,09	–	609,19	695,79	154,60	–	[71]
BaAlFe ₁₁ O ₁₉	17502,72	–	1182,90	328,89	95,48	–	[p]

[p] – рассчитанные термодинамические константы

Термодинамические расчеты свободной энергии Гиббса для исследуемых реакций проводились в температурном интервале 900 – 1600 К согласно известной методики [79], результаты которых представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Значения изменения $\Delta G=f(T)$

Температура, К	$\Delta G=f(T)$, кДж/(моль·К)		
	реакция 1	реакция 2	реакция 3
900	–4921,90	–461,98	–4459,92
1000	–4800,47	–479,03	–4321,44
1100	–4665,70	–495,45	–4170,21
1200	–4518,83	–511,62	–4007,21
1300	–4360,86	–527,60	–3833,27
1400	–4192,67	–543,59	–3649,08
1500	–4014,98	–559,77	–3455,21
1600	–3828,45	–576,21	–3252,23

Графическая зависимость рассчитанной энергии Гиббса от температуры представлена на рис. 4.12.

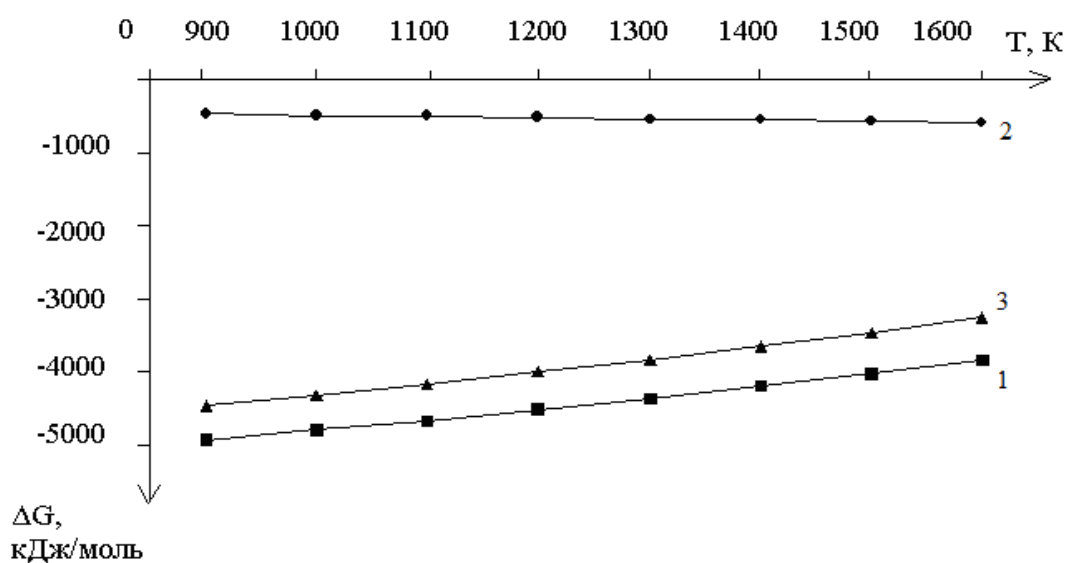


Рис. 4.12 – Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры:

1 – реакция 1; 2 – реакция 2; 3 – реакция 3.

Анализ результатов расчета свободной энергии Гиббса исследуемых реакций указывает на термодинамическую предпочтительность образования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ как из сырьевых компонентов (реакция 1), так и из бинарных соединений $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (реакция 3).

Для экспериментальной проверки возможности существования тройного соединения $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ была предпринята попытка его синтеза из химически чистых компонентов: BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Сырьевые компоненты, взятые в заданном стехиометрическом соотношении, подвергались «мокрому» помолу (влажность 50 %) в шаровой мельнице с последующей сушкой. Обжиг производился при температуре 1200 °С с резким охлаждением. Полученные после обжига образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа.

Представленные на рис. 4.13 результаты рентгенофазового анализа образцов свидетельствуют о том, что основными продуктами обжига являются трехкомпонентное соединение $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ и гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

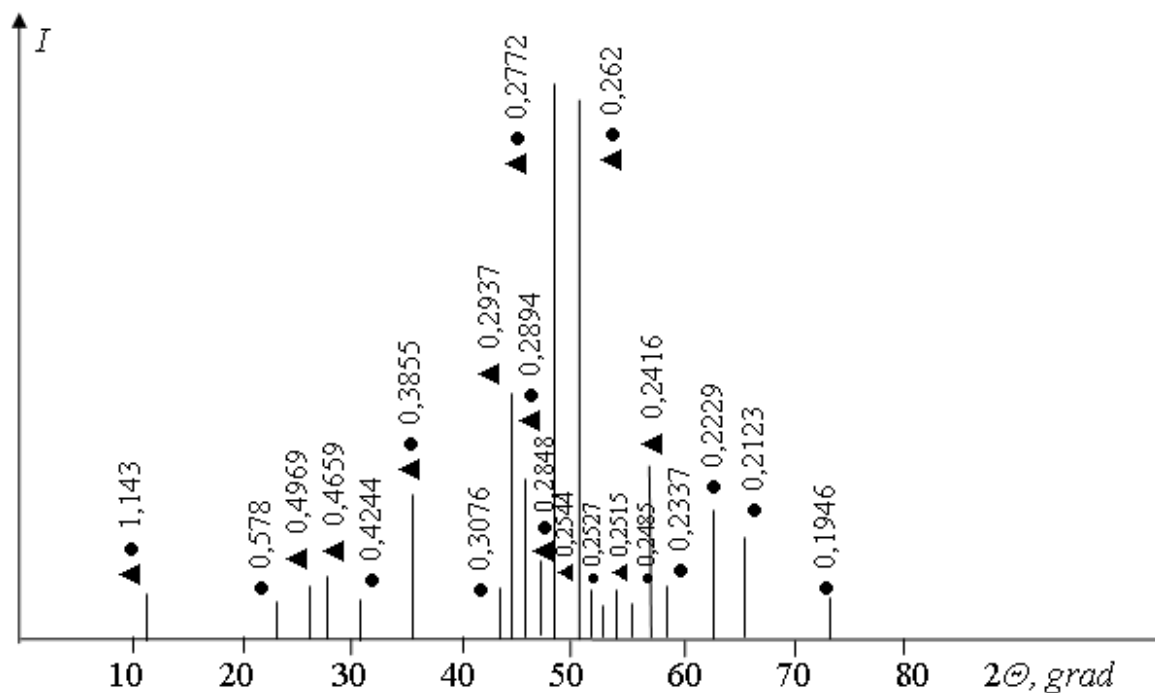


Рис. 4.13 – Штрих-рентгенограмма спека, обожженного

при температуре 1200 °С: ▲ – BaAlFe₁₁O₁₉, ● – BaFe₁₂O₁₉

Полученные результаты исследований позволяют утверждать, что в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ присутствует тройное соединение BaAlFe₁₁O₁₉, что подтверждается другими исследованиями [86]. Однако, с нашей точки зрения, данное тройное соединение метастабильное и представляет собой ряд твердых растворов.

Таким образом, проведенный нами комплекс термодинамических и экспериментальных исследований позволяет утверждать, что в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ существуют два тройных соединения Ba₂Fe₂²⁺Fe₉³⁺Al₁₁O₃₄ и BaAlFe₁₁O₁₉ в виде ряда твердых растворов, и, в свою очередь, не подтвердилось существование трех соединений Ba₂AlFeO₅, Ba₂AlFe₃O₈ и Ba₉Al₁₀Fe₈O₃₆.

4.4. Геометро-топологическая характеристика фаз системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

На основании проведенного термодинамического анализа твердофазных реакций в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ и подтверждении экспериментально сосуществования фаз проведена триангуляция изучаемой системы при температуре 1300 °С, которая представлена на рис. 4.14.

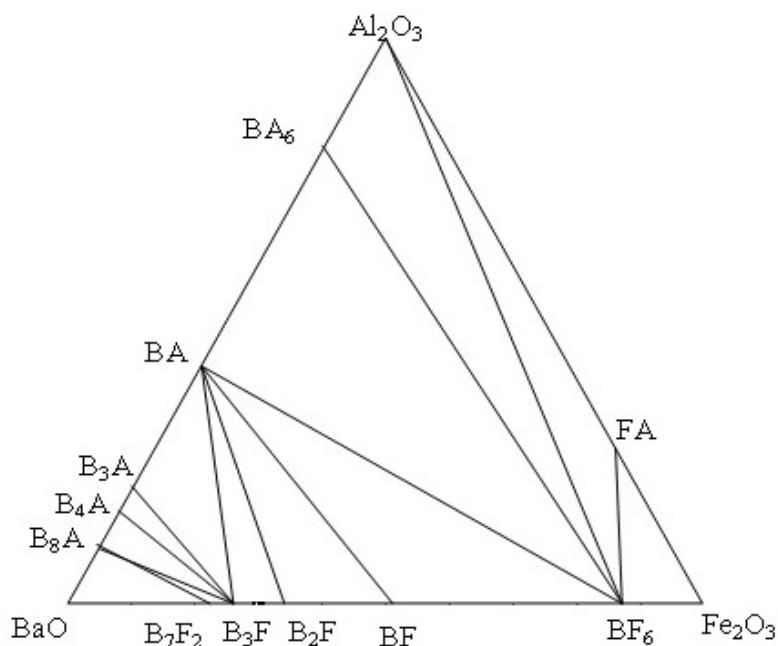


Рис. 4.14 – Субсолидусное строение системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ при температуре 1300 °С

Полученные результаты позволили провести геометро-топологическую характеристику системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃. Определение длин коннод, площадей элементарных треугольников, на которые разбивается система, и вероятность существования фаз проводилось согласно методике, описанной в работе [89], и приведено в табл. 4.5 – 4.7.

Таблица 4.5

Элементарные треугольники системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, ‰	Степень асимметрии, L_{max} / L_{min}
1	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃ – BaO	0,0176	3,10
2	Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₃ Fe ₂ O ₆	0,0022	8,46
3	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	0,0170	3,48
4	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₃ Al ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	0,0100	5,90
5	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – BaAl ₂ O ₄ – Ba ₃ Al ₂ O ₆	0,0562	1,61
6	Ba ₂ Fe ₂ O ₅ – BaAl ₂ O ₄ – Ba ₃ Fe ₂ O ₆	0,0338	4,41
7	BaFe ₂ O ₄ – BaAl ₂ O ₄ – Ba ₂ Fe ₆ O ₁₁	0,0670	2,77
8	BaFe ₂ O ₄ – BaAl ₂ O ₄ – BaFe ₁₂ O ₁₉	0,1406	2,12
9	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₂ O ₄	0,3451	2,08

10	$BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - Al_2O_3$	0,1727	4,69
11	$BaFe_{12}O_{19} - Fe_2Al_2O_6 - Al_2O_3$	0,0841	2,74
12	$BaFe_{12}O_{19} - Fe_2Al_2O_6 - Fe_2O_3$	0,0537	2,83
Сумма		1,0000	

В результате проведенных исследований установлено, что система $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$, согласно правила Н.С. Курнакова [80], разбивается на 12 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную площадь имеет элементарный треугольник $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - BaAl_2O_4 - 0,3451$, а минимальную – элементарный треугольник $Ba_7Fe_4O_{13} - Ba_8Al_2O_{11} - Ba_3Fe_2O_6 - 0,0022$, отношение максимальной площади треугольника к минимальной составляет 156,864.

Основной характеристикой субсолидусного строения системы является вероятность существования фаз, которая определяется соотношением суммарной площади существования фазы к общей площади концентрационного треугольника. Результаты расчетов представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Вероятность существования фаз в системе
 $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$

Фаза	Количество сосуществующих фаз	Количество элементарных треугольников	Суммарная площадь существования $S \cdot 1000$, от. ед.	Вероятность существования ω_i , от. ед.
BaO	2	1	17,6	0,005867
Fe ₂ O ₃	2	1	53,7	0,017900
Al ₂ O ₃	3	2	256,8	0,085600
BaFe ₁₂ O ₁₉	6	5	796,2	0,265400
BaFe ₂ O ₄	3	2	207,6	0,069200
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	3	2	100,8	0,033600
Ba ₃ Fe ₂ O ₆	6	5	119,2	0,039733
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	3	2	19,8	0,006600
BaAl ₂ O ₄	6	5	642,7	0,214233
Ba ₃ Al ₂ O ₆	3	2	66,2	0,022067
BaAl ₁₂ O ₁₉	3	2	517,8	0,172600
Ba ₄ Al ₂ O ₇	3	2	27	0,009000
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	4	3	36,8	0,012267

$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	3	2	137,8	0,045933
Сумма	–	–	3000,0	1,000000
Максимум	6	5	796,2	0,265400
Минимум	2	1	19,8	0,005867

Наибольшую вероятность существования в изучаемой системе имеют фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (0,265400), $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (0,172600) и BaAl_2O_4 (0,214233), что указывает на значительную область стабильности данных фаз в рассматриваемой системе.

Наименьшую вероятность существования в системе имеет фаза $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ (0,006600), которая входит в состав треугольников $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{BaO}$ и $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, имеющих минимальную суммарную площадь (0,0198).

Разбиение на элементарные треугольники позволило выбрать в изучаемой системе области составов, обладающих оптимальными свойствами для получения композиционных материалов с защитными свойствами, и ограниченных фазами $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и BaAl_2O_4 .

Таблица 4.7

Длины коннод в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

№ п/п	Коннода	Длина конноды, $L \cdot 1000, \%$
1	$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	237,6
2	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	229,2
3	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	223,6
4	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	229,4
5	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	350,7
6	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	373,8
7	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	464,6
8	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	747,2
9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	342,3
10	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$	938,7
11	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	832,7

Данная область содержит фазы, которые обладают высокой температурой плавления, гидравлической активностью и защитными свойствами. Из представленных результатов наиболее технологически рациональным является элементарный треугольник

$BaFe_{12}O_{19}$ – $BaAl_{12}O_{19}$ – $BaAl_2O_4$ с достаточно малой степенью асимметрии и относительно большой площадью, имеющий высокую вероятность существования, что указывает на надежность прогнозирования фазового состава синтезируемых материалов.

Таким образом, проведенные исследования субсолидусного строения системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ позволили осуществить её триангуляцию, а также установить, что при температуре 1300 °С и выше система разбивается на 12 элементарных треугольников, которые отличаются по своим геометро–топологичным характеристикам.

4.5. Оценка температур и составов эвтектик в бинарных и тройных псевдосечениях системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$

В технологии специальных вяжущих материалов барийсодержащая система $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ является основой цементов с защитными свойствами, в состав которой входят ферриты бария, обеспечивающие защитные свойства материалам, а также алюминаты бария, обладающие вяжущими свойствами. Одной из основных характеристик специальных цементов является их стойкость к температурным нагрузкам [1]. В связи с этим для определения максимальной температуры эксплуатации барийсодержащих цементов была проведена оценка температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$.

Для построения поверхностей ликвидуса бинарных и тройных эвтектических систем использовался метод Эпштейна–Хауленда, путем решения системы нелинейных уравнений. Расчет эвтектик в бинарных системах производился по программе *BINevt v1.3* [89]. Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$

Соединение	Температура, К	Количество атомов в соединении, <i>N</i>
------------	----------------	------------------------------------------

BaO	2198 [1]	2
Fe ₂ O ₃	1873 [1]	5
α -Al ₂ O ₃	2303 [1]	5
BaFe ₁₂ O ₁₉ (BF ₆)	1738 [1]	32
BaFe ₂ O ₄ (BF)	1723 [1]	7
Ba ₂ Fe ₂ O ₅ (B ₂ F)	1643 [1]	9
Ba ₃ Fe ₂ O ₆ (B ₃ F)	1588 [1]	11
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃ (B ₇ F ₂)	1603 [1]	24
BaAl ₂ O ₄ (BA)	2103 [1]	7
Ba ₃ Al ₂ O ₆ (B ₃ A)	1873 [1]	11
BaAl ₁₂ O ₁₉ (BA ₆)	2173 [1]	32
Ba ₄ Al ₂ O ₇ (B ₄ A)	1673 [1]	13
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ (B ₈ A)	1673 [1]	21
Fe ₂ Al ₂ O ₆ (FA)	1683 [74]	10

Характеристики эвтектических точек сечений барийсодержащей системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ приведены в табл. 4.9.

Анализ полученных результатов показывает, что все композиции бинарных и тройных сечений могут быть использованы при температуре свыше 1450 К.

Таблица 4.9

Характеристики эвтектических точек бинарных и тройных сечений в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃

№ п/п	Сечение	T _{пл} , К	Состав эвтектик, мол. %		
			X ₁	X ₂	X ₃
1	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	1579	28,0	72,0	–
2	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	1556	79,0	21,0	–
3	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	1536	68,0	32,0	–
4	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₃ Al ₂ O ₆	1570	88,0	12,0	–
5	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – BaAl ₂ O ₄	1574	90,5	9,5	–
6	Ba ₂ Fe ₂ O ₅ – BaAl ₂ O ₄	1617	88,0	12,0	–
7	BaFe ₂ O ₄ – BaAl ₂ O ₄	1678	83,0	17,0	–
8	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₂ O ₄	1725	78,4	21,6	–
9	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Fe ₂ Al ₂ O ₆	1649	17,0	83,0	–
10	BaFe ₁₂ O ₁₉ – Al ₂ O ₃	1727	81,1	18,9	–
11	BaFe ₁₂ O ₁₉ – BaAl ₁₂ O ₁₉	1738	100,0	–	–
12	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃ – BaO	1544	17,3	39,9	42,9
13	Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ – Ba ₃ Fe ₂ O ₆	1520	26,9	12,0	61,1
14	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	1520	61,0	27,0	12,0
15	Ba ₃ Fe ₂ O ₆ – Ba ₃ Al ₂ O ₆ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	1525	63,5	8,1	28,3

16	$Ba_3Fe_2O_6 - BaAl_2O_4 - Ba_3Al_2O_6$	1557	80,6	8,6	10,8
17	$Ba_2Fe_2O_5 - BaAl_2O_4 - Ba_3Fe_2O_6$	1499	42,1	6,0	52,0
18	$BaFe_2O_4 - BaAl_2O_4 - Ba_2Fe_2O_5$	1530	41,3	7,3	51,4
19	$BaFe_2O_4 - BaAl_2O_4 - BaFe_{12}O_{19}$	1642	70,7	14,0	15,3
20	$BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - BaAl_2O_4$	1725	78,4	–	21,6
21	$BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - Al_2O_3$	1727	81,1	–	18,9
22	$BaFe_{12}O_{19} - Fe_2Al_2O_6 - Al_2O_3$	1634	13,0	74,1	12,9
23	$BaFe_{12}O_{19} - Fe_2Al_2O_6 - Fe_2O_3$	1587	4,8	54,6	40,6

Из полученных результатов видно, что наиболее приемлемыми для получения защитных композиционных материалов являются тройные сечения $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - BaAl_2O_4$ и $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - Al_2O_3$ (с температурами эвтектик 1725 К и 1727 К соответственно), а также бинарные сечения, входящие в данные тройные сечения: $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19} - Al_2O_3$ и $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19}$ (с температурами эвтектик 1725 К, 1727 К и 1738 К соответственно), эвтектические составы которых плавятся при наиболее высоких температурах (от 1725 К до 1738 К). Кроме этого, входящие в состав оптимальных сечений соединения обеспечивают материалы защитными ($BaFe_{12}O_{19}$) и вязкими ($BaAl_2O_4$) свойствами.

Поверхности ликвидуса оптимальных бинарных и тройных сечений системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ представлены на рис. 4.15 – 4.16.

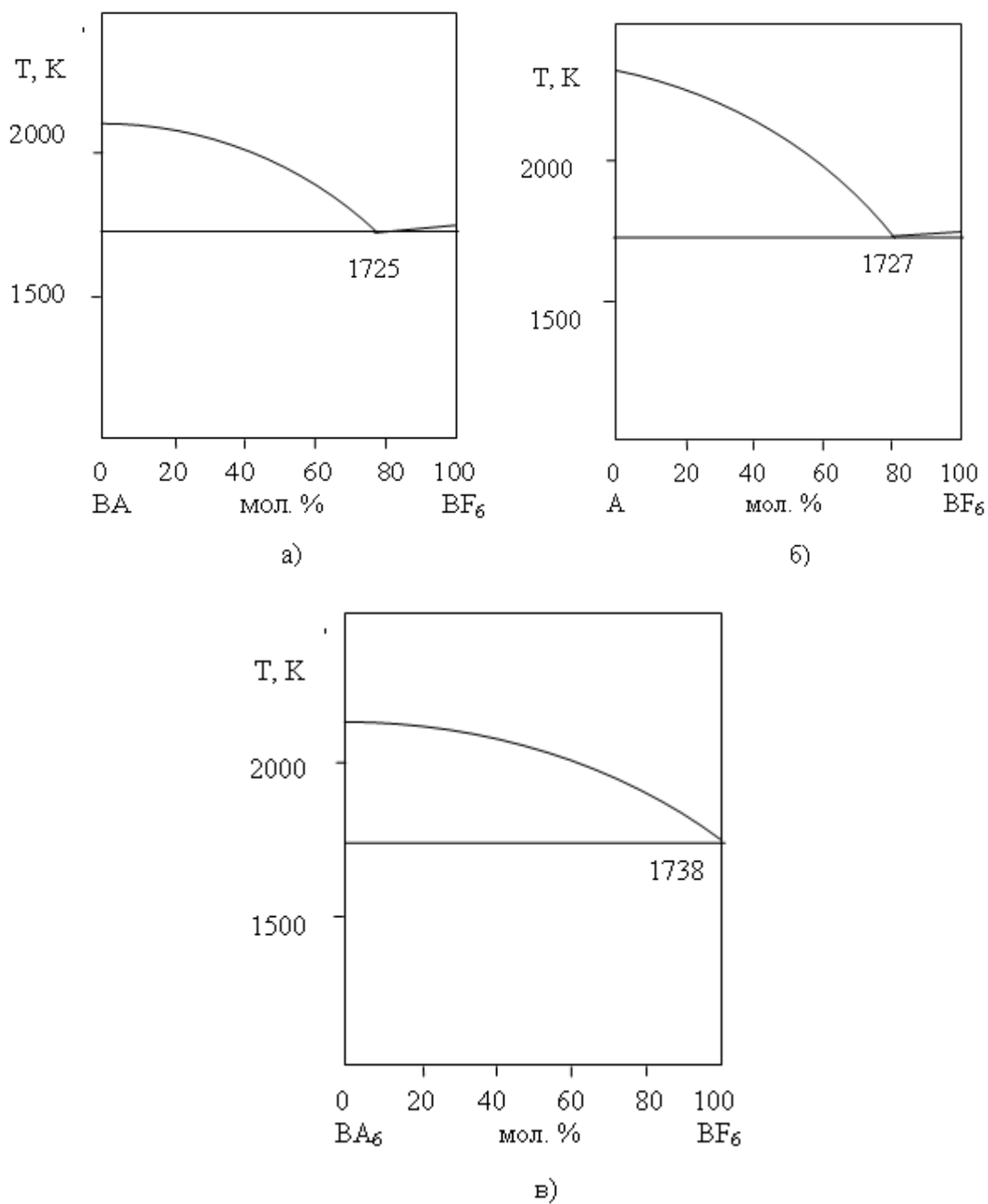


Рис. 4.15 – Кривые ликвидуса бинарных сечений системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃: а – BA – BF₆; б – A – BF₆; в – BA₆ – BF₆

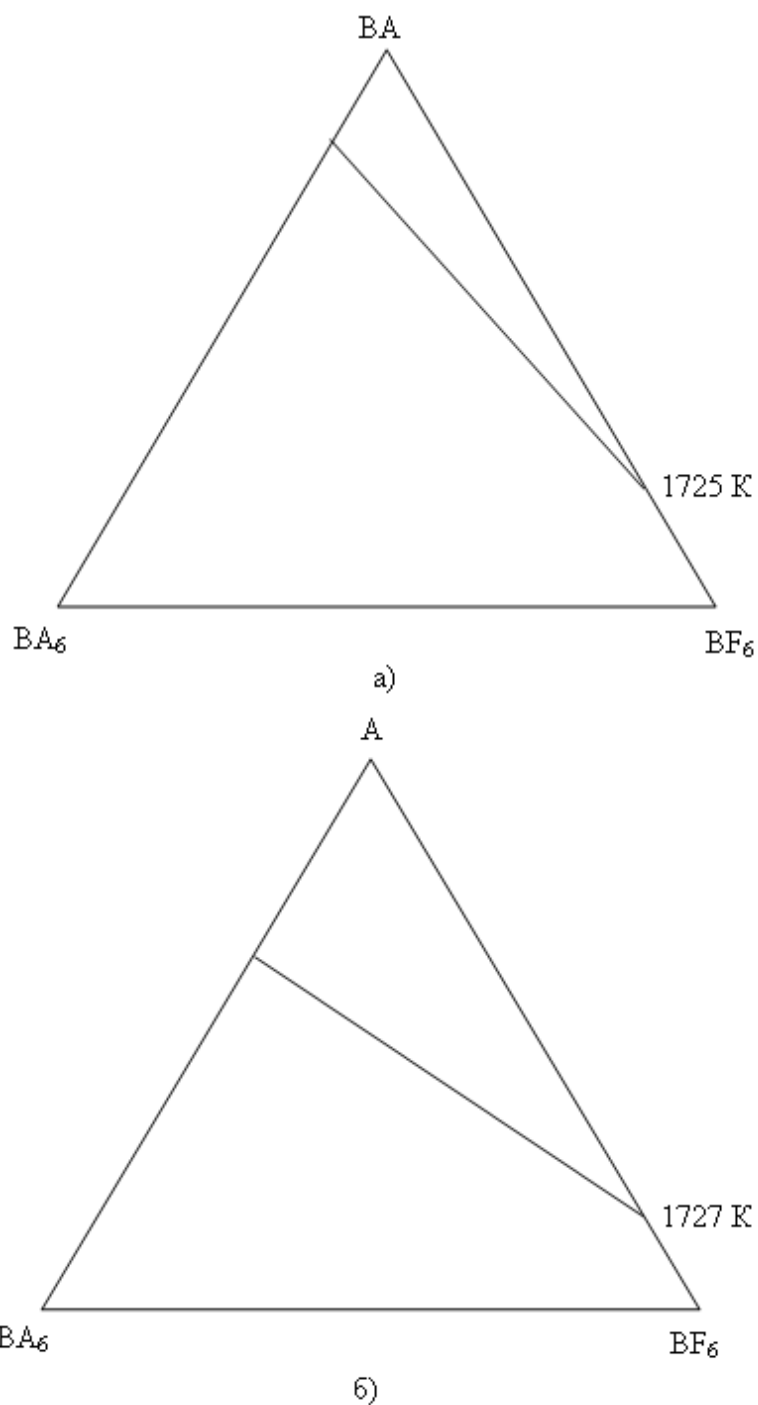


Рис. 4.16 – Эвтектики тройных сечений системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃:
a – BA₆ – BA – BF₆; *б* – BA₆ – A – BF₆

Анализ полученных результатов исследования бинарных и тройных сечений в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ показывает, что все барийсодержащие цементы на основе композиций данной системы можно использовать при температурах до 1727 К.

Таким образом, на основании проведенного анализа поверхностей ликвидуса бинарных и тройных сечений данной системы были определены оптимальные сечения для получения защитных вяжущих материалов с повышенной температурой эксплуатации.

4.6. Оптимизация составов барийсодержащих цементов

Анализ данных о субсолидусном строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также проведенные экспериментальные исследования в области, ограниченной фазами $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, дают основание рассматривать данную область системы, а именно конноду $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, с точки зрения перспективной для получения защитных вяжущих материалов с ферромагнитными характеристиками. В данной области системы вяжущие свойства проявляет соединение BaAl_2O_4 , а высокие значения ферромагнитных свойств – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Интерес представляет изучение влияния количественного и качественного соотношения моноалюмината и гексаферрита бария на физико-механические и технические свойства получаемых цементов. Для получения защитных барийсодержащих цементов с комплексом необходимых ферромагнитных характеристик была выбрана конода $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ в изучаемой системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

С целью получения барийсодержащих цементов были изготовлены сырьевые смеси, состоящие из углекислого бария, глинозема и железа (III) оксида. Минералогический и химический состав сырьевых смесей представлен в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Минералогический и химический состав барийсодержащих цементов					
№ п/ п	Минералогический состав, % масс		Химический состав, % масс		
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	BaAl_2O_4	BaO	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	80	20	23,044	7,988	68,968
2	85	15	20,731	5,991	73,278
3	90	10	18,417	3,994	77,589
4	95	5	16,104	1,997	81,899

Расчет химического состава сырьевых смесей осуществлялся исходя из стехиометрического соотношения моноалюмината и гексаферрита бария в клинкере. Помол сырьевых компонентов производился в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %) до полного прохождения через сито № 008. Сушка сырьевых смесей осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Температура обжига клинкера барийсодержащих цементов варьировалась в интервале 1150 – 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

Для проверки полноты протекания синтеза образцы специальных барийсодержащих цементов исследовались с помощью рентгенографического метода анализа (рис. 4.17 – 4.18).

Представленные результаты рентгенографического анализа показали, что основными фазами полученных цементов являются моноалюминат и гексаферрит бария.

Изготовленные образцы барийсодержащих цементов испытывались в соответствии с ДСТУ Б В.2.7–46–96, ДСТУ EN 196–6:2007, ДСТУ EN 196–3:2007, ДСТУ EN 196–1:2007, согласно малой методике М.И. Стрелкова [94]. Основные физико-механические свойства разработанных цементов приведены в табл. 4.11.

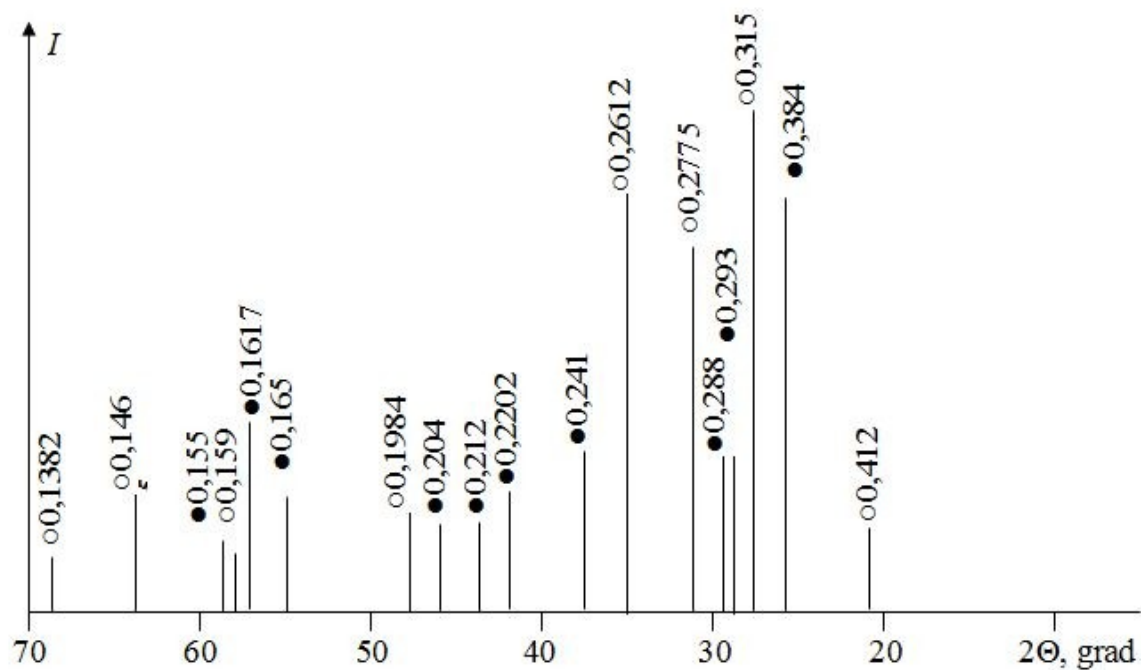
Таблица 4.11

Физико-механические свойства специальных барийсодержащих цементов

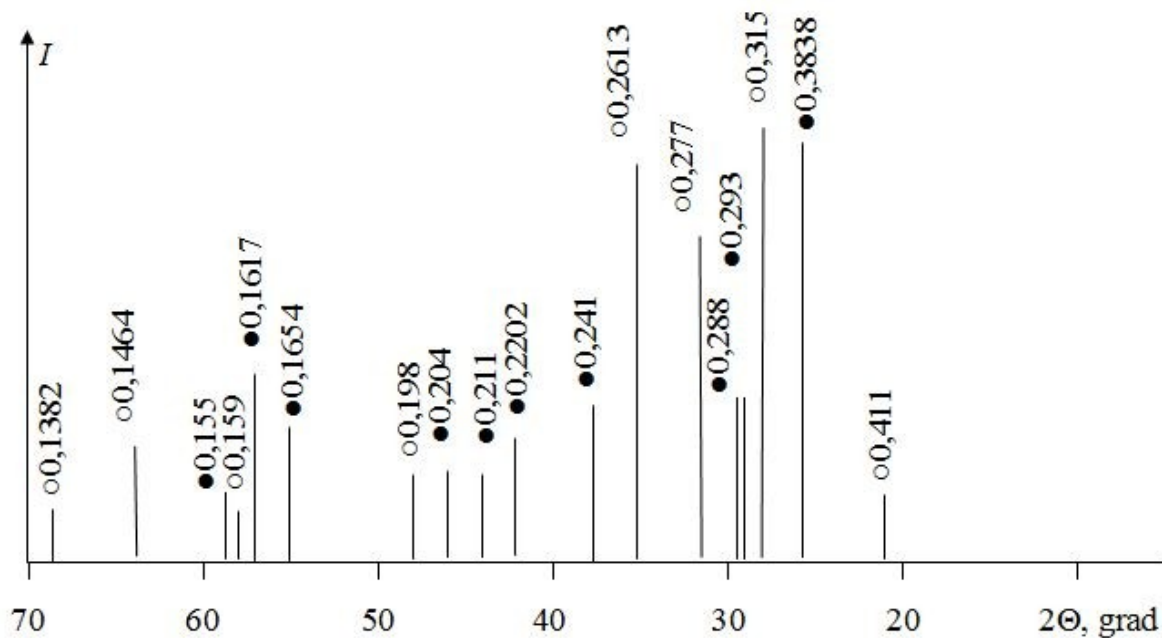
Состав цемента, % масс		В/Ц	Сроки схватывания, ч-мин.		Предел прочности на сжатие, МПа, в возрасте, сутки		
BaFe ₁₂ O ₁₉	BaAl ₂ O ₄		начало	конец	3	7	28
80	20	0,12	0-50	1-40	22,7	48,2	54,0
85	15	0,12	0-45	1-30	20,4	31,6	44,9
90	10	0,14	0-40	1-20	18,8	25,3	37,4
95	5	0,14	0-35	1-20	17,0	21,3	31,0

Согласно представленных результатов исследования физико-механических свойств, полученные барийсодержащие цементы являются высокопрочными – до 54 МПа; быстросхватывающимися: сроки схватывания – начало схватывания от 35 до 50 мин., конец – от

1 часа 20 мин до 1 часа 40 мин; вяжущими воздушного твердения с водоцементным отношением 0,12 – 0,14.

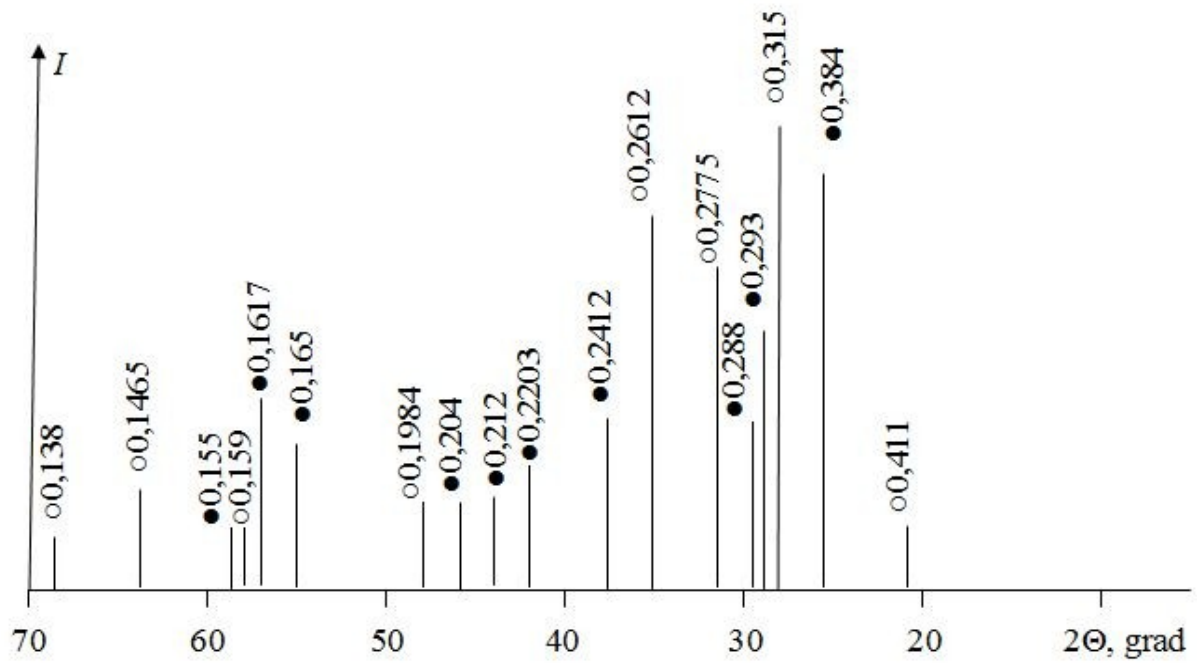


а) цемент состава 80 % BaFe₁₂O₁₉ и 20 % BaAl₂O₄

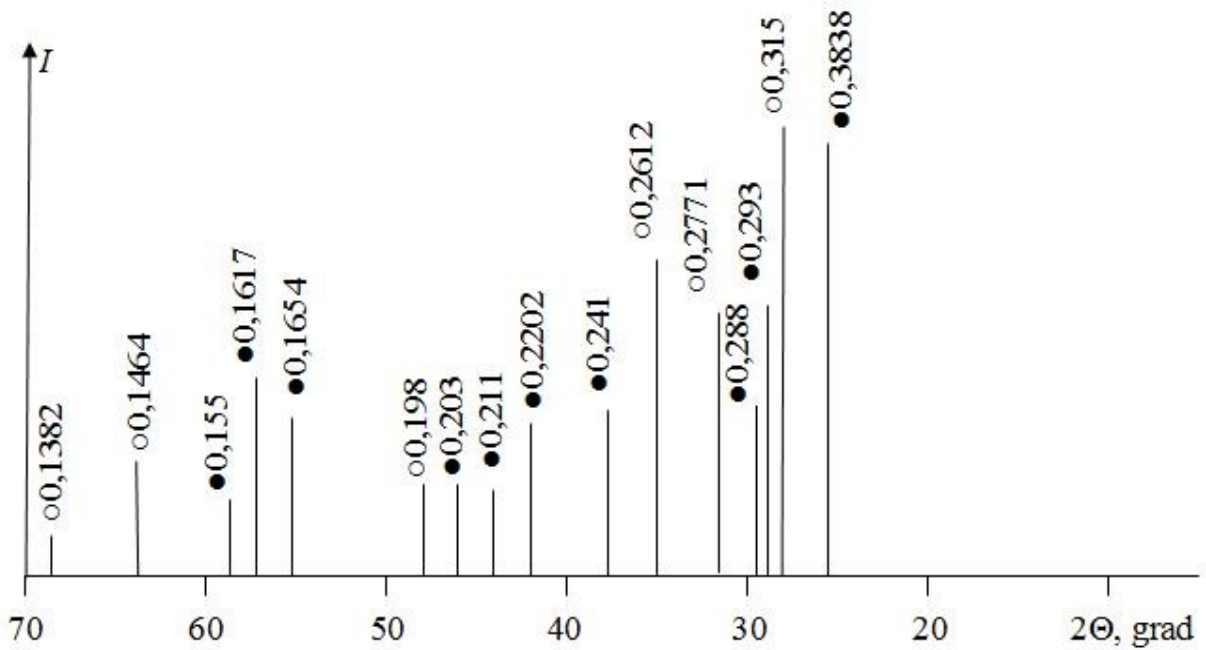


б) цемент состава 85 % BaFe₁₂O₁₉ и 15 % BaAl₂O₄

Рис. 4.17 – Результаты рентгенографического анализа барийсодержащих цементов 1 и 2 составов: ● – BaFe₁₂O₁₉, ○ – BaAl₂O₄



а) цемент состава 90 % BaFe₁₂O₁₉ и 10 % BaAl₂O₄



б) цемент состава 95 % BaFe₁₂O₁₉ и 5 % BaAl₂O₄

Рис. 4.18 – Результаты рентгенографического анализа барийсодержащих цементов 3 и 4 составов: ● – BaFe₁₂O₁₉, ○ – BaAl₂O₄

Наиболее оптимальным для дальнейших исследований выбран состав, в котором соотношение фаз $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} : \text{BaAl}_2\text{O}_4 = 80 : 20$, так как имеет наиболее высокие физико-механические свойства.

Как видно из результатов рентгенофазового анализа (рис. 4.17 а) основными фазами клинкера рационального состава являются моноалюминат ($d = 0,412; 0,315; 0,2775; 0,2612; 0,1984; 0,159; 0,1465; 0,1382$ нм) и гексаферрит ($d = 0,384; 0,293; 0,288; 0,241; 0,2202; 0,212; 0,204; 0,165; 0,1617; 0,155$ нм) бария, что подтверждается спектроскопическим методом анализа (рис. 4.19).

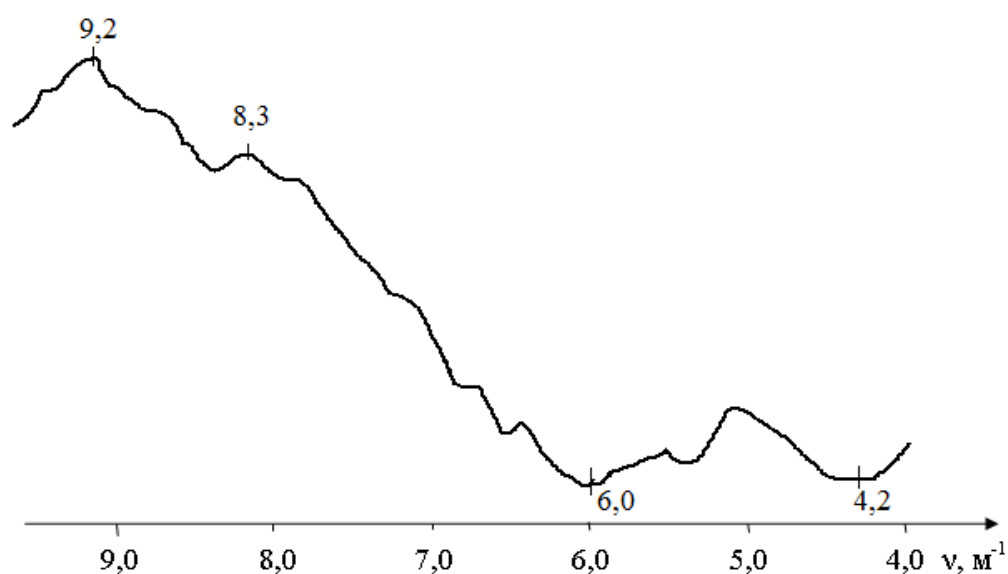


Рис. 4.19 – ИК-спектр барийсодержащего цемента рационального состава: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} : \text{BaAl}_2\text{O}_4 = 4 : 1$

На кривой ИК-спектра разработанного барийсодержащего цемента фиксируются полосы поглощения в области $6,0$ и $4,2 \text{ м}^{-1}$, которые относятся к колебаниям связи Al-O и идентифицируются как моноалюминат бария, а полосы поглощения в области $8,3$ и $9,2 \text{ м}^{-1}$ обусловлены колебаниями Fe-O , что идентифицирует феррит бария [90].

На рис. 4.20 представлены результаты электронной микроскопии клинкера барийсодержащего цемента рационального состава.

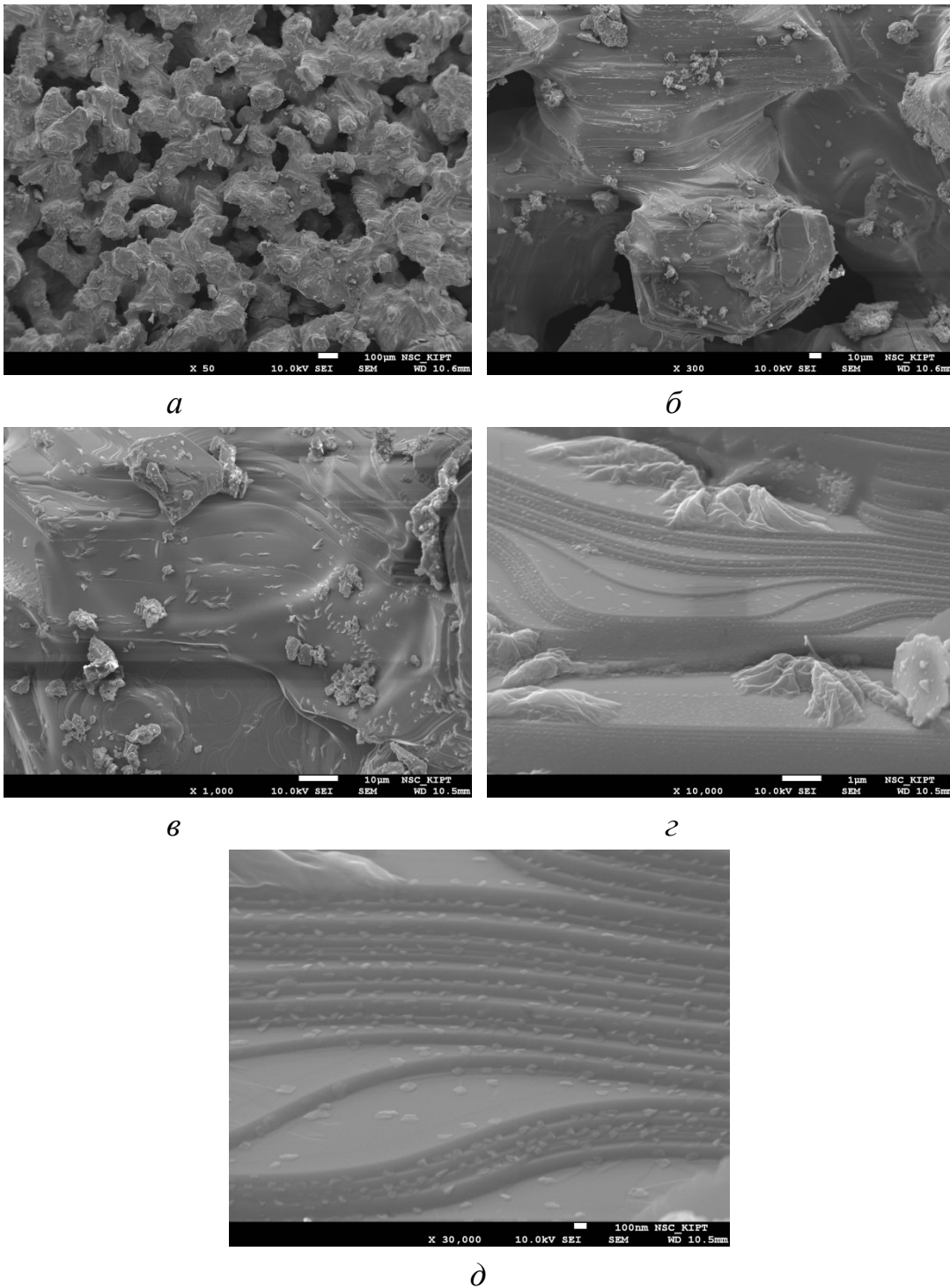


Рис. 4.20 – Микроструктура скола клинкера барийсодержащего цемента:
a – увеличение $\times 50$; *б* – увеличение $\times 300$; *в* – увеличение $\times 1000$;
з – увеличение $\times 10000$; *д* – 30000 .

Установлено, что клинкер имеет равномерно зернистую окатаной формы однородную структуру, отдельных углов не

отмечается. Поры открытые, извилистые, ветвистые, каналные (рис. 4.20 *а*). При большем увеличении (см. рис. 4.20 *б* и 4.20 *в*) видно, что клинкер состоит из гексагональных кристаллов гексаферрита бария, на которых отмечается псевдоморфоз плохооформленных зерен моноалюмината бария. Для кристаллов гексаферритов бария характерна сквозная полосовая основная доменная конфигурация в комбинации с поверхностной структурой замыкающих доменов в виде «капель» (см. рис. 4.20 *г* и 4.20 *д*). Подобная доменная структура характерна для ферромагнетиков [91].

Нагляден характерный нанодиапазон размерности (до 100 нм) каплевидных выделений, а их локализация на поверхности слоев и торцах межслоевых срастаний указывает на наиболее вероятный механизм образования в результате дислокационного роста структуры кристаллов гексаферрита бария с формированием краевых выделений.

Следует отметить, что встречаются однородные участки (см. рис. 4.21 *а* и 4.21 *б*), состоящие из одинаковых стержней, обладающих большой протяженностью и ориентированных в одном направлении.

По нашему мнению эти участки можно отнести к росту частиц гомогенных твердых растворов, представляющих собой изоморфную матрицу на основе двух или большего количества фаз. На рис. 4.21 *в* представлена микроструктура, характерная для распада пересыщенных твердых растворов, что может быть связано с переходом линии равновесия, отделяющей твердые растворы от области существования двухфазной системы, и, как следствие, наблюдается перестройка кристаллической решетки [92]. Образование характерных «графических структур» указывает, что наиболее вероятен спинодальный механизм распада твердых растворов.

Таким образом, как видно из представленных результатов исследования физико-механических свойств, полученный барийсодержащий цемент является высокопрочным – до 54 МПа; быстросхватывающимися: сроки схватывания – начало схватывания 50 мин., конец – 1 час 40 мин.; вяжущими воздушного твердения с водоцементным отношением 0,12.

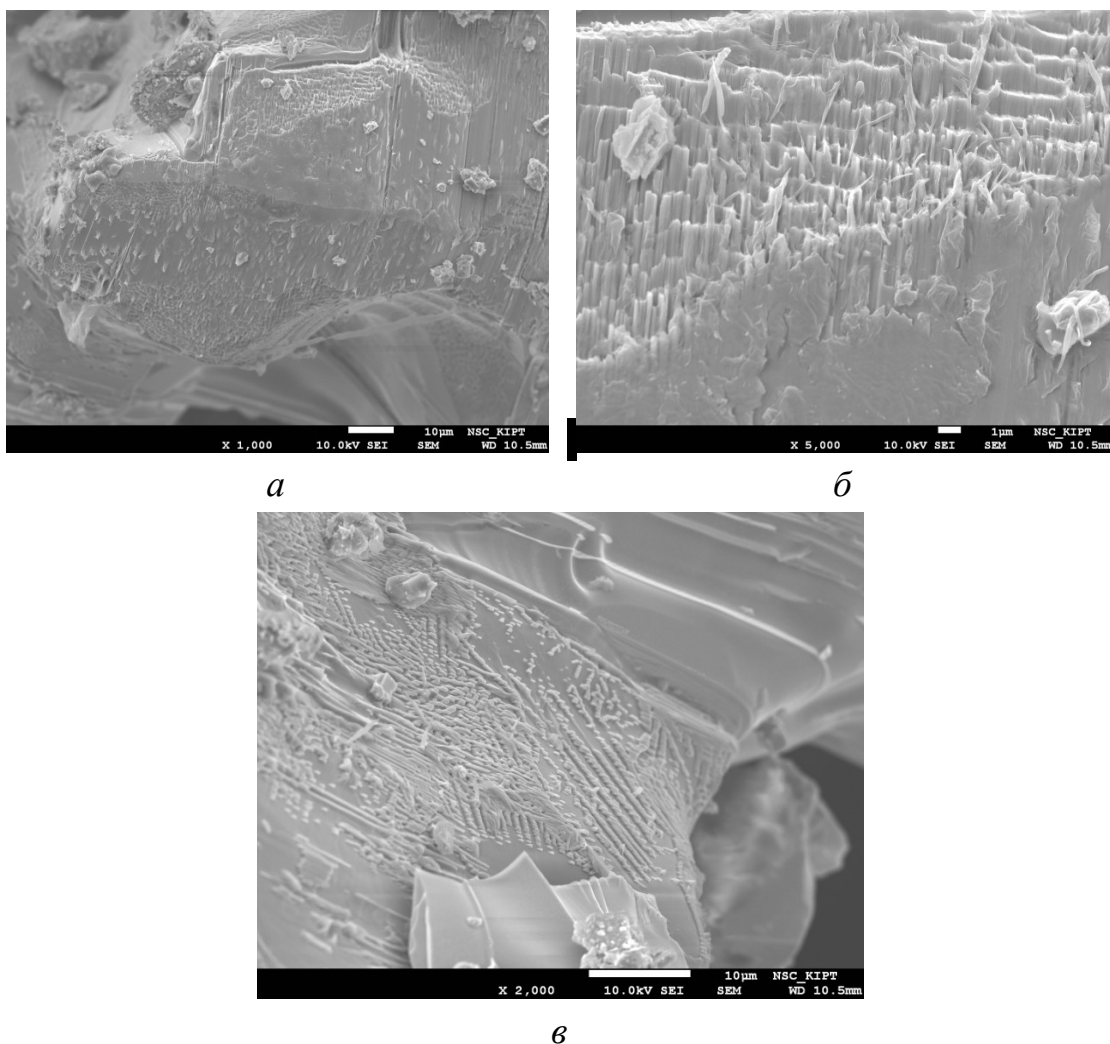


Рис. 4.21 – Микроструктура скола клинкера барийсодержащего цемента: *a* – увеличение $\times 1000$; *б* – увеличение $\times 5000$; *в* – увеличение $\times 2000$.

4.7. Исследование процессов фазообразования специальных цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария

Исследование особенностей механизма минералообразования в сырьевых смесях, которые включают в себя BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , и взятых в строго заданном стехиометрическом соотношении, представляет как теоретическую, так и практическую ценность в производстве специальных вяжущих материалов, а также позволяет количественно описать процессы, проходящие при синтезе специальных цементов [93].

Для исследования процессов фазообразования в специальных цементах изготавливалась сырьевая смесь, состоящая из углекислого

бария, глинозема и оксида железа. Расчет химического состава сырьевой смеси осуществлялся исходя из строго заданного состава клинкера, содержащего $BaAl_2O_4$ и $BaFe_{12}O_{19}$ в соотношении 1 : 4. Помол сырьевых компонентов осуществлялся в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %) до полного прохождения через сито № 008. Сушка сырьевой смеси осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Из полученной сырьевой смеси формовались образцы ($d = 15$ мм) на гидравлическом прессе типа П–125. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной муфельной печи в интервале температур 800 – 1000 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 120 минут. В полученных спеках этил-глицератным методом определяли наличие свободного оксида бария [94]. Присутствие свободного оксида бария в полученных спеках говорит о том, синтез еще не завершен. Результаты исследования процессов фазообразования в исследуемых образцах представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Результаты исследования процессов фазообразования

Температура синтеза, °С	Изотермическая выдержка, τ , мин.	$BaO_{св}$, масс. %	Степень превращения вещества, G , масс. %	Скорость реакции, I	$tg \alpha \cdot 10^4$	$lg K$	$1000/T$, К
1	2	3	4	5	6	7	8
800	15	20,3	79,7	0,123	3,904	-3,408	0,932
	30	18,8	81,2	0,131			
	60	16,5	83,5	0,143			
	120	15,0	85,0	0,151			
850	15	21,0	79,0	0,120	4,380	-3,359	0,890
	30	17,6	82,4	0,137			
	60	14,5	85,5	0,154			
	120	12,0	88,0	0,170			
900	15	22,6	77,4	0,113	4,761	-3,322	0,853
	30	18,1	81,9	0,134			
	60	11,3	88,7	0,175			
	120	10,5	89,5	0,181			
950	15	15,0	85,0	0,151	3,619	-3,441	0,818
	30	11,3	88,7	0,175			
	60	8,7	91,3	0,195			
	120	7,5	92,5	0,206			

Продолжение таблицы 4.12

1	2	3	4	5	6	7	8
1000	15	1,4	98,6	0,286	17,266	-2,763	0,786
	30	следы	~99,5	0,307			
	60	нет	100	0,333			

Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Степень превращения вещества рассчитывали по формуле, приведенной в [71].

Зависимость степени превращения вещества от времени представлена на рис. 4.22.

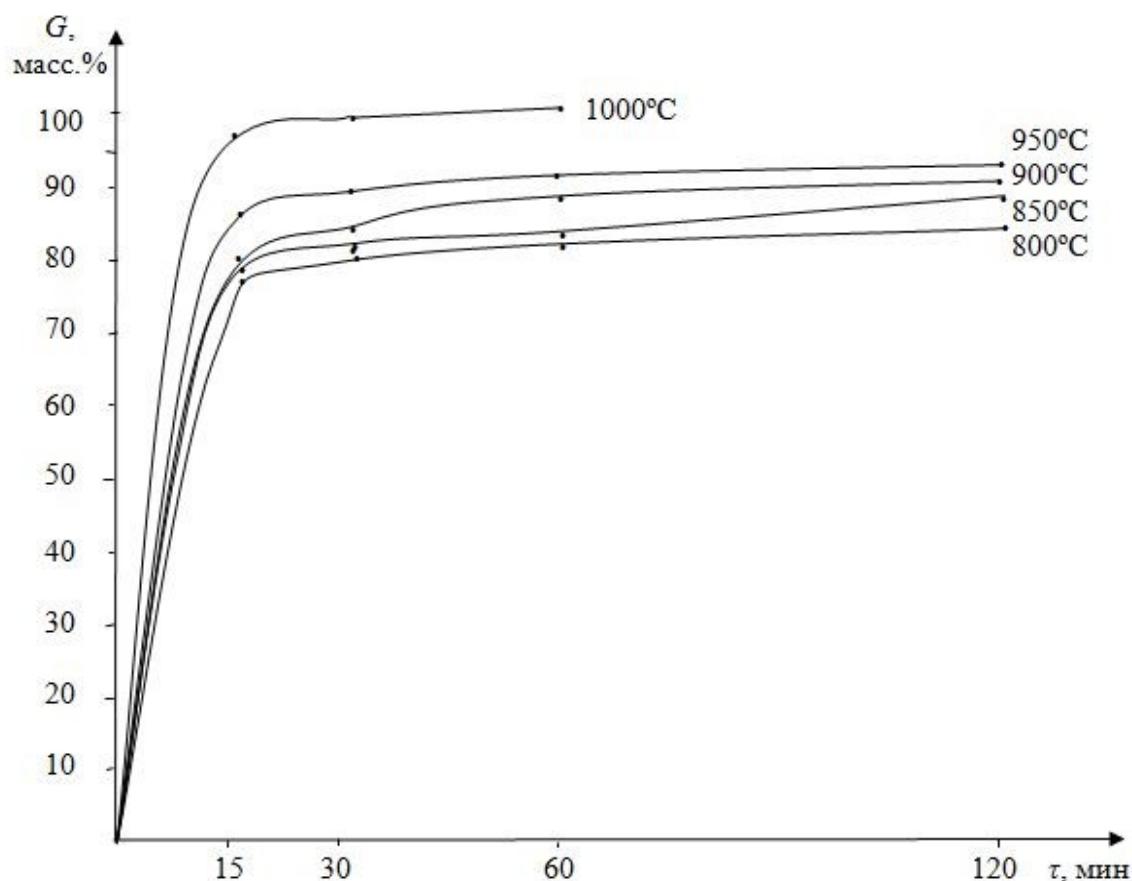


Рис. 4.22 – Зависимость степени превращения от температуры и времени выдержки

Как видно из представленных результатов, с повышением температуры усвоение оксида бария происходит быстрее. С увеличением температуры и времени выдержки усвоение оксида

бария происходит более интенсивно, и к 30 минутам синтеза при температуре 1000 °С полностью заканчивается.

Скорость взаимодействия оксида бария с другими компонентами сырьевой смеси рассчитывалась согласно уравнению Гинстлинга–Броунштейна, приведенному в работе [94].

Графическая зависимость скорости реакции от времени выдержки при соответствующей температуре приведена на рис. 4.23.

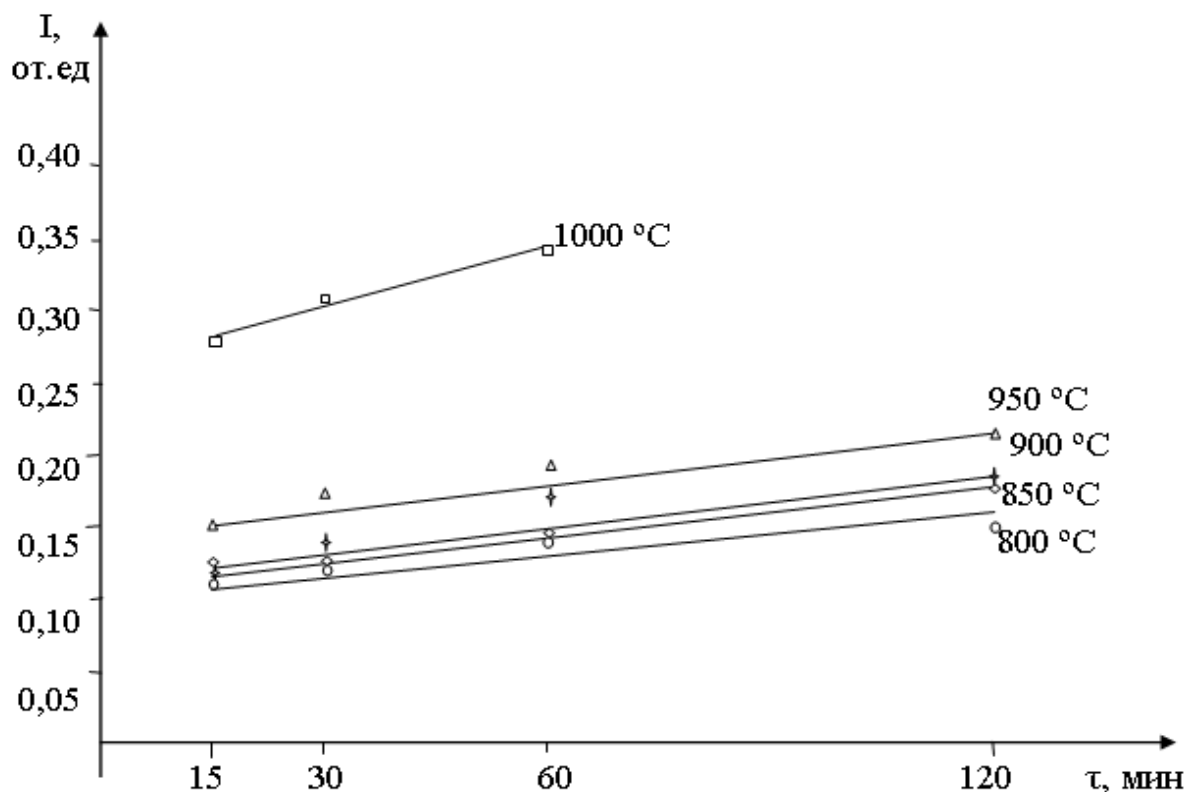


Рис. 4.23 – Зависимость скорости реакции фазообразования от температуры и времени выдержки

Основываясь на вышеприведенных результатах исследований, определена константа скорости реакций минералообразования для каждой температуры. Константа скорости реакции рассчитывалась в соответствии с законом Больцмана и выражается уравнением Аррениуса [94].

Числовое значение константы скорости реакций соответствует отношению разниц между числовыми значениями скорости реакций и времени выдержки для каждой температуры. Результаты расчетов приведены в табл. 4.12 и на рис. 4.24.

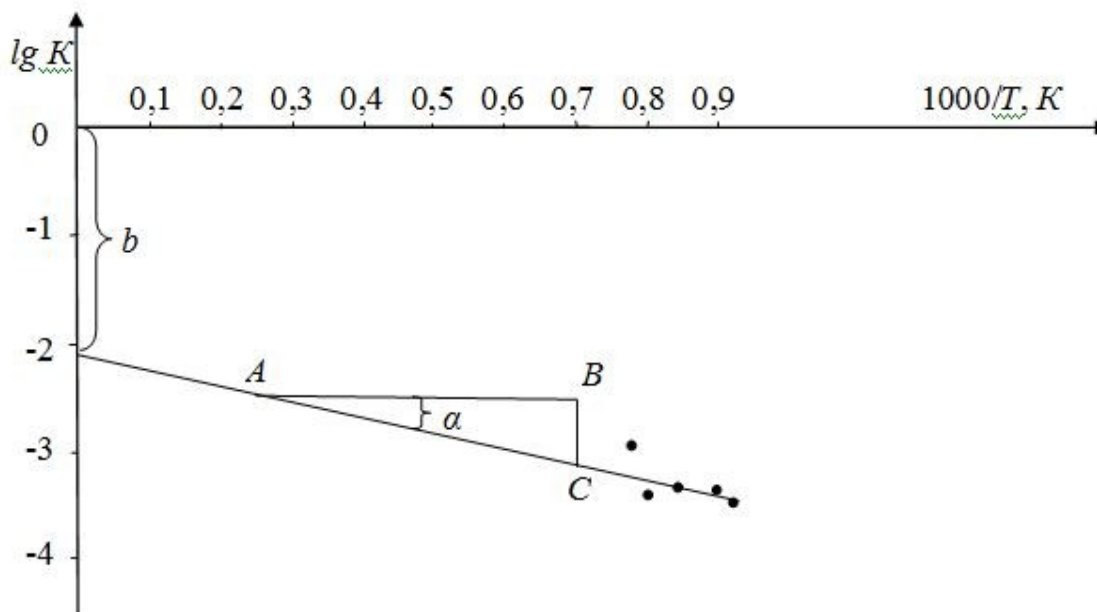


Рис. 4.24 – Зависимость $\lg K$ от температуры

Вычисляем тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{|3,1 - 2,5|}{(0,7 - 0,25)} = 1,333$$

Вычисленное значение энергии активации составляет:

$$Q = 1,333 \cdot 4,575 = 25,52 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, константа скорости реакций выражается формулой:

$$K = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{25,52}{RT}}$$

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов, происходящих в сырьевой смеси, содержащей карбонат бария, оксиды алюминия и железа, в интервале температур 800 – 1000 °С показывают, что взаимодействие оксида бария с

оксидами алюминия и железа с заметной скоростью начинают протекать уже при 800 °С и заканчиваются при 1000 °С.

Установлено, что для всех значений температур зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз, и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов взаимодействия.

Процессы фазообразования в барийсодержащем цементе происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга–Броунштейна.

С целью подтверждения проведенных исследований плавности усвоения оксида бария и образования моноалюмината и гексаферрита бария при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенографический анализ спеков.

Результаты рентгенографического анализа образцов приведены на рис. 4.25 – 4.29.

В соответствии с идентификацией рентгенограмм, полученных в результате изучения процессов фазообразования в барийсодержащем цементе, установлено, что при температуре 800 °С и изотермической выдержке 15 и 30 минут на рентгенограммах наблюдаются только дифракционные линии исходных компонентов сырьевой смеси: BaCO_3 ($d = 0,37; 0,323; 0,263; 0,26; 0,201; 0,1937$ нм), Al_2O_3 ($d = 0,255; 0,2086; 0,1602$ нм) и Fe_2O_3 ($d = 0,37; 0,271; 0,252; 0,221; 0,1845; 0,1698; 0,1488; 0,1459; 0,1312$ нм).

Твердофазные процессы взаимодействия между оксидами начинают протекать при этой же температуре только после 60 минут изотермической выдержки, о чем свидетельствует появление следов новообразованных фаз: BaAl_2O_4 ($d = 0,316$ нм) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,276$ нм).

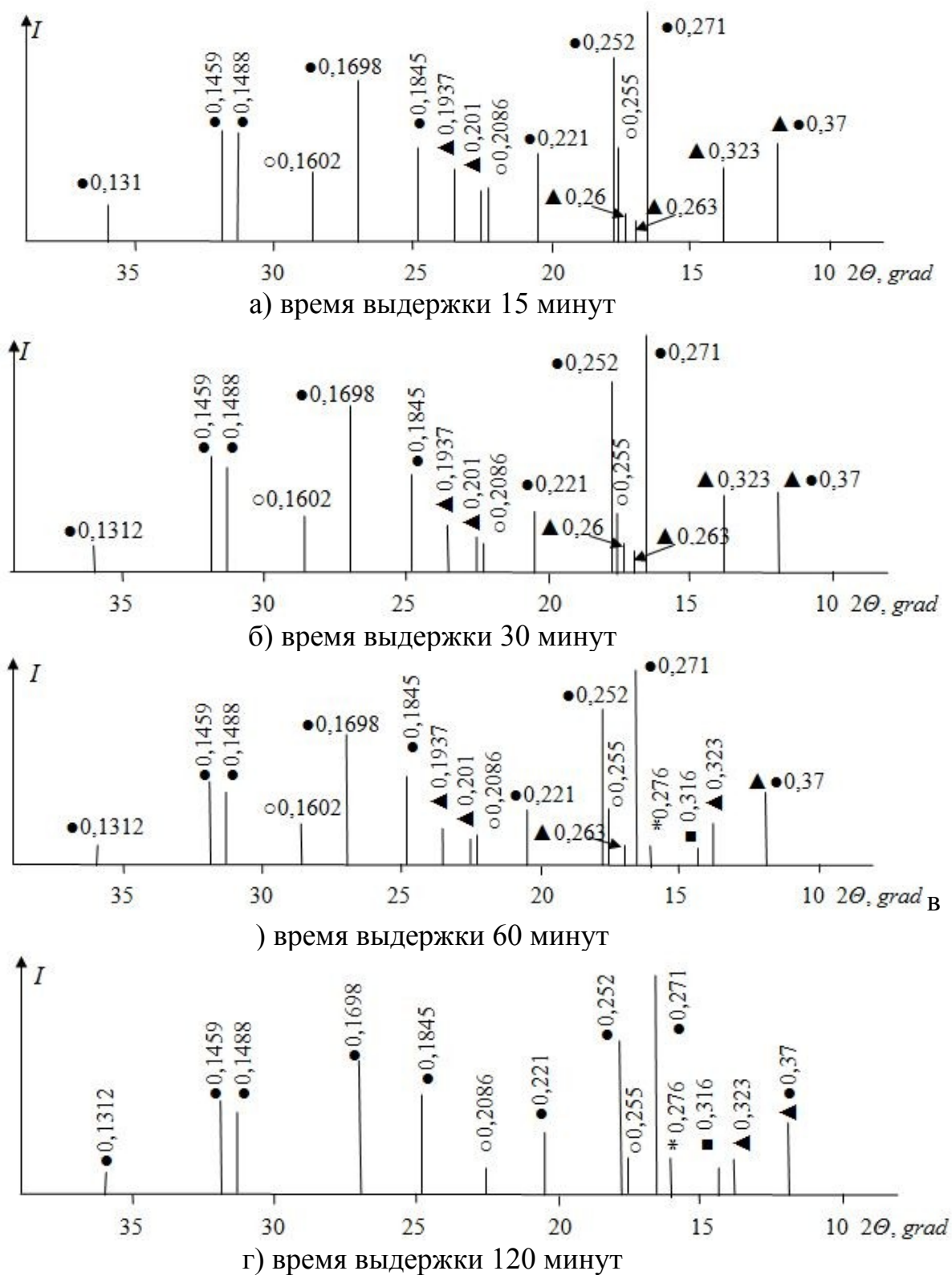
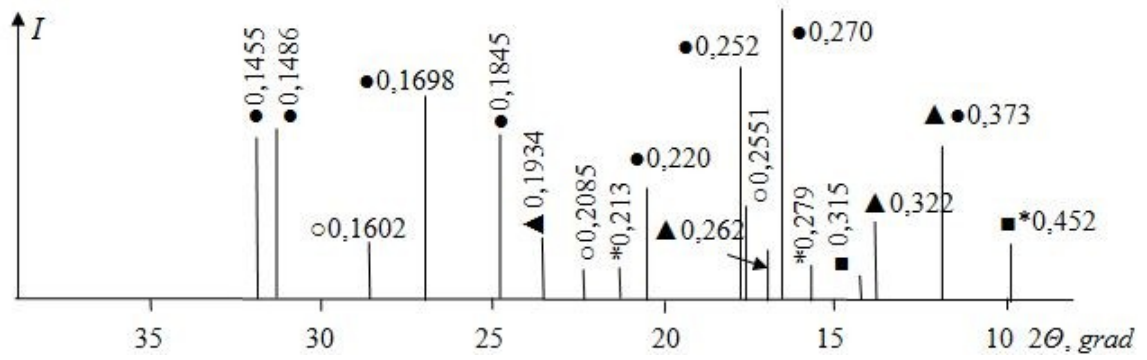
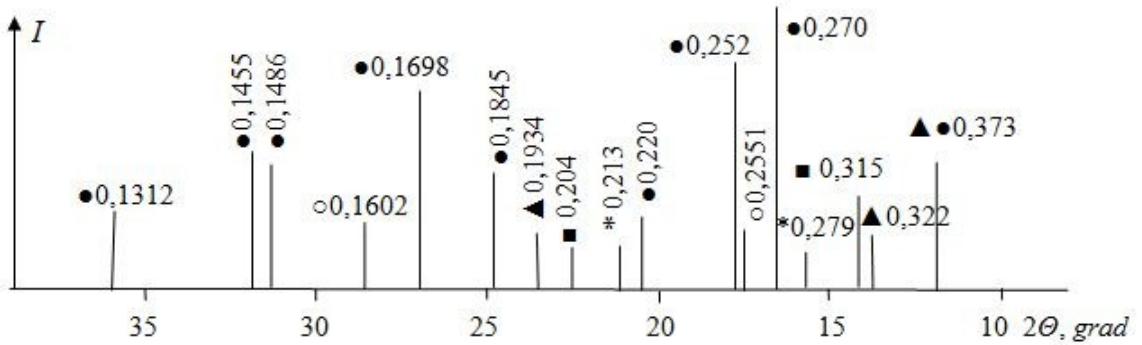


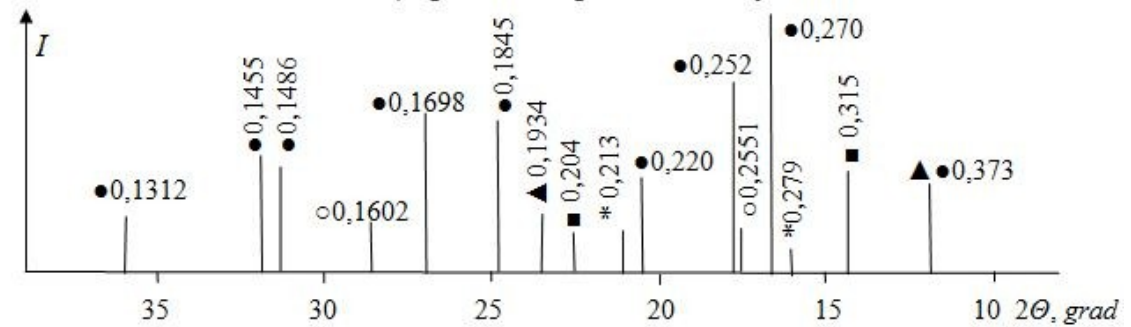
Рис. 4.25 – Штрих-рентгенограмма образцов, обожженных при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 ▲ – BaCO_3 ; ● – Fe_2O_3 ; ○ – Al_2O_3 ; * – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ■ – BaAl_2O_4 .



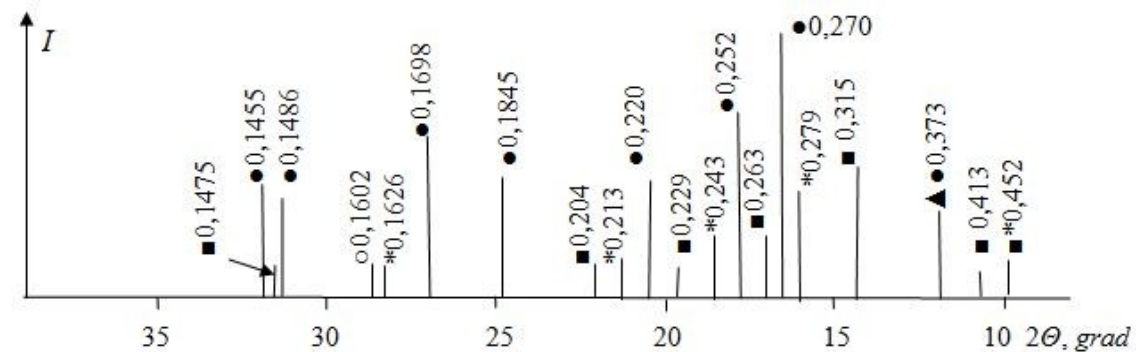
а) время выдержки 15 минут



б) время выдержки 30 минут



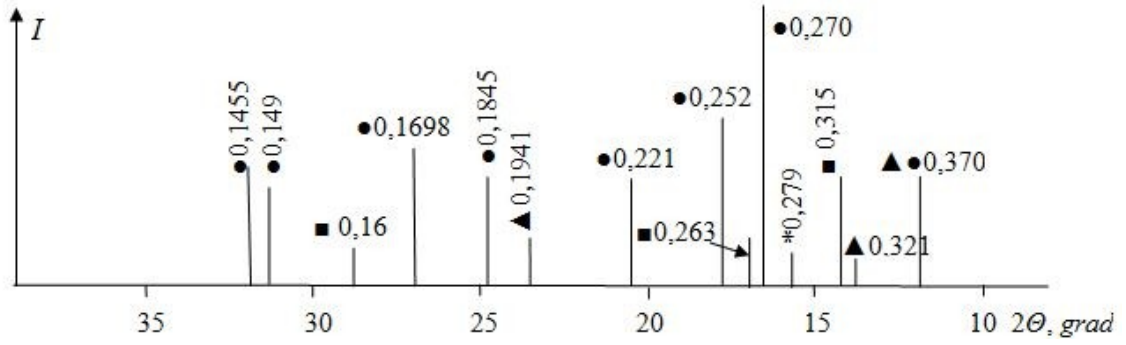
в) время выдержки 60 минут



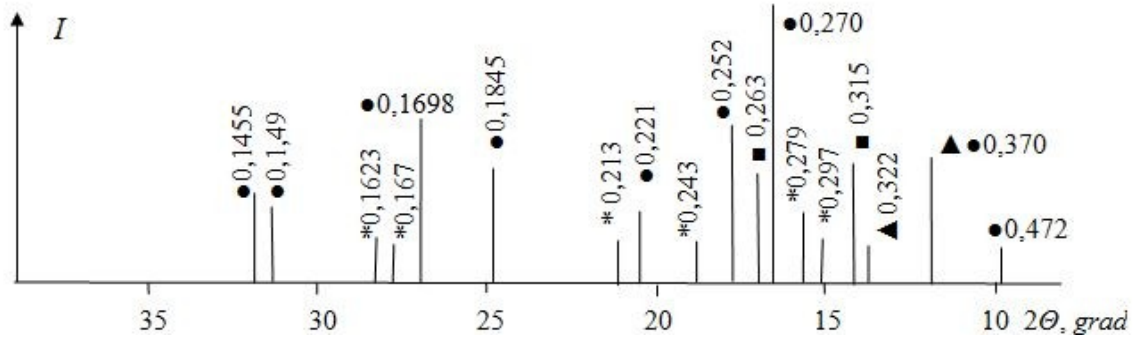
г) время выдержки 120 минут

Рис. 4.26 – Штрих-рентгенограмма образцов, обожженных при $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$:

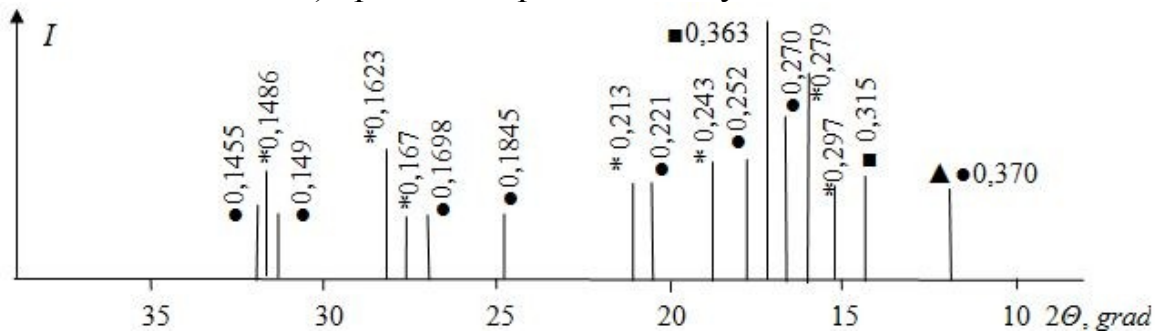
▲ – BaCO_3 ; ● – Fe_2O_3 ; ○ – Al_2O_3 ; * – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ■ – BaAl_2O_4 .



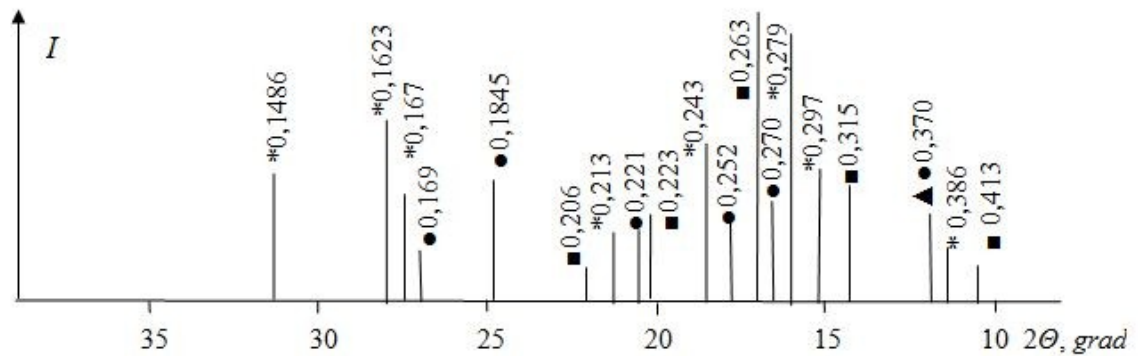
а) время выдержки 15 минут



б) время выдержки 30 минут



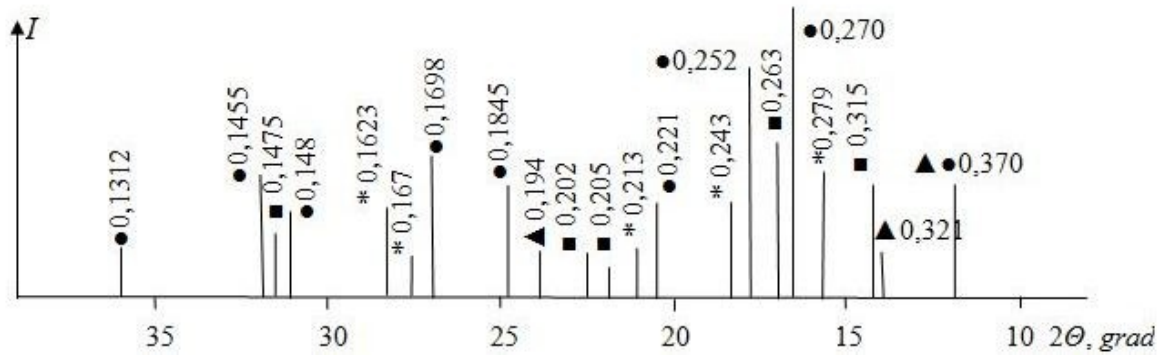
в) время выдержки 60 минут



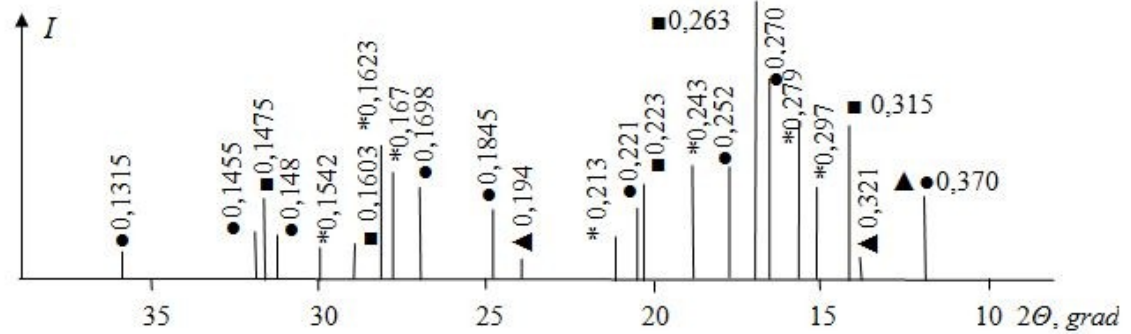
г) время выдержки 120 минут

Рис. 4.27 – Штрих-рентгенограмма образцов, обожженных при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$:

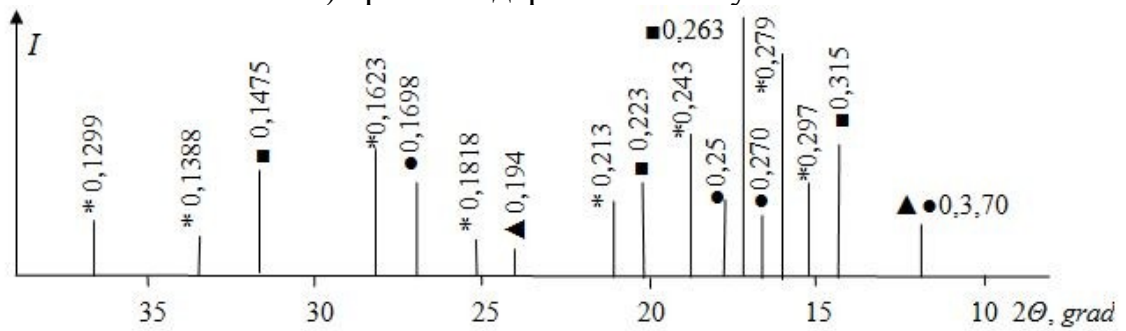
▲ – BaCO_3 ; ● – Fe_2O_3 ; * – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ■ – BaAl_2O_4 .



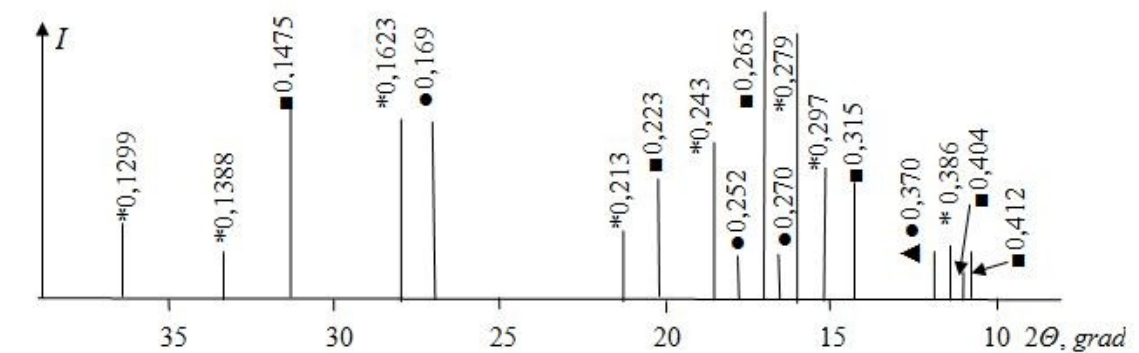
а) время выдержки 15 минут



б) время выдержки 30 минут



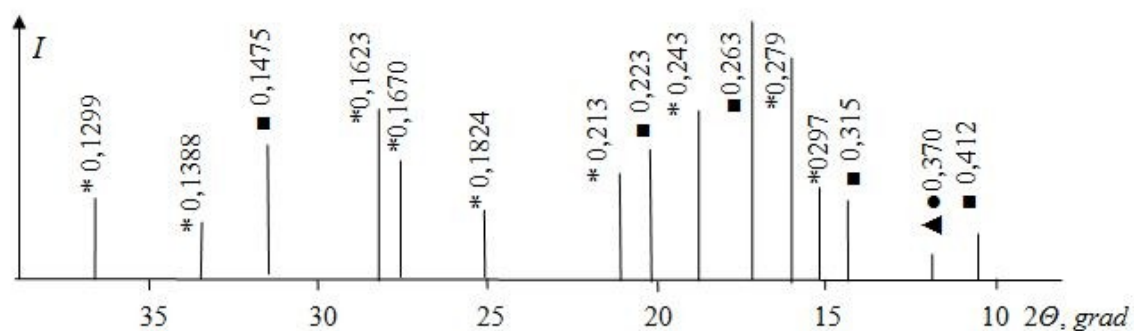
в) время выдержки 60 минут



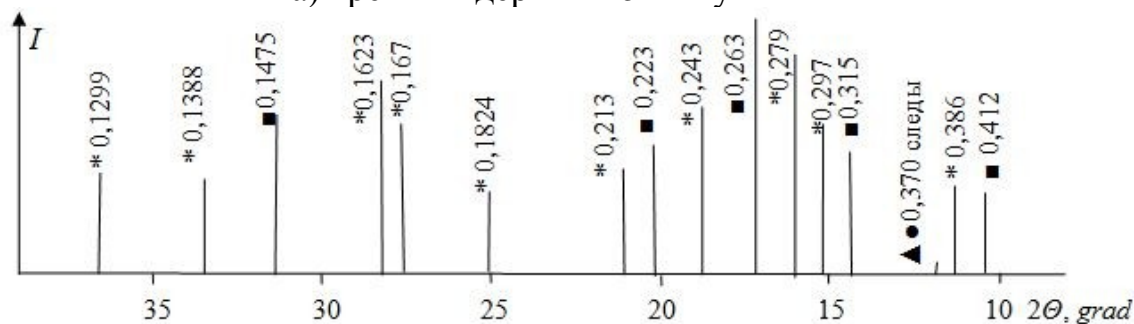
г) время выдержки 120 минут

Рис. 4.28 – Штрих-рентгенограмма образцов, обожженных при $T=950\text{ }^{\circ}\text{C}$:

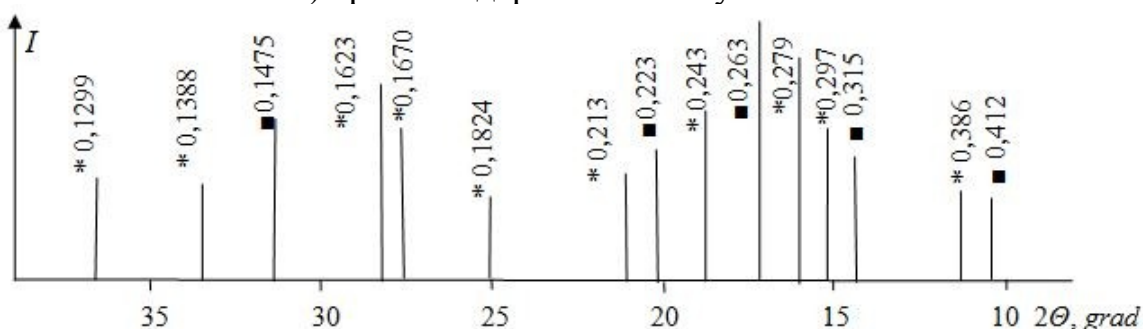
▲ – BaCO_3 ; ● – Fe_2O_3 ; * – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ■ – BaAl_2O_4 .



а) время выдержки 15 минут



б) время выдержки 30 минут



в) время выдержки 60 минут

Рис. 4.29 – Штрих-рентгенограмма образцов, обожженных при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

▲ – BaCO_3 ; ● – Fe_2O_3 ; * – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ■ – BaAl_2O_4 .

На рентгенограммах спеков, обожженных при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различной изотермической выдержкой, медленно возрастает интенсивность дифракционных максимумов, относящихся к основным фазам BaAl_2O_4 ($d = 0,413; 0,315; 0,263; 0,204$ нм) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,452; 0,279; 0,243; 0,213$ нм). Одновременно происходит уменьшение дифракционных максимумов, характерных для исходных компонентов: BaCO_3 ($d = 0,37; 0,323; 0,263; 0,26; 0,201$ нм), Al_2O_3 ($d = 0,2551; 0,2085; 0,1602$ нм) и Fe_2O_3 ($d = 0,37; 0,271; 0,252; 0,221; 0,1845; 0,1698; 0,1459$ нм).

При температурном режиме обработки 900 °С с ростом времени выдержки наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий основных фаз, особенно гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,386; 0,297; 0,279; 0,243; 0,213; 0,1623; 0,1486$ нм). Синтез моноалюмината бария протекает медленнее – BaAl_2O_4 ($d = 0,413; 0,315; 0,263; 0,223; 0,206$ нм). В свою очередь уменьшается интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов: BaCO_3 ($d = 0,37; 0,321; 0,1941$ нм), Fe_2O_3 ($d = 0,37; 0,27; 0,252; 0,221; 0,1845; 0,1698$ нм), Al_2O_3 полностью вступил в реакцию с образованием моноалюмината бария.

При температуре обжига 950 °С и с увеличением изотермической выдержки образование основных фаз протекает интенсивнее, о чем свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных максимумов: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,386; 0,297; 0,279; 0,243; 0,213; 0,1623; 0,1388; 0,1299$ нм) и BaAl_2O_4 ($d = 0,412; 0,404; 0,315; 0,263; 0,223; 0,1603$ нм). Интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов, существенно уменьшается: BaCO_3 ($d = 0,37; 0,321; 0,194$ нм) и Fe_2O_3 ($d = 0,27; 0,252; 0,1698$ нм).

После обжига при температуре 1000 °С в течении 30 минут отмечаются только следы исходных компонентов, а в течении 60 минут отмечается отсутствие дифракционных максимумов (в пределах чувствительности рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5) исходных компонентов сырьевой смеси BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые, очевидно, полностью вступили в реакцию фазообразования. Одновременно с этим сильно увеличивается интенсивность пиков, относящихся к дифракционным максимумам основных фаз в синтезированном клинкере: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,386; 0,297; 0,279; 0,243; 0,213; 0,1824; 0,1670; 0,1623; 0,1388; 0,1299$ нм) и BaAl_2O_4 ($d = 0,412; 0,315; 0,263; 0,223; 0,1603; 0,1475$ нм).

Таким образом, в результате исследования процессов фазообразования при синтезе барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария установлена возможность их описания уравнением Гинстлинга–Броунштейна. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе специальных

барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария с заданными эксплуатационными характеристиками.

4.8. Исследование продуктов твердения барийсодержащего цемента и процессов гидратации

Твердение барийсодержащих цементов, как и всех вяжущих материалов, представляет собой сложный комплекс химических, физико-химических и физических процессов, которые между собой тесно связаны. С физической стороны твердение характеризуется как постепенное загустевание цементного теста с дальнейшим образование монолитного конгломерата, состоящего из гидратированных и не гидратированных частиц. С химической стороны твердение – это переход безводных клинкерных фаз в водные соединения в результате реакций гидролиза. При взаимодействии клинкерных фаз с водой, а также в результате реакций между новообразованиями в твердеющем цементном камне образуются гидратированные соединения [95 – 97].

Процесс гидратообразования и продукты твердения барийсодержащего цемента рассматривали комплексным методом исследований: термогравиметрическим, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазовым.

На рис. 4.30 представлены термограммы гидратированного барийсодержащего цемента оптимального состава (20 масс. % $BaAl_2O_4$ и 80 масс. % $BaFe_{12}O_{19}$) в возрасте 1, 7 и 28 суток.

На кривых ДТА гидратированного цемента в возрасте 1 суток отмечаются глубокие эндотермические эффекты при температурах 140 и 160 °С, которые характеризуют ступенчатый процесс обезвоживания гидроалюминатов бария $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$.

На кривых ДТА гидратированного цемента в возрасте 7 суток отмечается глубокий эндотермического эффект при температуре 160 °С, который соответствует частичному обезвоживанию $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$. При температуре 260 °С наблюдается эндотермический эффект, характерный для частичного разложения гелеобразного $Al(OH)_3$, а при температуре 530 °С происходит удаление

конституционной воды из $\text{Al}(\text{OH})_3$. Экзотермический эффект при температуре 730°C соответствует обезвоженному $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и переходу их в BaAl_2O_4 .

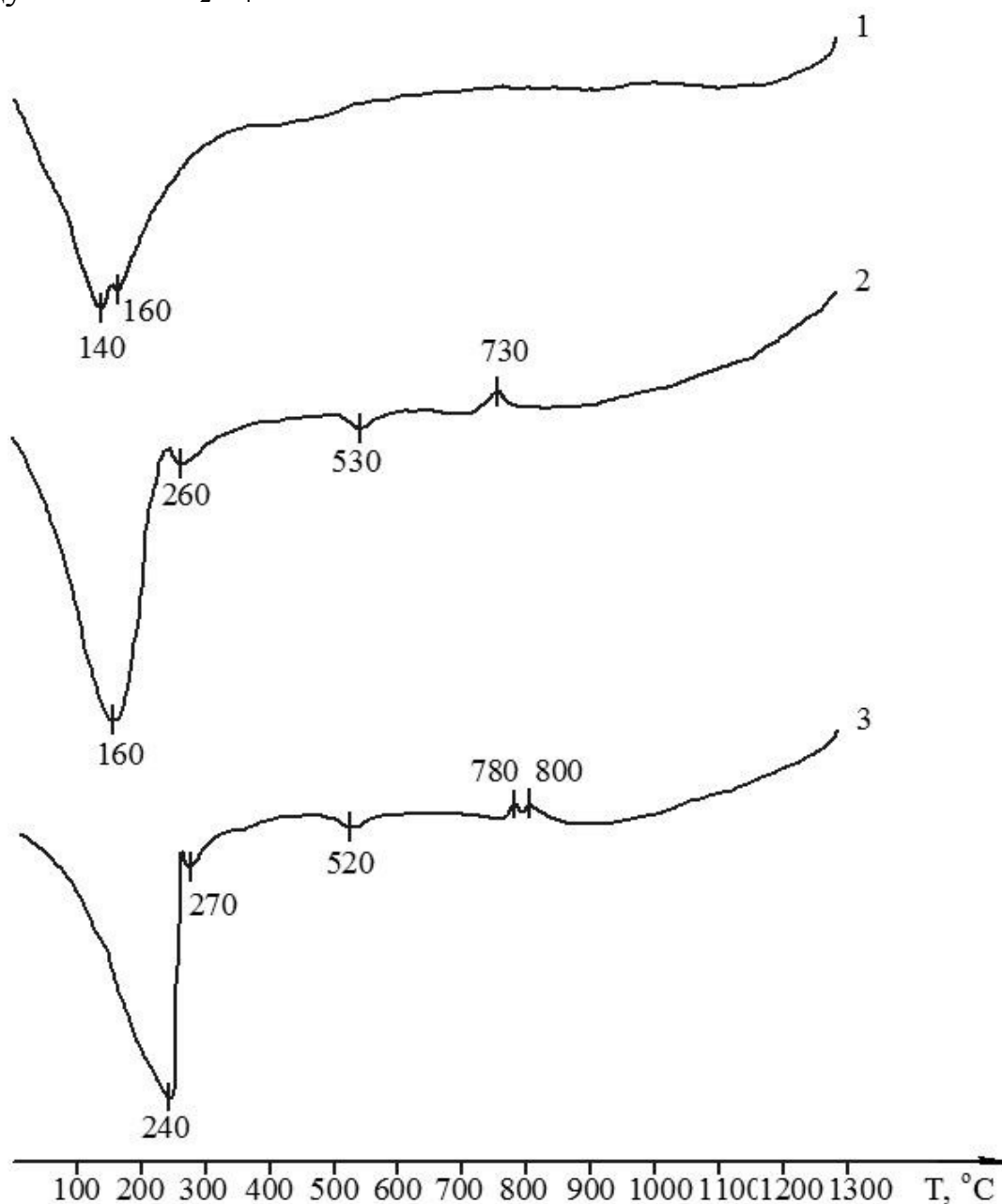


Рис. 4.30 – Термограммы гидратированного барийсодержащего цемента оптимального состава в возрасте: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 28 суток

На кривой ДТА гидратированного цемента в возрасте 28 суток при температуре 240°C отмечается глубокий эндотермический эффект, соответствующий обезвоживанию $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и переходу в $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При температуре 270°C отмечается

эндотермический эффект, соответствующий частичному разложению $\text{Al}(\text{OH})_3$, при температуре 520°C эндотермический эффект характеризует полную дегидратацию $\text{Al}(\text{OH})_3$. Экзотермические эффекты при 780 и 800°C соответствуют твердофазному переходу в моноалюминат бария, рекристаллизации и укрупнению последнего.

На рис. 4.31 представлена ИК-спектрограмма гидратированного барийсодержащего цемента.

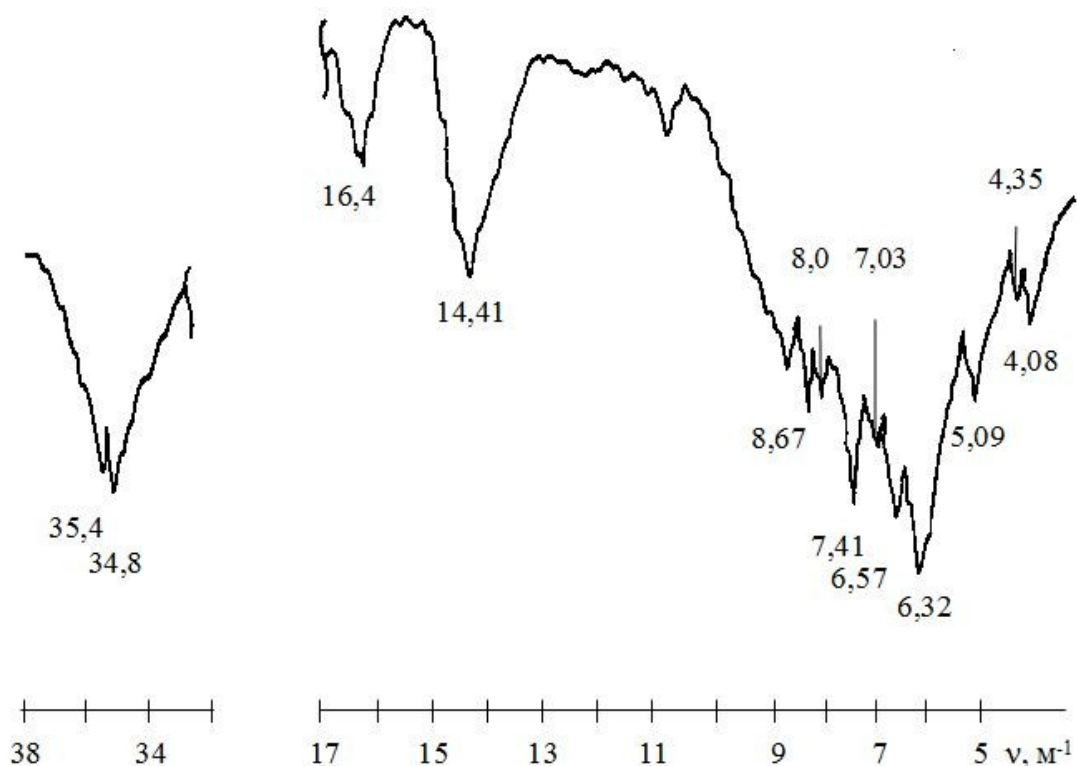


Рис. 4.31 – ИК-спектр гидратированного барийсодержащего цемента

На ИК-спектре гидратированного цемента наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области $35,4$ и $34,8\text{ м}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, а также в области $16,4\text{ м}^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям Н-О-Н. Это позволяет идентифицировать гидроалюминаты бария, в частности, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Гидроалюминаты бария также идентифицируются полосами поглощения в области спектра $8,0$; $7,41$; $6,32$; $5,09$; $4,08\text{ м}^{-1}$, о наличии $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют полосы поглощения в области спектра $4,35$; $6,57$; $7,03$; $8,67\text{ м}^{-1}$.

Непрореагировавший моноалюминат бария идентифицирует полоса поглощения в области спектра, соответствующая $7,41\text{ м}^{-1}$. На

ИК-спектрограмме появляются полосы поглощения, характерные группам CO_3^- в области поглощения $14,41 \text{ м}^{-1}$ из BaCO_3 , образовавшегося в результате поглощения CO_2 из воздуха.

На рис. 4.32 – 4.34 представлены рентгенограммы гидратированного барийсодержащего цемента, твердеющего 1, 7 и 28 суток. Из представленных рентгенограмм видно, что основными фазами гидратированного цемента являются:

а) твердеющего в течение 1 суток: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,4282; 0,3280; 0,2814; 0,2710; 0,1976 \text{ нм}$); $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,3615; 0,3391; 0,2257; 0,1564 \text{ нм}$), BaAl_2O_4 ($d = 0,4553; 0,3140; 0,2227; 0,2026 \text{ нм}$), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,470; 0,213; 0,182; 0,1670; 0,1388 \text{ нм}$) – не прореагировавшие зерна;

б) твердеющего в течение 7 суток: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,3453; 0,3411; 0,271; 0,2276; 0,2253; 0,1564; 0,1458 \text{ нм}$); BaAl_2O_4 ($d = 0,4557; 0,3167; 0,2253; 0,2025 \text{ нм}$), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,470; 0,213; 0,182; 0,1671; 0,1388 \text{ нм}$) – не прореагировавшие зерна;

в) твердеющего в течение 28 суток: $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,505; 0,3304; 0,271; 0,2631; 0,1684 \text{ нм}$); $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,3427; 0,271; 0,2227; 0,1564; 0,137 \text{ нм}$); BaAl_2O_4 ($d = 0,4558; 0,3164; 0,314; 0,2605; 0,226; 0,2023 \text{ нм}$); $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d = 0,470; 0,213; 0,1486; 0,1387 \text{ нм}$) – не прореагировавшие зерна.

Как видно из представленных результатов, для начального периода твердения на 1 сутки характерно наличие в продуктах твердения высокоосновных гидроалюминатов бария. Это преимущественно $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для цемента в возрасте 7 суток твердения характерно наличие низкоосновного гидроалюмината бария $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а для цемента в возрасте 28 суток твердения образуется $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для цементов всех возрастов твердения отмечено наличие не прореагировавшего моноалюмината бария, а также гексаферрита бария, который не обладает вяжущими свойствами. Основные гидроалюминаты бария, идентифицированные методом рентгенофазового анализа: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

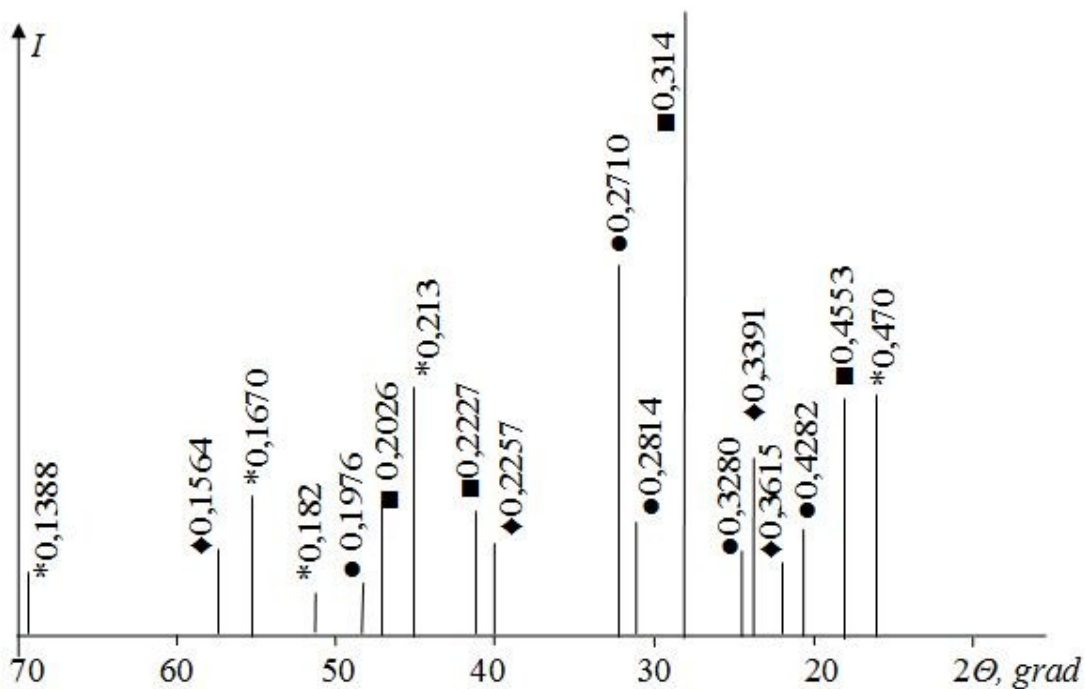


Рис. 4.32 – Штрих-рентгенограмма гидратированного барийсодержащего цемента в возрасте 1 сутки твердения:

●— $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ◆— $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ■— BaAl_2O_4 ; *— $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

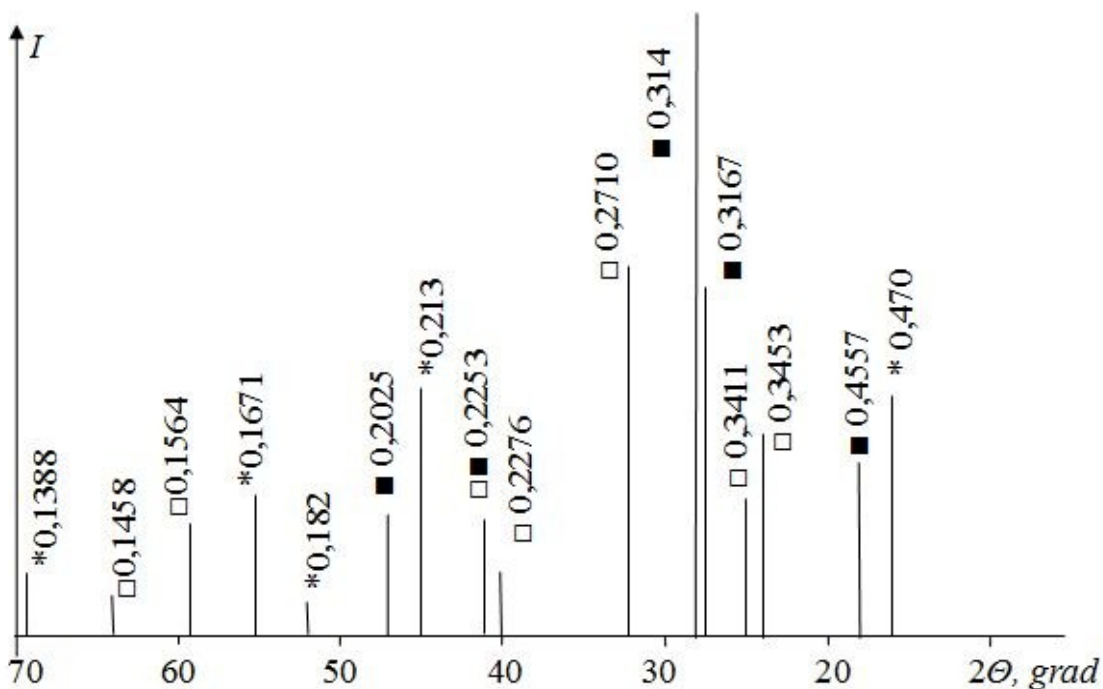


Рис. 4.33 – Штрих-рентгенограмма гидратированного барийсодержащего цемента в возрасте 7 суток твердения:

□— $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ■— BaAl_2O_4 ; *— $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

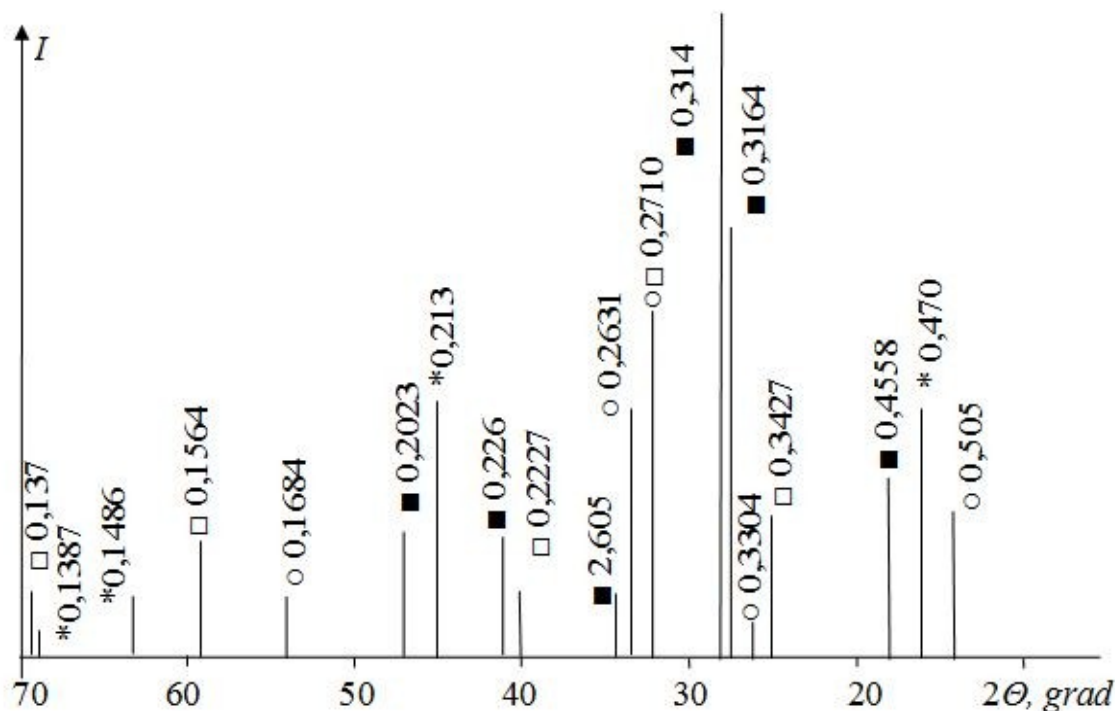


Рис. 4.34 – Штрих-рентгенограмма гидратированного барийсодержащего цемента в возрасте 28 суток твердения:
 □–BaAl₂O₄·H₂O; ○–2BaO·Al₂O₄·5H₂O; ■–BaAl₂O₄; *–BaFe₁₂O₁₉

Идентификация Al(OH)₃ методом ДТА и отсутствие его на рентгенограммах РФА объясняется его гелеобразным состоянием, что делает метод РФА невозможным для идентификации Al(OH)₃ [96, 97].

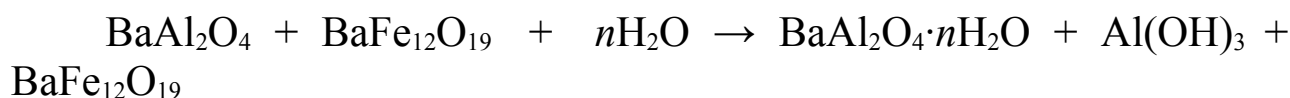
В своем фазовом составе разработанный барийсодержащий цемент содержит моноалюминат бария, способный к гидратационному твердению, и гексаферрит бария, не обладающий гидравлической активностью. Твердение такого вида цемента отличается от твердения цементов, которые в своем составе содержат все фазы, обладающие вяжущими свойствами (например, портландцемент, глиноземистый цемент и т.д.).

С помощью комплекса физико-химических методов анализа изучены продукты гидратации барийсодержащего цемента и механизм его твердения.

Установлено, что гидратация исследуемого цемента начинается сразу же после затворения его водой, то есть практически мгновенно, и протекает согласно гидратации отдельных фаз, вследствие чего в

процессе твердения имеет место как сквозьрастворимый, так и топохимический механизмы.

На основании проведенных исследований можно предположить, что процессы взаимодействия барийсодержащего цемента с водой протекают по следующей схеме:



В целом состав гидратированного барийсодержащего цемента по данным физико-химического анализа представляет собой сложный конгломерат гидратных соединений моноалюмината бария, гидрооксида алюминия в коллоидном состоянии, гексаферрита бария в кристаллическом состоянии.

Таким образом, на основании результатов рентгенографического, термографического и спектрометрического анализа можно сделать вывод о том, что основными продуктами твердения барийсодержащего цемента являются гидроалюминаты бария различной основности: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Al}(\text{OH})_3$ в коллоидном и кристаллическом состоянии, их сочетание и обеспечивает необходимую прочность цементного камня.

4.9. Разработка композиционных материалов на основе барийсодержащего цемента

Представленные ранее исследования позволили определить рациональный состав барийсодержащего цемента на основе моноалюмината и гексаферрита бария. Проведенные предварительные исследования в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ по оптимизации области получения барийсодержащего цемента с ферромагнитными характеристиками показали, что в процессе синтеза при температуре 1300 °С и изотермической выдержке 3 часа образуются необходимые фазы (моноалюминат и гексаферрит бария).

4.9.1. Физико-технические свойства разработанного барийсодержащего цемента

Для исследования физико-технических характеристик в условиях кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ») осуществлен выпуск опытно-промышленной партии барийсодержащего цемента на основе гексаферрита и моноалюмината бария. Разработаны технические условия и технологический регламент на производство опытно-промышленных партий специального барийсодержащего цемента. Испытания физико-технических и ферромагнитных свойств разработанного цемента проводились на кафедре электроизоляционной и кабельной техники НТУ «ХПИ».

Сырьевые компоненты, включающие углекислый барий технический, глинозем и оксид железа, рассчитанные на получение в клинкере моноалюмината и гексаферрита бария, подвергались «мокрому» помолу (влажность 50 %) до удельной поверхности 350 – 400 м²/кг. Сушка сырьевой смеси осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100 – 110 °С. Обжиг осуществлялся при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 3 часа. Полученный клинкер измельчался до удельной поверхности 400 м²/кг.

Основной характеристикой ферромагнитных свойств материала является кривая намагничивания образца, то есть зависимость остаточной намагниченности образца от напряженности магнитного поля, воздействовавшего на помещенный в поле образец.

Испытанию подвергались по пять образцов цилиндров (размерами $d - 8$ мм, $h - 40$ мм), изготовленных из барийсодержащего цемента различного фазового состава. Намагничивание образцов производилось в соленоиде, обтекавшемся выпрямленным током. Измерение остаточной намагниченности образцов выполнялось в относительных единицах с помощью магнитометра.

Все изготовленные образцы на основе синтезированных барийсодержащих цементов с высоким содержанием гексаферрита обладают ферромагнитными свойствами (рис. 4.35).

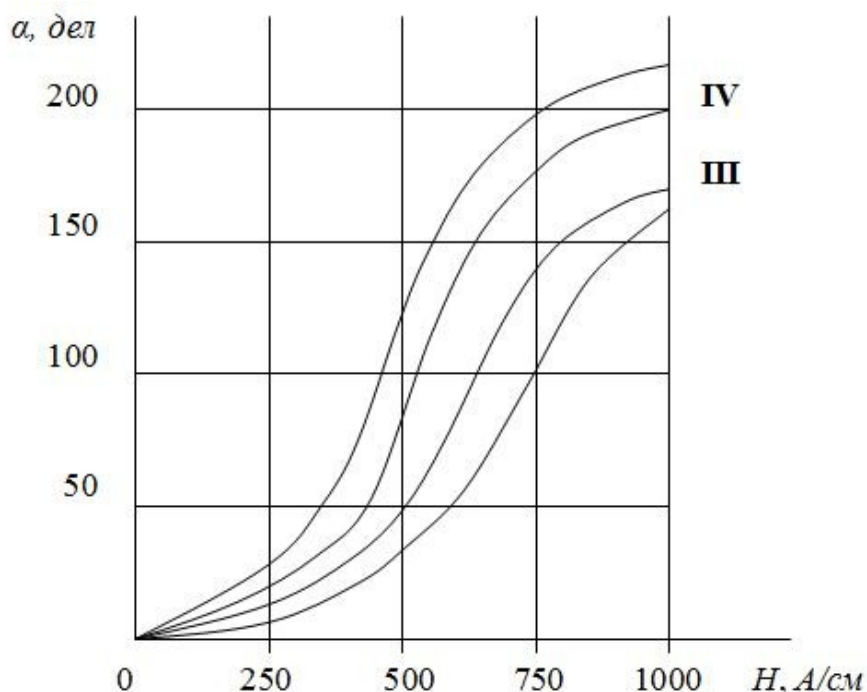


Рис. 4.35 – Зависимость остаточной намагниченности от напряженности магнитного поля барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами.

Соотношение фаз в цементах $BaAl_2O_4 : BaFe_{12}O_{19}$:

I – 1 : 4; II – 1 : 9; III – 1 : 19; IV – 0 : 1

В табл. 4.13 приведены физико-технические свойства разработанных ферромагнитных барийсодержащих цементов и ферромагнитной керамики.

Таблица 4.13

Физико-технические свойства барийсодержащего цемента

№ п/п	Показатели	Барийсодержащий цемент	Ферромагнитная керамика
1	Остаточная индукция, Тл	0,21	0,28
2	Коэрцитивная сила, кА/м	340	276
3	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1,5 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$
4	Температура Кюри, °С	465	320

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные барийсодержащие цементы с ферромагнитными свойствами могут быть использованы в качестве связки при производстве магнитных индикаторов, датчиков, применяемых в промышленности, а также при производстве ферромагнитной керамики, изделий сложной конфигурации, для нанесения покрытий, обладающих ферромагнитными свойствами.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами, который можно применять в качестве связки при производстве ферро-магнитных материалов, а также при получении композиционных материалов по технологии неорганических вяжущих материалов. Применение разработанных барийсодержащих вяжущих материалов на основе алюминатов и ферритов бария позволит изготавливать безобжиговые изделия с ферромагнитными свойствами сложной конфигурации и больших габаритов.

4.9.2. Гексаферрит бария как наполнитель при производстве защитных бетонов

Проведенный комплекс исследований в системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ позволил получить барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами, который можно эффективно использовать в качестве связки при изготовлении специальных бетонов и материалов, обладающих защитными свойствами при одновременном воздействии повышенных температур и излучения.

С целью получения защитных бетонов, на основе разработанного барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами в качестве наполнителя, нами был рассмотрен гексаферрит бария.

Как известно, кристаллическая структура гексаферритов представляет собой плотноупакованную гексагональную решетку из анионов O^{2-} , в октаэдрических порах которой располагаются трехвалентные катионы Fe^{+3} . Основные гексаферриты со структурой магнетоплюмбита ($BaFe_{12}O_{19}$, $PbFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$) характеризуются сравнительно низкими величинами остаточной магнитной индукции [98 – 100].

Гексаферрит бария имеет гексагональную кристаллическую решетку с одноосной анизотропией и применяется как ферромагнитный материал. Магнитные свойства гексаферрита бария обусловлены нескомпенсированным антиферромагнетизмом, для которого характерно низкое значение остаточной индукции и высокими значениями максимальной магнитной энергии [101]. Бариевые магниты обладают большой величиной коэрцитивной силы (240 кА/м), имеют высокую стабильность при воздействии магнитных полей, вибрации, ударов, противостоят структурному старению, не содержат дефицитных элементов, а также имеют очень большое удельное сопротивление ($\rho = 10 \div 10^5$ Ом·м), что позволяет применять их в высокочастотных установках [101]. При наличии в небольших количествах оксида алюминия повышается коэрцитивная сила (320 – 800 кА/м). Однако при этом уменьшается плотность образцов, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность [101, 102].

Осуществлен выпуск опытно-промышленной партии барийсодержащего заполнителя в условиях кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Разработаны технические условия и технологический регламент на производство опытно-промышленных партий данного заполнителя. Для получения гексаферрита бария в качестве заполнителя при производстве защитных бетонов использовали сырьевые компоненты: железа (III) оксид и углекислый барий технический. Сырьевая смесь в определенном стехиометрическом соотношении подвергалась помолу в виде шлама (влажность 50 %). Тонина помола характеризовалась полным проходом через сито № 008. Сырьевая смесь высушивалась при температуре 100 – 110 °С. Высушенная смесь брикетировалась (удельное прессовое давление 35 – 40 МПа). Обжиг заполнителя для барийсодержащего бетона осуществлялся в силитовой печи при температуре 1250 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре обжига 2 часа.

На основании результатов рентгенофазового метода анализа (рис. 4.36) и метода электронной микроскопии (рис. 4.37) полученного заполнителя можно сделать вывод, что основной фазой является гексаферрит бария.

Полученный наполнитель имеет плотную структуру темно-серого цвета с металлическим блеском и ярко выраженную намагниченность. Отдельные кристаллы гексаферрита нередко имеют совершенные очертания, что указывает на благоприятные условия синтеза.

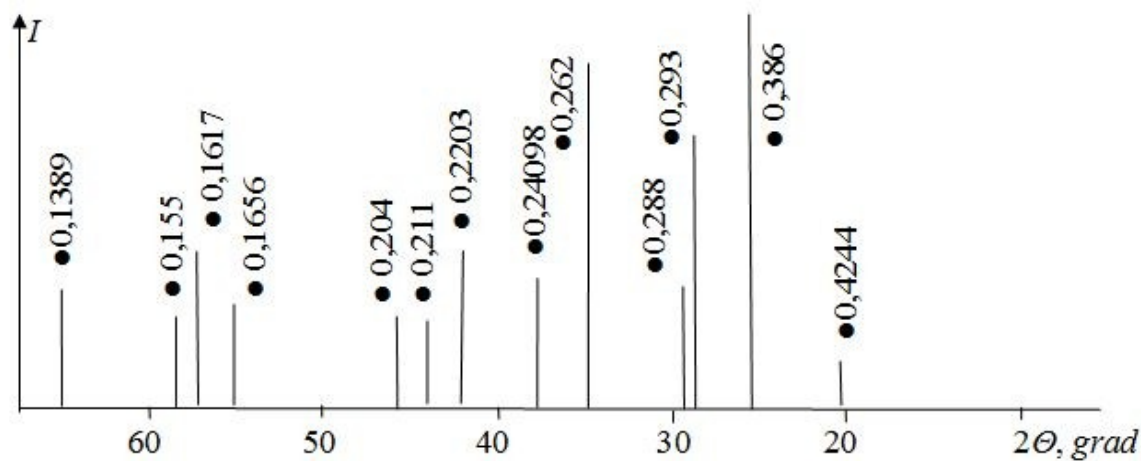
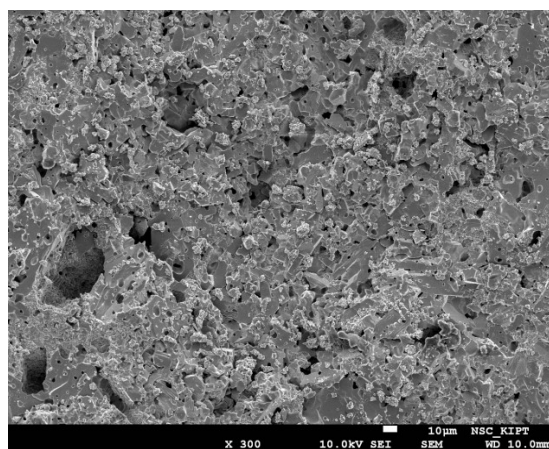
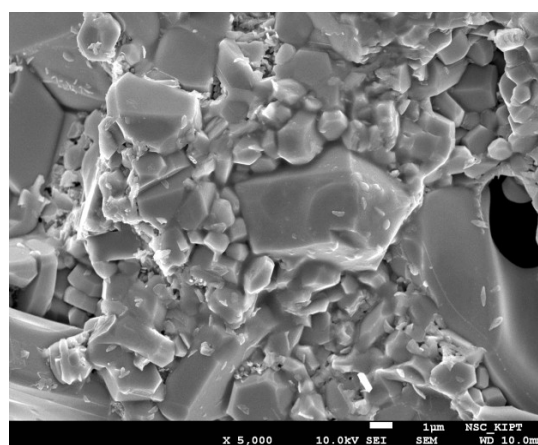


Рис. 4.36 – Штрих-рентгенограмма разработанного наполнителя:

● – $BaFe_{12}O_{19}$



a



б

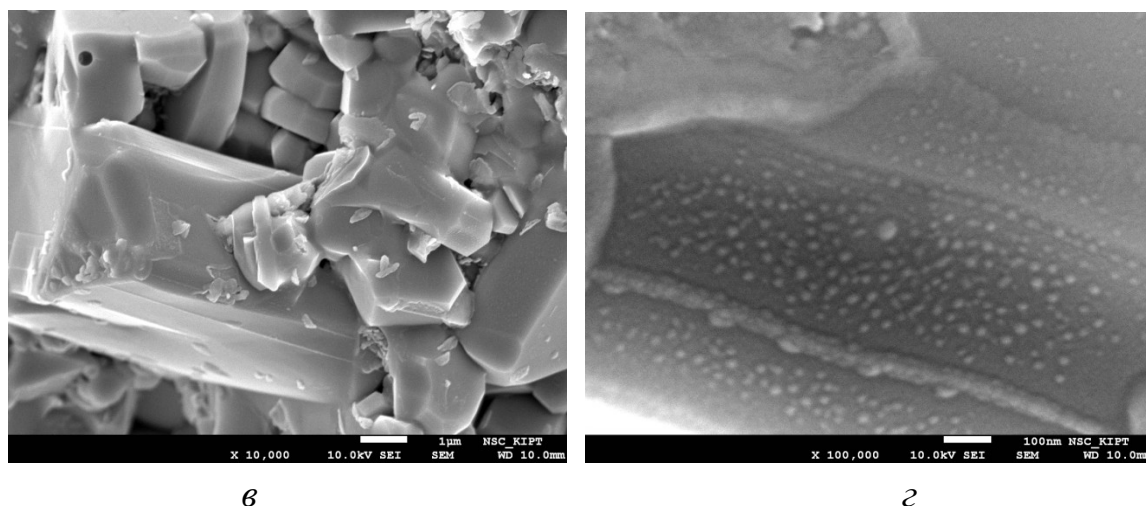


Рис. 4.37 – Микроструктура полученного барийсодержащего заполнителя: *а* – увеличение $\times 300$; *б* – увеличение $\times 5000$; *в* – увеличение $\times 10000$; *г* – увеличение $\times 100000$.

На рис. 4.37 представлены результаты электронной микроскопии структуры синтезированного гексаферрита бария. Микроструктура представляет собой конгломерат равномерно зернистых кристаллов гексаферрита бария с отдельными межкристаллическими и внутрикристаллическими открытыми порами округлой формы (см. рис. 4.37 *а*). Кристаллы гексаферрита бария представлены гексагональными пластинами и призмами с включением крупных кристаллов с размером $\sim 7,5$ мкм (см. рис. 4.37 *б* и 4.37 *в*). Наличие значительного количества четких граней и двугранных углов кристаллов указывает на условия их синтеза, близкие к оптимальным. Кристаллы гексаферрита бария имеют магнитную доменную структуру. На рис. 4.37 *г* хорошо отмечаются замыкания магнитной доменной структуры в монокристаллах гексаферрита бария в виде доменов каплевидной формы.

Синтезированный заполнитель на основе гексаферрита бария характеризуется высокой плотностью (5280 кг/м^3), низкой пористостью (до 1 %), и может быть рекомендован при изготовлении защитных барийсодержащих бетонов.

4.9.3. Получение защитных бетонов на основе разработанного барийсодержащего цемента

С целью получения бетона высокой прочности, плотности и однородности, обеспечивающих необходимую эксплуатационную надежность изделиям, был произведен подбор оптимального гранулометрического состава заполнителя, оказывающего значительное влияние на вышеперечисленные заданные параметры.

При проведении экспериментов в качестве связки использовался разработанный барийсодержащий цемент состава $BaFe_{12}O_{19} : BaAl_2O_4 = 4 : 1$ в количестве 20 масс. %, в качестве заполнителя – синтезированный гексаферрит бария определенного фракционного состава.

Бетонные образцы размером $20 \times 20 \times 20$ мм изготовили методом вибрирования ($V/T = 0,8$). Для определения оптимального соотношения размера зерен смежных фракций заполнителя применяли формулу, приведенную в работе [103]:

Определение количественного соотношения смежных фракций заполнителя производилось с помощью симплекс–решетчатого метода планирования эксперимента.

Для описания зависимости свойств бетона от количественного соотношения фракций заполнителя использовали полином неполного третьего порядка.

Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний физико-механических свойств бетонов приведены в табл. 4.14.

Таблица 4.14

Матрица планирования эксперимента

Коэффициент полинома	Обозначение и физический смысл факторов				
	x_1	x_2	x_3	y_σ	y_n
	фракции заполнителя, масс. доля			экспериментальные данные	
	1,0 – 0,6 м м	0,6 – 0,31 5 мм	меньше 0,315 мм	предел прочности при сжатии, МПа	кажущаяся пористость, %
η_1	1	0	0	37,8	23,00
η_2	0	1	0	46,4	19,70
η_3	0	0	1	49,2	19,45
η_{12}	0,5	0,5	0	42,2	22,30
η_{13}	0,5	0	0,5	50,6	19,20

η_{23}	0	0,5	0,5	52,7	17,25
η_{123}	0,33	0,33	0,33	51,8	18,20
контрольная точка	0,5	0,3	0,2	50,2	17,90

По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты полинома, выражающих зависимость прочности и пористости от количественного и гранулометрического соотношения фракций заполнителя.

Уравнения регрессии имеют вид:

$$y_{\sigma} = 31,7 \cdot x_1 + 46,4 \cdot x_2 + 49,2 \cdot x_3 + 0,4 \cdot x_1 x_2 + 28,4 \cdot x_1 x_3 + 19,6 \cdot x_2 x_3 + 52,8 \cdot x_1 x_2 x_3$$

$$y_n = 23 \cdot x_1 + 19,7 \cdot x_2 + 19,45 \cdot x_3 + 3,8 \cdot x_1 x_2 - 8,1 \cdot x_1 x_3 - 9,3 \cdot x_2 x_3 - 27,15 \cdot x_1 x_2 x_3$$

где x_1, x_2, x_3 – количество соответствующей фракции заполнителя: 1,0 – 0,6 мм, 0,6 – 0,315 мм, меньше 0,315 мм соответственно.

Проверка адекватности уравнения производилась с помощью критерия Стьюдента и постановкой дополнительных контрольных экспериментов [103]. Уравнение регрессии рассчитывалось на ЭВМ с шагом варьирования 10 масс. %.

По результатам математической обработки эксперимента построена диаграмма «состав – свойство» и проекции линий равного уровня для прочности (рис. 4.38) и пористости бетона (рис. 4.39), что позволило определить оптимальное количественное соотношение смежных фракций заполнителя бетона.

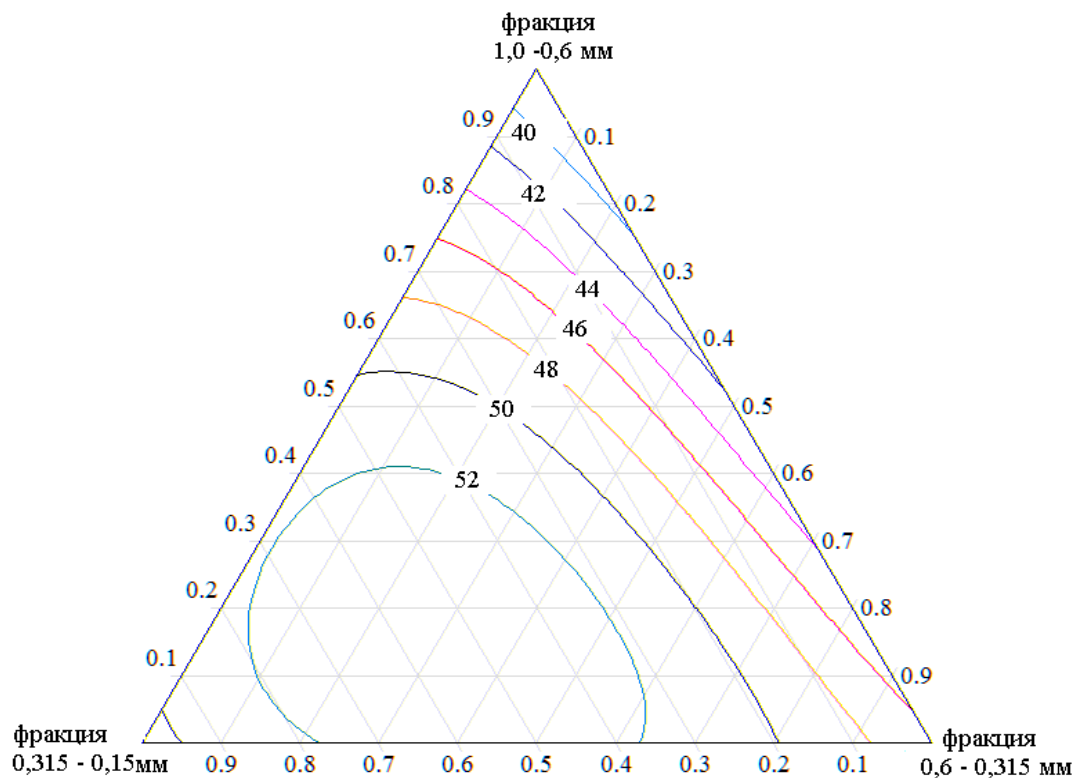


Рис. 4.38 – Диаграмма зависимости прочности бетона от фракционного состава заполнителя

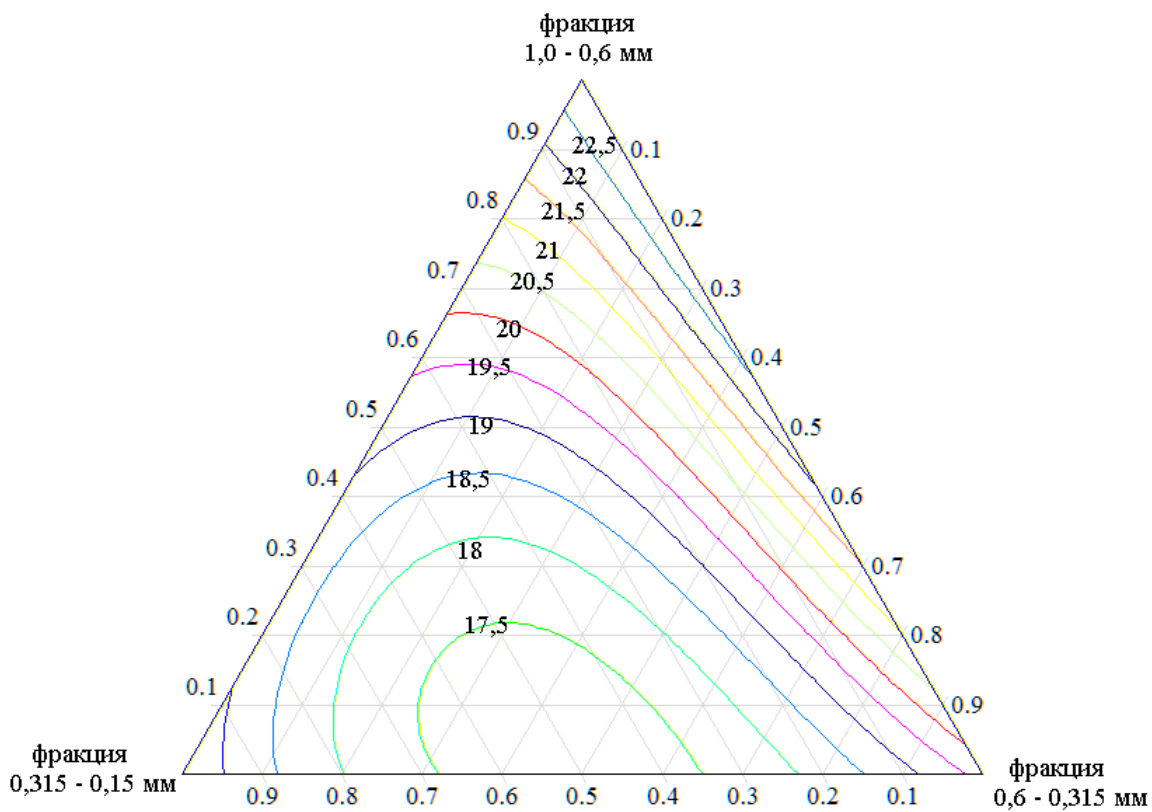


Рис. 4.39 – Диаграмма зависимости кажущейся пористости бетона от фракционного состава заполнителя

Как видно из представленных результатов, для получения бетона высокой прочности, плотности и однородности необходима трехфракционная смесь заполнителя со следующим количественным соотношением размера зерен, масс. %: фракция 1,0 – 0,6 мм – 20 – 30; фракция 0,6 – 0,315 мм – 30 – 50; фракция меньше 0,315 мм – 40 – 60.

Дальнейшие исследования бетонов проводились с учетом оптимального гранулометрического состава заполнителя.

Для определения зависимости механической прочности бетонов от методов формования изготавливались образцы размером 40×40×40 мм на основе разработанного барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами и гексаферрита бария как заполнителя заданного фракционного состава. Полученные результаты представлены в табл. 4.15.

С целью определения оптимального состава бетона в количественном соотношении цемент : заполнитель (гексаферрит бария) был проведен эксперимент на бетонных образцах размером 40×40×40 мм, изготовленных методом вибрирования при В/Т = 0,085.

Таблица 4.15

Зависимость механической прочности бетонов от методов формования
(цемент : заполнитель = 1 : 4)

Метод формования	В/Т	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сутки	
		7	28
Вибрирование	0,085	52,3	52,0
Ручное трамбование	0,100	47,5	47,7
Прессование	0,060	54,2	54,1

В табл. 4.16 представлены результаты физико-механических испытаний бетона в зависимости от соотношения в нем цемента и заполнителя.

Таблица 4.16

Зависимость прочности и пористости бетона от соотношения
цемент : заполнитель

Количество цемента,	Количество заполнителя,	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте,	Кажущаяся пористость, %
---------------------	-------------------------	-----------------------------------------------	-------------------------

масс. %	масс. %	сутки		
		7	28	
10	90	43,2	42,8	23,2
20	80	54,2	54,0	19,7
30	70	59,7	59,2	18,5
40	60	62,3	61,5	18,0
50	50	64,6	64,0	17,2

Из приведенных результатов следует, что с увеличением содержания цемента в составе бетонной смеси прочность затвердевшего бетона возрастает, а пористость – снижается. Это свидетельствует о том, что вводимый цемент активно участвует не только в формировании прочности бетона, но и приводит к снижению пористости.

На базе лаборатории ООО «Кермет-У» были проведены испытания полученных бетонов. Для измерения физико-технических свойств были изготовлены образцы бетонов в виде параллелепипедов размером 52×52×(9–18) мм, а для измерения прочности изготавливались образцы в виде кубов размером 20×20×20 мм. В качестве цемента использовали разработанный барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами, а в качестве заполнителя – гексаферрит бария определенного фракционного состава.

Сырьевую смесь готовили на 3 кг из углекислого бария (0,44 кг), оксида железа (2,5 кг) и глинозема (0,06 кг). Соотношение компонентов в бетонной смеси – цемент : заполнитель = 1 : 4. Результаты испытаний бетонных образцов приведены в табл. 4.17.

Таблица 4.17

Результаты испытаний бетонных образцов

Компоненты бетонной смеси и показатели свойств	Барийсодержащий цемент	Составы бетонной смеси		Гексаферрит бария
		1	2	
Химический состав, масс. %:				
BaO	23,04	18,42	16,10	13,79
Al ₂ O ₃	7,99	3,99	2,00	–
Fe ₂ O ₃	68,97	77,59	81,90	86,21
Минералогический состав, масс. %:				

моноалюминат бария	20	10	5	–
гексаферрит бария	80	90	95	100
Прочность, МПа	54	45	38	80
Коэрцитивная сила, кА/м	340	315	310	300
Температура Кюри, °С	465	466	466	467
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\varepsilon$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1,5 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
Остаточная индукция, Тл	0,21	0,20	0,20	0,19

В результате проведенных испытаний установлено, что составы бетона обладают высокими показателями прочности (48 – 50 МПа), в сравнении с чистым гексаферритом, и полностью удовлетворяют по ферромагнитным характеристикам.

Таким образом, разработанные бетоны на основе барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами и гексаферрита бария как заполнителя могут быть рекомендованы в качестве защитных композиционных материалов для получения изделий различной сложной конфигурации в различных областях промышленности.

4.9.4. Исследование защитных свойств барийсодержащего цемента и бетона на его основе

Проведены исследования защитных свойств образцов разработанного барийсодержащего цемента и бетона на его основе на базе лаборатории ООО НПП «ДОМИНАНТА». Указанные материалы изготовлены на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» по разработанной технологии. В ходе испытаний проведено измерение коэффициента прохождения по мощности и коэффициента отражения на частотах 80, 84, 88, 92, 96 и 100 кГц. Испытания проводились на двухпозиционной установке квазиоптического типа.

Коэффициент поглощения электромагнитной волны рассчитывался по формуле:

$$A = 1 + (R + T),$$

где A – коэффициент поглощения, дБ; R – коэффициент отражения, дБ; T – коэффициент прохождения, дБ.

Коэффициент экранирования электромагнитной волны (E , дБ) рассчитывался по следующей формуле:

$$E = A + R$$

Результаты испытаний представлены в табл. 4.18.

Таблица 4.18

Результаты исследования защитных свойств
полученных материалов

№, п/п	Образцы	Толщина образца, мм	Частота излучения, кГц					
			80	84	88	92	96	100
Коэффициент экранирования, дБ								
1	Барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами (BaO·6Fe ₂ O ₃ : BaO·Al ₂ O ₃ = 4 : 1)	3	16,45	17,08	17,33	18,15	18,53	18,91
		6	17,72	18,26	18,57	19,35	19,94	20,85
		10	21,23	23,42	23,82	24,25	24,87	25,28
2	Бетонная смесь (цемент : заполнитель = 10 : 90)	6	20,51	22,32	23,16	23,87	24,66	25,23
		10	23,93	25,36	25,62	26,38	27,05	27,42
3	Керамическая плитка для защиты от электромагнитного излучения	10	18,50	21,50	21,80	24,10	24,50	25,00

На рис. 4.40 – 4.42 представлены результаты исследования коэффициента экранирования разработанных материалов по сравнению с керамической плиткой для защиты от электромагнитного излучения.

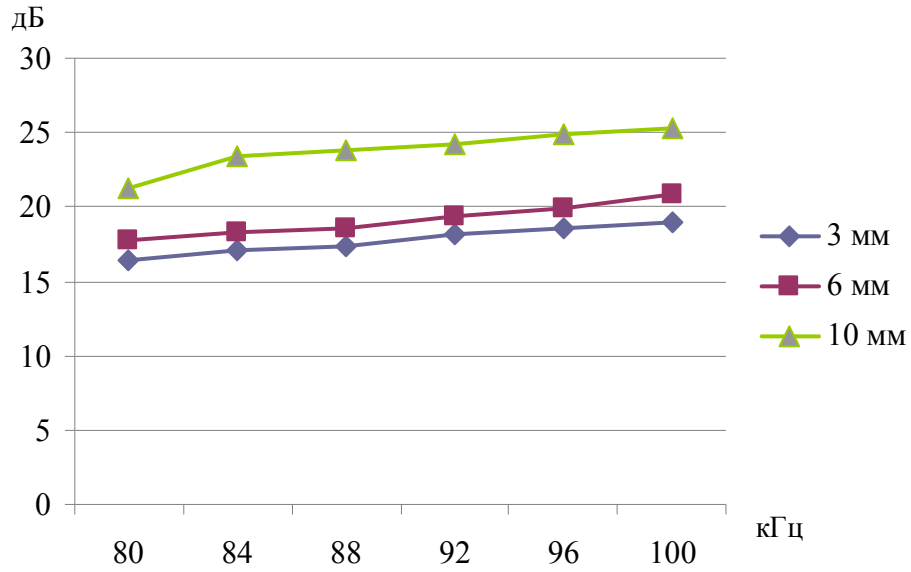


Рис. 4.40 – График зависимости коэффициента экранирования барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами от частоты излучения (в зависимости от толщины слоя)

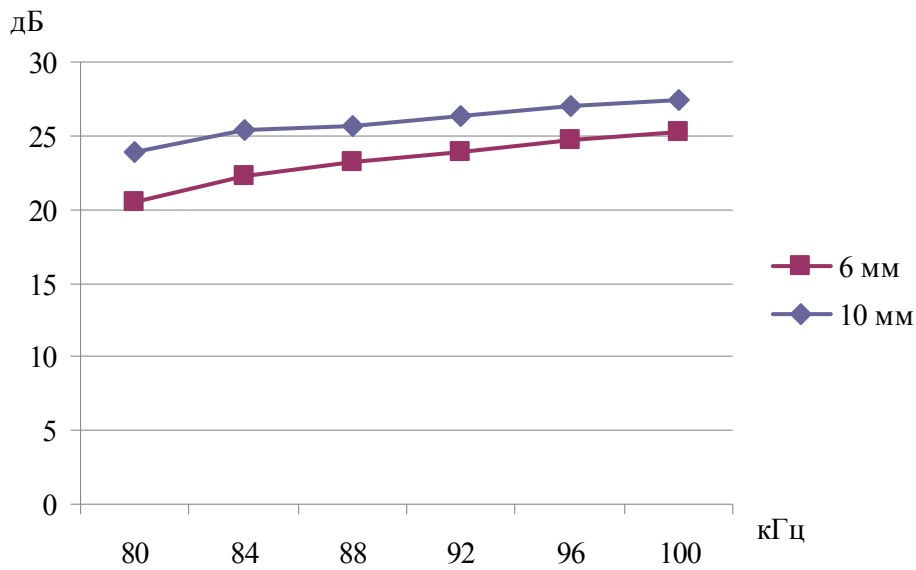


Рис. 4.41 – График зависимости коэффициента экранирования бетонной смеси от частоты излучения (в зависимости от толщины слоя)

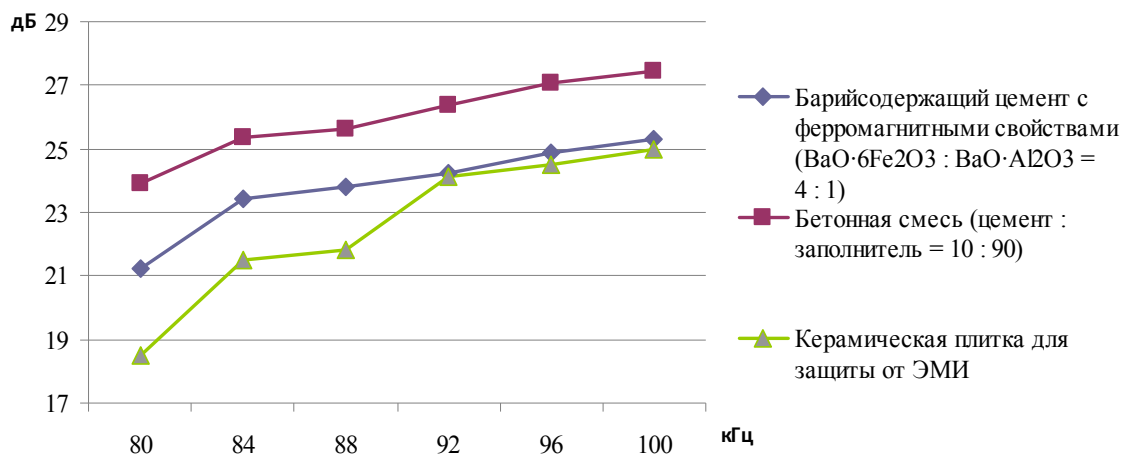


Рис. 4.42 – Сравнительная характеристика коэффициента экранирования материалов от частоты излучения

Как видно из рис. 4.40 – 4.41, с увеличением толщины слоя разработанного материала коэффициент экранирования увеличивается. Согласно представленным на рис. 4.42 результатам, разработанный материал имеет высокие показатели коэффициента экранирования по сравнению с существующей керамической плиткой, что говорит о его конкурентоспособности.

Применение разработанных барийсодержащих материалов явилось целью ослабления негативного влияния на окружающую среду и обслуживающий персонал электромагнитного излучения, которое образуется во время испытаний технических средств на невосприимчивость к действию электромагнитных полей радиочастотного диапазона в соответствии с ДСТУ ІЕС 61000–4–3:2007 «Електромагнітна сумісність. Частина 4-3. Методики випробування та вимірювання. Випробування на несприйнятливості до радіочастотних електромагнітних полів випромінювання».

Полученный цемент наносили в виде штукатурки на стену площадью 20 м². Контроль параметров электромагнитного поля в соседнем помещении проводился с помощью дипольной антенны и анализатора спектра FSL3. Результаты измерения на расстоянии 1 м от стены для частотного диапазона 80 – 100 кГц показали, что начальные показатели напряженности поля составили 0,4 – 0,9 В/м, а после применения цемента снизились до 0,07 – 0,15 В/м.

Полученный материал на основе разработанного цемента и гексаферрита бария позволил снизить напряженность электромагнитного излучения в частотном диапазоне от 80 кГц до 100 кГц в среднем почти в 10 раз. В результате этого, достигнуто существенное снижение уровня электромагнитного поля в помещении, обеспечивающее полное соответствие ГОСТ 12.1.006–84 «Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля».

Таким образом, представленные результаты испытаний изготовленной штукатурки на основе барийсодержащего цемента и заполнителя – гексаферрита бария показали высокие показатели экранирования электромагнитного излучения в диапазоне частот 80 – 100 кГц, что позволяет рекомендовать данные строительные материалы для защиты биологических и технических объектов от воздействия электромагнитного излучения.

СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

Экспериментальная работа по получению алюмотитанобариевого цемента, сочетающего прочностные и электрофизические свойства, базировалась на гипотезе о возможности синтеза на основе труднорастворимых соединений со структурой перовскита вяжущих гидратационного твердения [104, 105 – 109] и результатах теоретических и экспериментальных исследований тройной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Из известных двойных соединений, образующихся в этой системе, значительный интерес с точки зрения получения цемента с сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами представляют алюминат бария (BaAl_2O_4), обладающий вяжущими свойствами и титанат бария (BaTiO_3), не проявляющий этих свойств, но относящийся к сегнето- и пьезоэлектрическим материалам.

Поэтому наибольший интерес и перспективность для получения указанного цемента представляют составы соединительной линии $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ тройной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (рис. 5.1).

В связи с этим выполнены исследования по определению существования возможной соединительной линии $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Проводилась термодинамическая оценка возможности твердофазного взаимодействия и устойчивости сосуществующих фаз, экспериментально устанавливалось существование соединительной линии $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$, определялась огнеупорность составов этой линии, рассчитывались теоретические температуры ликвидуса, состав и температура эвтектики, изучались температура и обратимость фазовых переходов, характерных для BaTiO_3 в этой системе.

Результаты исследований по разработке и получению цемента с повышенной диэлектрической проницаемостью изложены ниже. Этот вид цемента получил название алюмотитанобариевого (АТБ) цемента.

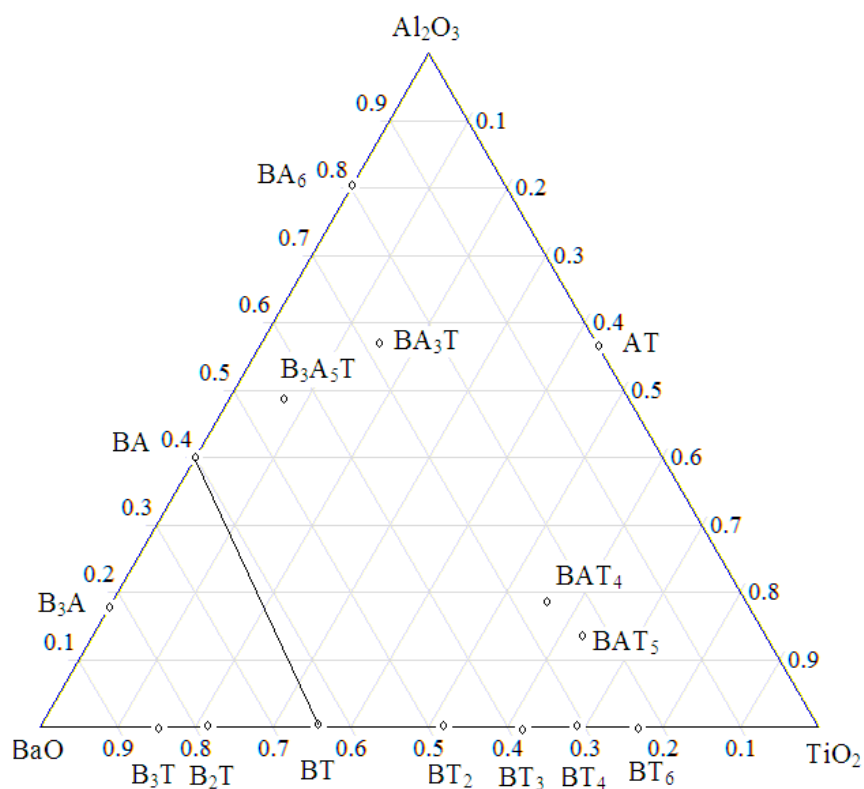


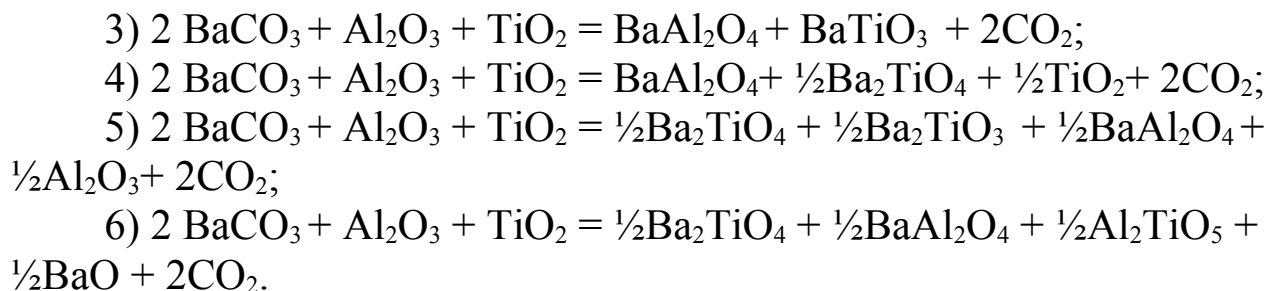
Рис. 5.1 – Общий вид тройной системы BaO – Al₂O₃ – TiO₂ [110, 111], отмечена проверяемая коннода BA–BT

5.1. Термодинамическая оценка возможности протекания твердофазных реакций в системе BaO – Al₂O₃ – TiO₂

Значительный интерес представляет выяснение возможности и условий образования BaAl₂O₄ и BaTiO₃ в процессе обжига сырьевой смеси, состоящей из углекислого бария, оксида алюминия и диоксида титана, взятых в определенных соотношениях.

Для определения принципиальной возможности и преимущественной вероятности различных твердофазных реакций при высоких температурах в смеси исходных сырьевых компонентов BaCO₃, Al₂O₃ и TiO₂, а также для оценки устойчивости полученных соединений, были выполнены термодинамические расчеты энергии Гиббса следующих вариантов реакций:

- 1) $2 \text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{BaO} + 2\text{CO}_2$;
- 2) $2 \text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = \text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$;



В основу расчета положено уравнение, приведенное в [112]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \sum \Delta G_{\phi}^0 + \sum \Delta H_{\text{инт.}}^0 - T \sum \Delta S_{\text{инт.}}^0,$$

где $\sum \Delta G_{\phi}^0$ – алгебраическая сумма изменений энергии Гиббса всех фазовых превращений, совершающихся в рассматриваемой системе.

Величину $\sum \Delta G_{\phi}^0$ определяют по формуле: $\Delta G_{\phi}^0 = \Delta H_{\phi}^0 - T\Delta S_{\phi}^0$, где ΔH_{ϕ}^0 и ΔS_{ϕ}^0 – изменение энтальпии и энтропии при температуре фазового превращения соответственно; T – конечная температура процесса, К. Значения $\Delta H_{\text{инт.}}^0$ и $\Delta S_{\text{инт.}}^0$ вычисляли отдельно для каждого интервала между температурами фазовых превращений, включая интервалы от 298 К до температуры первого фазового превращения и от последнего фазового превращения до конечной температуры T .

Для каждого интервала температур, например, от T_1 до T_2 величину $\Delta H_{\text{инт.}}^0$ и $\Delta S_{\text{инт.}}^0$ рассчитывали по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{инт.}}^0 &= (T_2 - T_1) \Delta H_{298}^0 + T_2 (M_{1T_2}^H \Delta a + M_{-2T_2}^H \Delta c) - T_1 (M_{1T_1}^H \Delta a + M_{-2T_1}^H \Delta c) \\ \Delta S_{\text{инт.}}^0 &= (M_{0T_2}^S - M_{0T_1}^S) \Delta a + (M_{1T_2}^S - M_{1T_1}^S) \Delta b + (M_{-2T_2}^S - M_{-2T_1}^S) \Delta c \end{aligned}$$

Изменение энтальпии и энтропии в интервале от 298 К до T_{ϕ} определяли по уравнениям:

$$\Delta H_{\text{инт.}}^0 = T_{\phi} (M_{0T_{\phi}}^H \Delta a + M_{1T_{\phi}}^H \Delta b + M_{-2T_{\phi}}^H \Delta c),$$

$$\Delta S_{\text{инт.}}^0 = (M_{0T_{\phi}}^S \cdot \Delta a + M_{1T_{\phi}}^S \cdot \Delta b + M_{-2T_{\phi}}^S \cdot \Delta c),$$

$$\Delta S_{\text{инт}}^0 = (M_{0T_{\phi}}^S \cdot \Delta a + M_{1T_{\phi}}^S \cdot \Delta b + M_{-2T_{\phi}}^S \cdot \Delta c) \Delta S_{\text{инт}}^0 = (M_{0T_{\phi}}^S \cdot \Delta a + M_{1T_{\phi}}^S \cdot \Delta b + M_{-2T_{\phi}}^S \cdot \Delta c)$$

где T_{ϕ} – температура первого фазового перехода.

Значения температурных коэффициентов M^H и M^S взяты в соответствии с [112].

Исходными данными для расчетов (табл. 5.1) служили термохимические величины, взятые из известных литературных источников [113 – 117]. Для некоторых соединений, из-за отсутствия данных в справочной литературе о зависимости теплоемкости от температуры, были выполнены расчеты температурных рядов $C_p = a + bT + cT^2$ по методу Н.А. Ландия [88].

Таблица 5.1

Термодинамические свойства исходных веществ и некоторых двойных соединений системы BaO–Al₂O₃–TiO₂

Химическая формула	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль К)	Коэффициент уравнения теплоемкости, Дж/(моль К)			Температурный интервал, К	Источник
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
α -Al ₂ O ₃	1676,81	50,95	115,02	11,8	35,06	298–1800	[112, 114]
γ -Al ₂ O ₃	1662,2	59,8	106,68	17,79	28,55	–	[112, 113]
BaO	558,94	70,338	49,33	7,87	3,68	298–2000	[114, 115]
TiO ₂ (анатаз)	939,27	49,95	74,60	2,09	17,7	298–1300	[112]
TiO ₂ (рутил)	944,5	50,37	75,19	1,17	18,2	298–1800	[112]
CO ₂	393,77	213,824	44,17	9,04	8,54	298–2000	[112, 114]
BaCO ₃	1216,3	112,1	89,96	46,27	16,36	298–1079	[112, 114, 116]
BaAl ₂ O ₄	2326,3	148,5	159,91	22,17	3,36	298–1270	[114]
BaTiO ₃	1659,8	107,9	121,46	8,53	19,16	298–2000	[114, 116]
Ba ₂ TiO ₄	2250,99	196,65	129,2	62,7	1,07	298–2133	[116,

							P]
Al ₂ TiO ₅	2607,22	109,6	178,11	23,01	43,09	298–2133	[115, 116, P]

При расчетах были приняты во внимание полиморфные превращения: α-BaCO₃→β-BaCO₃(при 1079 К), β-BaCO₃→γ-BaCO₃ (при 1242 К), γ-Al₂O₃→α-Al₂O₃ (при 1500 К). Расчеты энергии Гиббса для реакций (1–6) выполнены в интервале температур 298 – 1800 К через каждые 200 К. После подстановки в основное уравнение результатов

расчета ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , $\sum \Delta G_{\Phi}^0$, ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , $\sum \Delta G_{\Phi}^0$, ΔS_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , $\sum \Delta G_{\Phi}^0$, $\sum \Delta H_{\text{инт.}}^0$ и $\sum \Delta S_{\text{инт.}}^0$ для каждой схемы реакций получили окончательные уравнения для расчета ΔG_T^0 , ΔG_T^0 , ΔG_T^0 , которые имеют следующий вид:

реакция (1) $\Delta G_T^0 = 386226,3 - 259,29 \cdot T$
 $\Delta G_T^0 = 386226,3 - 259,29 \cdot T$ (Дж/моль);

реакция (2) $\Delta G_T^0 = 181620 - 274,21 \cdot T$
 $\Delta G_T^0 = 181620 - 274,21 \cdot T$ (Дж/моль);

реакция (3) $\Delta G_T^0 = 196981 - 291,8 \cdot T$ ($\Delta G_T^0 = 196981 - 291,8 \cdot T$
 $\Delta G_T^0 = 196981 - 291,8 \cdot T$ Дж/моль);

реакция (4) $\Delta G_T^0 = 163544 - 184,05 \cdot T$ ($\Delta G_T^0 = 163544 - 184,05 \cdot T$ Дж/моль);

реакция (5) $\Delta G_T^0 = 139775,2 - 246,53 \cdot T$ ($\Delta G_T^0 = 139775,2 - 246,53 \cdot T$ Дж/моль);

реакция (6) $\Delta G_T^0 = 219790 - 255,04 \cdot T$ ($\Delta G_T^0 = 219790 - 255,04 \cdot T$ Дж/моль).

Полученные результаты расчетов ΔG_T^0 , ΔG_T^0 , ΔG_T^0 представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Значение ΔG_T^0 , ΔG_T^0 , ΔG_T^0 реакций (1 – 6) для температур 298 – 1800 К

№ реакции	Значение ΔG_T^0 , ΔG_T^0 , ΔG_T^0 реакций (1-6), кДж/моль, при температуре							
	298 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К	1400 К	1600 К	1800 К
1	-282,5	-230,7	-178,8	-126,94	-75,08	-23,2	28,6	80,5

2	-99,9	-17,09	37,75	92,6	147,4	202,3	257,12	311,96
3	-9,97	76,09	134,46	192,82	251,18	309,54	367,9	426,26
4	-108,7	-53,1	-16,3	20,50	57,32	95,1	130,96	167,7
5	-65,8	8,6	57,95	107,25	156,6	205,87	255,17	304,5
6	-143,8	-66,8	-15,76	35,25	82,26	137,3	188,3	239,3

Из табл. 5.2 видно, что протекание всех перечисленных реакций термодинамически возможно. Причем в наибольшей мере – реакции (2), (3) и (5), в наименьшей мере – реакции (1), (4) и (6). Термодинамически наиболее вероятной схемой реакции в указанных условиях следует считать реакцию (3), т.е. реакцию, идущую с образованием BaAl_2O_4 и BaTiO_3 . Эта реакция становится возможной при температуре 332 К. Полученные соединения являются наиболее термодинамически устойчивыми, так как для реакции (3) во всем интервале температур имеет место минимальное значение ΔG_T^0 .

5.2. Изучение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ по разрезу $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$

Предыдущими термодинамическими исследованиями тройной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ установлено, что при обжиге сырьевой смеси $\text{BaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2 = 2:1:1$ в интервале температур 298 – 1800 К наиболее вероятно образование BaAl_2O_4 и BaTiO_3 .

Как известно, квазибинарность того или иного разреза тройных систем устанавливается экспериментальными методами [118, 119].

Были синтезированы алюминат бария (BaAl_2O_4), титанат бария (BaTiO_3), а также их смеси. Для синтеза алюмината бария и титаната бария компоненты смесей $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ брались по стехиометрическому соотношению с учетом данных химического состава. Синтез шихты титаната бария осуществлялся при температуре 1450 °С, алюмината бария при температуре 1600 °С. Для определения существования соединительной линии $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ соответствующие смеси, включающие BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , составлялись из расчета получения соединения BaAl_2O_4 и BaTiO_3 в весовом соответствии 1 : 1 и обжигались при температуре 1500 °С с изотермической выдержкой 8 часов. Охлаждение спека резкое со скоростью 350 К в минуту.

Полнота синтеза соединений устанавливалась химическими методами анализа. Фазовый состав проб синтезируемых материалов идентифицировался рентгенографическими и спектрографическими методами анализа.

Данные рентгенографического анализа (рис. 5.2 (3)) указывают на наличие в пробе двух фаз, соответствующих BaAl_2O_4 и BaTiO_3 . Инфракрасный спектр (рис. 5.3) пробы характеризуется поглощением в области $8,60; 8,45; 8,14; 7,20;$ и $6,42 \text{ м}^{-1}$, которое относится к колебаниям связи $\text{Al} - \text{O}$ алюмината бария (BaAl_2O_4), а также поглощением при $4,30 \text{ м}^{-1}$, что отвечает колебаниям связи $\text{Ti} - \text{O}$ титаната бария (BaTiO_3) [120 – 123].

Рентгенографическими исследованиями пробы плавленной смеси $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{BaTiO}_3 = 1 : 1$ также обнаружено наличие только двух исходных кристаллических фаз (рис. 5.2 (4)).

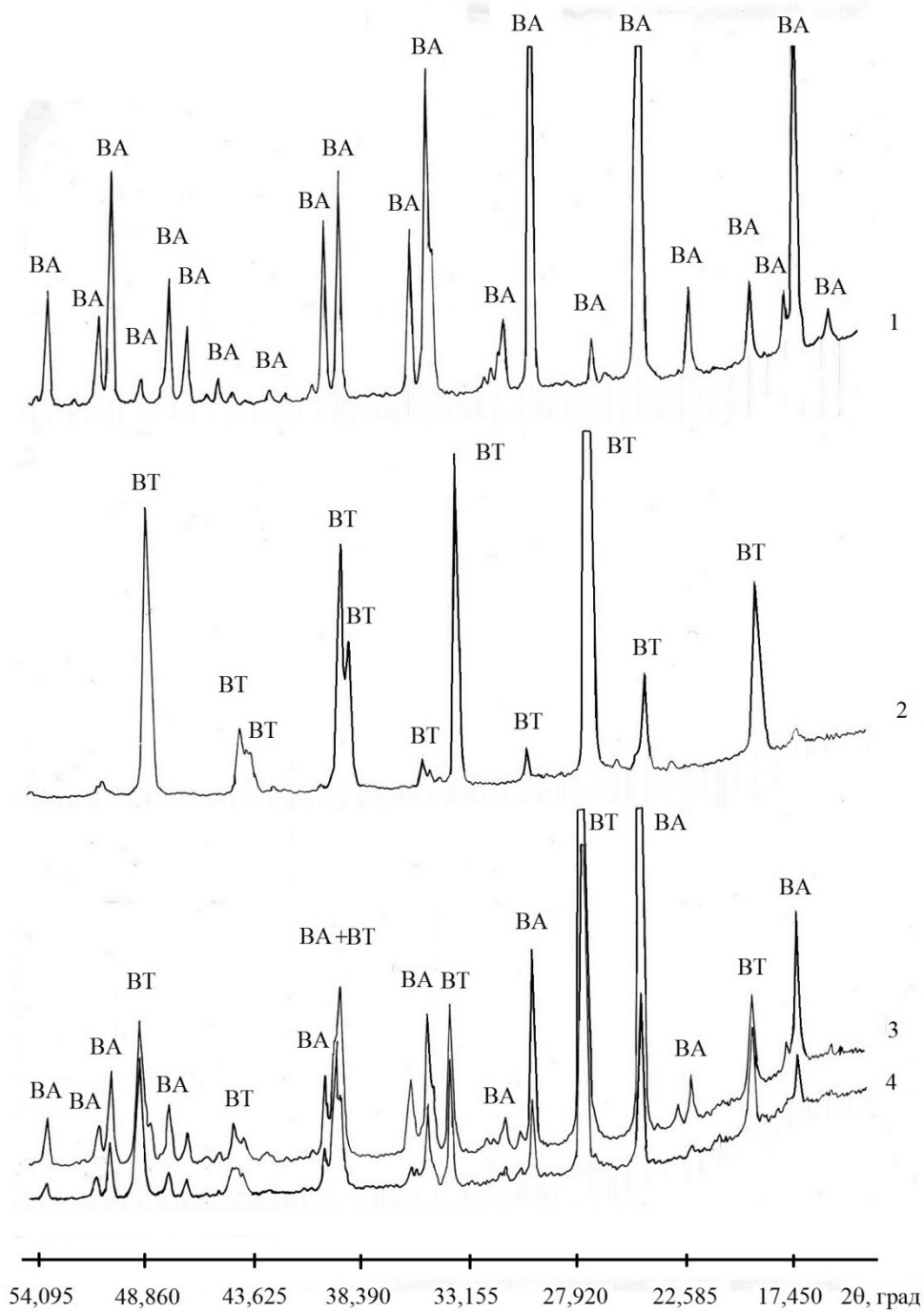


Рис. 5.2 – Рентгенограммы синтезированных спеков: 1 – BaAl_2O_4 ; 2 – BaTiO_3 ; 3 – 50 % BaAl_2O_4 + 50 % BaTiO_3 – обжиг при температуре 1500 °С; 4 – 50 % BaAl_2O_4 + 50 % BaTiO_3 – обжиг при температуре плавления

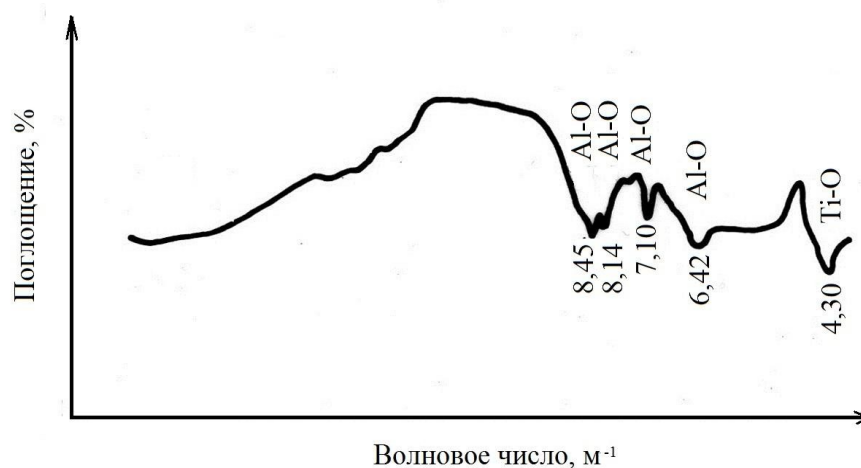


Рис. 5.3 – ИК–спектр пробы 50 % BaAl_2O_4 + 50 % BaTiO_3 , полученной обжигом при температуре 1500 °С

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ существует коннода $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$, составы которой представляют интерес для разработки цементов, сочетающих прочностные и электрофизические свойства. Необходимо отметить, что полученные экспериментальные данные полностью подтвердили результаты термодинамических расчетов.

5.3. Расчет теоретических температур ликвидуса и изучение температур фазовых переходов BaTiO_3 в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

Согласно [118, 119] для бинарной системы, не образующей твердых растворов, характерна седловидная точка (эвтектика).

Образование алюмината бария и титаната бария при получении клинкера алюмотитанобариевого цемента из исходных сырьевых компонентов BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 происходит в отсутствие жидкой фазы, только за счет твердофазных реакций, поэтому представляет интерес определить наименьшую температуру начала плавления любых составов системы $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$.

Применяя теорию идеальных растворов, рассчитаны теоретические температуры ликвидуса в системе $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ по известной формуле [124]:

$$\ln x_i \approx N_i \left(1 - \frac{T_i}{T}\right)$$

где x_i – мольная доля i -компонента; N_i – число атомов i -компонентов; T_i – температура плавления; T – температура ликвидуса.

В качестве исходных данных были использованы следующие величины: температура плавления BaAl_2O_4 – 1830 °С; BaTiO_3 – 1618 °С. Рассчитанные кривые ликвидуса приведены на рис. 5.4. Точка пересечения двух кривых дает состав и температуру эвтектики ($T=1535$ °С, $E = 25\% \text{ BaAl}_2\text{O}_4 + 75\% \text{ BaTiO}_3$).

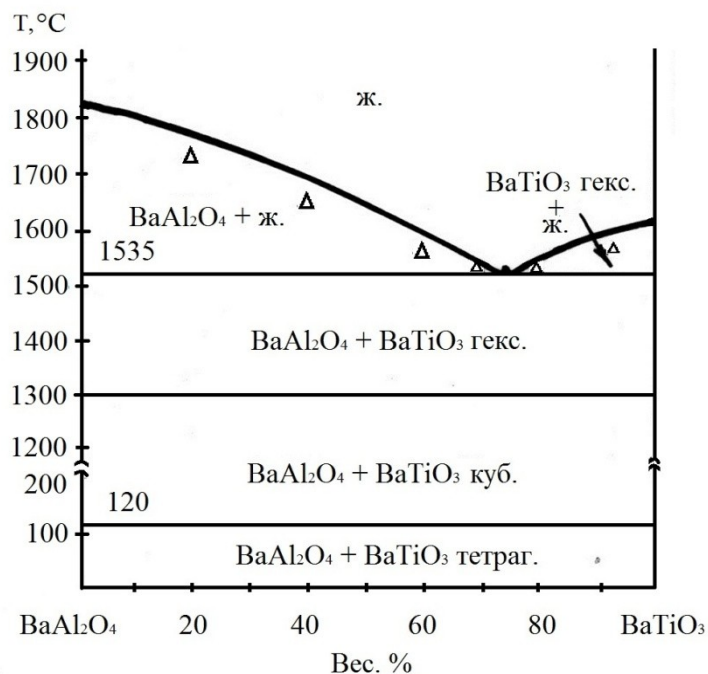


Рис. 5.4 – Диаграмма состояния частной бинарной системы. Линия ликвидуса построена на основе расчета, Δ – экспериментальные значения огнеупорности

В результате экспериментальных исследований огнеупорности составов системы $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ методом деформации конусов установлено, что вблизи эвтектики огнеупорность незначительно отличается от температуры эвтектики. Это можно объяснить тем, что в конусах с большим содержанием титаната бария (область эвтектики) было больше жидкой фазы и деформация конуса почти совпадает с его расплавлением.

Из полученных данных следует, что наименьшая температура начала плавления любого состава системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ находится в пределах 1535°C . При получении клинкера алюмотитанобариевого цемента за счет твердофазных реакций, температура синтеза сырьевых смесей не должна превышать 1535°C .

Фазовый состав клинкера алюмотитанобариевого цемента представлен алюминатом бария и титанатом бария. Известно, что алюминат бария существует в гексагональной структуре и характеризуется отсутствием полиморфных превращений в процессе нагрева, вплоть до температуры плавления [125]. Титанат бария в интервале температур от комнатной до 1460°C может находиться в трех полиморфных модификациях:

тетрагональная $\xrightarrow{393-403\text{K}}$ кубическая $\xrightarrow{1733\text{K}}$ гексагональная

В нормальных условиях титанат бария существует в тетрагональной структуре, являющейся сегнетоэлектрической. При температуре $120 - 130^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход типа смещения из полярной тетрагональной структуры в centrosymmetric кубическую структуру. В процессе дальнейшего нагревания при температуре 1460°C происходит реконструктивный фазовый переход в гексагональную структуру, которая не проявляет сегнетоэлектрических свойств. При последующем охлаждении ниже 1460°C обычно наблюдается обратный фазовый переход в кубическую перовскитовую модификацию. По данным [126] гексагональная модификация может метастабильно сохраняться вплоть до комнатной температуры. Появление нежелательной гексагональной фазы в титанате бария может происходить по многим причинам, причем основной из них является пережог. Обжигать титанат бария следует, по возможности, ниже температуры 1460°C . Резкое охлаждение также способствует стабилизации гексагональной фазы, хотя при этом происходит переход в кубическую фазу, но он может быть не полным. Многие примеси, например, Fe, Cr, Mn, V, Co и другие, стабилизируют гексагональную фазу.

Значительный интерес для технологии получения клинкера алюмотитанобариевого цемента представляет температура и

обратимость фазовых переходов титаната бария в системе $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ в интервале температур 20 – 1460 °С. Главным и необходимым условием сегнетоэлектрических свойств у алюмотитанобариевого цемента является присутствие в цементном клинкере титаната бария тетрагональной структуры.

Определение температур и обратимости фазовых переходов BaTiO_3 в системе $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ производилось дериватографическим методом. Исходная сырьевая смесь BaCO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , рассчитанная на получение клинкера, содержащего 20% $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 80\% \text{BaTiO}_3$, обжигалась при температуре 1480 – 1500 °С. Температура обжига была выбрана заведомо выше температуры фазового перехода BaTiO_3 из кубической в гексагональную форму при 1460 °С. Фазовый состав проб идентифицирован рентгенографическим методом анализа, результат которого указывает на наличие двух фаз в спеке: BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,15; 2,61; 2,25; 1,973; 1,678; 1,592; 1,574$ м; $\nu = 8,45; 8,15; 8,10; 6,45$ м⁻¹) и BaTiO_3 ($d \cdot 10^{10} = 2,83; 2,61; 2,31; 2,00; 1,791; 1,633$ м; $\nu = 4,30 - 4,20$ м⁻¹). Запись сопутствующих фазовым переходам термических эффектов осуществлялась при нагреве в интервале температур 20 – 1500 °С и при последующем охлаждении пробы.

Результаты дериватографических исследований представлены на рис. 5.5 и 5.6. На рисунках приняты следующие обозначения: I – температура эталонного образца; II – дифференциальная температура; III – дифференциальная кривая изменения веса; IV – простая кривая изменения веса. На рис. 5.5 видно, что на кривой ДТА, снятой при нагревании клинкера состава 20 % $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 80\% \text{BaTiO}_3$, имеются экзотермический эффект при температуре 120 °С и эндотермический эффект при температуре 1300 °С. Характер и положение наблюдаемых эффектов указывают на наличие модификационных превращений, совершающихся в исследуемом материале. Алюминат бария не обнаруживает полиморфных превращений [125 – 127]. Максимум экзотермического эффекта при 120 °С на кривой ДТА пробы клинкера совпадает с температурой известного [126] фазового перехода чистого титаната бария: тетрагональная форма ↔ кубическая форма. Эндотермический эффект при температуре 1300 °С может быть отнесен также к известному [126] фазовому переходу титаната бария: кубическая

форма ↔ гексагональная форма, который для чистого титаната бария характерен при температуре 1460 °С.

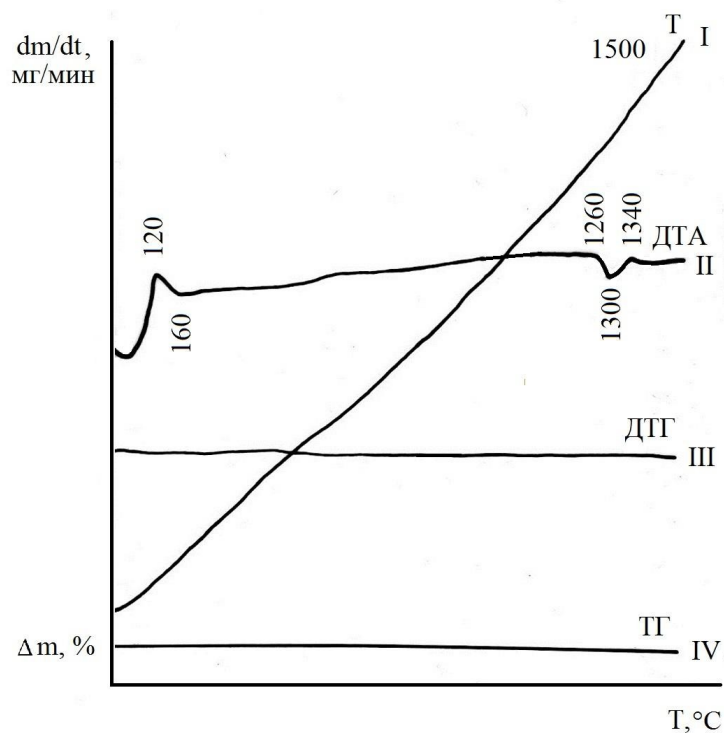


Рис. 5.5 – Дериватограмма пробы клинкера алюмотитанобариевого цемента состава 20% $BaAl_2O_4$ + 80% $BaTiO_3$ (нагрев)

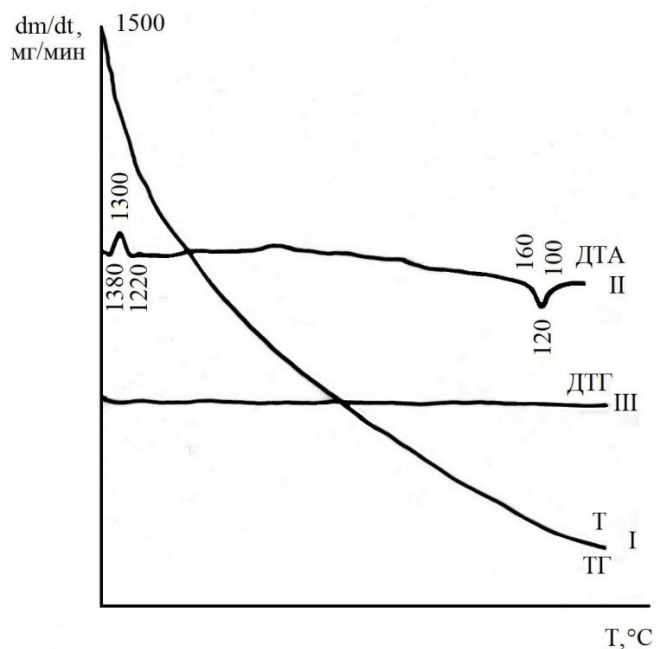


Рис. 5.6 – Дериватограмма пробы клинкера алюмотитанобариевого цемента состава 20% $BaAl_2O_4$ + 80% $BaTiO_3$ (охлаждение)

Присутствие алюмината бария вызывает смещение максимума эндоэффекта фазового перехода титаната бария в сторону более низкой температуры (1300 °С).

При охлаждении пробы клинкера на кривой ДТА (рис. 5.6) также фиксируются два термических эффекта. Экзотермический эффект при 1300 °С обусловлен обратным фазовым переходом BaTiO_3 : гексагональная форма \leftrightarrow кубическая форма. Эндотермический эффект при 120 °С отвечает превращению: кубический $\text{BaTiO}_3 \leftrightarrow$ тетрагональный BaTiO_3 .

Результаты дериватографических исследований свидетельствуют о том, что титанату бария, находящемуся в составе клинкера алюмотитанобариевого цемента, полученного обжигом при температуре 1490 – 1500 °С, свойственны обратимые фазовые переходы при температуре 120 °С и 1300 °С. Максимумы эффектов при 120 °С совпадают с температурой фазового перехода: тетрагональная форма \leftrightarrow кубическая форма чистого BaTiO_3 . Эндотермический (экзотермический) эффект высокотемпературного фазового перехода BaTiO_3 в присутствии BaAl_2O_4 смещен в сторону более низкой температуры, максимум эффектов при 1300 °С вместо 1460 °С для чистого BaTiO_3 .

На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов построена диаграмма состояния системы $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$, представленная на рис. 5.4.

Согласно предложенной диаграмме, синтез клинкера алюмотитанобариевого цемента в твердой фазе можно проводить при температуре не выше 1535 °С; алюминат бария, сосуществующий с титанатом бария, практически не оказывает влияния на обратимость фазовых переходов титаната бария.

Фазовый переход BaTiO_3 при 120 °С, находящийся в составе клинкера, совпадает с температурой обратимого фазового перехода чистого BaTiO_3 . Фазовый переход: кубический $\text{BaTiO}_3 \leftrightarrow$ гексагональный BaTiO_3 в присутствии BaAl_2O_4 отмечается при 1300 °С. Титанат бария, находящийся в составе клинкера алюмотитанобариевого цемента, кристаллизуется в тетрагональной структуре, которая является носителем сегнетоэлектрических свойств.

5.4. Процессы, происходящие при обжиге сырьевой смеси алюмотитанобариевого цемента

Исследование процессов взаимодействия в смеси исходных компонентов BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , взятых в заданных соотношениях, протекающих за счет реакций в твердом состоянии, представляло интерес с теоретической и технологических точек зрения, так как процессы, сопутствующие образованию соединений и интервалы начала и завершения твердофазного взаимодействия, были не изучены.

Исследование процессов, сопутствующих твердофазным реакциям, в смеси исходных компонентов BaCO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 было проведено дериватографическим методом, а продуктов взаимодействия – рентгено- и спектрографическим методами анализа.

Исходные трехкомпонентные сырьевые смеси составляли из расчета получения BaAl_2O_4 и BaTiO_3 в соответствии 1 : 1. Тонкость помола смеси характеризовалась полным проходом через сито № 004. Для облегчения расшифровки дериватограммы синтеза соединений в трехкомпонентной смеси (рис. 5.9), предварительно снимались дериватограммы синтеза $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (рис. 5.7) и $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 = 1 : 1$ (рис. 5.8). На дериватограммах приняты следующие обозначения кривых: I – температура эталонного образца; II – дифференциальная температура; III – дифференциальная кривая изменения веса; IV – кривая изменения веса образца.

Из сопоставления дериватограмм синтеза BaAl_2O_4 , BaTiO_3 с дериватограммой синтеза трехкомпонентной смеси видно, что кривым ДТА в начальный период свойственен экзотермический эффект при 255 °С, обусловленный установлением теплового равновесия системы [128].

При температуре 580 – 590 °С (рис. 5.9) наблюдается небольшой эндотермический эффект, который обусловлен ранним разложением BaCO_3 в присутствии Al_2O_3 и TiO_2 , на что указывает начало роста потерь в весе.

В интервалах температур 800 – 850 °С, 920 – 1000 °С и 1020 – 1140 °С имеют место три эндотермических эффекта, два первых обусловлены модификационными превращениями ВаТiО₃ из α- в β-форму и из β- в γ-форму [128].

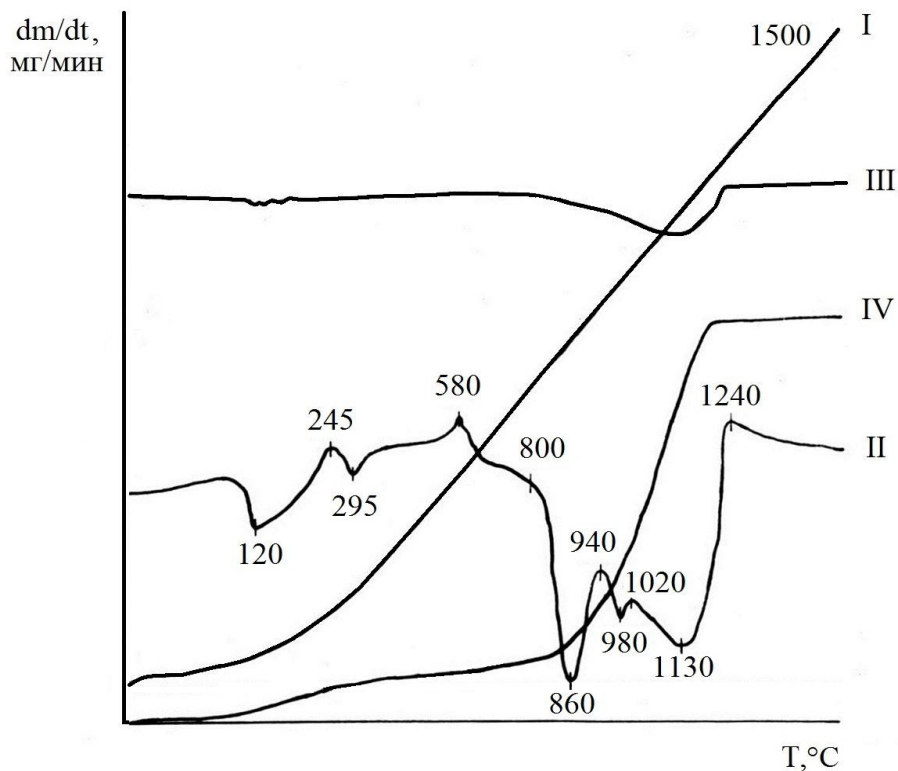


Рис. 5.7 – Дериватограмма синтеза смеси ВаСО₃ + Al₂О₃ = 1 : 1.

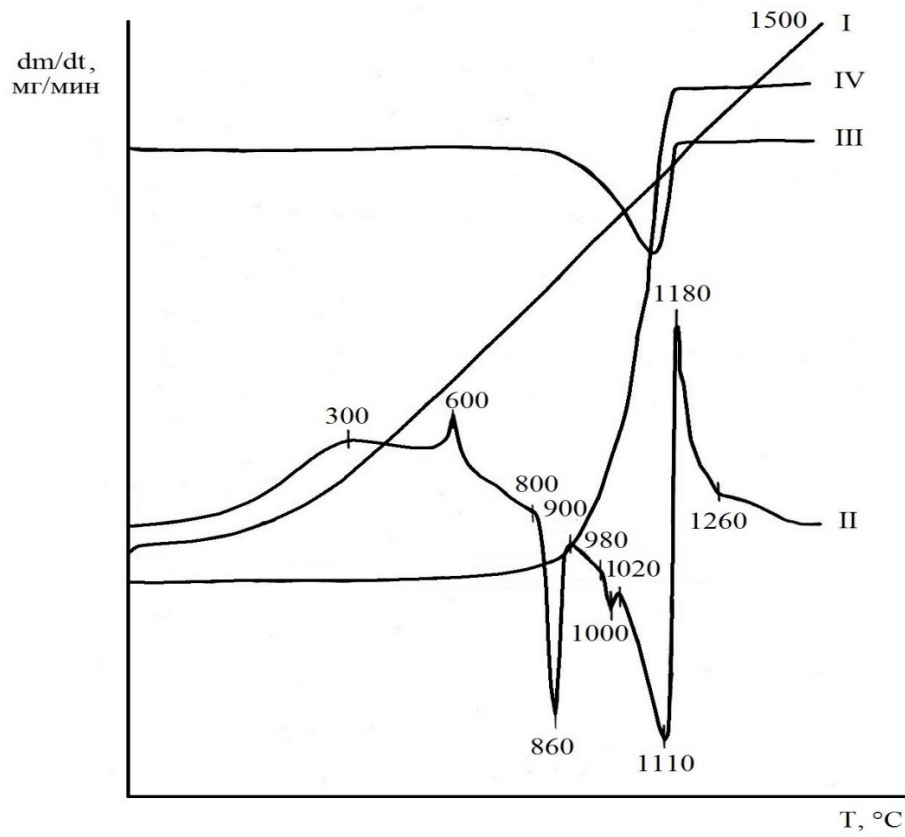


Рис. 5.8 – Дериватограмма синтеза смеси $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 = 1 : 1$.

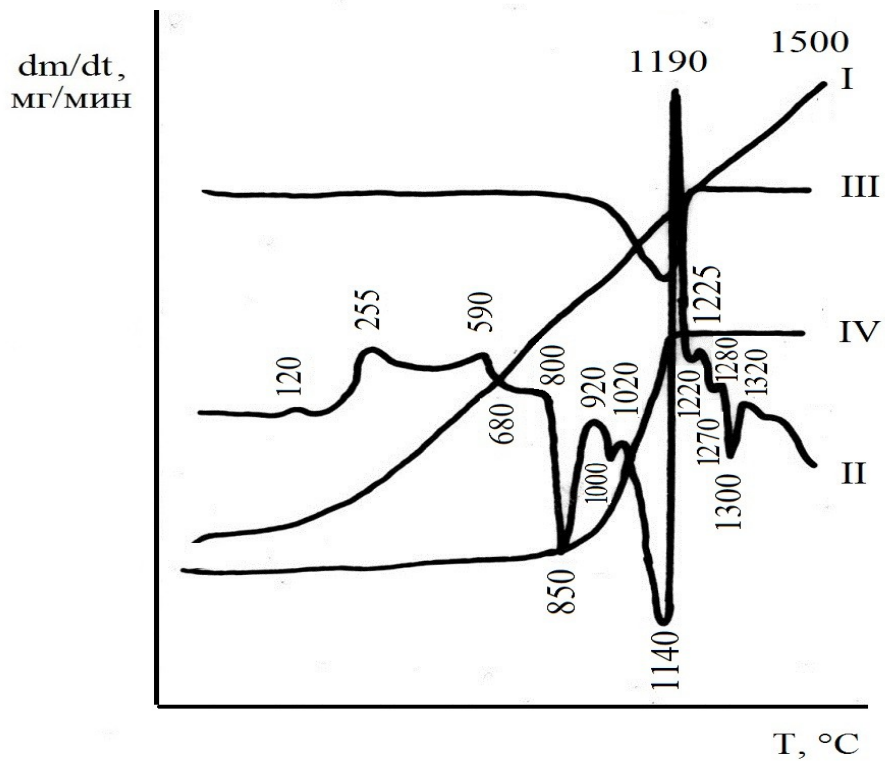


Рис. 5.9 – Дериватограмма синтеза смеси $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 2 : 1 : 1$.

Третий эндотермический эффект, связанный с разложением BaCO_3 , непосредственно переходит в экзотермический эффект при 1190°C , который отвечает интенсивному образованию соединений. Твердофазное взаимодействие в трехкомпонентной смеси BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 безусловно начинается при более низких температурах, однако зафиксировать нижнюю температурную границу начала химического взаимодействия в данном случае не представляется возможным, вследствие поглощения экзотермического эффекта образования соединений большими по величине эндотермическими эффектами модификационных превращений и разложения BaCO_3 . Экзотермические эффекты при $1220 - 1225^\circ\text{C}$ и $1270 - 1280^\circ\text{C}$ относятся к завершающему процессу твердофазного химического взаимодействия.

На последний экзотермический эффект при 1280°C накладывается эндотермический эффект с максимумом при температуре 1300°C , связанный с фазовым переходом образовавшегося в процессе твердофазного взаимодействия BaTiO_3 : кубическая форма \leftrightarrow гексагональная форма.

Таким образом, полученные данные показывают, что твердофазные реакции в смеси BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 начинают протекать с заметной скоростью при 900°C и завершаются при температуре 1300°C .

На основании этих данных были проведены исследования продуктов твердофазного взаимодействия в исходной сырьевой смеси

$\text{BaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 2 : 1 : 1$, обожженной соответственно при 900 , 1100 и 1300°C (рис. 5.10).

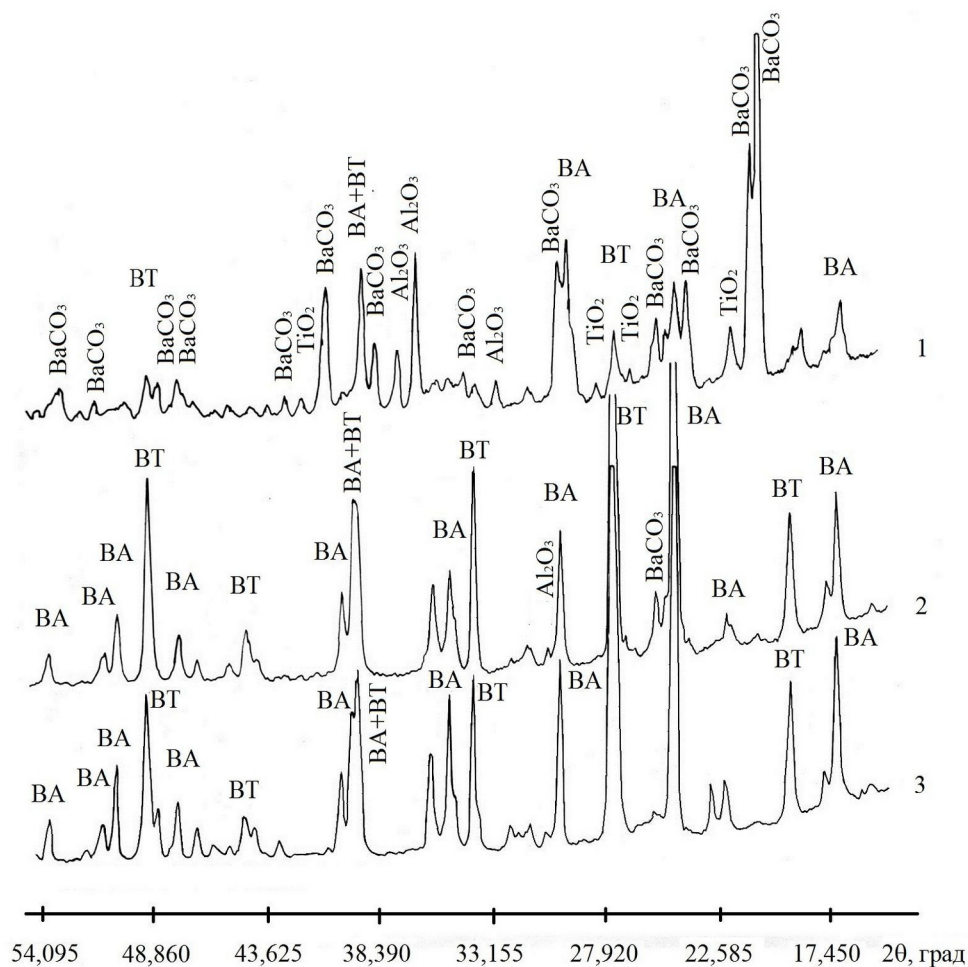


Рис. 5.10 – Рентгенограммы проб, полученных обжигом сырьевой смеси $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 2 : 1 : 1$ (1 – при температуре 900 °С; 2 – при температуре 1100 °С; 3 – при температуре 1300 °С)

Рентгенограмма пробы, обожженной при температуре 900 °С (рис. 5.10 (1)), характеризуется наличием дифракционных отражений с межплоскостными расстояниями, относящимися не только к исходным BaCO_3 ($d \cdot 10^{10} = 3,72; 3,68; 3,22; 2,76; 2,59; 2,28; 2,23; 1,939; 1,677; 1,648; 1,563; 1,521$ м), Al_2O_3 ($d \cdot 10^{10} = 2,38; 2,165; 2,09$ м), TiO_2 ($d \cdot 10^{10} = 3,52; 1,892$ м), но и отражений, отвечающих образовавшимся титанату бария ($d \cdot 10^{10} = 2,84; 2,32; 1,633$ м) и алюминату бария ($d \cdot 10^{10} = 4,55; 3,15; 2,92; 2,62; 2,48; 2,01$ м).

На спектрограмме данной пробы (рис. 5.11 (1)) наблюдается поглощение в области 14,50 – 14,10 и 8,70 м^{-1} , относящееся к BaCO_3 [121], а также поглощения при 7,25; 7,10; 6,95 м^{-1} и 4,50 – 4,20 м^{-1} , характерные соответственно колебанию связи Al – O в BaAl_2O_4 [113] и колебанию связи Ti – O в BaTiO_3 [121].

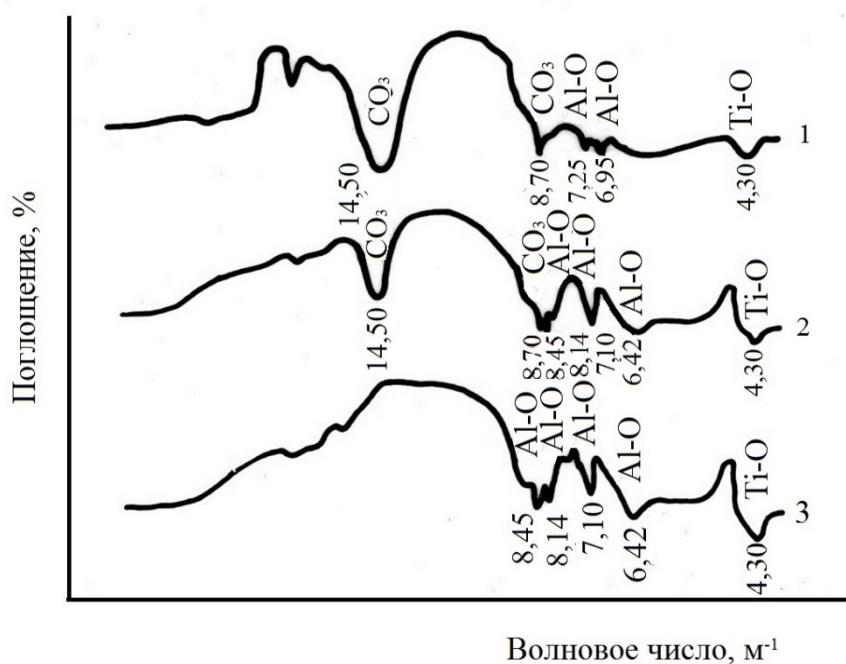


Рис. 5.11 – Спектрограммы проб, полученных обжигом сырьевой смеси $\text{BaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 2 : 1 : 1$ (1 – при температуре 900 °С; 2 – при температуре 1100 °С; 3 – при температуре 1300 °С)

На рентгенограмме пробы, обожженной при температуре 1100 °С (рис. 5.10 (2)), значительно возрастает интенсивность дифракционных максимумов BaTiO_3 ($d \cdot 10^{10} = 2,83; 2,61; 2,31; 2,00; 1,791; 1,633$ м) и BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{10} = 3,15; 2,61; 2,25; 2,19; 1,973; 1,678; 1,592; 1,574$ м), кроме этого присутствуют дифракционные максимумы, относящиеся к исходным компонентам BaCO_3 ($d \cdot 10^{10} = 3,05; 1,708$ м) и Al_2O_3 ($d \cdot 10^{10} = 3,49; 2,55; 1,506$ м). Дифракционные максимумы, относящиеся к TiO_2 , отсутствуют.

Для ИК-спектра (рис. 5.11 (2)) характерны поглощения при 14,5–14,1 см^{-1} и 8,70 – 8,50 м^{-1} , относящиеся к BaCO_3 , значительно усиливается характеристическое поглощение при 8,45; 8,15; 8,10; 6,45 м^{-1} связи Al – O в алюминате бария и при 4,50 – 4,20 м^{-1} связи Ti – O в титанате бария.

Рентгенограмма пробы, обожженной при температуре 1300 °С (рис. 5.10 (3)), свидетельствует о том, что конечными продуктами твердофазного взаимодействия являются алюминат бария и титанат бария. На ИК-спектре данной пробы фиксируется поглощение в

области 8,55; 8,15; 7,10; 6,45 м⁻¹, соответствующее алюминату бария, и при 4,30 м⁻¹ – титанату бария (рис. 5.11 (3)).

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что взаимодействие сырьевой смеси алюмотитанобариевого клинкера, состоящего из ВаСО₃, Al₂O₃ и TiO₂, начинает протекать с заметной скоростью при температуре 900 °С и завершается при температуре 1300 °С. Конечными продуктами взаимодействия являются ВаAl₂O₄ и ВаTiO₃. Следует отметить, что синтез титаната бария заканчивается при более низкой температуре (1100 °С), чем синтез алюмината бария (1300 °С).

5.5. Кинетика синтеза алюмотитанобариевого клинкера

Результаты химической кинетики позволяют судить о количественных закономерностях развития реакций по времени. Поэтому экспериментальное изучение скорости твердофазного взаимодействия в смеси компонентов ВаСО₃, Al₂O₃, TiO₂ при синтезе алюмотитанобариевого клинкера в зависимости от условий осуществления реакции и математическое описание найденной зависимости представляют теоретическое и практическое значение.

Для кинетических исследований твердофазных реакций в сырьевой смеси алюмотитанобариевого клинкера использована методика, изложенная в [129].

Учитывая, что скорость реакций в порошкообразных смесях зависит от большого числа факторов, включая размер разнородных частиц, представляло интерес изучить степень превращения ВаО в ВаAl₂O₄ и ВаTiO₃ во времени в температурном интервале 900 – 1300 °С для трехкомпонентных смесей с различной удельной поверхностью.

Трехкомпонентные шихты составлялись из расчета получения в клинкерах 50 % ВаAl₂O₄ и 50 % ВаTiO₃. Характеристика сырьевых смесей представлена в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Характеристика сырьевых смесей после помола

№ п/п	Химический состав смесей, %	Точность помола, полн. проход через	Максимальный размер зерна, 10 ⁻⁶ м	Удельная поверхность, м ² /кг 10 ³
-------	-----------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------------------	----------------------------------------------------------

		сито №		
1	BaCO ₃ – 64,48	006	60	7,0
2	Al ₂ O ₃ – 17,02	0045	45	8,3
3	TiO ₂ – 14,50	004	40	8,5

Из высушенных сырьевых смесей методом прессования при давлении 60 МПа готовили образцы–цилиндры (8×2) 10⁻³ м. Образцы после сушки вносились в предварительно разогретую электропечь, где обжигались при температуре 900, 1100, 1300 °С в течение 15, 30, 60 и 120 мин. Отсчет времени начинали с момента достижения образцом изотермической температуры эксперимента.

Для количественной оценки процесса твердофазного взаимодействия использовали степень усвоения оксида бария. Свободный оксид бария определялся этилглицератным методом [131]. Полнота синтеза контролировалась химическим методом [130]. Результаты представлены в табл. 5.4 и на рис. 5.12.

Данные табл. 5.4 показывают, что усвоение BaO при нагревании сырьевой смеси BaCO₃ : Al₂O₃ : TiO₂ = 2 : 1 : 1 протекает с большой скоростью и тем быстрее, чем выше удельная поверхность исходной смеси и температура процесса. Степень усвоения BaO в течение 1 часа при температуре 1300 °С составляет 77 – 83 %. Двухчасовая выдержка при температуре 1300 °С в термических условиях приводит к полному усвоению BaO.

Для каждого опыта была вычислена величина *I* по уравнению Гинстлинга–Броунштейна [94]:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = k \cdot \tau$$

где *I* – скорость реакции превращения; *G* – степень превращения в долях единицы; τ – время процесса; *k* – константа, зависящая от свойств реагирующих компонентов и условий процесса, в том числе и от радиуса частиц ($k = k_1 \cdot 1/R$).

Таблица 5.4

Кинетика взаимодействия BaCO₃ : Al₂O₃ : TiO₂ = 2 : 1 : 1

<i>T</i> , °С	мин.	Процент превращения BaO и	$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3}$
			$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3}$

		$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} \quad I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}}$ при $S_0 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2/\text{кг}$					
		7,0		8,3		8,5	
		%	$I \cdot 10^4$	%	$I \cdot 10^4$	%	$I \cdot 10^4$
900	15	21,40	43,30	26,32	92,00	32,36	139,00
	30	31,70	11,60	36,72	183,48	39,87	235,00
	60	42,25	225,33	48,90	352,60	53,28	432,52
	120	56,20	454,33	63,23	650,00	68,94	827,96
1100	15	40,45	228,30	48,95	390,72	51,07	390,00
	30	48,27	353,00	59,85	565,30	60,94	600,96
	60	60,75	596,50	74,25	1015,50	76,00	1086,00
	120	75,90	1081,60	89,86	1862,20	91,80	2022,00
1300	15	54,08	447,70	64,54	696,00	66,31	747,20
	30	63,85	679,90	76,40	1102,00	77,86	1165,24
	60	77,29	1140,00	90,65	1925,10	92,46	2082,60
	120	100,0	-	100,00	-	100,00	-

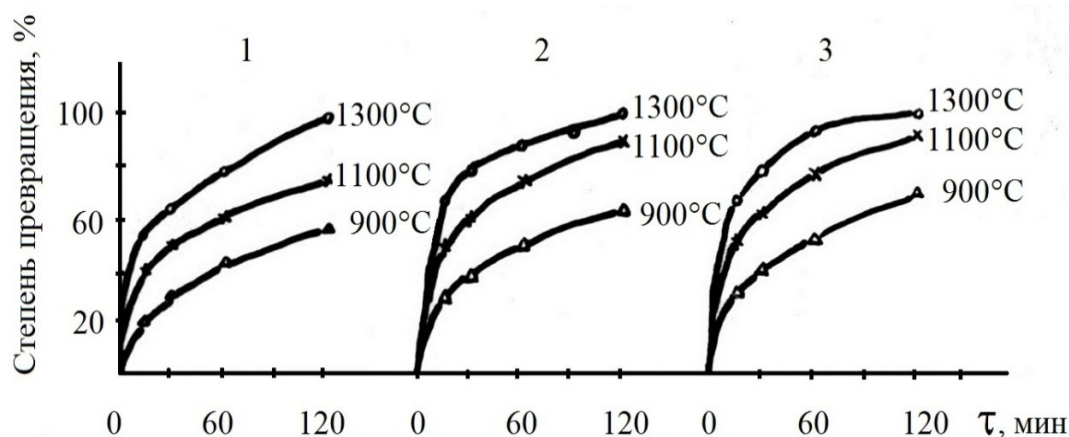


Рис. 5.12 – Степень усвоения ВаО при синтезе алюмотитанобариевого клинкера (1 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 7,0 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,3 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,5 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Значения I приведены в табл. 5.4.

Зависимость I от τ для всех значений температур и удельных поверхностей носит линейный характер (рис. 5.13).

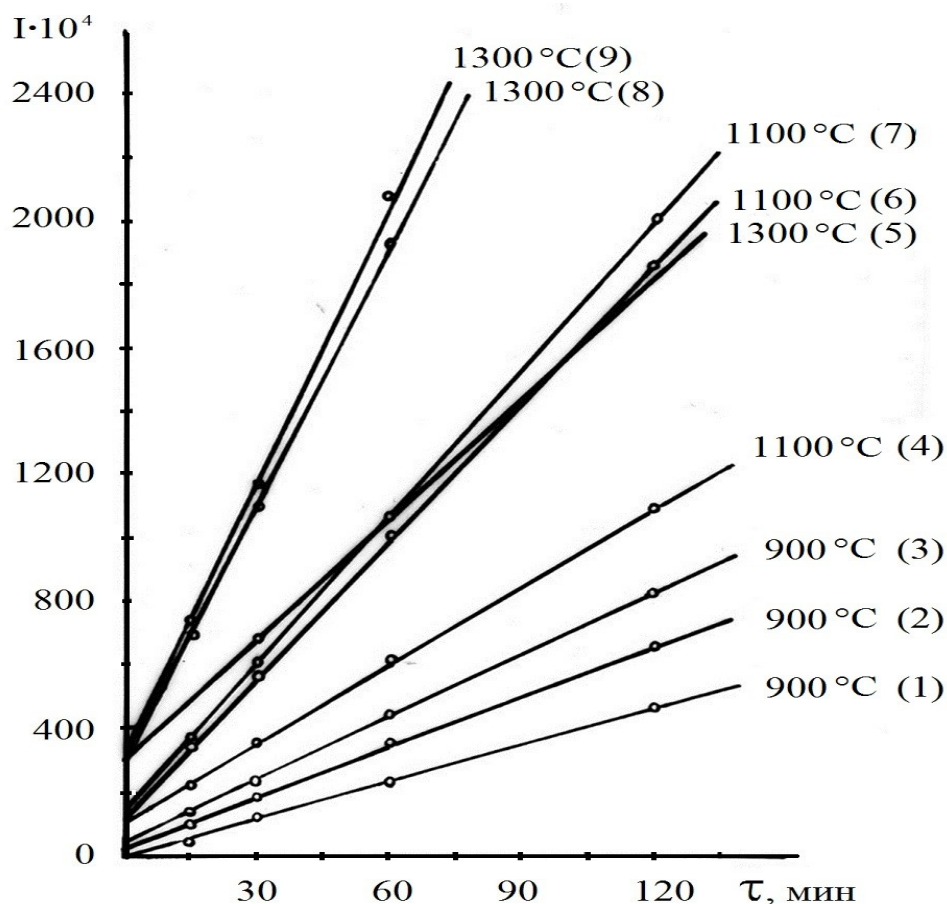


Рис. 5.13 – Зависимости I от τ при синтезе алюмотитанобариевого клинкера

Это свидетельствует о том, что преобладающим процессом при взаимодействии BaCO_3 , Al_2O_3 и TiO_2 является процесс диффузии BaO к частицам Al_2O_3 и TiO_2 . Однако прямые не идут из начала координат, а отсекают на оси ординат некоторый отрезок, величина которого тем больше, чем выше температура осуществления реакции и удельная поверхность исходной сырьевой смеси. Это означает, что в начальный период времени скорость реакции BaCO_3 с Al_2O_3 и TiO_2 лимитируется актами собственно химического взаимодействия в местах тесного контакта исходных фаз, число которых тем больше, чем выше удельная поверхность. После образования непрерывного слоя продукта взаимодействие переходит в диффузионный режим и лимитируется движением ионов через слой продукта. Согласно [129] в общем виде значение I для всех удельных поверхностей сырьевых смесей при всех температурах можно записать:

$$I = A + n\tau, \quad (5.1)$$

где $A = f(S_0, T)$; $n = \psi(S_0, T)$.

Используя графики зависимости I от τ (рис. 5.13) находим значение n как тангенс угла наклона прямых. Затем для каждой удельной поверхности строим график зависимости n от температуры. По оси ординат откладываем $\lg n$, по оси абсцисс $1000/T$, где T – температура в К (рис. 5.14).

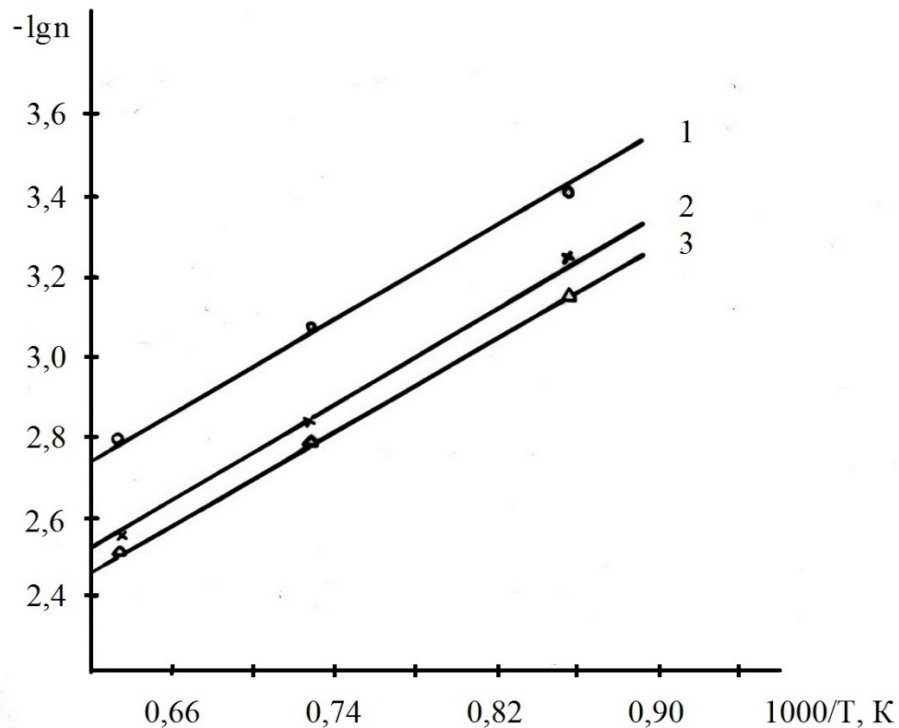


Рис. 5.14 – n как функция от температуры (1 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 7,0 \text{ м}^2/\text{кг}$;
2 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,3 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,5 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Полученные точки хорошо располагаются вокруг прямых, причем угол наклона этих прямых одинаковый для всех сырьевых смесей с различной удельной поверхностью.

Уравнение этих прямых можно записать в виде:

$$\lg n = \lg n_0 + \frac{Q}{2.3} \cdot \frac{1000}{T} \quad (5.2)$$

где n_0 – коэффициент, зависящий от величины удельной поверхности, $Q/2.3$ – тангенс угла наклона прямых, не зависящий от величины удельной поверхности, равный 3,04.

Преобразуя логарифмическую форму уравнения (5.1) получаем:

$$n = n_0 \cdot e^{\frac{7000}{T}} \quad (5.3)$$

Зависимость n_0 от величины начальной удельной поверхности определяем, считая, что она имеет вид степенной:

$$n_0 = K \cdot S_0^m$$

Коэффициент уравнения K и m определяем графически, построив зависимость $\lg n_0 - \lg S_0$ (рис. 5.15).

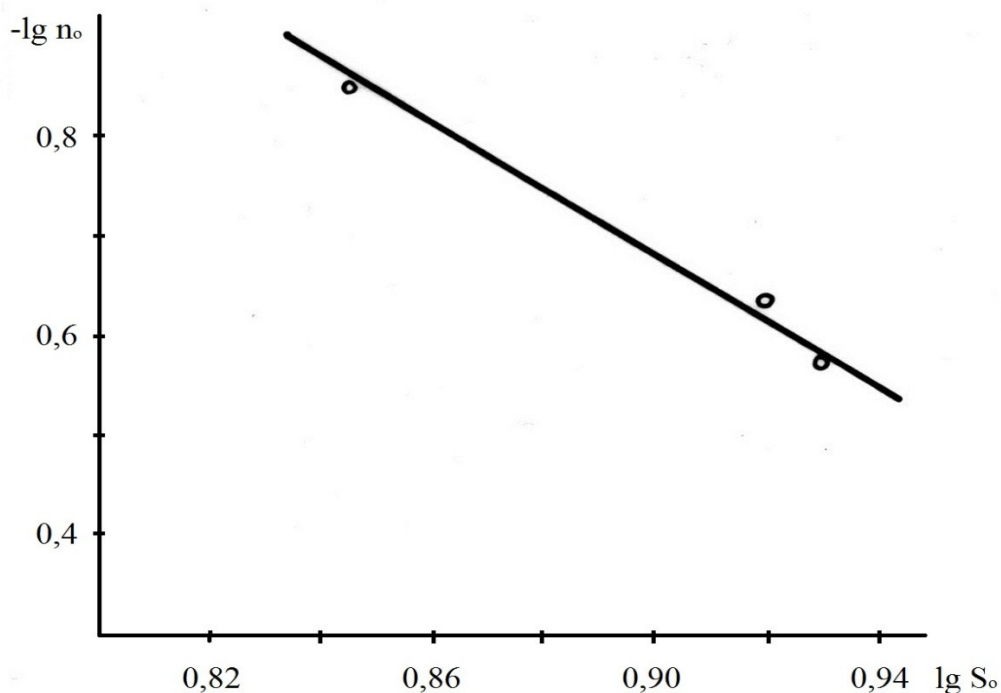


Рис. 5.15 – n_0 как функция от начальной удельной поверхности

Уравнение этой прямой можно записать в виде:

$$\lg n_0 = -3,63 + 3,27 \lg S_0 \quad (5.4)$$

Переходя от логарифмической формы уравнения (5.4), имеем:

$$n_0 = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \quad (5.5)$$

Подставив n_0 в уравнение (5.3), получаем:

$$n = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \cdot e^{\frac{7000}{T}} \quad n = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \cdot e^{\frac{7000}{T}} .$$

$$n = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \cdot e^{\frac{7000}{T}} . \quad (5.6)$$

Величину A в уравнении (5.1) определяем как величину отрезка на оси ординат, отсекаемого прямыми в координатах $I - \tau$ (рис. 5.13). По оси ординат откладываем величину A , а по оси абсцисс температуру в градусах Кельвина (рис. 5.17). Уравнение этих прямых имеет вид:

$$A = A_0 \cdot (T - 1173) , \quad (5.7)$$

где A_0 – коэффициент, зависящий от величины начальной удельной поверхности.

Зависимость A_0 от S_0 носит линейный характер в координатах $\lg A_0 - S_0$ (рис. 5.16).

Уравнение прямой, проходящей через опытные точки, имеет вид:

$$\lg A_0 = 0,926 + 1,12 \cdot S_0 \cdot 10^{-1} . \quad (5.8)$$

Преобразуя (5.8) получаем:

$$A_0 = 8,413 \cdot e^{2,58 \cdot 10^{-1} \cdot S_0} \cdot 10^{-6} . \quad (5.9)$$

Подставляя A_0 в уравнение (5.7) имеем:

$$A_0 = 8,413 \cdot e^{2,58 \cdot 10^{-1} \cdot S_0} \cdot (T - 1173) \cdot 10^{-6} \quad \text{X} \quad (5.10)$$

Полученные выражения n и A подставляем в уравнение (5.1).

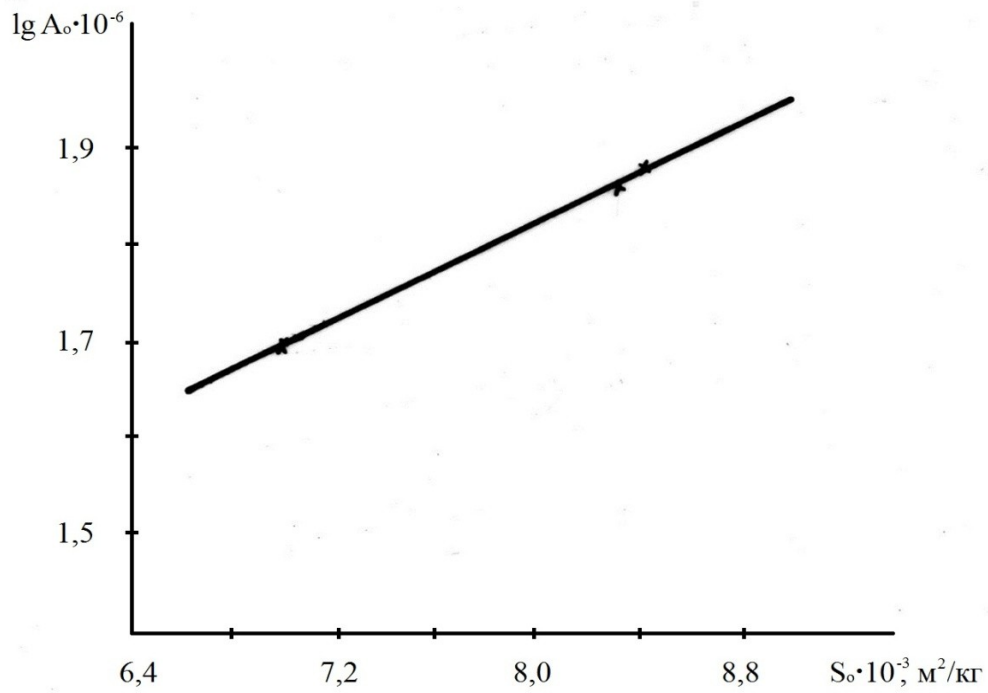


Рис. 5.16 – A_0 как функция от начальной удельной поверхности

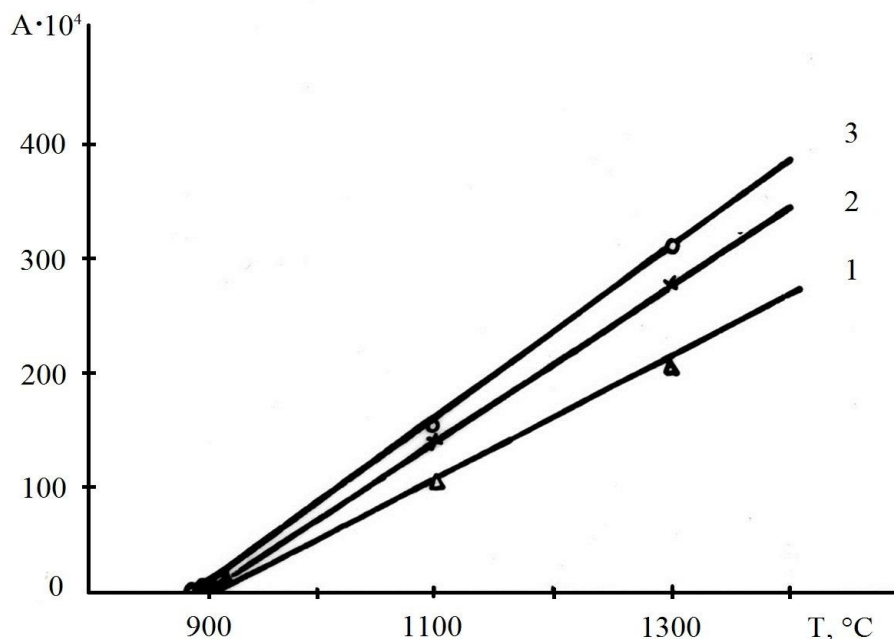


Рис. 5.17 – A как функция от температуры: 1 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 7,0 \text{ м}^2/\text{кг}$; 2 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,3 \text{ м}^2/\text{кг}$; 3 – $S_0 \cdot 10^{-3} = 8,5 \text{ м}^2/\text{кг}$

Окончательно уравнение, описывающее кинетику твердофазного синтеза клинкера алюмотитанобариевого цемента, принимает вид:

$$I = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \cdot e^{-\frac{7000}{T}} \cdot \tau + 8,41 \cdot e^{2,58 \cdot 10^{-1} \cdot S_0} \cdot (T - 1173) \cdot 10^{-6} \quad (5.11)$$

Энергия активации определена по формуле Аррениуса $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ с помощью графика (рис. 5.14), построенного по данным (рис. 5.13).

Константа скорости реакции образования алюмотитанобариевого клинкера выражается следующим уравнением:

$$K = A \cdot e^{\frac{58,18}{RT}} \quad K = A \cdot e^{58,18 \frac{18}{RT}}, \quad K = A \cdot e^{58,18 \frac{18}{RT}} \quad (5.12)$$

где K – константа скорости реакции; 58,18 – энергия активации, кДж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; A –

коэффициент, зависящий от свойств исходной сырьевой смеси, в данном случае определяется величиной отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат (рис. 5.14).

Полученные данные показывают, что синтез алюмотитанобариевого клинкера протекает с большей скоростью, и процесс образования соединений заканчивается при температуре 1300 °С. Протекающий процесс взаимодействия состоит из двух периодов. В начальный период скорость твердофазной реакции определяется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз, которая зависит от дисперсности материалов. В дальнейшем, по мере роста толщины слоя продуктов реакции, скорость процесса определяется диффузионным характером.

5.6. Изучение физико-механических свойств алюмотитанобариевого цемента

Получение клинкера алюмотитанобариевого цемента основано на твердофазном синтезе соединений заданного состава и структуры в системе $BaO - Al_2O_3 - TiO_2$. Качественный состав цемента представлен алюминатом бария ($BaAl_2O_4$) и титанатом бария ($BaTiO_3$). Изучалось влияние количественного соотношения этих соединений на его физико-механические свойства с целью разработки оптимальных составов цемента.

Режим обжига сырьевых смесей клинкера алюмотитанобариевого цемента был принят после практической проверки его влияния на физико-механические свойства цемента. Проверочные испытания проводились следующим образом: исходные сырьевые компоненты $BaCO_3$, Al_2O_3 и TiO_2 , взятые из расчета получения в клинкере соотношения $BaAl_2O_4 : BaTiO_3 = 1 : 4$ подвергали обжигу при температуре 1300 °С и 1450 °С в течении 4 часов. Охлаждение клинкера осуществлялось со скоростью 150 – 200 °С. Обожженные брикеты размалывали до тонкости, характеризующейся полным проходом через сито № 008. Результаты испытаний полученных цементов представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Влияние режима обжига сырьевых смесей клинкера
на физико-механические свойства цемента

№ п/п	Температура обжига, °С	Предел прочности при сжатии, МПа, через			
		1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
1	1300	Тесто быстро схватывается и твердеет. Через 1 сутки образцы покрываются сетью трещин и в дальнейшем разрушаются			
2	1450	30,5	41,8	49,0	50,2

Как видно из табл. 5.5 цемент из клинкера, полученного обжигом при температуре 1300 °С, является быстрогидратирующимся и при твердении деструктивные процессы проявляются настолько сильно, что приводят к разрушению цементного камня. Для получения качественного цемента за счет твердофазных реакций температура обжига сырьевых смесей должна находиться в пределах 1450 – 1500 °С с выдержкой при максимальной температуре в течении 3 – 4 часов.

Микроструктура алюмотитанобариевого клинкера, полученного обжигом при температуре 1450 °С с выдержкой 4 часа, тонкозернистая и представлена, в основном, анизотропным веществом. Форма зерен изометричная, реже призматическая. Встречаются ориентированные зерна с низкой интерференционной окраской. Слабее выражены пинаксидальные зерна. Зерна с удлиненно призматическим обликом характеризуются прямым погасанием. Иногда наблюдаются агрегатные скопления кристаллов. Размер зерен варьирует от 2 до 15 мкм, встречаются более крупные кристаллы до 30 – 40 мкм.

Электронно-микроскопические исследования клинкера алюмотитанобариевого цемента (рис. 5.18) показывают, что он обладает очень высокой плотностью.

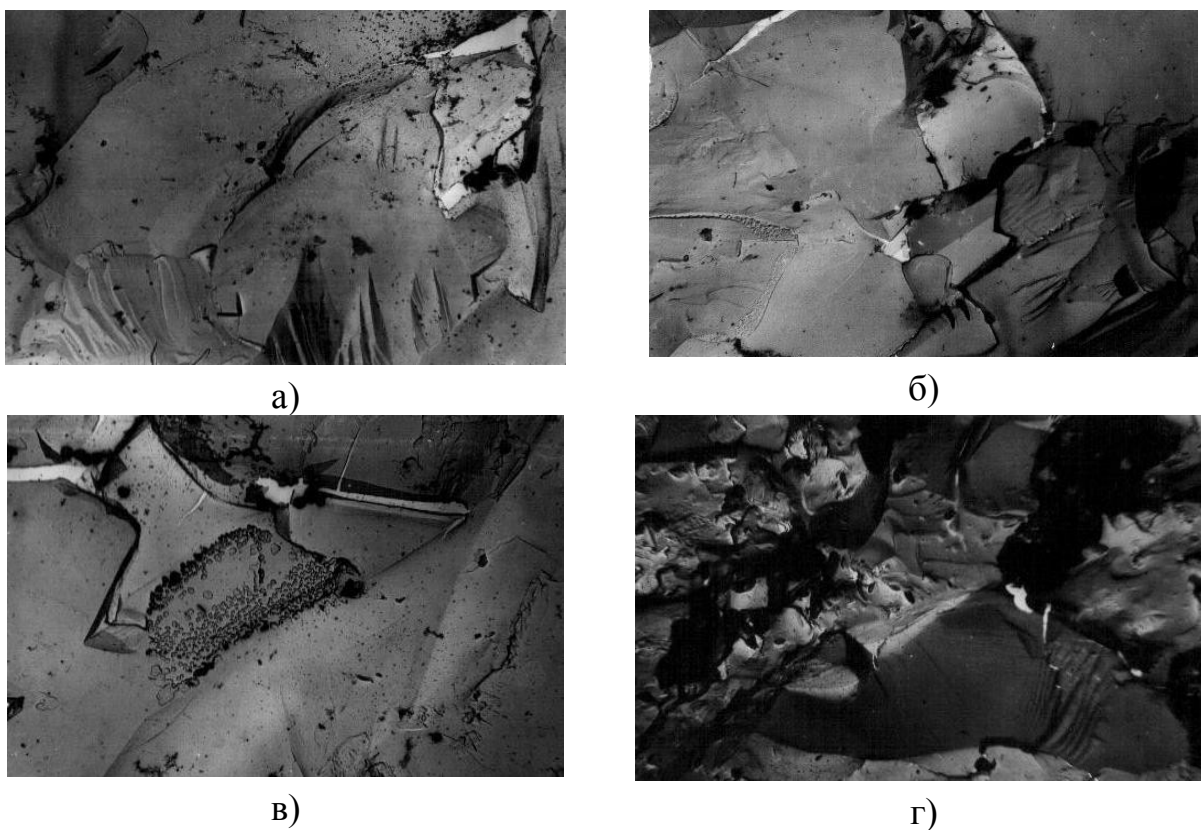


Рис. 5.18 – Электронные микрофотографии реплик с поверхности свежего скола алюмотитанобариевого клинкера состава: 20 % BaAl_2O_4 + 80 % BaTiO_3 , полученного обжигом при 1450 °С

Излом клинкера характеризуется раковистой структурой с беспорядочным распределением кристаллических фаз (рис. 5.18, в). Размеры кристаллов достигают 20 мкм и более. Наблюдаются также небольшие (~3 мкм) кристаллы пластинчатой конфигурации гексагонального типа, которые располагаются в промежутках между крупными кристаллами (рис. 5.18, б). На рис. 5.18, б видны поры сферической и треугольной формы вдоль границы крупного кристалла. Размер пор – около 0,1 мкм. На основании данных электронно-микроскопического анализа можно утверждать, что в процессе спекания клинкера алюмотитанобариевого цемента происходит рекристаллизация кристаллов титаната бария, в межзерновом пространстве располагаются кристаллы алюмината бария. Такая структура клинкера обуславливает высокую размалываемость последнего.

Клинкер, обожженный при температуре 1500 °С, представлен на 95 – 97 % анизотропной и на 3 – 5 % изотропной фазами. Форма

зерен изменяется от призматической к изометрической. Изотропная фаза имеет показатель преломления несколько выше $N_{cp} = 1,754$, однако характеризуется слабым рельефом, что позволяет отнести её к стеклу.

Для изучения вяжущих свойств составов системы $BaAl_2O_4 - BaTiO_3$ исходные сырьевые смеси составляли из расчета получения при обжиге в клинкере следующих соотношений $BaAl_2O_4 : BaTiO_3 = 1 : 19; 1 : 9; 1 : 4, 1 : 1,5; 1 : 1; 1,5 : 1; 4 : 1$. Смеси размалывали и обжигали по методике, приведенной выше. Помол клинкера осуществляли до тонкости, характеризующейся удельной поверхностью $400 - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Химический, минералогический состав цементов, а также результаты физико-механических испытаний образцов, изготовленных из теста нормальной густоты, приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Химический и минералогический составы, физико-механические свойства алюмотитанобариевого цемента

№ п/п	Химический состав цемента, масс. %			Минералогический состав, масс. %		В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа, через			
	BaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	BaAl ₂ O ₄	BaTiO ₃		1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	60	40	–	100	–	0,17	45,0	82,0	65,0	67,0
2	65,45	2,00	32,5 5	5	95	0,12	15,0	26,0	28,5	30,0
3	65,17	4,00	30,8 3	10	90	0,13	18,0	30,0	39,8	42,0
4	64,60	8,00	27,4 0	20	80	0,13	30,8	42,0	48,4	50,6
5	63,44	16,00	20,5 6	40	60	0,14	47,8	86,8	90,5	91,6
6	62,87	20,00	17,1 3	60	40	0,15	48,3	89,3	92,0	93,2
7	62,30	24,00	13,7 0	60	40	0,15	59,4	90,7	94,5	101,8
8	61,15	32,00	6,85	80	20	0,15	61,4	98,5	99,7	113,0
9	65,74	–	34,2 6	–	100	не схватывается				

Исследования показали (табл. 5.6), что все составы бинарной системы $BaAl_2O_4 - BaTiO_3$ обладают резко выраженными вяжущими

свойствами. Полученные цементы характеризуются низким водоцементным отношением ($V/C = 0,22 - 0,15$) и относятся к быстротвердеющим и высокопрочным (предел прочности при сжатии в возрасте 7 суток твердения составляет $28,5 - 99,7$ МПа).

Следует отметить, что при содержании в составе цемента 20–60 масс. % $BaTiO_3$ прочность образцов на 5 – 16 % превышает прочность образцов на основе алюмината бария. Кроме того, алюминату бария в процессе твердения характерно снижение прочности вследствие чрезмерной быстрой гидратации и проявления деструктивных процессов. Такого явления у алюмотитанобариевого цемента не наблюдается, что может быть объяснено снижением скорости гидратации алюминатной составляющей цемента в присутствии титаната бария.

При дальнейшем увеличении количества $BaTiO_3$ в цементе до 80 – 85 масс. % происходит снижение прочности, но и при таком содержании $BaTiO_3$ цемент обладает достаточно высокой механической прочностью к 28 суткам твердения ($30,0 - 50,0$ МПа). Полученные данные позволяют сделать заключение, что находящийся в составе цемента $BaTiO_3$ играет положительную роль в процессе гидратации и синтеза прочности алюмотитанобариевого цемента.

5.7. Исследование электрофизических свойств алюмотитанобариевого цемента

К основным показателям, характеризующим сегнето- и пьезоэлектрические материалы, относятся: химический состав, механическая прочность, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическое сопротивление, точка Кюри, пьезомодули и др. [131 – 133].

Установлено вышеизложенным, что составы бинарной системы $BaAl_2O_4 - BaTiO_3$ обладают вяжущими свойствами (предел прочности при сжатии составов через 28 суток твердения находится в пределах $30,0 - 113,0$ МПа). Представлялось важным изучить влияние минералогического состава алюмотитанобариевого цемента на его электрофизические свойства.

Образцы для исследования готовились в форме дисков диаметром $(2 - 5) \cdot 10^{-2}$ м и толщиной $(0,2 - 0,6) \cdot 10^{-2}$ м методом прессования. Образцы твердели на воздухе в течение 7 суток, после чего поверхность образцов шлифовалась до получения минимума шероховатостей. На отшлифованные поверхности наносились электроды из суспензии коллоидного графита, меди и алюминия методом вакуумной металлизации.

После нанесения электродов из суспензии коллоидного графита образцы высушивали при температуре $110 - 20$ °С. Затем производились измерения емкости (С), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \sigma$) и электрического сопротивления (R) образцов.

По данным измерения емкости (С) диэлектрическая проницаемость (ϵ) определялась расчетным путем [132]. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) образцов вычислялось по формуле, приведенной там же. Результаты испытаний и рассчитанные параметры приведены в табл. 5.7.

В табл. 5.7 приводятся электрофизические свойства образцов керамического титаната бария, который был получен обжигом при температуре 1400 °С из предварительно синтезированной при температуре 1350 °С шихты $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$.

Таблица 5.7

Электрофизические свойства различных составов алюмотитанобариевого цемента

№ п/п	Минералогический состав цемента, %		Диэлектрическая проницаемость		Тангенс угла диэлектрических потерь		Удельное объемное электросопротивление, Ом·см
	BaAl_2O_4	BaTiO_3	При 50 Гц, $E=1,6\text{кВ}$	При 10^3 Гц	При 50 Гц, $E=1,6\text{кВ}$	При 10^3 Гц	
1	5	95	1000-1016	700 - 753	0,12	0,03 - 0,08	$7,5 \cdot 10^9$
2	10	90	960-1022	490 - 512	0,13	0,06 - 0,09	$3,2 \cdot 10^9$
3	20	80	1000-1163	381 - 435	0,14	0,08 - 0,13	$2,0 \cdot 10^9$
4	40	60	-	320 - 123	-	0,14 - 0,25	$3,3 \cdot 10^9$
5	60	40	-	260 - 298	-	0,2 - 0,3	$5 \cdot 10^8$
6	80	20	-	180 - 254	-	0,3 - 0,5	-
7	100	-	-	20 - 28	-	0,05 - 0,08	-
8	керамический BaTiO_3		-	1860-1900	-	0,009-0,01	$10^{12} - 10^{13}$

Как видно из табл. 5.7, высокими значениями диэлектрической проницаемости отличаются цементы, содержащие 60 – 95 масс. % титаната бария. Цементы с более низким содержанием титаната бария характеризуются пониженной сегнетоактивностью. Тангенс угла диэлектрических потерь алюмотитанобариевого цемента возрастает с увеличением содержания в его составе алюмината бария.

Удельное объемное электросопротивление алюмотитанобариевого цемента при комнатной температуре составляет величину $(3-7,5) \cdot 10^9$ Ом·см. С повышением температуры электросопротивление падает и при температуре 700 °С составляет $(1,1 - 16) \cdot 10^{13}$ Ом·см.

Зависимость диэлектрической проницаемости алюмотитанобариевого цемента от напряженности электрического поля представлена на рис. 5.19.

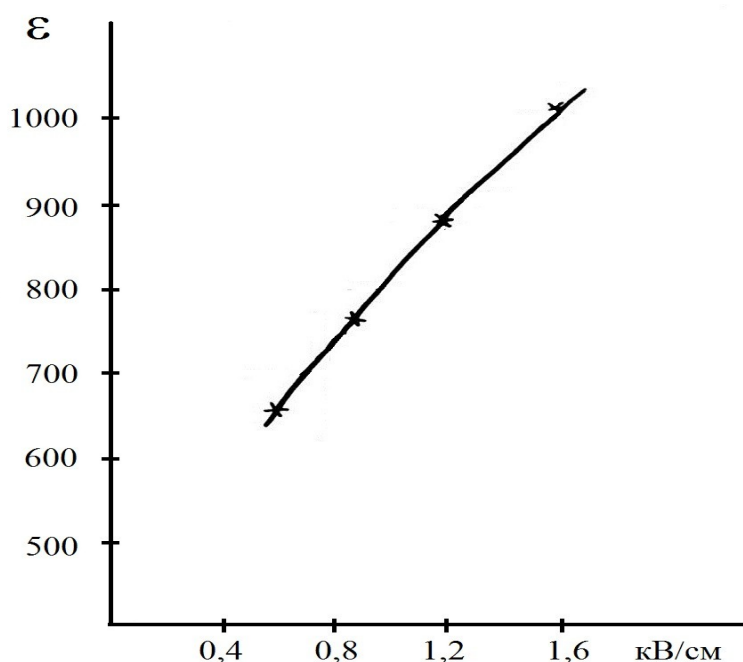


Рис. 5.19 – Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля алюмотитанобариевого цемента состава: 20 масс. % BaAl_2O_4 + 80 масс. % BaTiO_3

Из рис. 5.19 видно, что с увеличением напряженности электрического поля величина диэлектрической проницаемости возрастает.

Для алюмотитанобариевого цемента характерен резко выраженный максимум в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры (рис. 5.20).

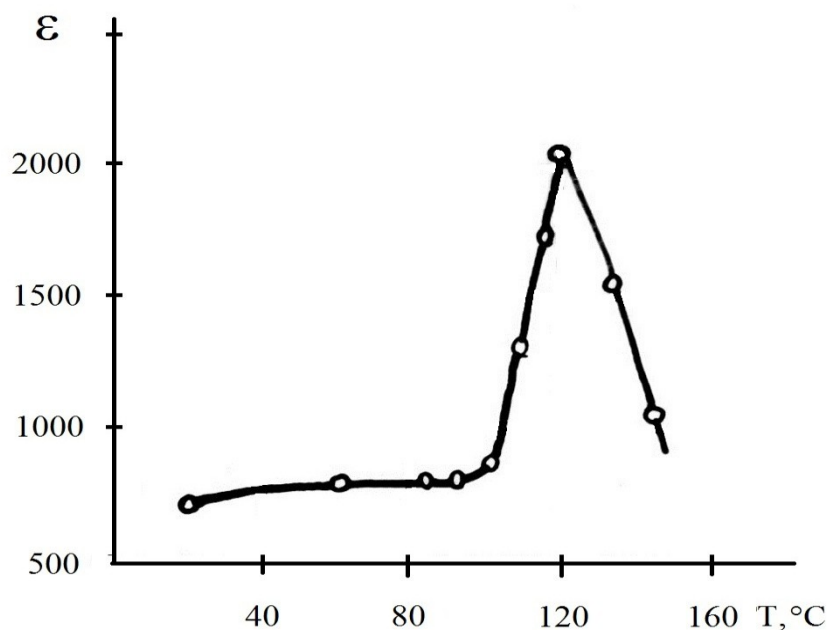


Рис. 5.20 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры алюмотитанобариевого цемента состава 5 масс. % $BaAl_2O_4$ + 95 масс. % $BaTiO_3$

Точка Кюри алюмотитанобариевого цемента определена и равна 120 °С.

До процесса поляризации алюмотитанобариевый цемент является изотропным материалом и не обладает пьезоэлектрическими свойствами. В алюмотитанобариевом цементе отдельные, хаотически расположенные кристаллики титаната бария делятся на домены с различным направлением спонтанной поляризации.

Под влиянием внешнего электрического поля происходит переориентация поляризации титаната бария в алюмотитанобариевом цементе и появляется результирующая поляризация у образцов в целом.

После выключения внешнего электрического поля в алюмотитанобариевом цементе сохраняется остаточная поляризация, что обеспечивает проявление пьезоэлектрических свойств у цемента.

Поляризацию образцов алюмотитанобариевого цемента производили на воздухе с подогревом до температуры 90 – 118 °С при напряженности постоянного электрического поля 0,2 ÷ 0,4 кВ/мм. Поляризационная установка состоит из термостата, устройства для установки образцов, обеспечивающего надежные контакты, а также двух соединенных последовательно универсальных источников питания УИП-1. Продолжительность действия напряжения при поляризации образцов алюмотитанобариевого цемента составляла 1 час при поддержании максимальной температуры нагрева, и 1 час в процессе последующего охлаждения до комнатной температуры. Образцы помещались в термостат и подвергались действию постоянного напряжения после достижения максимальной температуры нагрева.

Измерение пьезоэлектрического модуля d_{33} образцов алюмотитанобариевого цемента производилось в статическом режиме с помощью измерительного усилителя У2-6 непосредственно после поляризации, спустя один и трое суток. Механическое сжатие образцов осуществлялось с помощью электромагнитного устройства; регулировку напряжения в электромагнитном устройстве осуществляли с помощью ЛАТР типа РНО-250-2. У пьезомодуля d_{33} первый индекс относится к электрическому полю в направлении поляризации образцов. В случае диска – это поле параллельно направлению толщины. Второй индекс относится к деформации, параллельной направлению поляризации и совпадающей по направлению в диске с его толщиной.

Количественные значения пьезоэлектрического модуля образцов алюмотитанобариевого цемента получены сравнением с величиной пьезоэлектрического модуля d_{33} в поляризованных в тех же условиях образцов керамического титаната бария, полученного обжигом при температуре 1400 °С предварительно синтезированной при температуре 1350 °С шихты $BaCO_3 : TiO_2 = 1 : 1$.

Величину пьезоэлектрического модуля d_{33} образцов керамического титаната бария, в свою очередь, вычисляли из сравнения с известной величиной пьезомодуля d_{33} промышленной марки керамического материала ЦТС-19 (цирконотитанат свинца).

Значения пьезоэлектрических модулей d_{33} различных составов алюмотитанобариевого цемента приведены в табл. 5.8.

Данные таблицы 5.8 показывают, что величина пьезомодуля d_{33} образцов алюмотитанобариевого цемента тем выше, чем выше содержание титаната бария в составе алюмотитанобариевого цемента, который является носителем пьезоэлектрических свойств. Спустя трое суток после поляризации не наблюдается изменения пьезосвойств поляризованных образцов как алюмотитанобариевого цемента, так и керамики титаната бария.

Таблица 5.8

Пьезоэлектрический модуль d_{33} различных составов алюмотитанобариевого цемента

№ п/п	Минералогический состав цемента, %		Пьезомодуль $d_{33} \cdot 10^{12}$, К/Н		
	BaAl ₂ O ₄	BaTiO ₃	Непосредственно после поляризации	Через 1 сутки	Через 3 суток
1	10	90	0,7 – 0,98	0,7 – 0,98	0,7 – 0,98
2	20	80	0,66 – 0,92	0,66 – 0,92	0,66 – 0,92
3	40	60	0,6 – 0,84	0,6 – 0,84	0,6 – 0,84
4	керамика	BaTiO ₃	1,0 – 1,4	1,0 – 1,4	1,0 – 1,4

Пьезомодуль d_{33} образцов керамики титаната бария, поляризация которых осуществлялась в тех же условиях, что и образцов алюмотитанобариевого цемента, всего в 1,4 – 1,6 раза выше пьезомодуля d_{33} алюмотитанобариевого цемента.

На рис. 5.21 представлены результаты измерения пьезозаряда для образцов алюмотитанобариевого цемента, возникающего при сбросе механической нагрузки.

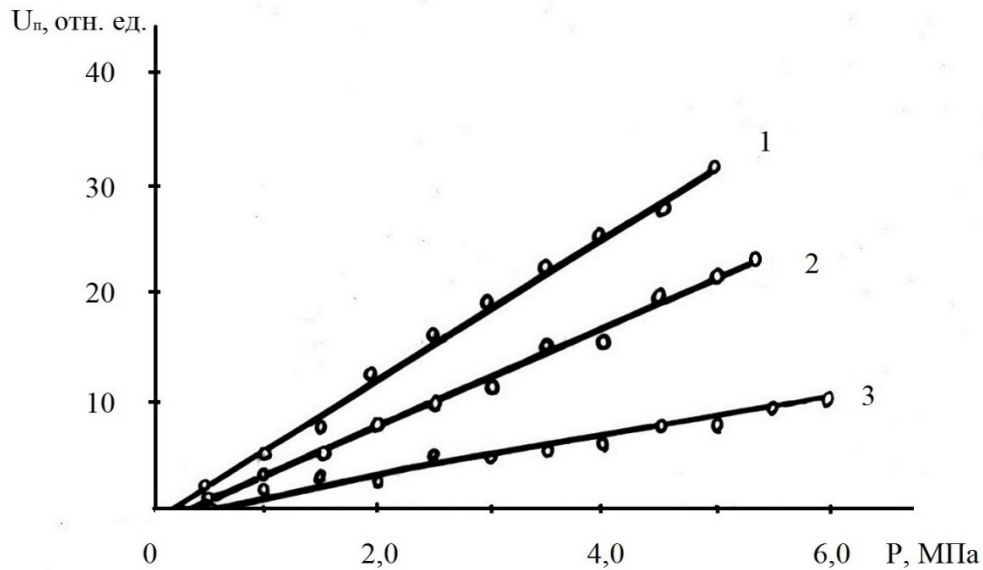


Рис. 5.21 – Зависимость пьезозаряда различных составов алюмотитанобариевого цемента от внешней механической нагрузки.

Из приведенных данных видно, что пьезозаряд линейно растет с увеличением внешней механической нагрузки, величина пьезозаряда больше у цемента, состав которого содержит большее количество титаната бария.

Результаты исследований электрофизических свойств алюмотитанобариевого цемента показывают, что в процессе гидратации и твердения цемента тетрагональная структура титаната бария не изменяется и сохраняет присущие ей сегнетоэлектрические свойства.

Представляло значительный интерес изучить влияние термообработки на электрофизические свойства образцов алюмотитанобариевого цемента.

Отпрессованные из алюмотитанобариевого цемента образцы твердели в течение 1 суток на воздухе, а затем подвергались термообработке при температуре 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 час. После охлаждения поверхность образцов шлифовалась. Electrodes из алюминия наносились методом вакуумной металлизации.

Составы алюмотитанобариевого цемента и результаты испытаний представлены в табл. 5.9 и на рис. 5.22.

Таблица 5.9

Электрофизические свойства алюмотитанобариевого цемента
после термообработки при 1400 °С

№ п/п	Минералогический состав цемента, %		Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь	Пьезомодуль $d_{33} \cdot 10^{12}$, К/Н
	BaAl ₂ O ₄	BaTiO ₃			
1	5	95	1500 – 1520	0,014 – 0,016	1,2 – 1,68
2	20	80	650 – 700	0,05 – 0,06	0,8 – 1,12
3	керамика	BaTiO ₃	1800 – 1900	0,008 – 0,009	1,0 – 1,4

Анализ данных табл. 5.9 показывает, что термообработка алюмотитанобариевого цемента приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости, снижению тангенса угла диэлектрических потерь и повышению пьезомодуля d_{33} .

Электрофизические свойства термообработанного алюмотитанобариевого цемента состава 5% BaAl₂O₄ + 95% BaTiO₃ незначительно отличаются по своим абсолютным значениям от аналогичных показателей керамики титаната бария (табл. 5.9. рис. 5.22).

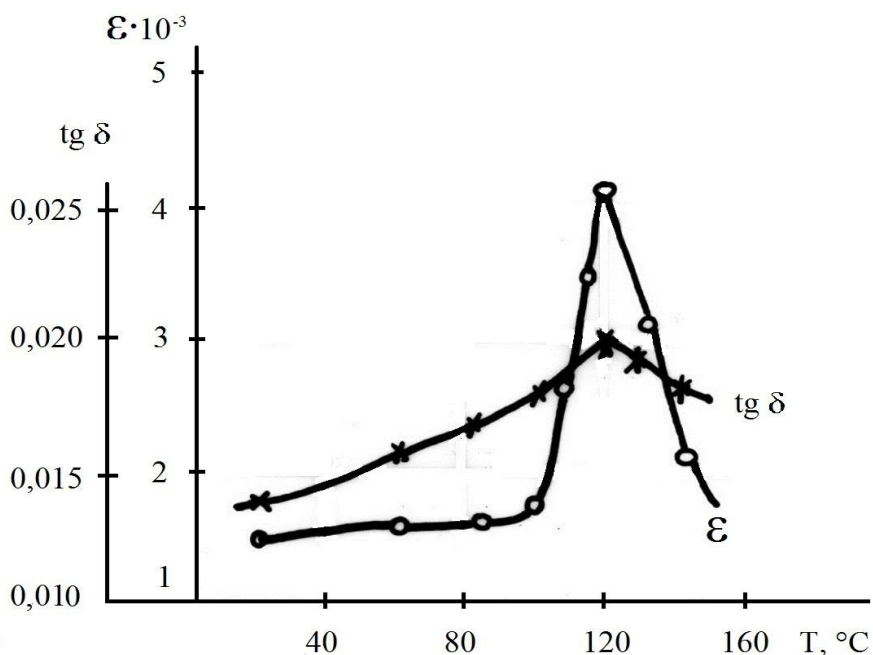


Рис. 5.22 – Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры алюмотитанобариевого цемента после термообработки при 1400 °С

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о возможности использования алюмотитанобариевого цемента в технике, применяющей сегнето- и пьезоэлектрические материалы и изделия на их основе.

5.8. Исследование процессов гидратации и продуктов твердения алюмотитанобариевого цемента

Минералогический состав алюмотитанобариевого цемента представлен алюминатом бария и титанатом бария, которые определяют его технические свойства; сегнетоэлектрические свойства цемента обуславливаются наличием в его составе титаната бария, имеющего структуру перовскита. Гидравлические свойства цемента проявляются, главным образом, за счет гидратации алюмината бария, однако механическая прочность алюмотитанобариевого цемента выше таковой для цемента на основе алюмината бария.

С целью выяснения процессов, протекающих при гидратации и твердении алюмотитанобариевого цемента и сопутствующих образованию высокопрочного цементного камня, были проведены исследования продуктов твердения последнего.

Данные микроскопического анализа проб затвердевшего АТБ-цемента показывают, что продукты гидратации представлены кристаллической и коллоидной фазами. В преобладающем количестве присутствуют кристаллы $BaTiO_3$ с высоким двупреломлением, а также мелкодисперсные игольчатые гидроалюминаты бария с $N_g = 1,540$, $N_p = 1,537$ (BaH_6); $N_g = 1,533$, $N_p = 1,544$ (BaH_7); $N_g = 1,676$, $N_p = 1,642$ (B_2AH_{4-5}); и негидратированный $BaAl_2O_4$. Коллоидная масса, возникающая в процессе гидратации АТБ-цемента, является гетерогенной. Она состоит из смешанных тонкодисперсных гелеобразных масс гидроалюминатов бария и гидроксидов $Ba(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$. Зафиксировать аморфный гидроксид титана с помощью оптического микроскопа в затвердевшем цементе представляет определенную трудность ввиду исключительно малых размеров геля ($< 0,01 \cdot 10^{-6}$ м).

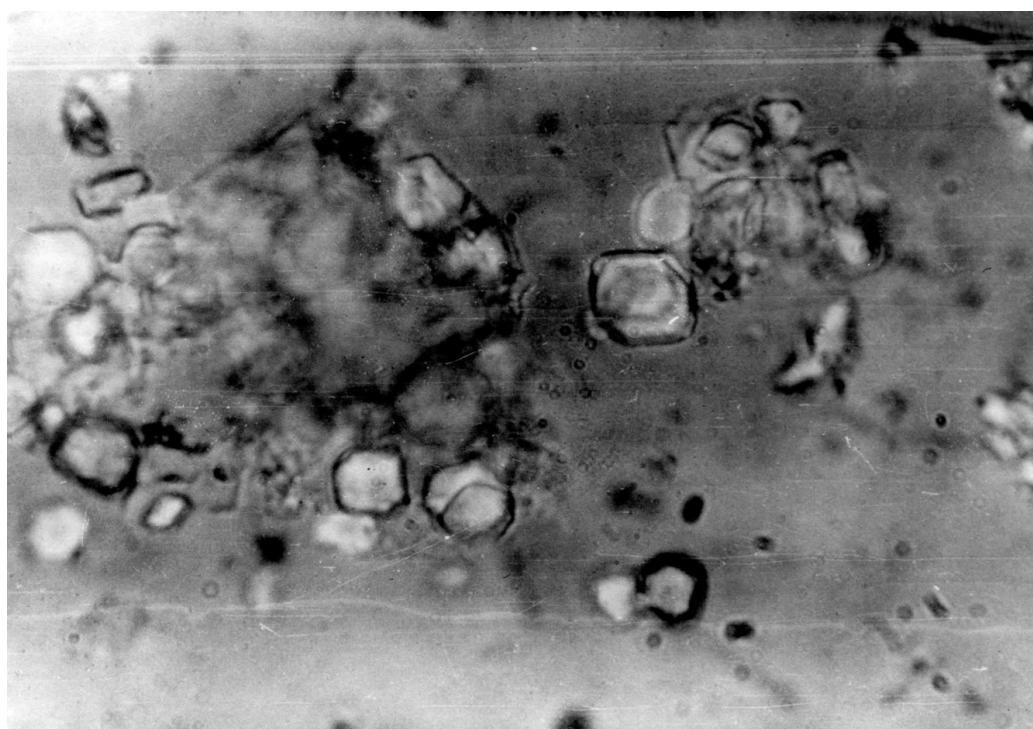
Микроскопическими исследованиями гидратированного титаната бария обнаружено образование на поверхности зерен

последнего гелевидной оболочки (каймы), которая может быть отнесена к гидроксиду титана (рис. 5.23).

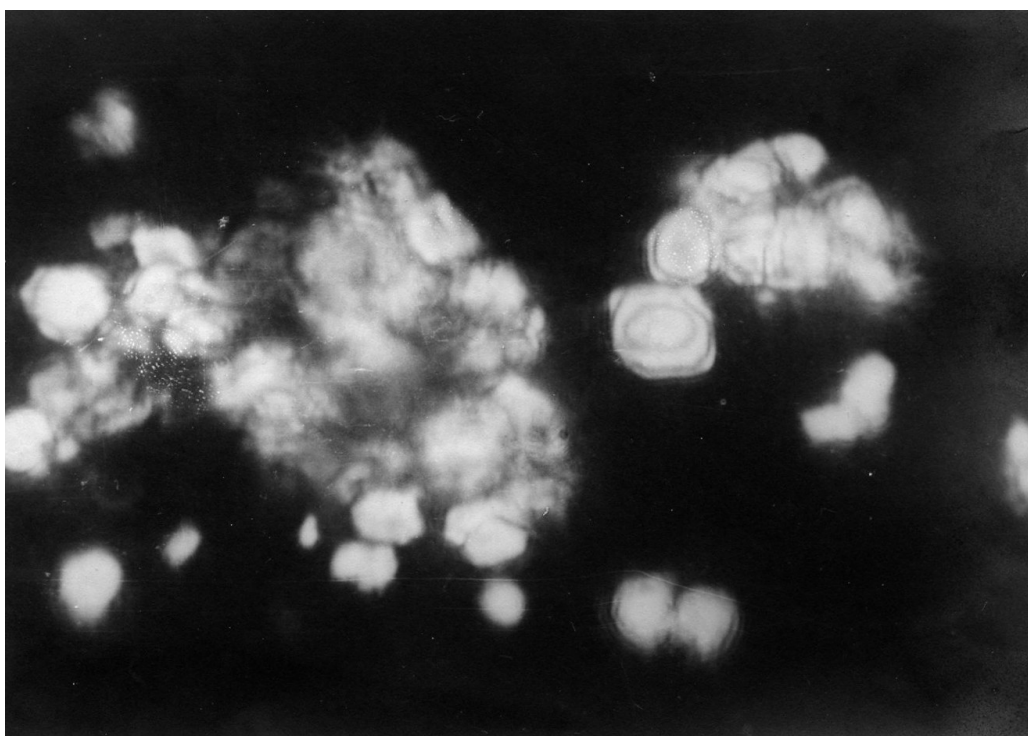
Качественный химический анализ состава жидкой фазы над гидратированным титанатом бария обнаруживает наличие в ней ионов Ba^{2+} и отсутствие ионов Ti^{4+} , что свидетельствует об инкогруэнтном образовании гидроксида титана в процессе гидратации $BaTiO_3$.

Исследования с помощью рентгенографического метода анализа показывают, что основными кристаллическими фазами гидратированного АТБ-цемента являются: гидроалюминат бария BaH_7 ($d \cdot 10^{10} = 4,534; 2,504; 2,438; 2,189; 1,977; 1,279$ м); гидроалюминат бария BaH_6 ($d \cdot 10^{10} = 2,615; 2,261; 2,215; 2,146$ м); гидроалюминат бария B_2AH_5 ($d \cdot 10^{10} = 3,707; 2,336; 1,482; 1,430$ м); алюминат бария $BaAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{10} = 3,156; 2,00; 1,7089; 1,682; 1,633; 1,593; 1,508; 1,348$ м); титанат бария $BaTiO_3$ ($d \cdot 10^{10} = 4,040; 2,864; 2,313; 2,022; 2,00; 1,65$ м).

На основании этих данных можно заключить, что в процессе гидратации и твердения алюмотитанобариевого цемента тетрагональная структура $BaTiO_3$ не изменяется.



а)



б)

Рис. 5.23 – Петрографические исследования гидратированного BaTiO_3 : а) без анализатора; б) в скрещенных наколах. Темная кайма на зернах кристаллов BaTiO_3 относится к гелю Ti(OH)_4 (увеличение: $\times 60$)

На кривой ДТА гидратированного цемента (рис. 5.24 (4)) наблюдается глубокий эндотермический эффект при температуре 160°C , соответствующий частичному обезвоживанию гидроалюминатов бария к полному разложению гидроксида титана. Незначительный эффект при температуре 380°C отвечает дальнейшему удалению химически связанной воды из гидроалюминатов бария. Это заключение основано на сопоставлении кривых ДТА (рис. 5.24 (5,6)) и ДТГ (рис. 5.24 (2,3)) гидратированных алюмината бария и титаната бария.

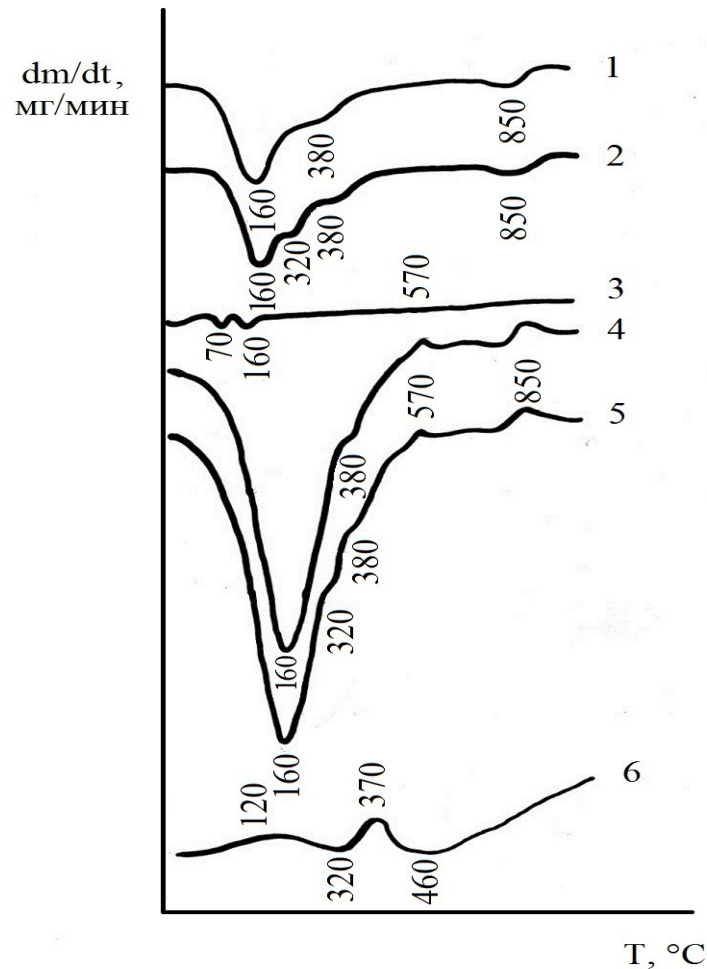


Рис. 5.24 – Кривые ДТГ и ДТА гидратированных: алюмотитанобариевого цемента (1,4), алюмината бария (2,5), титаната бария (3,6).

На кривой ДТА гидратированного алюмината бария имеется три эндотермических эффекта при температуре 160, 320 и 380 °С, которые связаны со ступенчатым характером обезвоживания гидроалюминатов бария, что подтверждается резким ростом скорости потерь в весе образцов при этих температурах (рис. 5.24 (2)).

Экзотермический эффект при температуре 120 °С на кривой ДТА гидратированного титаната бария (рис. 5.24 (6)) обусловлен фазовым переходом последнего из тетрагональной модификации в кубическую [131, 132], который накладывается на эндоэффект полного обезвоживания гидроксида титана [133], на что указывает возрастание скорости потерь в весе образцов при этой температуре (рис. 5.24 (3)). При температуре 370 °С наблюдается экзотермический эффект, соответствующий переходу обезвоженного

гидроксида титана из аморфной в кристаллическую форму [133]. Эти данные показывают, что в процессе взаимодействия титаната бария с водой на поверхности частиц в незначительном количестве образуется аморфный гидроксид титана. Подтверждением этого является ИК-спектр гидратированного титаната бария (рис. 5.25 (4)), который характеризуется поглощением в области $35,85 \text{ м}^{-1}$, отвечающего валентному колебанию ОН-групп [120].

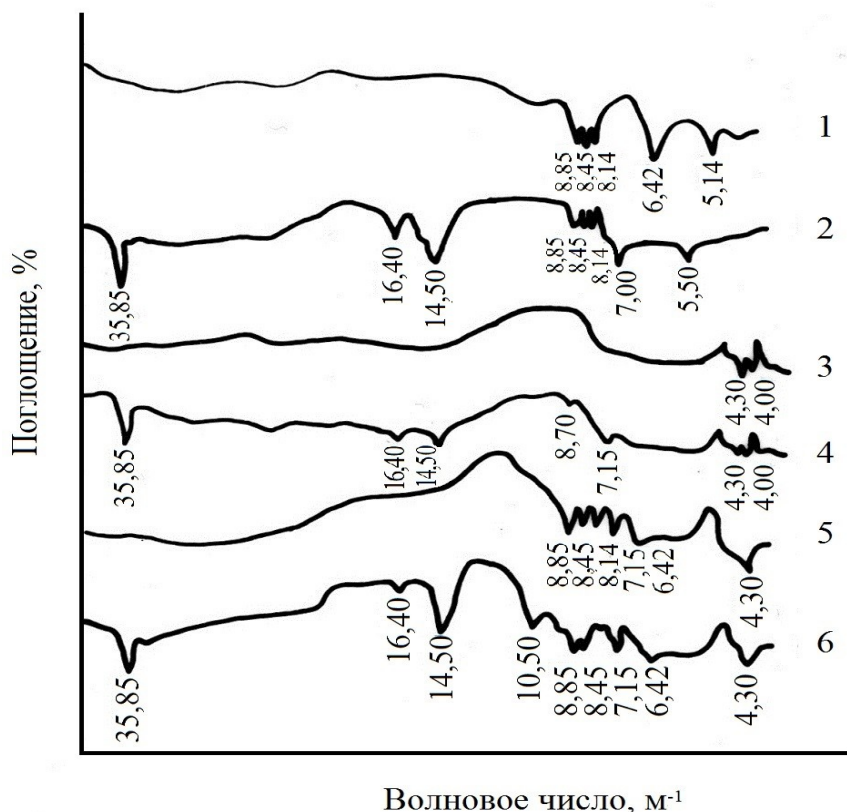


Рис. 5.25 – ИК-спектры исходных и гидратированных алюмината бария (1,2), титаната бария (3,4), алюмотитанобариевого цемента (5,6).

Поглощение при $4,50 - 4,00 \text{ м}^{-1}$ относится к валентному колебанию Ti–O групп в кристаллическом титанате [121].

На инфракрасном спектре гидратированного АТБ-цемента (рис. 5.25 (2)) также наблюдаются спектры поглощения в области $35,90$ и $16,50 \text{ м}^{-1}$, относящиеся соответственно к ОН-группе и деформационным колебаниям Н–О–Н [120]. Поглощение при $14,50$ и $8,70 \text{ м}^{-1}$ отвечает карбонату бария, который образуется при взаимодействии CO_2 воздуха с продуктами гидратации цемента [121]. Полосы при $8,50$ и $4,50 - 4,00 \text{ м}^{-1}$ следует отнести, соответственно, к алюмотитанату бария и титанату бария [120 – 122, 134].

Электронномикроскопические исследования продуктов гидратации АТБ-цемента (рис. 5.26) показывают, что на поверхности титаната бария кристаллизуются в виде пучков и связок игольчатые гидроалюминаты бария ВАН_{6-7} и $\text{В}_2\text{АН}_{4-5}$, состав которых установлен с помощью дебаеграмм [135].



Рис. 5.26 – Гидратированный алюмотитанобариевый цемент под электронным микроскопом; увеличение: $\times 6000$

Наблюдается большое количество исходных непрореагировавших зерен цемента (рис. 5.27, а, б, в), однако каждое из этих зерен покрыто слоем гидратов волокнистой морфологии и кристаллами игольчатой формы, благодаря которым исходные зерна прочно связаны друг с другом. Отмечается наличие большого количества участков, сложенных, по всей вероятности, из мелкодисперсных гидратов или гидрогеля (рис. 5.27, г).

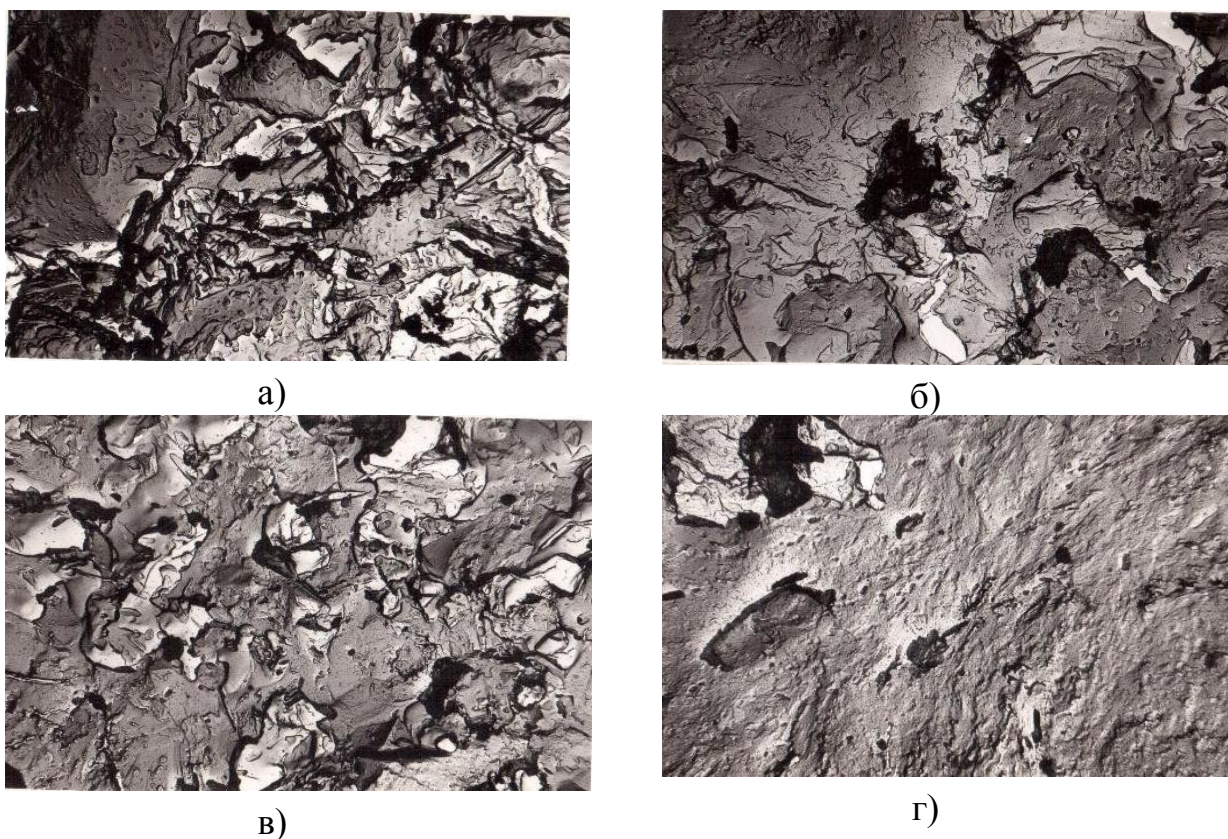


Рис. 5.27 – Электронные микрофотографии реплик с поверхности камня алюмотитанобариевого цемента состава: 20% BaAl_2O_4 + 80% BaTiO_3 :

а, б, в – исходные непрореагировавшие зерна цемента, покрытые гидратами волокнистой морфологии и кристаллами игольчатой формы;
 г – участки, сложенные из мелкодисперсных гидратов или гидрогеля.

Установлено, что тетрагональная структура BaTiO_3 в процессе твердения цемента практически остается без изменения, за исключением тончайшего гидратного слоя на поверхности зерен титаната бария, и сохраняет сегнетоэлектрические свойства. Для кривой ДТА (рис. 5.28, крив. II–III) дегидратированного при температуре 500 °С АТБ-цемента характерен ярко выраженный экзоэффект при температуре 120 °С, соответствующей фазовому переходу тетрагональной модификации BaTiO_3 в кубическую [136, 137].

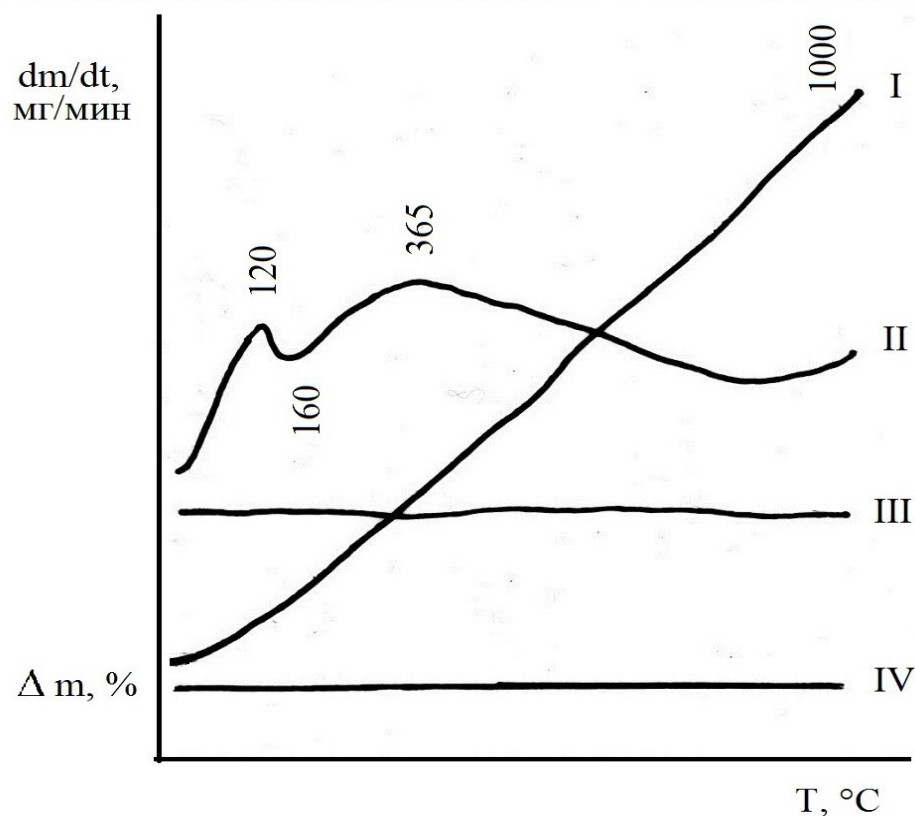
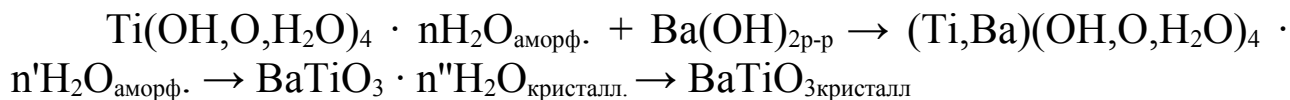


Рис. 5.28 – Дериватограмма дегидратированного при 500°C алюмотитанобариевого цемента состава $20\% \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 80\% \text{BaTiO}_3$:
 I – температура эталонного образца; II – дифференциальная температура;
 III – дифференциальная кривая изменения веса образца;
 IV – кривая изменения веса образца.

Согласно [133] гидроксид титана способен к гидролитической полимеризации с образованием полиядерных комплексов, достигающих размеров коллоидной частицы. В гидроксиде титана могут замещаться оловые и гидроксильные группы, оксо- и аквогруппы другими группами и анионами. В щелочных растворах он способен к катионообменным свойствам.

По данным [138] гидроксид титана при $20 - 100^{\circ}\text{C}$ интенсивно поглощает гидроксид бария из водных растворов. Установлено, что в процессе взаимодействия образуются аморфные фазы смешанных гидроксидов, при кристаллизационном старении которых получается гидратированный титанат бария $\text{BaTiO}_3 \cdot (1,2 - 1,5) \text{H}_2\text{O}$.

Реакция взаимодействия гидроксида титана с раствором гидроксида бария описывается уравнением:



Проведены дальнейшие исследования процессов адсорбции на поверхности титаната бария. Адсорбция оценивалась по изменению концентрации катионов Ba^{2+} и анионов $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе, предварительно приготовленном путем растворения алюмината бария в воде (соотношение 1:100). Растворение производилось до постоянной концентрации катионов Ba^{2+} и анионов $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе, затем титанат бария, измельченный до удельной поверхности $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, смешивался с полученным раствором, и через определенные промежутки времени измерялась концентрация ионов в нем. Смешивание и фильтрование проб производили в закрытых сосудах с целью предотвращения карбонизации материала. Концентрация ионов в растворе определялась с помощью метода атомной адсорбции.

На изотермах адсорбции (рис. 5.29) можно выделить два участка: I–I – на котором преобладают адсорбционные процессы; II–II – характеризует процесс десорбции.

Как видно из рис. 5.29 поверхностью титаната бария лучше адсорбируются катионы Ba^{2+} , анионы $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ адсорбируются в очень незначительном количестве.

Это можно объяснить тем, что при взаимодействии титаната бария с водой на поверхности его зерен образуется гидроксид титана, который в щелочной среде проявляет катионообменные свойства и поглощает ионы Ba^{2+} более интенсивно, чем ионы $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$.

На основании проведенных исследований последовательность процесса гидратации алюмотитанобариевого цемента может быть представлена следующим образом.

При затворении алюмотитанобариевого цемента водой происходит растворение некоторых количеств алюмината бария, наряду с которым протекают процессы гидратации алюмината бария и титаната бария. Гидратация алюмината бария протекает с образованием вначале тонкодисперсных гелеобразных масс гидроалюминатов бария. Гидратация титаната бария сопровождается частичным переходом в раствор BaO и образованием на поверхности зерен исходного BaTiO_3 коллоидного слоя гидроксида титана.

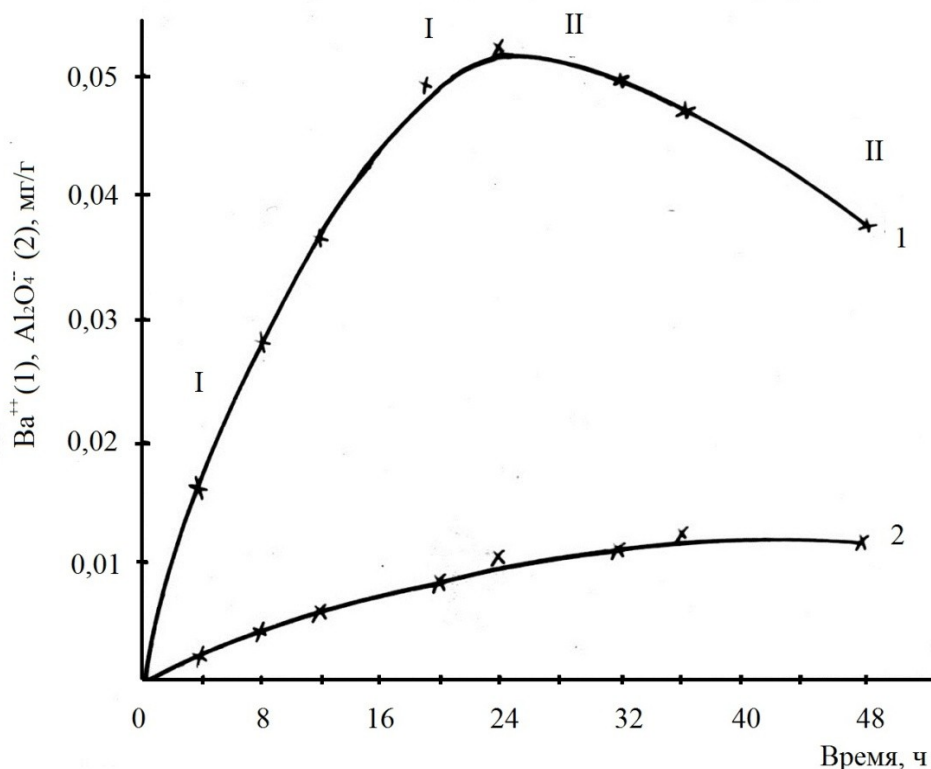


Рис. 5.29 – Изотермы адсорбции ионов Ba^{2+} (1) и $Al_2O_4^{2-}$ (2) поверхностью титаната бария: I–I – участок адсорбции; II–II – участок десорбции.

Растворенный алюминат бария и оксид бария, перешедший в раствор при гидратации $BaTiO_3$, создают сильнощелочную среду ($pH = 12,6$), способствующую проявлению у гидроксида титана катионообменных свойств.

Гидроксид титана, находящийся на поверхности зерен исходного титана бария, поглощает (адсорбирует) из раствора гидроксид бария с образованием на первой стадии смешанных фаз гидроксидов $Ba(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$.

Следующим этапом в твердении алюмотитанобариевого цемента является процесс перекристаллизации гелеобразных масс, возникающих при гидратации алюмината бария, приводящий к появлению пучков и связок мелкокристаллических игольчатых гидроалюминатов бария состава BaH_{6-7} и B_2AlH_{4-5} , и процесс кристаллизационного старения смешанных аморфных фаз гидроксидов $Ba(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$, приводящий к образованию на поверхности исходных зерен титаната бария гидратированного

титаната бария состава $BaTiO_3 \cdot nH_2O$, переходящего со временем в безводный кристаллический титанат бария.

Процесс кристаллизационного старения смешанных аморфных фаз гидроксидов $Ba(OH)_2$ и $Ti(OH)_4$ на поверхности зерен титаната бария можно рассматривать как достройку кристаллической решетки последнего [122]. Такая достройка в процессе твердения алюмотитанобариевого цемента приводит к образованию дополнительных адгезионных и когезионных контактов, способствующих формированию прочной структуры цементного камня.

5.9. Применение алюмотитанобариевого цемента

Проведенные исследования в системе $BaO - Al_2O_3 - TiO_2$ позволили получить алюмотитанобариевый цемент, который можно эффективно использовать как в чистом виде, так и в качестве связки при изготовлении специальных бетонов и бетонных изделий, обладающих сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, при отливке и прессовании заготовок полуфабриката в производстве сегнето- и пьезокерамики на основе титаната бария или его твердых растворов.

5.9.1. Изготовление мишеней из алюмотитанобариевого цемента и испытание их в вакуумной установке напыления типа УРМ 3279013

В настоящее время мишени для катодного напыления пленок титаната бария в вакуумных установках напыления изготавливают по керамической технологии, предусматривающей предварительный синтез $BaTiO_3$ из исходных сырьевых материалов $BaCO_3$ и TiO_2 при температуре 1300 – 1325 °С с выдержкой при этой температуре 2 часа и последующий обжиг заготовки мишени из синтезированного материала при температуре 1400 – 1425 °С в течение 3 часов [140, 141]. Мишени, полученные по керамической технологии, из-за термонапряжений, возникающих в процессе высокотемпературного обжига, обладают низкой термической стойкостью и не позволяют вести процесс напыления пленок с высокой скоростью, так как при

повышении скорости распыления увеличиваются термические градиенты в мишени, она растрескивается и становится непригодной для дальнейшей службы. Керамические мишени титаната бария в условиях распыления в вакуумной установке напыления типа УРМ 3279013 выдерживают 1–2 цикла при скорости напыления 0,065 – 0,07 нм/сек [142].

Для изготовления мишеней использовался алюмотитанобариевый цемент, химический состав и физико-механические свойства которого приведены в табл. 5.10.

Таблица 5.10

Химический состав и физико-механические свойства алюмотитанобариевого цемента

№ п/п	Химический состав цемента, % масс.			Предел прочности при сжатии, МПа, через 1 сутки
	BaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	
1	65,69	1,00	33,31	4,0
2	65,45	2,00	32,55	15,0
3	65,17	4,00	30,83	18,0
4	64,59	8,00	27,41	30,0
5	64,02	12,00	23,98	38,0

Мишени изготавливались в виде дисков диаметром (0,05 – 0,07) x (0,01 – 0,015) м методом прессования «жестких» смесей цемента с водой (В/Ц = 0,06) при давлении 60 МПа, которые выдерживали в воздушных условиях 24 часа.

Испытание мишеней проводили в катодном узле вакуумной установки напыления типа УРМ 3279013 в лаборатории спецвакуумной микроэлектронной технологии Киевского политехнического института.

Целью испытаний являлось определение максимального числа рабочих циклов мишеней, изготовленных на основе алюмотитанобариевого цемента с последующей оценкой электрофизических свойств напыленных пленок.

Рабочие условия испытаний следующие:

вакуум – $1,5 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст.;

температура – 800 °С;

скорость напыления – 0,2 – 1,2 нм/сек.

Результаты испытаний по определению числа рабочих циклов мишеней и электрофизических показателей напыленных пленок приведены в табл. 5.11. Для сравнения в табл. 5.11 приводятся характеристики керамических мишеней на основе BaTiO_3 и электрофизические свойства напыленных из них пленок. Номер мишени в табл. 5.11 соответствует порядковому номеру цемента в табл. 5.10.

Таблица 5.11

Физико-технические свойства мишеней на основе алюмотитанобариевого цемента и электрофизические характеристики напыленных пленок

№ п/п	Наименование показателя	Мишени на основе алюмотитанобариевого цемента					Керамическая мишень BaTiO_3
		1	2	3	4	5	
1	Число рабочих циклов при распылении	3*	16	18	20	24	1 – 2*
2	Скорость напыления, нм/сек	0,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,065 – 0,07
3	Величина диэлектрической проницаемости пленок	1400 – 1600	1400– 1600	1400 – 1600	1400 – 1600	1400 – 1600	1400 – 1600
4	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,01 – 0,03	0,01 – 0,03	0,01 – 0,03	0,02 – 0,04	0,06 – 0,10	0,01 – 0,03

*–Трещины появляются в первом цикле.

Анализ данных табл. 5.11 показывает, что мишени, изготовленные на основе алюмотитанобариевого цемента, выдерживают 16 – 20 циклов распыления при скорости напыления 1,2 нм/сек, что в 8 – 10 раз превышает срок службы керамических мишеней титаната бария, и при этом позволяет в 18 раз повысить скорость напыления пленок.

Такое увеличение срока службы мишеней на основе алюмотитанобариевого цемента и повышение скорости напыления по сравнению с керамическими мишенями титаната бария обусловлены структурой мишени. Основной структуры мишени

являются зерна титаната бария, между которыми находится прослойка мельчайших гидроалюминатов бария, гидроксида титана и гидратированного титаната бария, которые образуются при гидратации и твердении цемента. Вода в гидроалюминатах бария носит цеолитный характер и при распылении удаляется в широком интервале температур без разрушения кристаллической решетки алюмината бария, что обеспечивает сохранение механической прочности мишени. Гидратированный титан бария обезвоживается с образованием кристаллического титаната бария. Эти процессы способствуют увеличению микропористости мишени за счет возникновения молекулярных пор. Такой характер структуры смягчает возникающие при распылении термические напряжения, и мишень длительное время не разрушается, выдерживая при этом повышенные мощности распыления.

Электрофизические показатели пленок, напыленных из мишеней на основе алюмотитанобариевого цемента, составы которого содержат 2 – 10 масс. % оксида алюминия, не уступают по своим значениям аналогичным показателям пленок, напыленных из керамических мишеней $BaTiO_3$. Мишени, изготовленные из цемента, содержание оксида алюминия в составе которого превышает 10 масс. %, также позволяют получать при распылении пленки с высокой диэлектрической проницаемостью, однако величина тангенса угла диэлектрических потерь у них возрастает, что ухудшает качество последних.

На основе проведенных испытаний можно заключить, что оптимальными составами алюмотитанобариевого цемента для изготовления безобжиговых высокоэффективных мишеней, используемых при вакуумном напылении пленок сегнетоэлектрического титаната бария, являются цементы с содержанием в своем составе 2 – 10 % оксида алюминия.

5.9.2 Получение и исследование свойств алюмотитанобариевого бетона

Эксплуатация электродинамических преобразований электрической энергии конденсаторов в ударный импульс для геофизических исследований [143] связана с необходимостью

постоянного определения формы и амплитуды ударного импульса, так как эти параметры определяют амплитуду и спектр возбуждаемых сейсмических колебаний.

В настоящее время для измерения динамических процессов наиболее широко применяют пьезоэлектрические датчики, в которых в качестве чувствительного элемента используют моно- или поликристаллические материалы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами.

Действие пьезоэлектрических датчиков основано на использовании прямого пьезоэффекта, когда прикладываемое к граням кристалла давление преобразовывается в электрические заряды. При размещении пьезоэлемента между инертной массой и плоскими катушками электродинамического преобразователя на него будут воздействовать импульсы силы, возникающие при протекании электрического тока по катушкам. Вследствие стремления инерционного элемента сохранить состояние покоя, пьезоэлемент деформируется от воздействия на него инерционной силы $F = m \cdot a$, где m – масса инерционного элемента; a – передаваемое ускорение. В случае продольного пьезоэлектрического эффекта количество электричества, возникающего на гранях кристалла при его сжатии, будет выражаться равенством:

$$Q = d \cdot S \cdot p;$$

где Q – возникающий заряд; d – пьезоэлектрический модуль; S – площадь пластины, подвергаемой сжатию; p – давление.

Отличительной особенностью датчика импульсов давления для геофизических устройств является: низкочастотный диапазон регистрируемых колебаний; необходимость уменьшения влияния на выходной сигнал датчика его собственных резонансных колебаний при воздействии ударных импульсов. Выполнение условий получения от датчика большого Q при значительной величине затухания резонансных колебаний может быть достигнуто путем применения в качестве материала датчика, обладающего пьезоэлектрическими свойствами, бетона на основе алюмотитанобариевого цемента и заполнителя титаната бария.

5.9.2.1. Подбор оптимального гранулометрического состава заполнителя для бетона

С целью получения бетона высокой прочности, плотности и однородности, обеспечивающих необходимую эксплуатационную надежность изделиям, был произведен подбор оптимального гранулометрического состава заполнителя, оказывающего значительное влияние на вышеперечисленные параметры.

При проведении экспериментов в качестве связки использовался алюмотитанобариевый цемент состава: 40 % $BaAl_2O_4$ + 60 % $BaTiO_3$ в количестве 20 % от веса смеси. В качестве заполнителя применяли титанат бария, полученный синтезом при температуре 1400 °С, с последующим дроблением и фракционированием.

Бетонные образцы диаметром $15 \cdot 10^{-3}$ м изготавливали методом двухстороннего прессования «жестких» смесей бетона ($B/T = 0,06$) при давлении 100 МПа.

Для определения оптимального соотношения размера зерен смежных фракций заполнителя использовали формулу, приведенную в [144]:

$$d_n / d_{n-1} = 0,226,$$

где d_n – средний диаметр зерен более мелкой (последующей) фракции; d_{n-1} – средний диаметр зерен более крупной (предшествующей) фракции.

Определение количественного соотношения смежных фракций заполнителя производилось с помощью математического метода планирования эксперимента при изучении диаграмм «состав–свойство» (симплекс–решетчатые планы Г. Шеффе) [103, 145]. Для описания зависимости свойств бетона от количественного соотношения фракций заполнителя использовался полином неполного третьего порядка:

$$y = B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + B_{123}X_1X_2X_3.$$

Минимальное число экспериментов для определения коэффициентов полинома неполного третьего порядка равно 7 [103].

Матрица планирования экспериментов и результаты испытаний физико-механических свойств бетонов приведены в табл. 5.12.

По результатам экспериментов, приведенным в табл. 5.12, используя формулы Г. Шеффе [103], рассчитали коэффициенты полиномов, выражающих зависимость прочности и пористости от гранулометрического состава заполнителя.

Таблица 5.12

Матрица планирования экспериментов и результаты испытаний физико–механических свойств бетонов

№ п/п	Обозначение и физический смысл факторов				
	X ₁	X ₂	X ₃	y _σ	y _n
	Фракции заполнителя, в дол. единицы			Экспериментальные определения	
	10 ⁻³ м (1,25 – 0,63)	10 ⁻³ м (0,63 – 0,315)	10 ⁻³ м (0,315 – 0,15)	Предел прочности при сжатии, МПа	Открытая пористость, %
1	1	0	0	51,2	24,3
2	0	1	0	63,5	21,0
3	0	0	1	67,2	20,82
4	0,5	0,5	0	57,5	23,60
5	0,5	0	0,5	74,1	18,65
6	0	0,5	0,5	69,7	20,60
7	0,33	0,33	0,33	73,2	19,60
8 прове р.	0,5	0,3	0,2	68,0	19,30

После подстановки найденных коэффициентов уравнения регрессии принимают вид:

$$y_{\sigma} = 51,2X_1 + 63,5X_2 + 67,2X_3 + 60,0X_1X_2 + 17,4X_2X_3 + 49,6X_1X_3 + 106,5X_1X_2X_3$$

$$y_n = 24,3 \cdot X_1 + 21,0X_2 + 20,82X_3 + 3,8X_1X_2 - 15,64X_1X_3 - 1,04X_2X_3 - 27,24X_1X_2X_3$$

Проверка адекватности представления исследуемых свойств бетона проводилась с помощью критерия Стьюдента [103] и постановкой дополнительных экспериментов.

По результатам математической обработки результатов экспериментов построены симплекс-диаграммы «состав-свойство» и проекции линий равного уровня для прочности и для пористости бетона (рис. 5.30), что позволило определить оптимальное количественное соотношение смежных фракций заполнителя бетона.

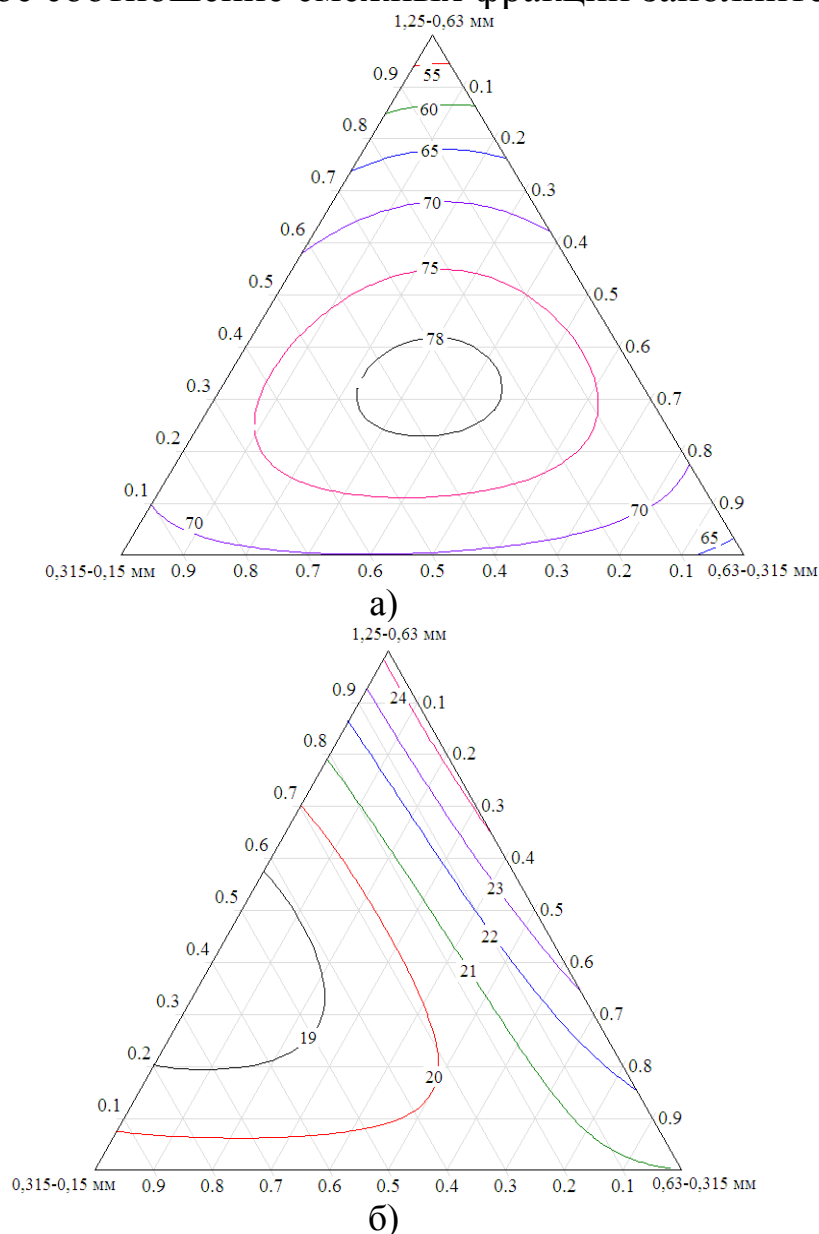


Рис. 5.30 – Симплекс-диаграммы «состав-свойство»
 а) состав – прочность бетона; б) состав – пористость бетона

Из рис. 5.30 видно, что для получения бетона высокой прочности, плотности и однородности необходима трехфракционная смесь заполнителя со следующим количественным соотношением зерен:

- фракция $(1,25 - 0,63) \cdot 10^{-3}$ м – 20...40 %
- фракция $(0,36 - 0,315) \cdot 10^{-3}$ м – 10...30 %
- фракция $(0,315 - 0,15) \cdot 10^{-3}$ м – 30...70 %

Дальнейшие исследования бетонов проводились с учетом оптимального гранулометрического состава заполнителя.

5.9.2.2. Влияние некоторых технологических факторов на физико-механические свойства бетона

Исследования проводились на бетонных образцах диаметром $15 \cdot 10^{-3}$ м, полученных прессованием «жестких смесей» ($V/T = 0,06$).

В таблице 5.13 приведена зависимость прочности и пористости бетона от количества алюмотитанобариевого цемента.

Таблица 5.13

Зависимость прочности и пористости прессованных образцов алюмотитанобариевого бетона от количества цемента ($P_{\text{пресс.}}=50$ МПа)

№ п/п	Количество цемента состава 40% $BaAl_2O_4$ + 60% $BaTiO_3$ (масс. %)	Количество заполнителя $BaTiO_3$ (масс. %)	Предел прочности при сжатии, МПа, через 7 суток	Открытая пористость, %
1	10	90	33,8	22,4
2	20	80	50,4	21,8
3	30	70	61,4	20,3

Из данных табл. 5.13 видно, что с увеличением содержания цемента в составе исходной бетонной смеси от 10 до 30 масс. % прочность затвердевшего бетона возрастает от 33,8 до 61,4 МПа, а пористость снижается от 22,4 до 20,3 %. Следовательно, вводимый цемент активно участвует не только в формировании прочностных характеристик бетона, но и выполняет функции заполнителя, приводя в конечном итоге к снижению пористости.

Зависимость физико-механических свойств алюмотитанобариевого бетона от величин прессового давления приведена в табл. 5.14.

Таблица 5.14

Влияние величины давления прессования на прочность и пористость бетонных изделий

№ п/п	Состав бетона, %		Давление прессования, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа, через 7 суток	Открытая пористость, %
	цемент 40% BaAl ₂ O ₄ + 60% BaTiO ₃	Заполнитель BaTiO ₃			
1	20	80	50	49,5	21,7
2	20	80	100	77,0	18,63
3	20	80	150	71,8	20,37

Анализ данных табл. 5.14 показывает, что прочность и пористость алюмотитанобариевого бетона находится в значительной зависимости от величины давления прессования. По мере повышения давления прессования наблюдается повышение механической прочности и снижение пористости бетона. Однако увеличение давления до 150 МПа не вызывает уплотнения и повышения прочности.

Таким образом, проведенные исследования зависимости физико-механических свойств алюмотитанобариевого бетона от количества вводимого цемента и от величины давления прессования позволяют сделать заключение, что при изготовлении бетонных изделий следует вводить в исходную бетонную смесь 10 – 30% алюмотитанобариевого цемента. Оптимальная величина давления прессования находится в пределах 50 – 100 МПа.

5.9.2.3. Исследование электрофизических свойств алюмотитанобариевого бетона

Образцы для испытаний готовили из «жестких» смесей бетона ($V/T = 0,05$) при давлении 50 – 100 МПа в форме дисков диаметров $(12 - 50) \cdot 10^{-3} \cdot (2 - 5) \cdot 10^{-3}$ м, которые твердели на воздухе в течение 7 суток, после чего поверхность образцов шлифовалась для получения минимума шероховатостей. Материалами для электродов служили алюминий, медь, серебро и суспензии коллоидного графита в дистиллированной воде. Алюминиевые и медные электроносители получали осаждением в вакууме, серебряные электроды получали вжиганием пасты, коллоидный графит наносили с помощью кисти.

Результаты испытаний электрофизических свойств алюмотитанобариевого бетона приведены в табл. 5.15.

Данные табл. 5.15 показывают, что алюмотитанобариевый бетон обладает высокой диэлектрической проницаемостью при комнатной температуре. Повышение частоты переменного тока приводит к снижению диэлектрической проницаемости и возрастанию тангенса угла диэлектрических потерь, что свидетельствует о сегнетоактивном поведении материала. Наличие у бетона повышенного значения тангенса угла диэлектрических потерь дает основание предположить, что на основе бетона могут быть изготовлены пьезоэлектрические датчики со значительной величиной затухания резонансных колебаний.

Таблица 5.15

Электрофизические свойства алюмотитанобариевого бетона
($P_{\text{пресс.}}=50$ МПа)

№ п/п	Состав бетона, %		Диэлектрическая проницаемость		Тангенс угла диэлектрических потерь		Удельное объемное сопротивление, Ом·см.
	Цемент 40% BaAl ₂ O ₄ + 60% BaTiO ₃	Заполнитель BaTiO ₃	при 50 Гц	при 10 ³ Гц	при 50 Гц	при 10 ³ Гц	
1	10	90	1517	755	0,07	0,08–0,1	6·10 ⁹
2	20	80	1360	670	0,08	0,09–0,21	4,4·10 ⁹
3	30	70	834	410	0,09	0,15–0,25	6·10 ⁹

Кроме того, бетон выгодно отличается тем, что позволяет создавать датчики с большой собственной поверхностью, а это дает возможность измерять распределенные по поверхности импульсы давления при изучении механических процессов в грунтах в области упругих деформаций.

Алюмотитанобариевому бетону придают пьезосвойства поляризацией постоянным напряжением. До процесса поляризации бетон, как и цемент, является изотропным и не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Поляризация бетонных образцов осуществлялась методом, описанным в разделе 2. Напряженность внешнего электрического поля составляла величину 0,2...0,4 кВ/мм.

Значения пьезоэлектрического модуля d_{33} различных составов алюмотитанобариевого бетона представлены в табл. 5.16.

Таблица 5.16

Пьезоэлектрический модуль d_{33} различных составов

алюмотитанобариевого бетонов

№ п/ п	Состав бетона, %		Пьезомодуль, $d_{33} \cdot 10^{12}$, К/Н
	Цемент 40% $BaAl_2O_4$ 60% $BaTiO_3$	Заполнитель $BaTiO_3$	
1	10	90	1,0 – 1,2
2	20	80	0,9 – 1,0
3	30	70	0,87 – 0,9
4	керамика	$BaTiO_3$	1,0 – 1,4

В табл. 5.16 приводится величина пьезомодуля d_{33} керамического титаната бария, поляризацию которого производили в условиях, аналогичных условиям поляризации алюмотитанобариевого бетона.

Сравнительный анализ данных табл. 5.16 показывает, что величина пьезомодуля d_{33} алюмотитанобариевого бетона незначительно отличается от величины пьезомодуля керамического титаната бария, поляризацию которого осуществляли в условиях, аналогичных условиям поляризации алюмотитанобариевого бетона. Увеличение в составе бетона содержания алюмотитанобариевого цемента приводит к снижению величины пьезомодуля d_{33} бетона. Такое снижение пьезомодуля d_{33} бетона объясняется тем, что с увеличением количества алюмотитанобариевого цемента, вводимого в состав бетона, значительно повышается содержание в бетоне алюмината бария, который не проявляет пьезоэлектрических свойств.

На основании полученных данных можно заключить, что алюмотитанобариевый бетон является перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов, характеризующихся большой собственной поверхностью и значительным затуханием собственных резонансных колебаний. Такие чувствительные элементы могут применяться в датчиках, предназначенных для измерения распределенных на большой площади импульсных ударных ускорений.

5.9.3. Испытания пьезоэлектрического датчика импульсов силы, изготовленного на основе алюмотитанобариевого бетона

В настоящее время в сейсморазведке для возбуждения сейсмических колебаний на поверхности Земли применяют установки ударного действия с электродинамическими преобразователями электрической энергии конденсаторов в ударный импульс. Форма и амплитуда ударного импульса, создаваемого установкой электродинамического типа, определяет амплитуду и спектр возбуждаемых сейсмических колебаний.

Серийно выпускаемые моно- и поликристаллические пьезоэлектрические датчики для измерения сейсмических сигналов не отвечают основным требованиям измерения динамических процессов при эксплуатации установок электродинамического типа. Вследствие значительного влияния собственных резонансных колебаний датчика на выходной сигнал при воздействии ударных импульсов, а также из-за весьма малых размеров и хрупкости моно- и поликристаллических датчиков не представляется возможным измерять равномерно распределенные на большой площади импульсов силы величиной 10^6 Н, получаемых от электродинамических преобразователей.

Была проведена работа по созданию пьезоэлектрического датчика с большой собственной поверхностью для измерения равномерно распределенных по площади импульсов силы величиной до 10^6 Н в установках электродинамического типа.

В качестве материала для изготовления пьезоэлектрического датчика с большой собственной поверхностью применяли алюмотитанобариевый бетон состава: алюмотитанобариевый цемент (40 % $BaAl_2O_4$ + 60 % $BaTiO_3$) – 30 %, фракционированный титанат бария ($BaTiO_3$) – 70 %. Конструктивно пьезоэлектрический датчик представляет собой диск диаметром 0,5 м и высотой 0,04 м. В центре диска имеется сквозное отверстие диаметром 0,05 м для направляющего штока.

Бетонную смесь, приготовленную в виде «жесткой» массы ($B/T = 0,12$), укладывали и трамбовали в специальную форму, изготовленную из органического стекла толщиной 6 мм. Бетон твердел в течение 1 суток в форме, после чего производилась распалубка формы. На горизонтальные плоскости датчика наносили электроды из суспензии коллоидного графита и выдерживали датчик на воздухе в нормальных условиях 6 суток, затем к графитовым

электродам приклеивали отводы из медной фольги с помощью электропроводного клея. Собственный вес датчика составлял ~ 32 кг.

Поляризацию датчика производили в нормальных условиях постоянным электрическим полем напряженностью 1 кВ/см.

Благодаря большому диаметру датчика (по сравнению с размерами серийно выпускаемых моно- и поликристаллических датчиков) и высокой механической прочности применяемого материала, представляется возможным измерять равномерно распределенные по площади импульсы силы величиной 10^6 Н.

Испытания пьезоэлектрического датчика с большой собственной поверхностью проводились на установке ударного действия с электродинамическим преобразователем энергии кафедры «Электроизоляционная и кабельная техника» НТУ «ХПИ». Датчик размещали между плоскими катушками (диаметр катушек 0,5 м) электродинамического преобразователя электрической энергии конденсаторов в ударный импульс. Параметры ударного импульса: $F_{\max} = 10^4 - 10^5$ Н; $\tau_{\text{umh}} = 10$ мс. Выходной сигнал датчика регистрировался запоминающим осциллографом С8-9А. При испытаниях параметры выходного сигнала датчика отличались от расчетных параметров не более чем на 5 – 7 %.

Проведенные испытания показали, что алюмотитанобариевый бетон является перспективным материалом для производства пьезоэлектрических датчиков с большой собственной поверхностью и различной конфигурации, которые могут быть использованы в сейсморазведке при измерении сейсмических сигналов, возбуждаемых на поверхности Земли установками ударного действия, а также в сейсмологии и инженерной сейсмологии при изучении динамических процессов в сооружениях и конструкциях.

СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ BaO – SrO – TiO₂

6.1. Строение бинарных подсистем системы BaO – SrO – TiO₂

Изучение данной системы представляет интерес с точки зрения получения сегнетоэлектрических титанатов бария и более сложных соединений на его основе [147].

После открытия Вулом Б.М. и Гольдманом И.М. [148, 149] сегнетоэлектрических свойств у титаната бария система BaO – TiO₂ подвергалась неоднократно изучению. Щепочкина Н.И. [150] доложила в 1956 г. на 5-м совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии результаты изучения системы и дала ее диаграмму состояния (рис. 6.1, табл. 6.1) в пределах от 33,3 до 100,0 мол. % TiO₂.

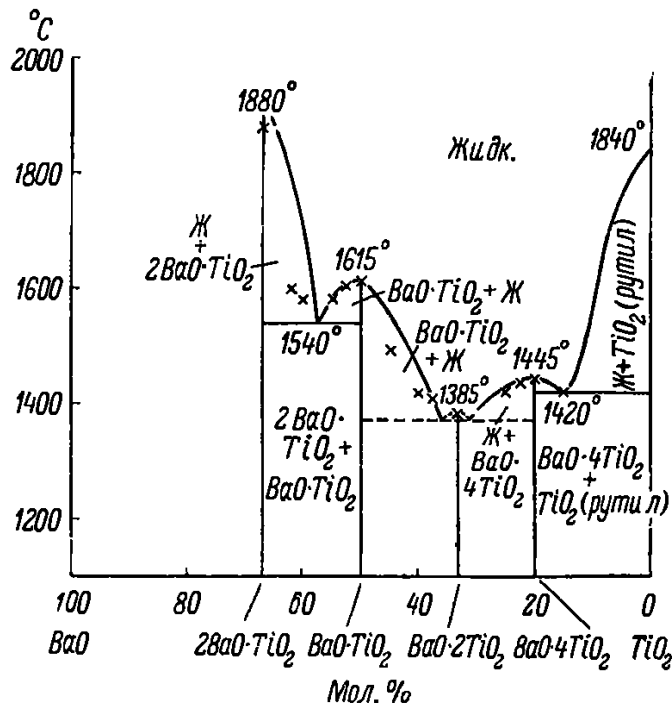


Рис. 6.1 – Диаграмма состояния системы BaO – TiO₂
(по Щепочкиной Н.И.)

Таблица 6.1

Инвариантные точки в системе BaO – TiO₂
(по Щепочкиной Н.И. [150])

Точка	Фазы	Процесс	Состав, мол. %		Температура, °С
			BaO	TiO ₂	
1	Ba ₂ TiO ₄ + жидкость	Конгруэнтное плавление	66,7	33,3	>1880
2	Ba ₂ TiO ₄ + BaTiO ₃ + жидкость	Эвтектика	57,5	42,5	1540
3	BaTiO ₃ + жидкость	Конгруэнтное плавление	50,0	50,0	1615
4	BaTiO ₂ + BaTi ₂ O ₅ + жидкость	Эвтектика	36,0	64,0	1370
5	BaTi ₂ O ₅ + жидкость	Конгруэнтное плавление	33,3	66,7	1385
6	BaTi ₂ O ₅ + BaTi ₄ O ₉ + жидкость	Эвтектика	31,5	68,5	1370
7	BaTi ₄ O ₉ + жидкость	Конгруэнтное плавление	20	80	1445
8	BaTi ₄ O ₉ + TiO ₂ + жидкость	Эвтектика	15	85	1420

Она значительно уточнила более раннюю диаграмму Статтона В.О. [151], исследование которого имело ряд методических недостатков.

Другие варианты диаграммы построили по своим работам Тшебятковский В., Друс М. и Берак И. [152] и Рейс Д.Е. и Рой Р. [126].

Диаграмма фазовых равновесий, по данным последних, представлена на рис. 6.2 и в табл. 6.2.

Тшебятковский В. и другие получили результаты, близкие к данным Щепочкиной Н.И.

В отличие от данных Щепочкиной Н.И. и Тшебятковского В. и др., по Рейсу Д.Е. и Рою Р. (рис. 6.3), образуются не четыре, а пять соединений (добавочный титанат бария с инконгруэнтным плавлением при 1357 °С), кроме того, они полагают для BaTi₂O₅ и BaTi₄O₉ инконгруэнтное плавление при 1317 °С и 1428 °С соответственно.

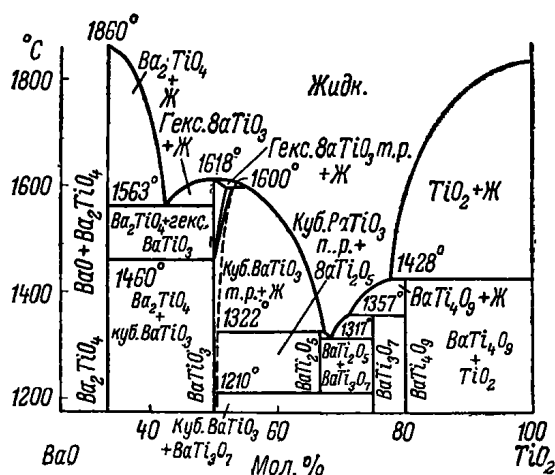


Рис. 6.2 – Диаграмма состояния системы BaO – TiO₂
(по Рейсу Д.Е. и Рою Р.)

Таблица 6.2

Инвариантные точки в системе BaO – TiO₂ (по Рейсу Д.Е. и Рою Р.)

Точка	Фазы	Процесс	Состав, мол. %		Температура, °C
			BaO	TiO ₂	
1	Ba ₂ TiO ₄ + жидкость	Плавление	66,7	33,3	1860
2	Ba ₂ TiO ₄ + BaTiO ₃ + жидкость	Эвтектика	60	40	1563
3	BaTiO ₃ + жидкость	Конгруэнтное плавление	50	50	1618
4	BaTiO ₃ + BaTi ₂ O ₅ + жидкость	Перитектика	32,5	67,5	1322
5	Куб. BaTiO ₃ т.р. + гексагон. BaTiO ₃ т.р. + жидкость	Перитектика	45	55	∞1600
6	Куб. BaTiO ₃ + гексагон. BaTiO ₃	Превращение	50	50	1460
7	BaTi ₂ O ₅ + BaTi ₃ O ₇ + жидкость	Эвтектика	32	68	1317
8	BaTi ₃ O ₇ + BaTi ₄ O ₉ + жидкость	Перитектика	29	71	1357
9	BaTi ₄ O ₉ + TiO ₂ + жидкость	Инконгруэнтное плавление	22	78	1428
10	TiO ₂ (рутил) + жидкость	Плавление	-	100	1830

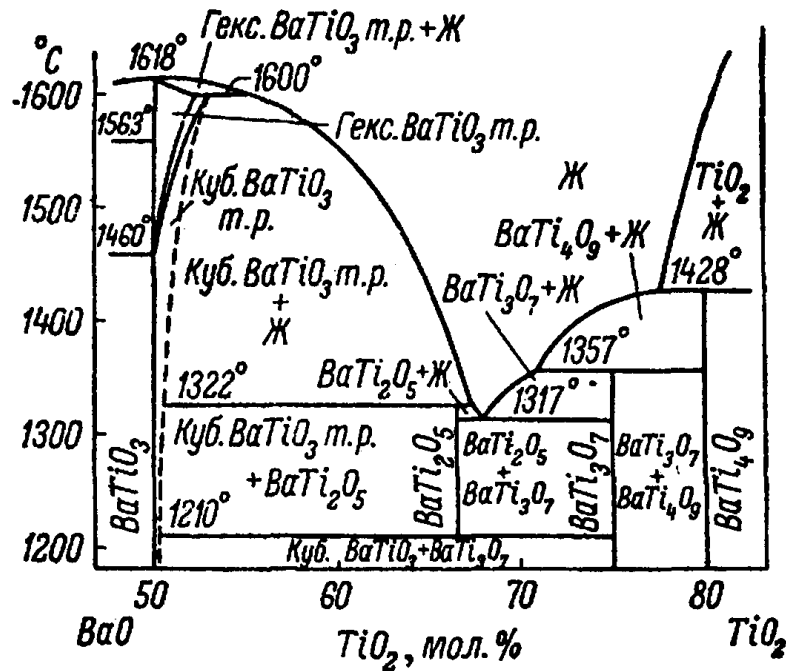


Рис.6.3 – Часть диаграммы состояния системы BaO – TiO₂
(по Рейсу Д.Е. и Рою Р.)

Рейс Д.Е. и Рой Р. указывают на три полиморфные модификации BaTiO₃: тетрагональную, стабильную при комнатной температуре, которая при 120 °С превращается в кубическую форму, стабильную до 1460 °С, после чего последняя переходит в гексагональную модификацию (табл. 6.3).

Впервые тетратитанат бария (BaTi₄O₉) был получен Сканави Г.И. [153, 154].

Михайловым М.М. с сотрудниками [155] изучалось взаимодействие BaCO₃ с TiO₂ и ZrO₂ при нагревании и составлена схема изменений фазового состава обожженных при температурах от 1100 °С до 1400 °С смесей из BaCO₃ и TiO₂ при содержании TiO₂ от 50 до 100 мол. %.

По Корнилу М. [156], изотропный метатитанат имеет показатель преломления $N = 2,41 \pm 0,06$, а двупреломляющий: $N_g = 2,50$, $N_p = 2,37$ с некоторыми колебаниями, по-видимому, из-за возможных твердых растворов. По Бушу Дж., Флери Х. и Мерцу В. [157] показатель преломления BaTiO₃ при комнатной температуре $N = 2,40$, а в точке Кюри при 120 °С – $N = 2,46$.

Таблица 6.3

Кристаллические фазы системы ВаО – TiO₂
по Щепочкиной Н.И. (I) и Рейсу Д.Е. и Рою Р. (II)

Соединение	Плотность, г/см ³		Габитус (I) и кристаллическая система	Показатели преломления (I)		Двупреломление	Оптический знак	Спайность
	I	II		N _g	N _p			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ва ₂ TiO ₄ (ортотитанат)	5.19	-	Неправильные зерна. Полисинтетические двойники	1.95	1.89	Высокое	-	-
ВаTiO ₃ (метатитанат)	5.72	Гексагональная 5.3	Гексагональная	2.49	2.37	Высокое (I и II)	Гексагональная (+) (I и II)	-
	-	Тетрагональная 5.9	-	-	-	Высокое (II)	Тетрагональная (-) II	-
ВаTi ₂ O ₅ (дититанат)	4.16	4.4	Неправильные зерна (I). Длинные кристаллы (II).	-	-	Высокое (I и II)	(-) 2V _∞ 80° (I)	-
ВаTi ₃ O ₇ (тртитанат Ва)	-	4.7	-	-	-	Высокое (II)	(+) 2V (II)	-
ВаTi ₄ O ₉ (тетратитанат)	4.47	4.6	Ромбическая (I)	2.42	2.35	Высокое (I и II).	(+) 2V (I и II)	Под ∠ 90°(I); от хорошей до совершенной ⊥ опт. оси (II)

Зависимость сегнетокерамических свойств кристаллов BaTiO_3 от характера химической связи освещена Бурсианом Э.В. [158], а кристаллохимический анализ температурных фазовых переходов в сегнето- и антисегнетоэлектрических соединениях со структурой типа перовскита (BaTiO_3) – в работе Веневцева Ю.И. и Жданова Г.С. [159].

Дрис М. и Тшебятковский В. [160] изучали фазовые отношения в системе методами термического, микроскопического и рентгенографического анализов в концентрационной области от 33 до 100 мол. % TiO_2 . Обнаружено три соединения: $\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$, $3\text{SrO} \cdot 2\text{TiO}_2$ и $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$ (рис. 6.4).

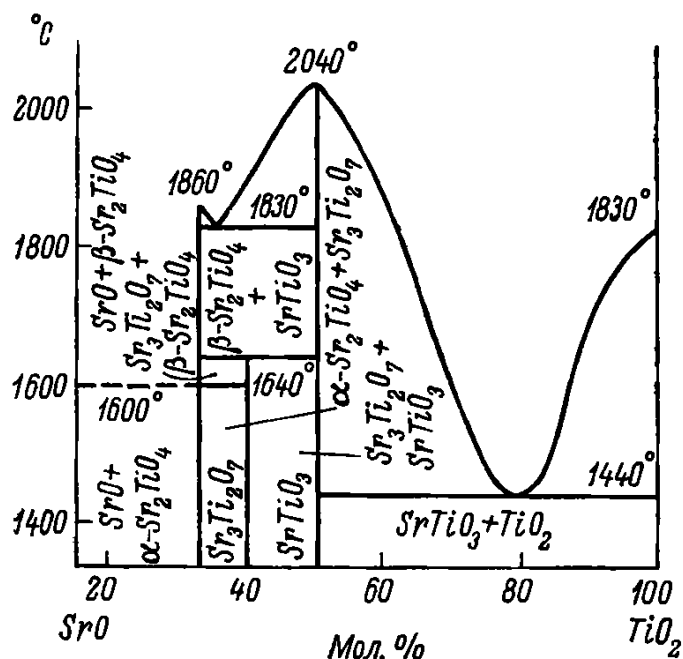


Рис. 6.4 – Диаграмма состояния системы $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ (по Дрису М. и Тшебятковскому В.)

Ортосиликат стронция $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$, плавящийся при 1860 ± 20 °С, существует в двух полиморфных модификациях с точкой перехода 1600 °С. Соединение $3\text{SrO} \cdot 2\text{TiO}_2$ устойчиво только в низкотемпературной области и при 1640 °С разлагается на $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$. Конгруэнтно плавящийся при 2040 ± 20 °С метатитанат стронция образует с TiO_2 эвтектику, содержащую 75 – 80 мол. % TiO_2 с температурой плавления 1440 ± 10 °С, и с $2\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$ – эвтектику,

содержащую 35 – 38 мол. % TiO_2 с температурой плавления 1830 ± 10 °С. Согласно Левину Е.М. [161], в системе имеется только два соединения (рис. 6.5).

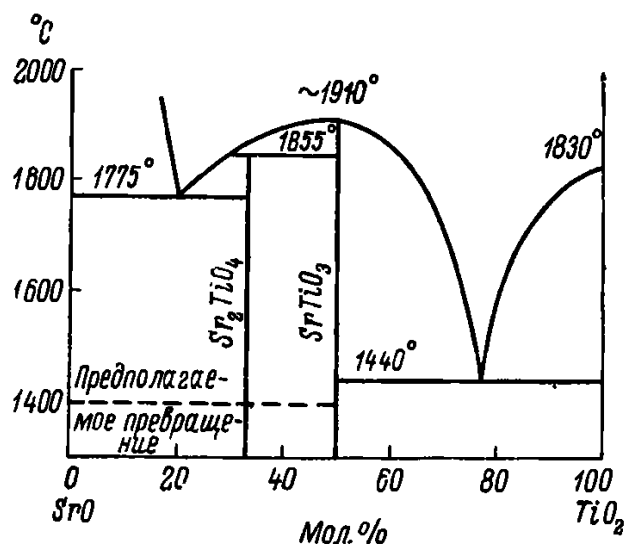


Рис. 6.5 – Диаграмма состояния системы SrO – TiO_2 (по [162, 163])

6.2. Теоретические и экспериментальные исследования системы BaO – SrO – TiO_2

В отношении системы BaO – SrO – TiO_2 известно [147], что Бете К. и Велц Ф. [164] синтезировали высококачественные монокристаллы твердых растворов $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ усовершенствованным методом Чохральского, применяя расплав, содержащий 36 мол. % (BaO + SrO) и 64 мол. % TiO_2 .

Таким образом, при рассмотрении трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO_2 в данной работе будут учтены не только известные, но и недавно обнаруженные соединения, что позволит изучить предлагаемую систему в полном объеме как с теоретической, так и практической точек зрения.

Анализ имеющихся в научной литературе данных показал, что из известных в настоящее время сегнетоэлектрических сред наиболее перспективны поликристаллические структуры на основе современных функциональных керамик. Показана пригодность синтеза сегнетокерамики на основе твердых растворов титанатов бария и стронция с различными модифицирующими добавками.

Для целенаправленного синтеза, прогнозирования свойств и процессов фазообразования сегнетокерамических материалов на основе системы SrO – BaO – TiO₂ требуется выполнение термодинамического анализа протекающих процессов, который дает возможность учитывать предпочтительность протекания твердофазных реакций в данной системе, устойчивость образующихся соединений и оптимальный режим протекания реакций.

Термодинамический анализ позволяет теоретически осуществить решение вышеперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термических констант, участвующих в реакциях соединений и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментам.

В справочной литературе нами не обнаружены данные по некоторым исходным термодинамическим константам (энтальпиям и энтропиям образования, коэффициентам уравнения теплоемкости) соединений системы SrO – BaO – TiO₂. Поэтому нами были определены расчетным путем указанные характеристики.

6.2.1. Расчет термодинамических характеристик для соединений системы BaO – SrO – TiO₂

На данный момент времени, существует огромное количество различных методов расчета стандартных энтальпий образования неорганических соединений. Большинство этих методов применяются для расчета ΔH^0_{298} бинарных соединений и требуют наличия значительной дополнительной информации: температуры плавления, особенности структурного строения и др. При подборе методики расчета и сравнения полученных результатов были рассчитаны ΔH^0_{298} титанатов стронция и бария по методу Лагздиня С. [165] и методу Морачевского А.Г. и Сладкова И.Б. [166].

Связь между составом соединений и их термодинамическими характеристиками была использована в работе Лагздиня С. и сотрудников [165], которые обнаружили, что в бинарных системах существует связь между энтальпиями образования соединений и их температурами плавления. Предполагая, что соединение, имеющее

более высокую температуру плавления, будет иметь и большую энтальпию образования на один грамм – атом, Лагздиня С. с сотрудниками предложили рассматривать энтальпии образования других соединений в этой системе, имеющих более низкие температуры плавления, как аддитивные величины и вычислять их по пропорции. Однако при этом авторы уточняют, что метод пригоден лишь для тех соединений, температуры плавления которых в пределах одного класса различаются не более чем на 30 %. Данный метод расчета является графическим.

Метод расчета стандартных теплот образования в соответствии с методикой, предложенной в работе Морачевского А.Г. и Сладкова И.Б. [166] основан на допущении, что соединение можно представить в виде сложного оксида.

В системе BaO – SrO – TiO₂ [79] определены температуры плавления соединений для Ba₂TiO₄ – 1820 °С, BaTiO₃ – 1610 °С (плавятся конгруэнтно); BaTi₂O₅ – 1315 °С, BaTi₄O₉ – 1465 °С (плавятся инконгруэнтно). Титанат бария имеет 3 полиморфные модификации: тетрагональную, стабильную при комнатной температуре, которая в ходе фазового перехода при 120 °С превращается в кубическую форму, стабильную до 1460 °С, после чего последняя переходит в гексагональную модификацию, стабильную до температуры плавления. Тетратитанат бария BaTi₄O₉ был впервые получен Сканави Г.И. [153]. Ортосиликат стронция Sr₂TiO₄, плавящийся при 1860 ± 20 °С, существует в двух полиморфных модификациях с точкой фазового перехода при температуре 1600 °С. Соединение Sr₃Ti₂O₇ устойчиво только до 1640 °С и при более высокой температуре разлагается на Sr₂TiO₄ и SrTiO₃, плавится конгруэнтно при 2040 ± 20 °С.

Термодинамические константы соединений Ba₂TiO₄, SrTiO₃ известны, их свойства изучены достаточно [79, 167]. В литературе нами не обнаружены исходные термодинамические константы для соединений: BaTi₂O₅, BaTi₄O₉, Sr₃Ti₂O₇; а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры для соединений Sr₂TiO₄ и BaTiO₃.

Следует отметить, что по данным исследователей [168] в данной системе образуются соединения Ba₂Ti₉O₂₀, Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, не устойчивые при комнатной температуре, которые

распадаются в более низкие титанаты после нагрева свыше 1300 °С, 1350 °С, 1365 °С соответственно. Фаза $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ кристаллизуется из расплава равновесных кристаллов. Соединение $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ образуется через промежуточную фазу $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ с большой степенью завершенности синтеза при температурах ниже 1300 °С, а выше 1300 °С формированию $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ препятствует высокая энергия активации зародышеобразования и более высокое межфазное натяжение, чем у BaTi_4O_9 . Поэтому при рассмотрении системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ и разбиении ее при температуре 1350 – 1380 °С на элементарные треугольники, соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ не учитывались.

В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик [79, 165 – 167]. Результаты расчетов представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$

Соединение	- ΔH_{298}^0 , кДж/моль		Среднее значение
	По методу Лагздиня С.	По методу Морачевского А.Г. и Сладкова И.Б.	
BaTi_2O_5	2750,65	2573,54	2662,095
BaTi_4O_9	4943,19	4560,73	4751,96
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	3734,68	3818,19	3776,44

Расхождения полученных величин не превышают 1 – 4 %, что позволяет, в связи с отсутствием справочных данных по этим соединениям, использовать их в первом приближении для дальнейших расчетов.

Проведены расчеты стандартных энтропий для соединений BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ согласно полуэмпирическим формулам Истмена Е. и Яцимирского И. Возможность использования таких методик для данного типа соединений указывается в работе Бережного А.С. [80].

Кроме того, были проведены расчеты стандартных энтропий соединений по формулам Вуда Д. и Фрейзера Л. [87], согласно которым энтропию соединения можно оценивать по совокупности значений энтропий, слагающих соединение оксидов, с учетом

эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты этих расчетов приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Стандартные энтропии некоторых соединений системы
SrO – BaO – TiO₂

Соединение	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль·К					T _{пл} , К
	по Истмену	по Яцимирскому	по Вуду	по Фрейзеру	среднее	
BaTi ₂ O ₅	184,724	173,5	168,01	168,99	173,55	1593
BaTi ₄ O ₉	274,595	273,45	267,63	268,9	271,14	1713
Sr ₃ Ti ₂ O ₇	266,73	266,312	266,44	267,57	266,76	1853

Согласно методу, разработанному Ландия Н.А. [88], были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$, результаты расчетов приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Константы уравнений теплоемкости некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO₂

Соединение	C _p = f(T), Дж/моль·К			Интервал температур, К
	a	b·10 ³	- c·10 ⁻⁵	
BaTi ₂ O ₅	189,2	83,68	34,396	298 – 1593
BaTi ₄ O ₉	291,75	68,62	64,14	298 – 2133
Sr ₃ Ti ₂ O ₇	243,7	68,62	279,07	298 – 1853

Необходимым условием для расчета принято считать наличие связи между теплоемкостями твердых соединений и их энтропиями. Расчет проводился по схеме, согласно которой соединения BaTi₂O₅, BaTi₄O₉, Sr₃Ti₂O₇ не имеют полиморфных превращений, являются сложными кислородными соединениями, состоящими из твердых оксидов и плавящиеся инконгруэнтно (с разложением). Результаты расчетов приведены в табл. 6.6.

Для соединений Sr₂TiO₄ и BaTiO₃, расчет уравнений зависимости теплоемкости от температуры производился по

приведенной в работе [88] методике, как для соединений, имеющих полиморфные превращения.

Уравнения составлялись отдельно для низкотемпературной ветви ($298 - T_n$) и для высокотемпературной ветви ($T_n - T_{пл}$) (где T_n – температура первого полиморфного превращения, а $T_{пл}$ – температура плавления), и имеют вид (Дж/моль·К):

$$\begin{aligned} \text{для Sr}_2\text{TiO}_4 \quad C_p &= 360,87 - 64,43T \quad (\text{н}), & (298 - 1898 \text{ К}); \\ C_p &= 298,86 - 31,78T \quad (\text{в}), & (1898 - 2133 \text{ К}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для BaTiO}_3 \quad C_p &= 85,5 + 44,35T \quad (\text{н}), & (298 - 1833 \text{ К}); \\ C_p &= 391,46 - 123,43T \quad (\text{в}), & (833 - 1889 \text{ К}). \end{aligned}$$

Все термодинамические константы, полученные в данной работе расчетным путем, дают приближенные результаты из-за погрешностей соответствующих методик. По этим результатам можно составить представление о качественной стороне протекания процессов, более точные результаты могут дать расчеты термических констант, определенные непосредственно в результате экспериментальных измерений. Результаты расчетов и справочные данные по термодинамическим константам для соединений изучаемой системы приведены в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Термодинамические константы соединений системы
SrO – BaO – TiO₂

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/ моль	Источник	S_{298}° , Дж/моль·К	Источник
BaO	558,15	[79]	70,29	[79]
SrO	590,36	[79]	54,39	[79]
TiO ₂ (рутил)	943,49	[79]	50,21	[79]
BaTiO ₃	1663,56	[79]	105,94	[167]
BaTi ₂ O ₅	2662,09	[169]	173,55	[169]
BaTi ₄ O ₉	4752,72	[169]	271,15	[169]
Ba ₂ TiO ₄	2250,99	[79]	188,43	[79]
Ba ₃ TiO ₅	2733,1	[170]	263,7	[170]
Ba ₃ Ti ₂ O ₇	3725,03	[170]	316,06	[170]
SrTiO ₃	1677,37	[79]	101,00	[167]
Sr ₂ TiO ₄	2283,21	[167]	156,05	[167]
Sr ₃ TiO ₅	2853,55	[169]	212,34	[169]

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	3776,14	[169]	243,7	[169]
------------------------------------	---------	-------	-------	-------

В основе метода Ландия Н.А. [88] лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. В соответствии с указанным методом были определены уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ рассматриваемых веществ [169].

При отсутствии данных о температуре плавления некоторых соединений для всех формул (согласно методике [88]) бралась максимальная температура, при которой нахождение соединения в твердом состоянии не вызывает сомнений. Точность расчета понижается на 3 – 4 %. Так как при планируемых в дальнейших экспериментах температура термообработки не достигает температуры фазовых переходов, то уравнения имеют вид (Дж/моль·К):

$$\text{для Ba}_3\text{TiO}_5: C_p = 43,45 + 0,016T - 298000T^2, \quad (298 - 1673 \text{ K});$$

$$\text{для Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7: C_p = 61,43 + 0,0131T - 611000 T^2, \quad (298 - 1673 \text{ K});$$

$$\text{для Sr}_3\text{TiO}_5: C_p = -90 + 0,0657T, \quad (298 - 1833\text{K}).$$

Справочные данные и результаты расчетов констант уравнений теплоемкости для соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ [171] представлены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Константы уравнений теплоемкости соединений системы
 $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$

Соединение	$C_p = f(T)$, Дж/моль·К			Интервал температур, К	Источник
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$		
BaO	53,304	4,35	8,301	298 – 1270	[79]
SrO	51,63	4,69	7,56	298 – 1270	[79]
TiO ₂	53,304	4,35	8,301	298 – 1800	[79]
BaTiO ₃	84,5	44,35	–	298 – 1889	[79]
BaTi ₂ O ₅	189,2	83,68	34,396	298 – 1593	[169]
BaTi ₄ O ₉	291,75	68,62	64,14	298 – 1713	[169]
Ba ₂ TiO ₄	146,15	28,03	–	298 – 2133	[79]

Ba_3TiO_5	43,45	16,00	2,98	298 – 1673	[170]
$Ba_3Ti_2O_7$	61,43	13,10	6,11	298 – 1673	[170]
$SrTiO_3$	118,11	8,54	19,16	298 – 2313	[169]
Sr_2TiO_4	360,87	- 64,43	–	298 – 2133	[169]
Sr_3TiO_5	- 90,28	65,7	–	298 – 1833	[169]
$Sr_3Ti_2O_7$	243,7	68,62	279,07	298 – 1853	[169]

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры представлена на рис. 6.6 и рис. 6.7.

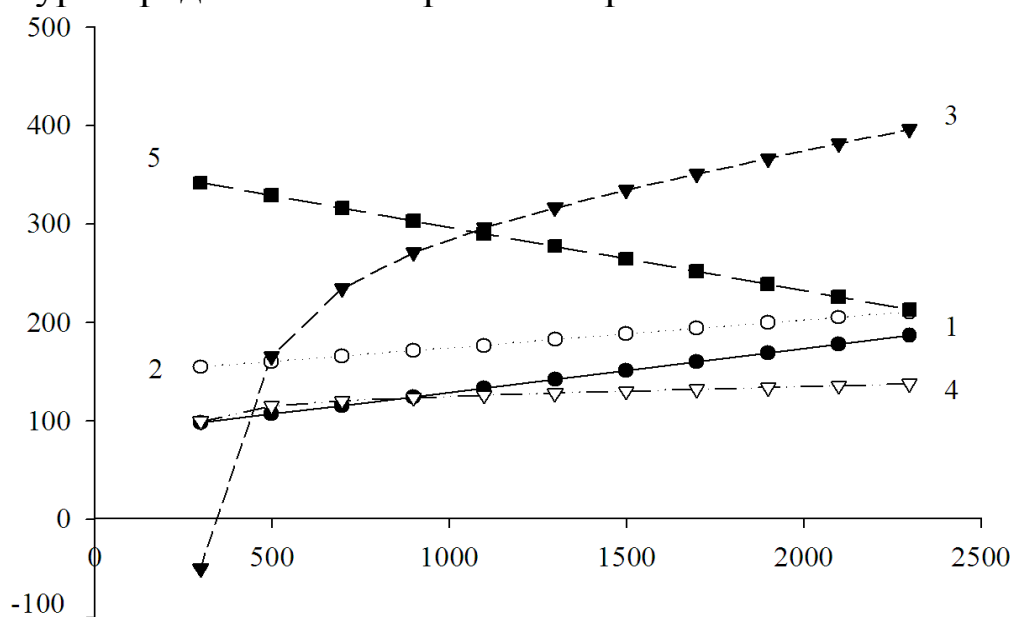


Рис. 6.6 – Графическая зависимость теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO₂ от температуры: 1 – BaTiO₃; 2 – Ba₂TiO₄; 3 – Sr₃Ti₂O₇; 4 – SrTiO₃; 5 – Sr₂TiO₄

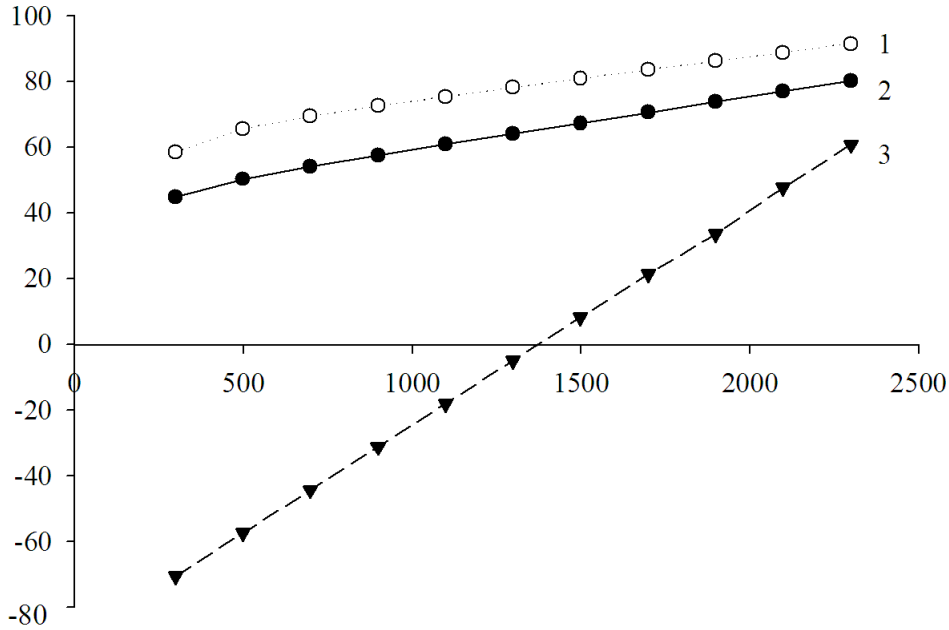


Рис. 6.7 – Графическая зависимость теплоемкости соединений системы SrO – BaO – TiO₂ от температуры: 1 – Ba₃TiO₅; 2 – Ba₃Ti₂O₇; 3 – Sr₃TiO₅

Как видно из представленных результатов, зависимость $C_p = f(T)$ имеет практически линейный характер для BaTiO₃, Ba₂TiO₄, SrTiO₃, Sr₂TiO₄; Ba₃TiO₅, Ba₃Ti₂O₇, Sr₃TiO₅, что свидетельствует о корреляционной линейной взаимосвязи параметров функции $S = f(C_p, T)$.

6.2.2. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе BaO – SrO – TiO₂

Для установления субсолидусного строения и прогнозирования стабильности гетерофазных комбинаций системы SrO – BaO – TiO₂ были выполнены термодинамические расчеты для модельных твердофазных реакций.

Термодинамические расчеты твердофазных реакций заключались в определении значений изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры и проводились в соответствии с методикой, изложенной в работе [79]. Для расчета зависимости $\Delta G = f(T)$ была разработана и применена компьютерная программа расчета энергии Гиббса с помощью приложения Microsoft Excel.

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций в системе SrO – BaO – TiO₂ представлены в табл. 6.9.

В результате проведенных теоретических исследований установлено, что при температуре 1350 °С в трехкомпонентной системе BaO – SrO – TiO₂ существуют фазы, термодинамические характеристики которых обуславливают существование следующих коннод: SrTiO₃ – BaTi₄O₉; SrTiO₃ – BaTi₂O₅; SrTiO₃ – BaTiO₃; Sr₃Ti₂O₇ – BaTiO₃; Sr₂TiO₄ – BaTiO₃; Sr₂TiO₄ – Ba₃Ti₂O₇; Sr₂TiO₄ – Ba₂TiO₄; Sr₂TiO₄ – Ba₃TiO₅; Sr₂TiO₄ – BaO; Sr₃TiO₅ – BaO.

Из анализа результатов термодинамических расчетов значений изменения энергии Гиббса твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO₂ вытекает, что комбинации фаз и соответствующие конноды: SrTiO₃ – Ba₂TiO₄; Sr₃Ti₂O₇ – Ba₂TiO₄; Sr₂TiO₄ – BaO; Sr₂TiO₄ – Ba₂TiO₄ должны быть стабильны в соответствии с анализом значений энергии Гиббса для реакций № 1, 2, 4, 16 (табл. 6.9).

Из проведенного геометро – топологического анализа было установлено, что конноды Sr₃TiO₅ – BaO; SrTiO₃ – Ba₃Ti₂O₇; SrTiO₃ – BaTiO₃; SrTiO₃ – BaTi₂O₅; SrTiO₃ – BaTi₄O₉ однозначно замыкаются в указанных комбинациях [172].

Таблица 6.9

	1000	1100	1200	1300	1400	1500
	-683,476	-723,056	-766,488	-813,49	-863,81	-917,21
	-3109,53	-3131,69	-3155,59	-3181,4	-3209,1	-3238,99
	20,915	31,514	42,764	54,574	66,869	79,578
	-701,176	-850,376	-1175,87	-1175,6	-1349,7	-1530,4
	-116,783	-147,012	-179,775	-214,92	-252,53	-292,37
	-37,818	-36,079	-36,438	-38,828	-43,190	-49,483
	149,969	143,010	135,645	127,85	119,59	110,83
	-423,915	-448,294	-475,178	-504,19	-535,01	-567,34
	63,914	85,939	109,04	133,05	157,82	183,23
	344,7	349,009	353,96	359,29	364,77	370,16
	-683,479	-723,056	-766,488	-813,48	-863,81	-917,25
	-149,969	-143,01	-135,645	-127,84	-119,58	-110,83
	-2557,31	-2520,17	-2480,70	-2438,9	-2394,9	-2348,7
	-1039,68	-954,17	-866,35	-776,26	-683,90	-589,21
	-701,176	-850,376	-1008,87	-1175,6	-1349,7	-1530,4
	15963,7	16034,6	16110,9	16192,0	16277,4	16366,5

Примечание: при записи уравнений химических реакций использована сокращенная форма: В – BaO,

Результаты термодинамических расчетов твердых фаз

№ п/п	Реакция	Δ G, кДж / моль	
		800	900
1.	$S_2T_2 + 2B_2T_2 = 3ST + 3B_2T$	-617,25	-648,079
2.	$3S_2T + 2B_2T_2 = 2S_3T_2 + 3B_2T$	-3070,02	-3089,00
3.	$B_3T + 3S = 3B + S_3T$	2,117	11,074
4.	$2S_2T + B_2T = 3B + 3S_2T$	-436,021	-562,541
5.	$B_3T_2 + 3ST = S_3T_2 + 3BT$	-64,487	-89,217
6.	$2B_3T + S_2T = 3B_2T + 2S$	-47,929	-41,736
7.	$3ST + B_2T = 2BT + S_3T_2$	162,758	158,547
8.	$2S_3T_2 + B_2T = 3S_2T + 2BT$	-384,422	-402,465
9.	$S_2T + 2B = 2S + B_2T$	23,976	43,175
10.	$B_3T + 3S_2T = 2S_3T_2 + 3B$	339,2	341,326
11.	$2B_3T_2 + S_3T_2 = B_2T + 3ST$	-617,250	-648,079
12.	$2BT + S_3T_2 = B_2T + 3ST$	-162,758	-156,547
13.	$2BT_2 + 3S_3T_2 = B_2T + 9ST$	-518,906	-2592,023
14.	$2BT_4 + 7S_3T_2 = B_2T + 21ST$	-1203,18	-1122,77
15.	$2S_3T + B_3T = 3B + 3S_2T$	-436,021	-562,541
16.	$3S_2T + 3B_2T = 2B_3T + 2S_3T_2$	15841,08	15898,9

T – TiO₂,
S – SrO.

Существование фаз доказано как теоретическими расчетами, так и экспериментально, что подтверждено рентгенофазовыми исследованиями продуктов обжига.

В результате теоретических расчетов и экспериментальных исследований были установлены следующие конноды в трехкомпонентной системе BaO – SrO – TiO₂: BaO – Sr₃TiO₅; BaO – Sr₂TiO₄; Ba₃TiO₅ – Sr₂TiO₄; Ba₂TiO₄ – Sr₂TiO₄; Ba₃Ti₂O₇ – Sr₂TiO₄; BaTiO₃ – Sr₂TiO₄; BaTiO₃ – Sr₃Ti₂O₇; BaTiO₃ – SrTiO₃; BaTi₂O₅ – SrTiO₃; BaTi₄O₉ – SrTiO₃ [173].

В результате проведенной триангуляции трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂ установлено, что она разбивается на 11 элементарных треугольников (рис. 6.8), что соответствует правилу Курнакова [80].

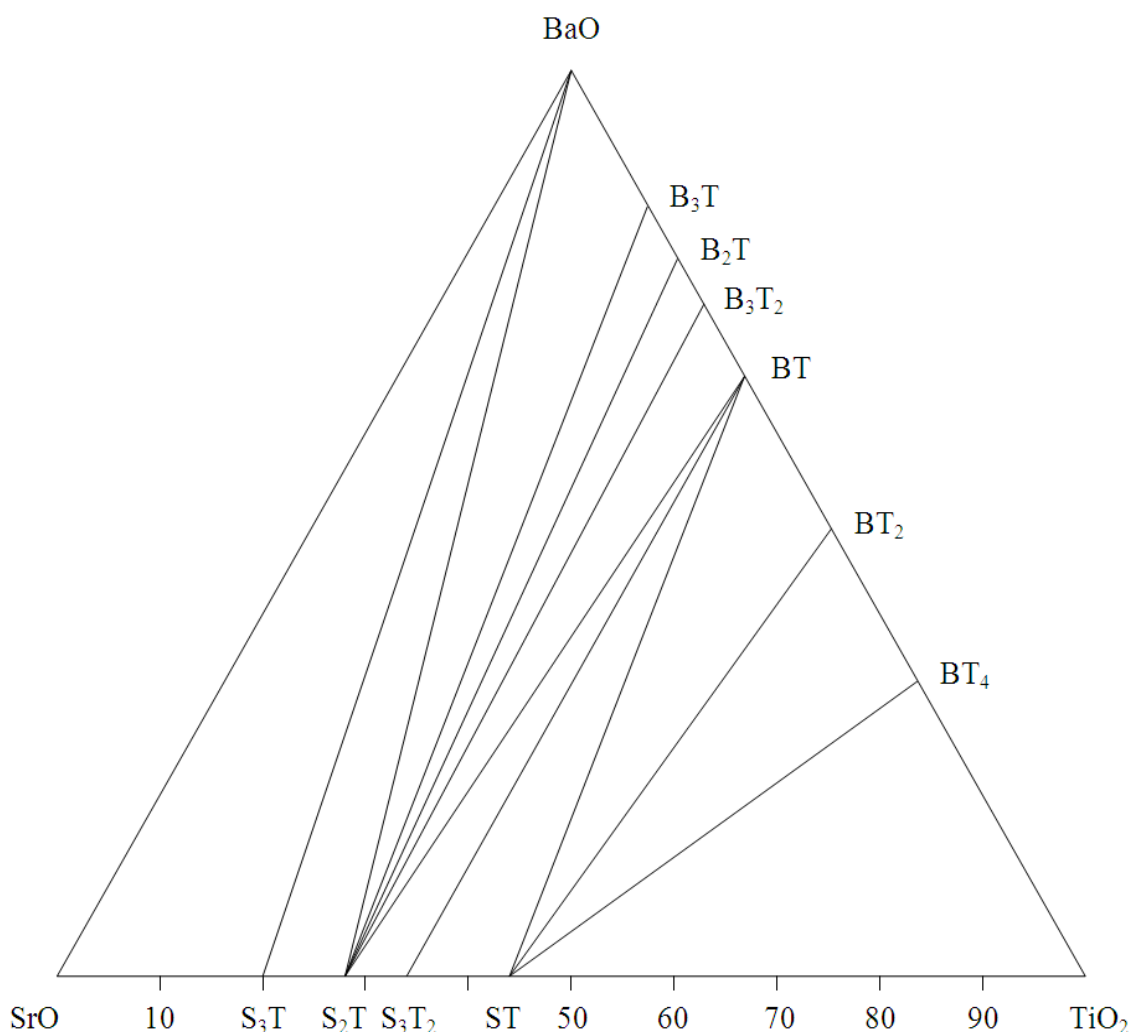


Рис. 6.8 – Триангуляция системы BaO – SrO – TiO₂ при 1350 °C
 Рассчитанные в соответствии с методикой [80] площади элементарных треугольников системы представлены в табл. 6.10.

Таблица 6.10
 Площади элементарных треугольников системы BaO – SrO – TiO₂

№ п/ п	Элементарный треугольник	Площадь, отн. ед.	Степень асимметрии, L_{\max}/L_{\min}
1	SrO – BaO – Sr ₃ TiO ₅	0,2000	5,000
2	Sr ₃ TiO ₅ – BaO – Sr ₂ TiO ₄	0,0800	11,4560
3	Sr ₂ TiO ₄ – BaO – Ba ₃ TiO ₅	0,1080	5,9570
4	Sr ₂ TiO ₄ – Ba ₃ TiO ₅ – Ba ₂ TiO ₄	0,0432	13,2170
5	Sr ₂ TiO ₄ – Ba ₂ TiO ₄ – Ba ₃ Ti ₂ O ₇	0,0360	15,1480
6	Sr ₂ TiO ₄ – Ba ₃ Ti ₂ O ₇ – BaTiO ₃	0,0576	9,1275

7	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	0,0396	11,5300
8	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$	0,0660	6,6000
9	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$	0,0952	3,6240
10	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$	0,0952	3,1080
11	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{TiO}_2$	0,1792	1,7500
	Сумма	1,0000	–
	Max	0,2000	–
	Min	0,0360	–

Результаты геометро – топологического анализа соединений, к которым относят данные о количестве сосуществующих с ними фаз, количестве элементарных треугольников, в которых присутствует соединение; их суммарной относительной площади, а также вероятности существования соединения в рассматриваемом концентрационном треугольнике представлены в табл. 6.11.

Наибольшую вероятность существования в системе имеют фазы: SrTiO_3 (0,1452); BaO (0,1293); Sr_2TiO_4 (0,1215), сосуществующие с наибольшим количеством фаз, а значит, имеющие наибольшую площадь существования и, как следствие, значительную область стабильности в рассматриваемой системе.

Наименьшую вероятность существования имеет фаза Ba_2TiO_4 (0,0264), входящая в состав треугольников, имеющих наименьшую площадь.

Таблица 6.11

Геометро–топологическая характеристика фаз системы
 $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, отн. ед.	Вероятность существования, ω , отн. ед.
1	BaO	3	4	0,3880	0,1293
2	SrO	1	2	0,2000	0,0667
3	TiO_2	1	2	0,1792	0,0597
4	SrTiO_3	4	5	0,4356	0,1452
5	Sr_2TiO_4	6	7	0,3644	0,1215

6	Sr_3TiO_5	2	3	0,2800	0,0933
7	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	2	3	0,1056	0,0352
8	BaTiO_3	4	5	0,2584	0,0861
9	BaTi_2O_5	2	3	0,1904	0,0635
10	BaTi_4O_9	2	3	0,2744	0,0915
11	Ba_2TiO_4	2	3	0,0792	0,0264
12	Ba_3TiO_5	2	3	0,1512	0,0504
13	$\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	2	3	0,0936	0,0312
	Сумма			3,000	1,000
	Max			0,4356	0,1452
	Min			0,0792	0,0312

Также были рассчитаны длины конноид [173, 174], результаты расчетов приведены в табл. 6.12.

Таблица 6.12

Длины конноид в системе $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

№ п/п	Коннода	L, отн. ед.
1	$\text{BaO} - \text{Sr}_3\text{TiO}_5$	0,9165
2	$\text{BaO} - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	0,8935
3	$\text{Ba}_3\text{TiO}_5 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	0,7930
4	$\text{Ba}_2\text{TiO}_4 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	0,7574
5	$\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	0,7302
6	$\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	0,6919
7	$\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	0,6600
8	$\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$	0,6161
9	$\text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$	0,5284
10	$\text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{SrTiO}_3$	0,4866

Как видно из представленных результатов, наибольшую длину имеют конноиды: $\text{BaO} - \text{Sr}_3\text{TiO}_5$ и $\text{BaO} - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$ (0,9165 и 0,8935, соответственно).

После анализа результатов термодинамических исследований была проведена экспериментальная проверка субсолидусного строения системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$.

Для подтверждения или опровержения теоретически спрогнозированного наличия конноид $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3$ или $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ была выбрана фигуративная точка состава (масс. %): $\text{BaO} - 17,5$, $\text{SrO} - 45$, $\text{TiO}_2 - 37,5$ (реперная точка состава №1, рис. 6.9).

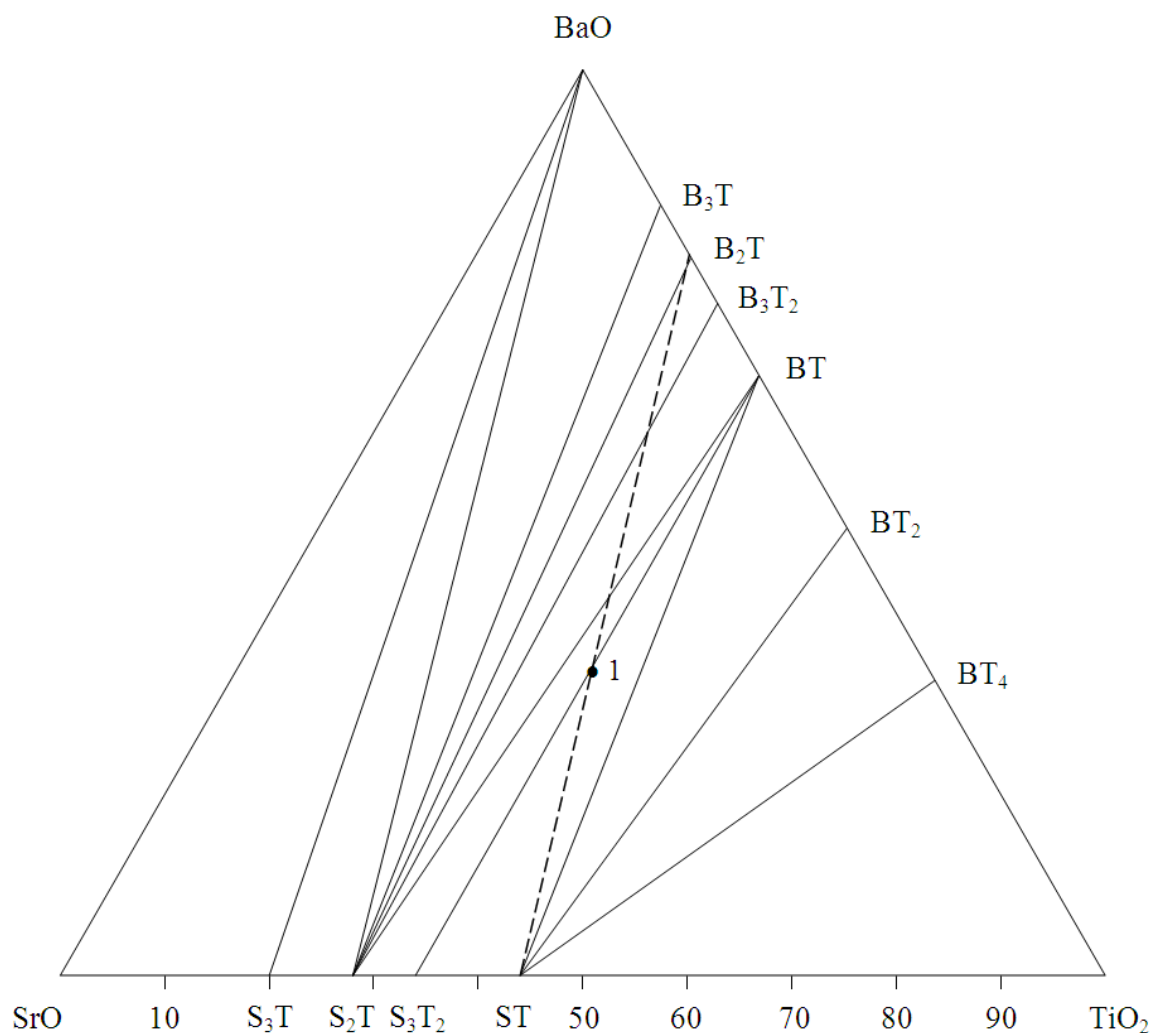


Рис.6.9 – Субсолидусное строение системы BaO – SrO – TiO₂ с реперной точкой для проверки построения коннод до 1380 °С.

Тщательный помол и смешение сырьевых компонентов производилось в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 35 %). Тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 0063).

Сырьевые смеси прессовались на гидравлическом прессе при удельном давлении 50 МПа методом двухстороннего прессования в металлической форме для образцов ($d = 24$ мм, $h = 40$ мм).

Обжиг образцов проводился в криптоловой печи, измерение температур в зоне обжига осуществлялось с помощью оптического пирометра «Смотрич – 5П-01». Максимальная температура обжига составляла 1380 °С (выдержка 2 ч), охлаждение осуществлялось вместе с печью.

Исследование фазового состава обожженных сырьевых смесей проводилось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 6.10).

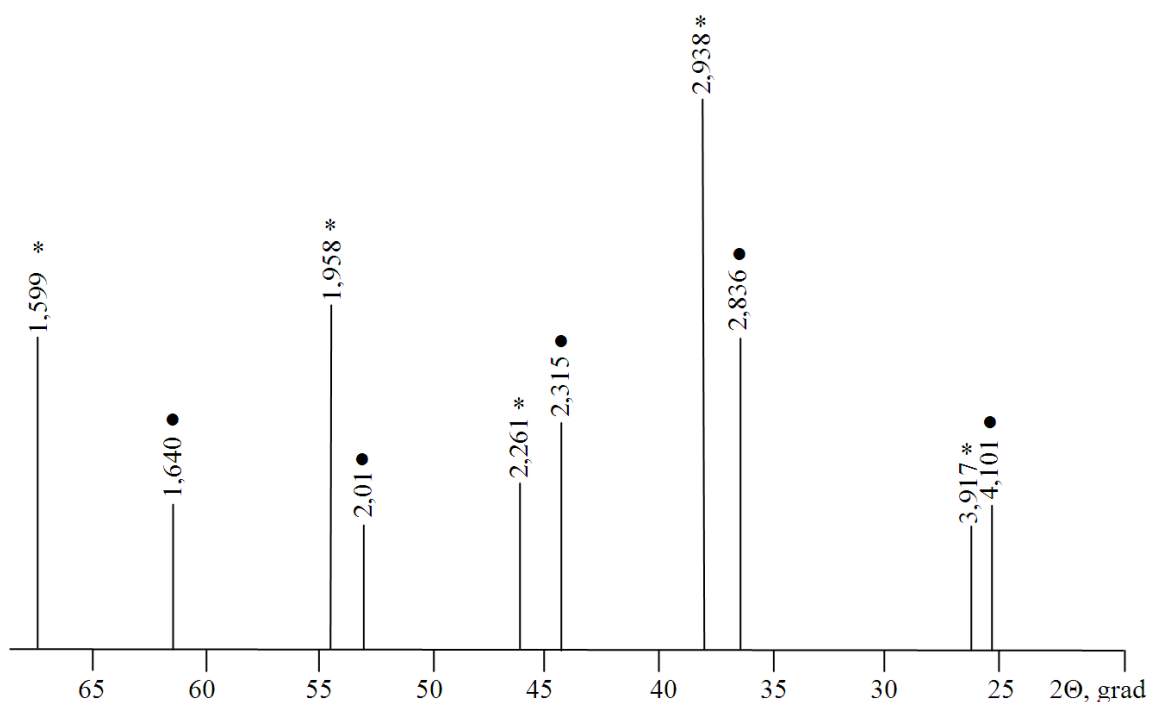


Рис. 6.10 – Штрих-рентгенограмма материала (проверка коннды $\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$)

Результаты РФА показали, что основными фазами синтезированного материала, являются термодинамически спрогнозированные фазы $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 , что является подтверждением существования именно данной коннды, комбинация фаз $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ менее стабильна. Коннды $\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO}$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3$, $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$ установлены с привлечением геометрического метода анализа, широко применяемого при изучении многокомпонентных систем. Следовательно, экспериментально подтверждено, что триангуляция системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ при температуре 1380°C имеет вид, представленный на рис. 6.8.

Таким образом, в результате произведенных термодинамических и геометро – топологических расчетов, а также экспериментальных исследований трехкомпонентной системы $\text{BaO} -$

$\text{SrO} - \text{TiO}_2$, выделяется перспективная область для получения материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами. Эта область ограничена соединениями BaTiO_3 , SrTiO_3 , Sr_2TiO_4 , поскольку именно данное сечение содержит элементарные треугольники, обладающие наибольшей вероятностью существования в системе $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$, что предопределяет надежность прогнозирования фазового состава материалов при синтезе.

6.3. Оценка температур и составов эвтектик в системе $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

Сегнетоэлектрические материалы на основе соединений системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ разрабатывались с учетом воздействия высокой электромагнитной нагрузки и нагрева, что потребовало проведения оценки максимальных температур эксплуатации составов выбранного сечения. Знание температур и составов эвтектик важно и для прогноза температур синтеза материалов.

Для построения поверхностей ликвидуса бинарных тройных эвтектических систем наиболее приемлемым для расчетов выбрано уравнение Эпштейна–Хауленда. Подобные методы расчета широко используются в технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов [175].

Некоторые недостающие исходные данные были рассчитаны нами, остальные взяты из справочной литературы. Исходные данные для расчета представлены в табл. 6.13.

Таблица 6.13

Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик сечения системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

Соединение	Количество атомов в соединении	Температура плавления, °С	Литературный источник
BaO	2	1923	[79]
SrO	2	2430	[79]
TiO_2	3	1527	[79]
SrTiO_3	5	2040	[79]
Sr_2TiO_4	7	1860	[167]
Sr_3TiO_5	9	1760	[167]

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	11	1580	[167]
BaTiO_3	5	1610	[167]
BaTi_2O_5	8	1315	[167]
BaTi_4O_9	14	1465	[167]
Ba_2TiO_4	7	1820	[167]
Ba_3TiO_5	9	1400	[170, 176]
$\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	12	1400	[170, 177]

Характеристики эвтектических точек сечений исследуемой системы [178, 179] приведены в табл. 6.14 и на рис. 6.11 – 6.16.

Таблица 6.14

Характеристики эвтектических точек в системе $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

№ п/п	Сечение	$T_{\text{эвт}}$, К	Состав эвтектики, мол. %		
			X_1	X_2	X_3
1	2	3	4	5	6
1	$\text{BaO} - \text{Sr}_3\text{TiO}_5$	1685	54,6	45,4	-
2	$\text{BaO} - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1837	67,6	32,4	-
6	$\text{Ba}_3\text{TiO}_5 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1648	87,3	12,7	-
7	$\text{Ba}_2\text{TiO}_4 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1941	50,0	50,0	-
10	$\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1654	86,9	13,1	-
11	$\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1784	74,6	25,4	-
12	$\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1712	59,6	40,4	-
13	$\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$	1793	76,5	23,5	-
14	$\text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$	1573	90,5	9,5	-
16	$\text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{SrTiO}_3$	1692	84,0	16,0	-
23	$\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Sr}_3\text{TiO}_5$	1601	25,3	47,6	27,2
24	$\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO} - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	1646	36,1	51,3	12,6

Продолжение табл. 6.14

1	2	3	4	5	6
25	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaO} - \text{Ba}_3\text{TiO}_5$	1551	7,2	43,5	49,2
26	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{TiO}_5 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$	1627	11,3	77,4	11,3
27	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1636	11,9	11,9	76,2
28	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3$	1587	9,0	52,3	38,7
29	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1678	15,0	53,3	31,7
30	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$	1678	31,7	53,3	15,1
31	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$	1510	7,0	28,5	64,5
32	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$	1533	7,8	72,9	19,2
33	$\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{TiO}_2$	1566	9,2	26,9	63,9

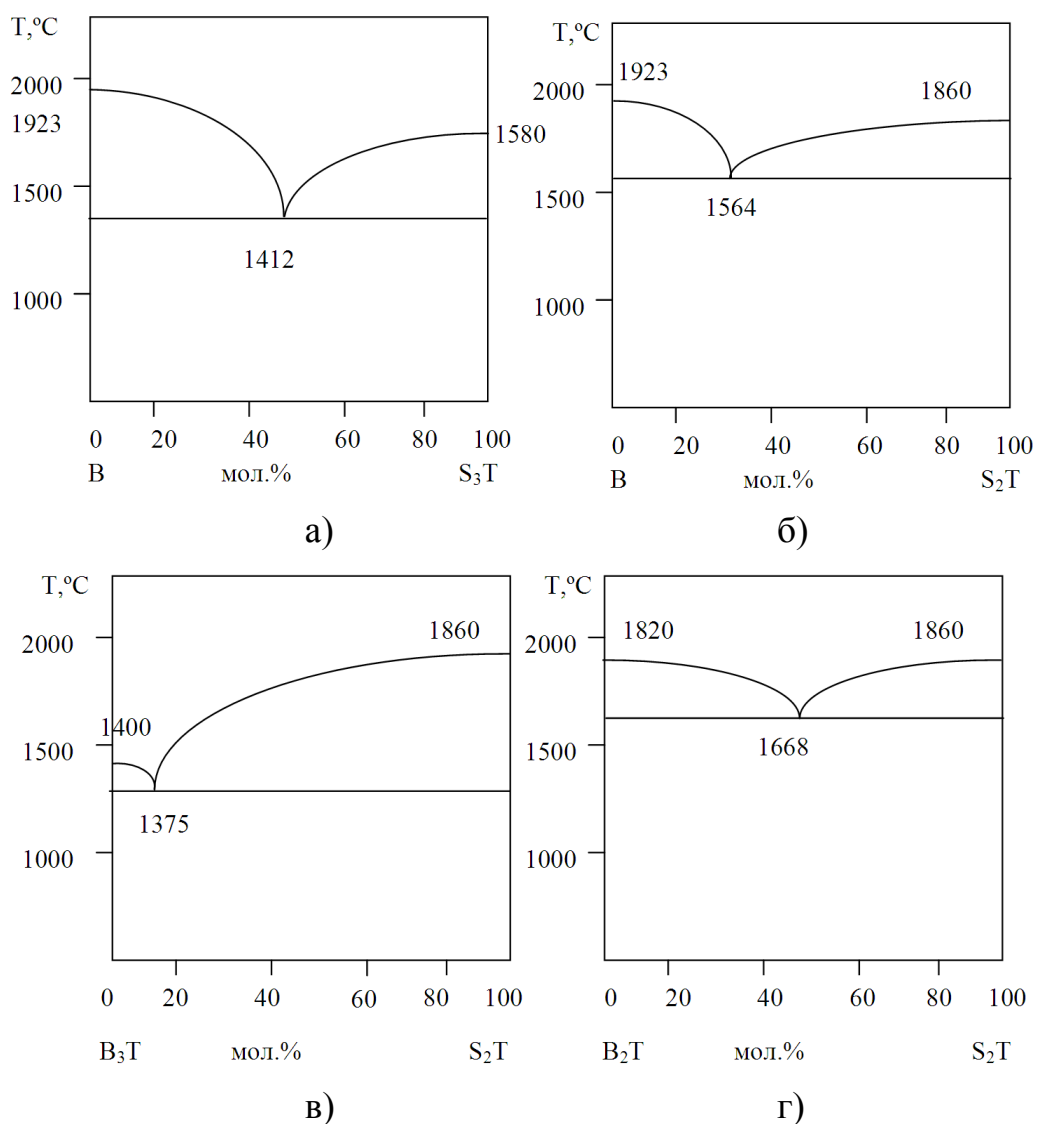
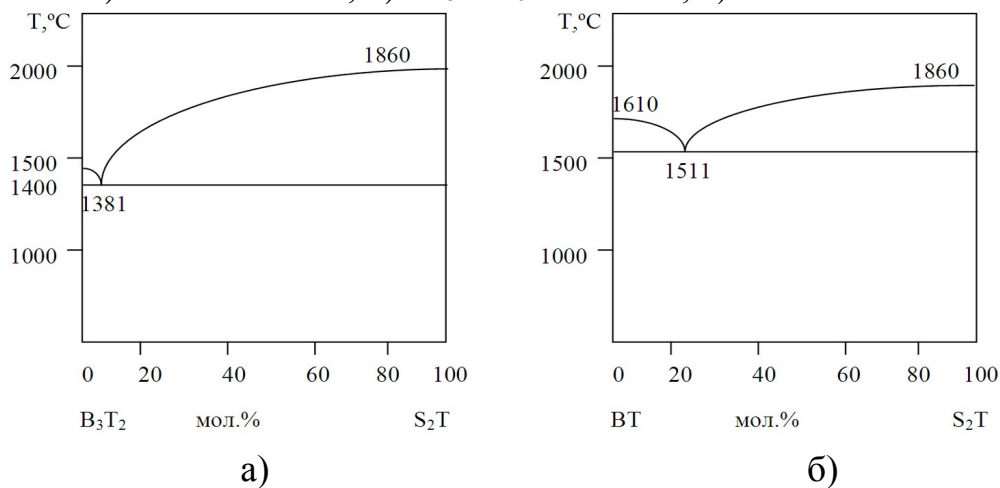


Рис. 6.11 – Кривые ликвидуса для бинарных сечений: а) BaO – Sr₃TiO₅; б) BaO – Sr₂TiO₄; в) Ba₃TiO₅ – Sr₂TiO₄; г) Ba₂TiO₄ – Sr₂TiO₄



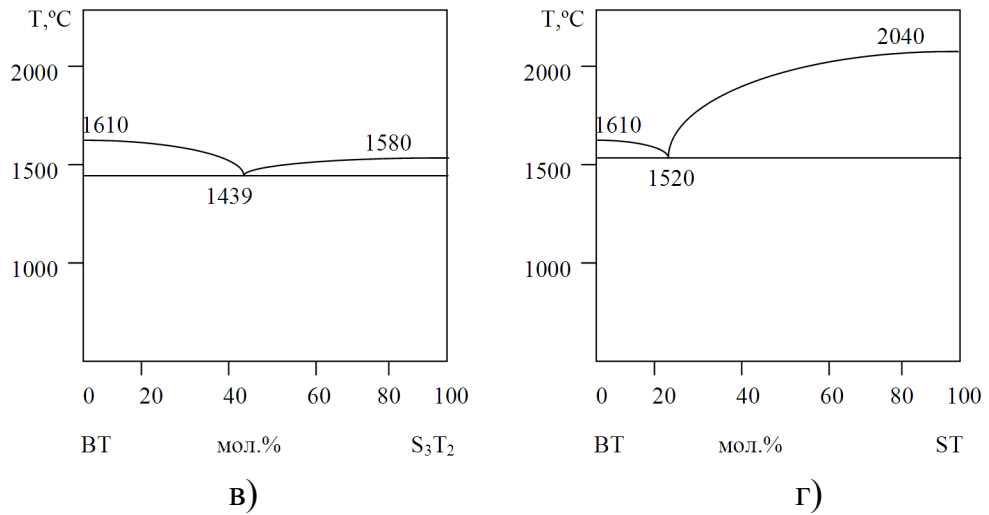


Рис. 6.12 – Кривые ликвидуса для бинарных сечений: а) $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$; б) $\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$; в) $\text{BaTiO}_3 - \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; г) $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$;

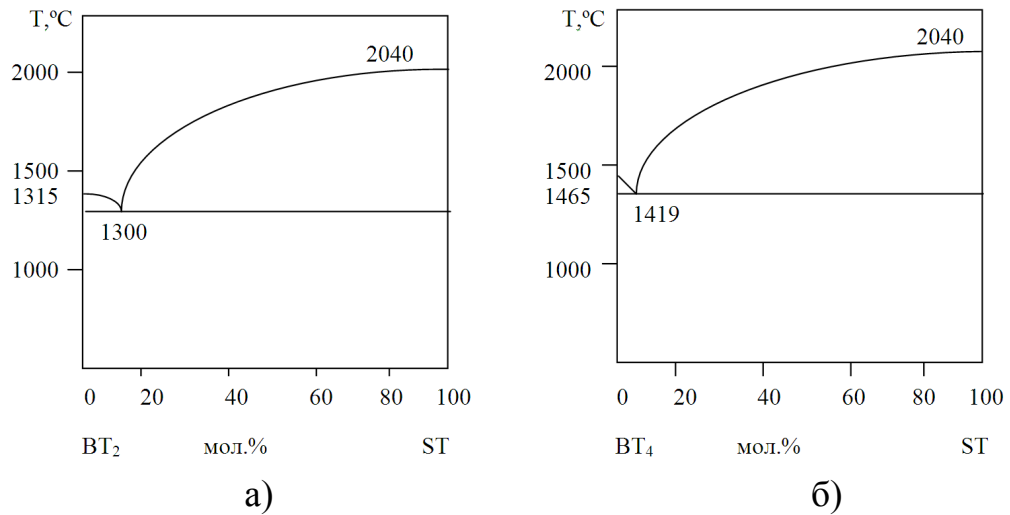


Рис. 6.13 – Кривые ликвидуса для бинарных сечений: а) $\text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{SrTiO}_3$; б) $\text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{SrTiO}_3$

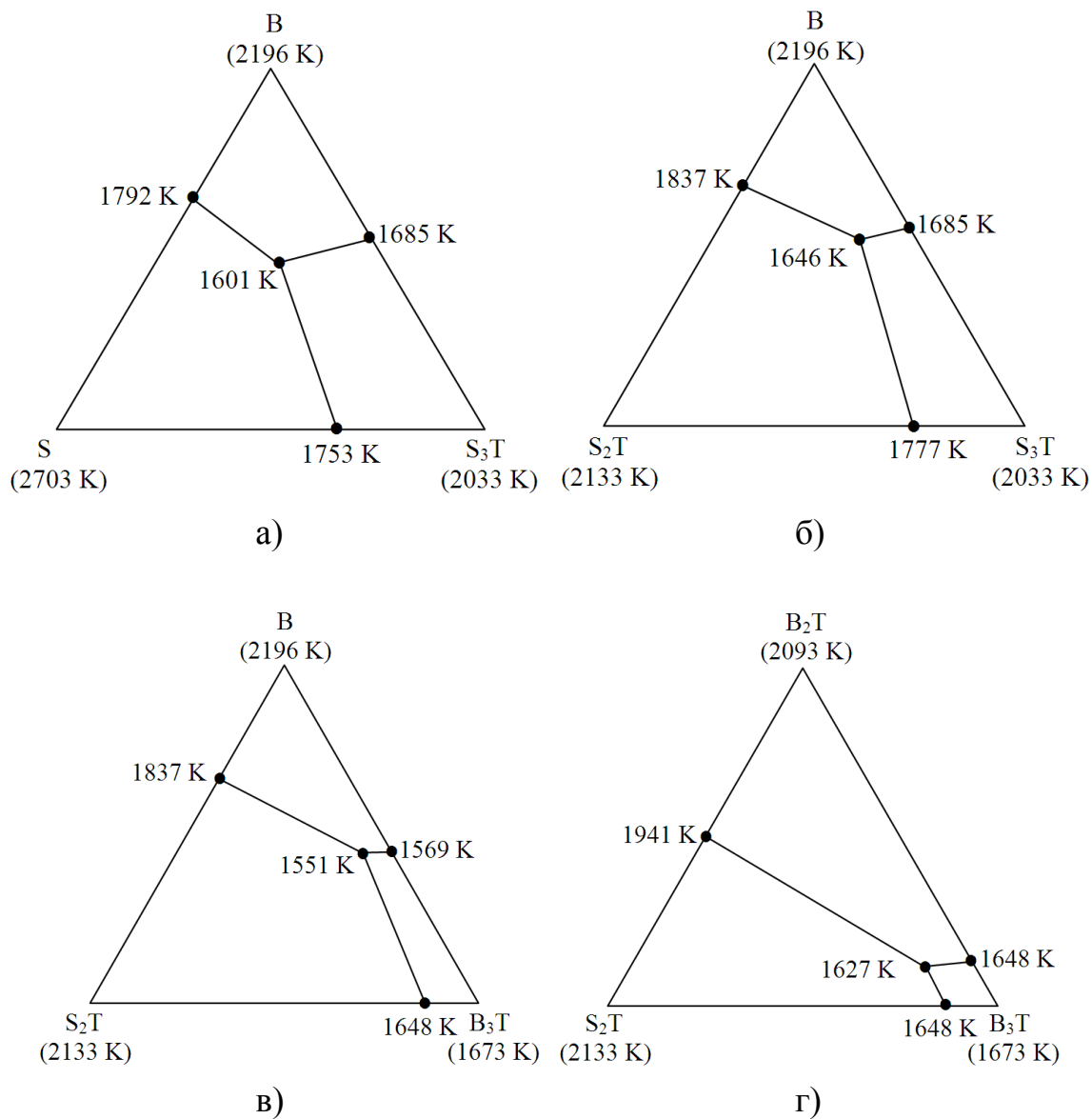


Рис. 6.14 – Кривые ликвидуса тройных сечений: а) SrO – BaO – Sr₃TiO₅; б) Sr₂TiO₄ – BaO – Ba₃TiO₅; в) Sr₂TiO₄ – BaO – Ba₃TiO₅; г) Sr₂TiO₄ – Ba₃TiO₅ – Ba₂TiO₄

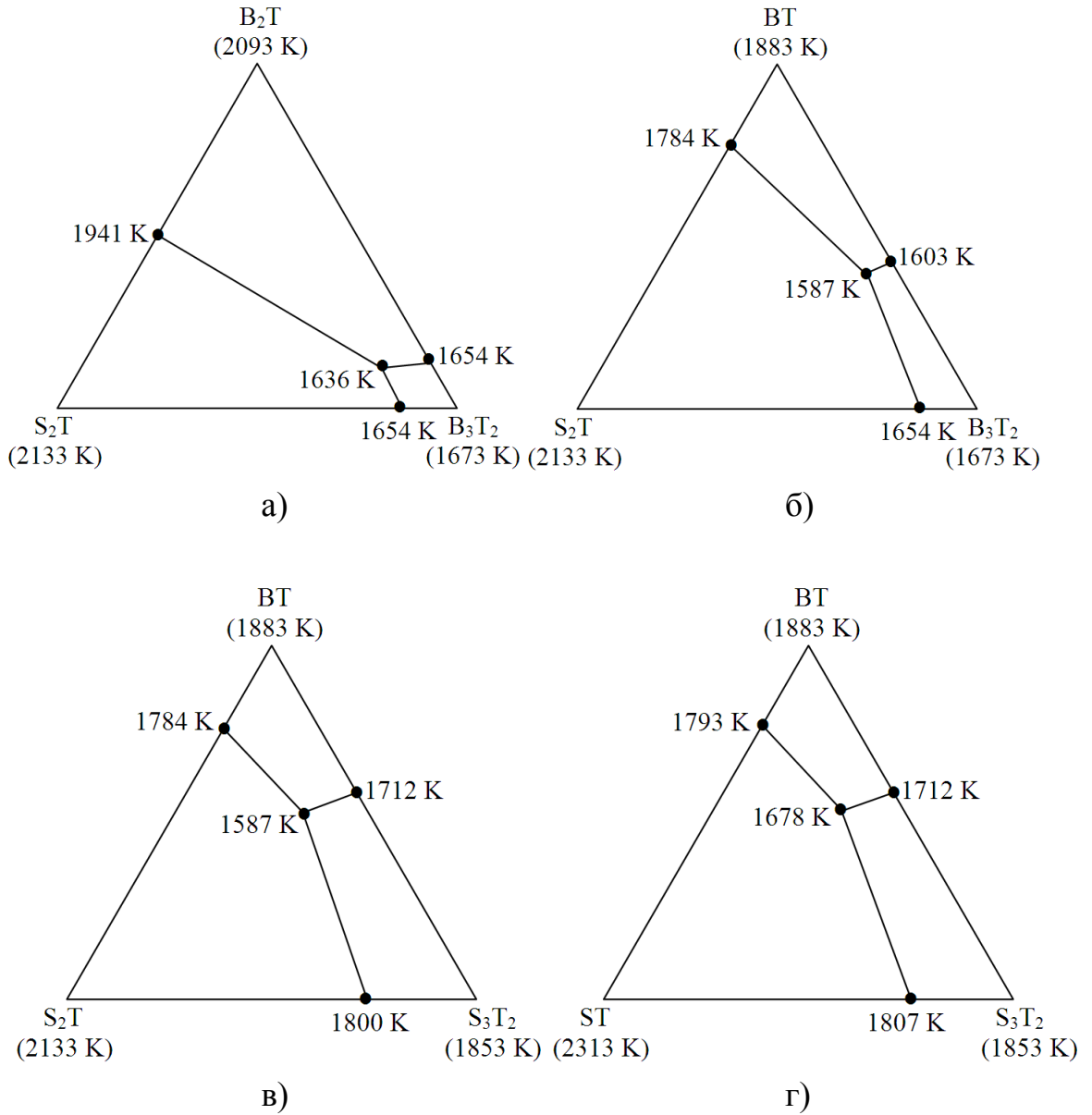


Рис. 6.15 – Кривые ликвидуса тройных сечений:
 а) $Sr_2TiO_4 - Ba_2TiO_4 - Ba_3Ti_2O_7$; б) $Sr_2TiO_4 - Ba_3Ti_2O_7 - BaTiO_3$;
 в) $Sr_2TiO_4 - BaTiO_3 - Sr_3Ti_2O_7$; г) $Sr_3Ti_2O_7 - BaTiO_3 - SrTiO_3$

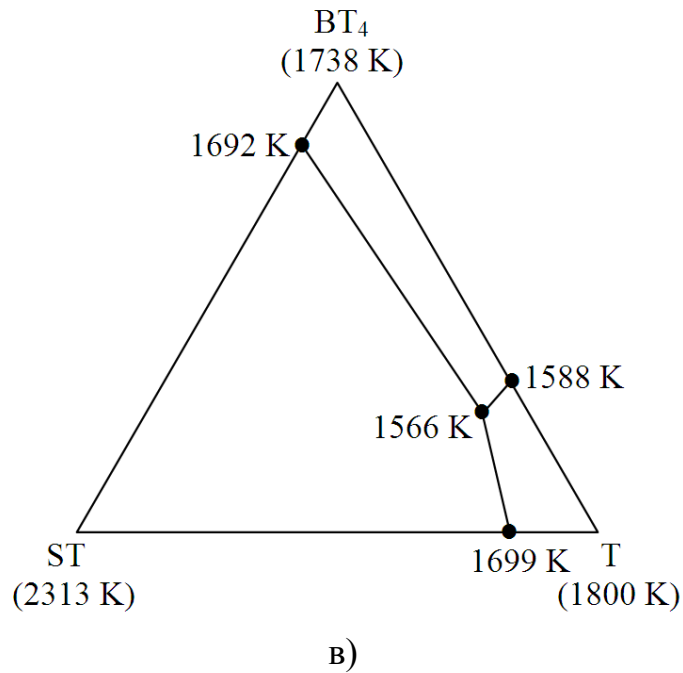
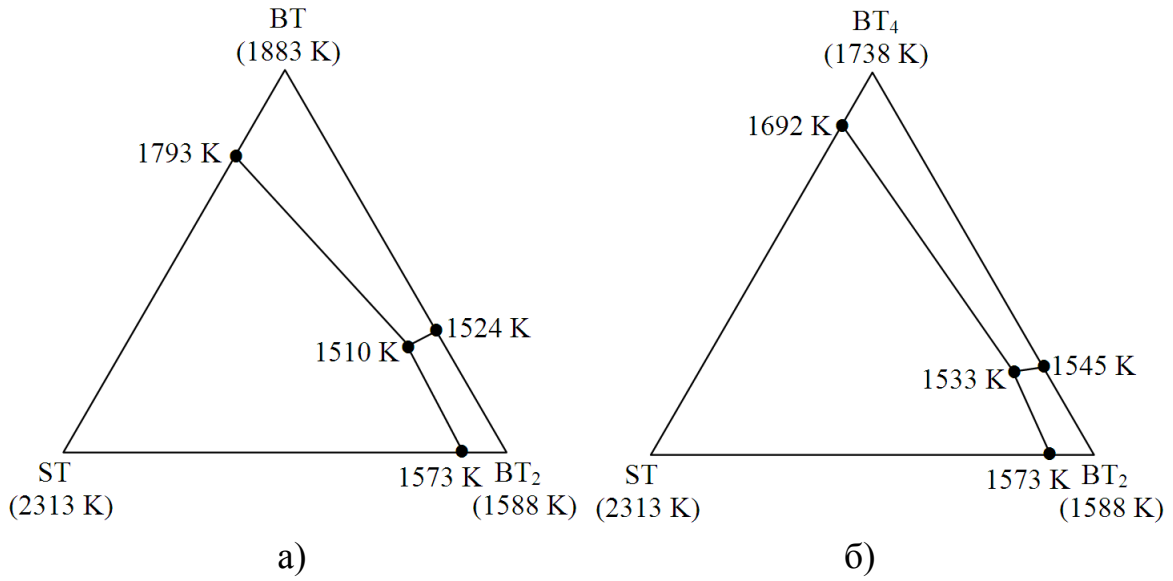


Рис. 6.16 – Кривые ликвидуса тройных сечений:
 а) $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$; б) $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$;
 в) $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{TiO}_2$

Анализируя полученные результаты расчетов можно утверждать, что композиции сечений выбранной области могут применяться при изготовлении сегнетокерамических материалов и изделий из них в условиях нагрева и импульсной электромагнитной нагрузки с температурой службы до 1200 – 1380 °С.

Проведенная оценка составов и температур эвтектик двух- и трехкомпонентных сечений позволяет сделать вывод, что тройные сечения $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ (температура плавления эвтектики – 1405 °С) и $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$ (температура плавления эвтектики – 1237 °С), а также псевдобинарное сечение $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ (температура плавления эвтектики – 1520 °С), входящее в указанные тройные сечения системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$, являются оптимальными, с точки зрения получения сегнетоэлектрических материалов с заданным комплексом свойств. Расчетные сведения имеют и важное значение для практики обоснованного выбора температур спекания исследуемых составов композиций.

6.4. Синтез и исследование сегнетокерамических материалов

6.4.1. Общие параметры синтеза сегнетоэлектрических материалов

Современный научно-технический прогресс в значительной мере связан с достижениями в области прикладного материаловедения, важнейшей задачей которого является создание высокоэффективных материалов с заданными свойствами. Повышение требований к качеству изделий из различных материалов, в частности сегнетоэлектрических, выдвинуло на первый план задачу нахождения способов прогнозируемого управления их параметрами. В последнее время акцент сделан как на тонкие материаловедческие исследования, так и на оптимизацию технологических параметров получения материалов и изделий из них. Повышение качества является результатом суммирования положительных эффектов всех стадий технологического процесса на основе глубокого изучения и понимания их физико-химической природы.

В процессах производства сегнетоэлектрических материалов можно выделить два основных способа: химический (совместное осаждение, распылительная сушка растворов, полукерамический, криогенный и др.) и керамический. Использование химических способов дает возможность получения более мелкодисперсных,

однородных и более активных порошков, но наряду с этим бывает не приемлемо ввиду громоздкости технологических схем и сложности синтеза многокомпонентных составов. При керамическом способе получения сегнетоэлектрических материалов структура и свойства конечного продукта существенно зависят от физико-химических свойств исходных компонентов (предыстория получения, дисперсность, форма частиц, наличие примесей, фазовый состав и др.), поэтому требуются физико-химические исследования процессов производства исходных компонентов и отработка схем их технологической реализации. Оптимизация керамической технологии связана с увеличением однородности, дисперсности шихты, с ростом активности готового материала и создания необходимой поверхности для повышения скорости гетерофазных процессов при спекании.

Развитие керамического способа долгое время сдерживалось отсутствием активных видов исходных компонентов, что приводило исследователей к применению различных приемов при получении материалов (брикетирование, гранулирование шихты, двойной синтез с промежуточным измельчением и т.д.). Структура и свойства сегнетоэлектриков в значительной степени зависят от физико-химических свойств исходных компонентов – предыстории получения, их дисперсности, формы частиц, наличия примесей, фазового состава, дефектности кристаллической решетки и др. Поэтому для разработки научно-обоснованных принципов управления свойствами порошков и получаемых из них материалов требовались физико-химические исследования процессов производства исходных материалов и оптимизация схем их технологической реализации.

Возможности совершенствования керамической технологии связаны также с увеличением однородности, дисперсности шихты, с ростом активности готового материала за счет интенсификации предшествующих стадий технологического процесса и создания необходимой поверхности для повышения скорости гетерофазных процессов при последующем спекании. Рассмотрение указанных вопросов и сейчас является важной и актуальной задачей технологии сегнетоэлектрических материалов [37].

Еще одними из трудностей при изготовлении сегнетокерамических материалов являются: узкий интервал спекания черепка, непластичность масс и др. Большое значение имели работы, проведенные в этой области Н.П. Богородицким с сотрудниками [52, 180, 181].

Керамические материалы типа титаната бария при одностадийном процессе без введения добавок имеют узкий интервал спекания (около 5°C) [37, 52, 180]; при отклонении максимальной температуры в нижнюю сторону появляется пористость, снижается диэлектрическая проницаемость и нелинейность сегнетокерамики. Если температура превосходит требуемую (хотя бы на 10°C), начинается расплавление материала. Титанат бария вступает в реакцию с обычно применяемыми материалами для подсыпки – капсульным шамотом, кварцевым песком и, отчасти, с глиноземом, причем образуются соединения с низкой температурой плавления. Сегнетокерамика принадлежит к непластичным видам керамики; практикуемое иногда для повышения пластичности введение глины и бентонита в данном случае неприемлемо из-за резкого снижения диэлектрической проницаемости и нелинейности. В процессе обжига происходит большая неравномерная усадка (до 35 %); нередко имеет место появление трещин; тонкостенные изделия деформируются и приобретают неправильные очертания. Все виды сегнетокерамики чувствительны к примесям, которые могут находиться в сырье или появиться в условиях производства в одном помещении нескольких видов керамики (радиофарфор, тидол, тиконд и др.). Весьма велико влияние состава газовой среды; наличие в среде CO и CO_2 ускоряет процесс спекания черепка, однако может вызвать частичное восстановление двуокиси титана.

Исследование процессов технологии изготовления сегнетокерамики вначале имело целью [52], сохраняя в основном существующую последовательность операций, изменить состав керамики и путем введения стеклообразующих примесей (B_2O_3 , CaO , MgO и др.) добиться уплотнения черепка при несколько сниженной температуре. Для уменьшения деформации и усадки вводился бой обожженной сегнетокерамики того же состава. При этом использовалась, ставшая классической, двухстадийная технология.

Первая стадия охватывает измельчение и смешивание исходных сырьевых материалов, и синтез в процессе первого высокотемпературного обжига поликристаллов с сегнетоэлектрическими свойствами. В результате получают спекшиеся заготовки – брикеты, состоящие из поликристаллов, которые после дробления являются исходным материалом, используемым на второй стадии цикла.

Вторая стадия охватывает процессы помола поликристаллов, полученных на первой стадии, причем вводятся незначительные добавки – минерализаторы и стеклообразующие оксиды, способствующие более раннему спеканию черепка; из полученной массы получают заготовки конденсаторов, которые после сушки подвергают *второму* высокотемпературному обжигу; обожженные заготовки затем обрабатываются согласно общим методам технологии (серебрение, припайка отводов и т. п.). Опыт применения на протяжении последних лет двухстадийного цикла изготовления сегнетокерамики с введением присадок при втором помоле показывает следующее. Усадка деталей имеет небольшую величину, порядка 10 – 15 % вместо 35 %; устраняются коробление и другие крупные деформации, уменьшаются отклонения размеров и формы изделия от заданных. Интервал спекания имеет технически приемлемое значение около 30 °С (вместо 5 °С). Ввиду чувствительности свойств керамики к изменениям состава используют материалы с минимальным количеством примесей (до 2 %). *Обжиг* изделий ведут в нейтральной или слабоокислительной среде по режиму, обеспечивающему получение хорошо спекшегося черепка. Максимальная температура при обжиге составляет от 1300 до 1500 °С, которая зависит от состава керамики, наличия тех или иных примесей в исходном сырье, от состава и количества минерализаторов и стеклообразующих добавок, от состава газовой среды и от длительности обжига.

При постоянном химическом составе сегнетоэлектрического материала режимы обжига (температура и время) влияют на форму и размеры зерен, укрупняя их с увеличением времени выдержки при максимальной температуре [182, 183]. С ростом зерна может уменьшаться часть объема образца, занятая граничными прослойками между зернами. Особенности микроструктуры,

величина механических напряжений, размеры и форма пор, их распределение по объему образца зависят от специфики процессов производства и определяют конечные свойства получаемых материалов. Указанные факторы не всегда поддаются учету, в результате чего для образцов, изготовленных по сходной технологической схеме, могут наблюдаться значительные колебания величин ϵ , коэффициентов нелинейности и других параметров сегнетоэлектриков. Общие требования к высокочастотной керамике включают минимальные диэлектрические потери (как правило, $\text{tg } \delta \leq 6 \cdot 10^{-4}$), высокое сопротивление изоляции ($R_d > 1 \text{ ГОм}\cdot\text{м}$) и заданное значение диэлектрической проницаемости [52].

Исследование технологических особенностей синтеза материалов на основе соединений и твердых растворов данной системы, изучение фазового состава и микроструктуры материалов комплексно охватывает экспериментальные методы и позволит перейти непосредственно к получению требуемых сегнетокерамических материалов, обладающих набором заданных нелинейных вольтамперных характеристик.

6.4.2. Изучение технологических особенностей синтеза сегнетокерамических материалов

Технология изготовления сегнетокерамических материалов имеет ряд специфических особенностей. При высокотемпературном синтезе в сегнетоэлектрических системах твердых растворов при переменной концентрации компонентов обнаруживаются границы раздела разных сегнетоэлектрических фаз, в том числе и отличающихся от фаз чистых компонентов системы. Эти границы имеют концентрационную протяженность, характеризующуюся сосуществованием фаз различной симметрии, и называются областями морфотропных переходов (ОМП). Наличие концентрационных фазовых переходов в сегнетоэлектрических системах твердых растворов и экстремумы параметров в ОМП определили поиск общих закономерностей таких переходов и изучение роли внешних воздействий (технологии синтеза и спекания керамики, температуры, атмосферы, электрических полей и др.). При этом узловыми являлись вопросы о закономерностях изменений фаз

в области их сосуществования, об их взаимодействии, о влиянии внутренних и внешних факторов на сосуществование фаз, о взаимосвязи между структурным состоянием фаз в ОМП и электрофизическими параметрами [31].

Также соединения, входящие в состав сегнетокерамик, лишены пластичности, поэтому при изготовлении изделий используют органические связки. Наибольшее применение при производстве таких изделий имеют способы прессования, протяжки и горячего литья под давлением. Технология синтеза сегнетокерамических изделий двухстадийная. Первая стадия заключается в синтезе самих соединений или твердых растворов; большое значение имеет соблюдение стехиометрических соотношений, нарушение его влечет за собой ухудшение электрофизических характеристик материалов.

Исходные соединения синтезируются путем обжига при 1300 – 1325 °С в слабоокислительной среде с изотермической выдержкой 1 – 2 часа. Перед синтезом тонкоизмельченные компоненты тщательно смешиваются и прессуются в брикеты для удобства их обжига. После дробления и тонкого помола (размер отдельных кристаллов 3 – 5 мкм) порошок подготовлен к дальнейшей обработке (суммарная поверхность 6000 – 8000 см²/г).

При дальнейшем прессовании изделий массу рекомендуется пластифицировать, например, 3 %-ным водным раствором поливинилового спирта. Давление прессования 100 МПа.

При горячем литье изготавливают шликер, который содержит 8 – 10 масс. % связки, состоящей из парафина (95 масс. %) и олеиновой кислоты (5 масс. %). Отлитые изделия проходят процесс удаления связки путем обжига в глиноземистой засыпке при 900 – 1000 °С. Отформованные сегнетокерамические изделия на второй стадии обжигают обычно в электрических печах с карбидокремниевыми нагревателями при температуре около 1330 – 1350 °С.

После обжига на изделия наносят тонкослойное серебряное покрытие – электроды. Серебрение производят вжиганием специально подготовленной пасты при 800 – 830 °С в течение 10 – 30 минут при скорости нагрева 100 – 150 °С/ч [44]. Или же наносят медные электроды методом электромагнитного напыления.

6.4.2.1. Выбор вариантов массоподготовки сырьевой смеси

При производстве сегнетокерамики к исходным сырьевым материалам предъявляются жесткие требования по чистоте и однородности химического состава, обусловленные необходимостью получения конечного продукта заданного фазового состава, а также важно соблюдение точности дозировки в стехиометрических соотношениях.

В настоящее время известны следующие способы предварительной обработки сырья для производства сегнетокерамики [184 –191]: измельчение и тщательное перемешивание дозированных смесей исходных реагентов с контролем среднего размера зерен шихты; получение однородных жидких суспензий водорастворимых исходных реактивов с применением методов совместного осаждения; использование криохимических методов обработки водных растворов солей соответствующих элементов (распыление в хладогент); золь-гельный метод получения керамик, позволяющий получить материалы высокой однородности и плотности при низких температурах и др.

В данной работе для синтеза образцов заданного фазового состава проводилось последовательное измельчение, смешивание и обжиг сырьевых смесей. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов производилось в лабораторной шаровой мельнице в виде шлама (влажность шлама – 35 масс. %), тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 0063).

Сушка смеси осуществлялась при температуре 100 – 110 °С до влажности 1 – 2 %. Прессование брикетов – диаметром 50 мм и высотой 30 – 50 мм осуществляли на гидравлическом прессе типа П-125 при давлении прессования 50 МПа [192].

6.4.2.2. Определение рациональных методов формования и режимов обжига

Физические механизмы процессов спекания разнообразны, существенное влияние на закономерности процесса оказывают внутренние (структура исходных компонентов) и внешние факторы (температура, давление и др.). Состояние порошковой заготовки для спекания – это совокупность отдельных кристаллов с определенной

функцией распределения по дисперсности в относительно свободном состоянии с малыми участками соприкосновения. Структурное состояние кристаллов несовершенно, т.к. процессы твердофазного синтеза материала далеки от оптимальных условий кристаллизации. Кристаллы содержат большое число дефектов макроскопического и микроскопического характера. При синтезе химические реакции начинаются с образования вещества на границах раздела частиц компонентов. При этом происходит перестройка исходных структур. Для успешного синтеза необходимы свободные пути массопереноса, диффузия атомов к новым реакционным поверхностям сквозь уже образовавшееся вещество.

Важными факторами твердофазных реакций являются площади контактов кристаллов исходных компонентов (для этого осуществляется тщательные помол реагентов), скорость зародышеобразования новых фаз (обеспечивается структурным подобием фаз), скорость диффузии (зависит от дефектов структур исходных и образующихся компонентов). При дальнейшем протекании твердофазной реакции происходит увеличение пористости, это оказывает существенное влияние на последующее спекание, поэтому после первой стадии синтеза необходимо производить помол продуктов до мелкодисперсного состояния [52].

Для получения качественных образцов применялась двухстадийная схема технологии, которая предусматривала первоначальный обжиг брикетов в лабораторной силитовой печи при температуре 1350 °С – 1380 °С, со скоростью подъема температуры 6 °С/мин, и изотермической выдержкой при максимальной температуре – 2 часа. Обжигались брикеты, отпрессованные на гидравлическом прессе типа П-125 при удельном давлении прессования 50 МПа, диаметром 50 мм и высотой 30 – 50 мм.

После первичного обжига брикеты измельчали до остатка 0,1 – 0,5 масс. % на сите № 004, были отпрессованы диски диаметром 30 мм, высотой 3 – 5 мм (гидравлический прессе типа П-125, удельное давление прессования 50 МПа).

Вторая стадия – обжиг образцов при температуре 1370 °С, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа. Проводили обжиг в слабоокислительной среде, при скорости

подъема температуры 6 °С/мин в печи с силитовыми нагревателями [192].

Полнота синтеза материала контролировалась с применением РФА, с помощью дифрактометра ДРОН-3м ($Co_{K\alpha}$ -излучение, Fe – фильтр).

6.4.2.3. Установление вида и количества добавок, эффективно модифицирующих структурнозависимые свойства материалов

Для выяснения влияния и вида модифицирующих добавок на свойства разрабатываемых сегнетокерамических материалов дополнительно потребовалось рассмотрение строения систем SrO – ZrO₂, BaO – ZrO₂, ZrO₂ – TiO₂.

Первое исследование системы SrO – ZrO₂ принадлежит Ногучи Т. и Яменочи О. [193], в дальнейшем систему исследовали авторы [194 – 197]. Система ZrO₂ – TiO₂ первоначально изучалась авторами Макхолом А.Е. и Ротом Р.С. [198], а в дальнейшем – авторами [199 – 204]. Твердофазовые реакции системы BaO – ZrO₂ изучались Пашоал Й. с сотрудниками [205], а также Шевченко А.В. с коллегами [206].

Анализируя рассмотренные диаграммы состояния систем SrO – ZrO₂, BaO – ZrO₂, ZrO₂ – TiO₂, можно отметить, что соединения этих систем представляют интерес для электротехнических и специальных видов керамики. Вероятно, что в качестве допирующей добавки, можно использовать оксидные соединения, содержащие катионы Zr⁴⁺, так как они будут образовывать ряд твердых растворов и соединения с необходимыми эксплуатационными свойствами.

С позиций достижения требуемых характеристик, представляется необходимым исследовать влияние вида и количества допирующих добавок на диэлектрические свойства сегнетокерамических материалов на основе композиций системы BaO – SrO – TiO₂. Поэтому были проведены исследования влияния исходных ингредиентов сегнетокерамики на морфологию и размер зерен материалов, которые синтезируются при определенных условиях синтеза.

Известно [27, 28, 32], что титанаты Ca, Sr, Cd, Ba, Pb имеют структуру типа перовскита (CaTiO₃) и кристаллизуются в кубической системе. В этой кристаллической системе ион Ti⁴⁺ может быть заменен четырехвалентными ионами Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Th⁴⁺ и др., а

двухвалентный Ca^{2+} – на Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . Почти все указанные титанаты обладают особенностью образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью. Это свойство используется для корректировки свойств керамических материалов, изготавливаемых на основе этих титанатов. Различные сочетания двойных и тройных твердых растворов титанатов могут сдвигать точку Кюри в сторону высоких и низких температур и обеспечить стабильность свойств в широком диапазоне температур [44].

Поэтому представляло интерес изучение влияния гетеро- и изовалентных замещений в катионных подрешетках твердых растворов на свойства синтезируемых сегнетокерамических материалов.

Возможности варьирования свойств сегнетокерамических материалов за счет гетеро- и изовалентных замещений в катионных подрешетках твердых растворов основаны на изменении параметров кристаллической решетки при сохранении однофазности материала. В барийстронциевых титанатах можно провести катионное замещение бария или стронция, а также титана. Кроме исходных сырьевых материалов в качестве допирующих добавок применяли: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , MnCO_3 , ZrO_2 (реактивы ЧДА).

Составы и условия синтеза материала образцов приведены в табл. 6.15.

Таблица 6.15

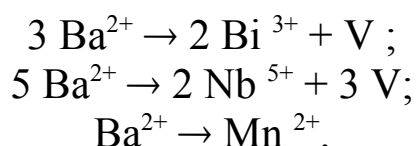
Составы и условия синтеза образцов

№	Состав материала	Температура обжига, °С/время, час	Давление прессования, МПа	Вид помола	Средняя скорость нагрева, °С/мин
1	BaTiO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MnCO_3	1200/3	50	Сухой	8
2	BaTiO_3	1350/3	70	Сухой	8
3	$\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$	1370/2	100	Сухой	6
4	$\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$	1370/2	100	Сухой	6
5,6	$\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3 + 0,3 \%$ р-ра $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1350,1370/2	100	Мокрый	6
7	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$	1350/2	100	Мокрый	8

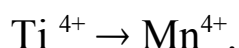
8-10	$\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3 + 1,2 \text{ и } 3 \% \text{ добавки } \text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$	1350/2	100	Мокрый	6
11-13	$\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3 + 1,2 \text{ и } 3 \% \text{ добавки } \text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{ZrO}_3$	1350/2	100	Мокрый	6
14	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{ZrO}_3$	1350/2	100	Мокрый	6
15, 16	$\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3 + 1 \text{ и } 2 \% \text{ добавки (95 \% твердый p-p } \text{BaO-ZrO-TiO}_2 \text{ с } 5 \% \text{ твердого p-па } \text{SrO-ZrO-PbO}_2\text{-TiO}_2\text{)}$	1300/2	100	Мокрый	6
17	$(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$	1300/2	100	Мокрый	6

Под №1 в табл. 6.15 указаны условия синтеза BaTiO_3 , SrTiO_3 , применяемые для последующего получения твердых растворов, а также добавки, индивидуальный ввод которых обеспечил необходимое варьирование свойств получаемых сегнетокерамических материалов, с коэффициентом нестехиометрии по стронциевой подрешетке 0,12 при содержании добавок 1 – 3 масс. %.

Введение допирующих катионов Bi^{3+} , Nb^{5+} и Mn^{2+} в разрабатываемые сегнетокерамические материалы требуемой нелинейности в свойствах не обеспечило (табл. 6.15). Вероятно, состав разбалансирован из-за многовариантности катионных замещений и неупорядоченного распределения вакансий (V):



Кроме того, марганец легко меняет валентность и может частично обеспечивать изовалентное катионное замещение в титановой подрешетке твердого раствора:



Для повышения мобильности структурных перегруппировок и соответствующего снижения времени релаксации доменной структуры материалов к изменениям электромагнитного поля выбран

способ предварительного синтеза материалов, самостоятельно обладающих значительной диэлектрической проницаемостью и аналогичных по барий – стронциевой подрешетке реперному составу № 4 ($Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$).

В составах № 15, 16 использовали добавку сегнетокерамического материала в тонкодисперсном состоянии (фракция < 45 мкм), состоящую из смеси твердых растворов (в равных долях): $BaO - ZrO_2 - TiO_2$ и $SrO - ZrO_2 - PbO_2 - TiO_2$ [207].

При обжиге образцов из сырьевых смесей наблюдается существенная линейная усадка, в частности для состава № 1 – 20,0 %, для состава № 2 – 16,7 %, что обусловлено процессами разложения исходных карбонатов и спеканием образцов.

Варианты составов № 5, 6, 15, 16 требуют технологической доработки и оптимизации (недостаточная механическая прочность < 50 МПа).

В качестве материала перспективных добавок для допирования выбраны барийстронциевый станнат и барийстронциевый цирконат ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ и $Ba_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$), которые после синтеза (состав № 7 и № 14), мокрого помола и сушки, применяли, добавляя при помоле к составу № 4 (табл. 6.15).

Для дальнейших исследований были выбраны варианты синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в табл. 6.16.

Таблица 6.16

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Материал образцов	Фазовый состав	Химический состав, масс. %			
		BaO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
4	$Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$	59,38	5,47	35,15	–
17	$(Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$	51,58	11,62	34,04	2,76

Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа на дифрактометре ДРОН-3м ($Co_{K\alpha}$ – излучение, Fe – фильтр).

При исследовании электрических характеристик различных сегнетокерамических материалов, прежде всего твердых растворов титаната бария с изоморфными допирующими добавками, было

установлено, что одни твердые растворы обнаруживают более резко выраженную температурную зависимость диэлектрической проницаемости, у других она проявляется слабее.

Для составов с высоким значением диэлектрической проницаемости в точке Кюри установлено значительное ее изменение от напряженности электрического поля. Степень нелинейности сегнетоэлектриков, температура Кюри и величина ϵ в пике оказались в некоторой степени связанными величинами.

Составы, содержащие BaTiO_3 и PbZrO_3 или PbTiO_3 , имеют точку Кюри выше 120° ; их нелинейные свойства проявляются так же слабо, как и у титаната бария или еще слабее. Составы, содержащие BaTiO_3 и небольшие добавки BaZrO_3 или BaSnO_3 , имеют температуру Кюри ниже 120° и обнаруживают более высокие нелинейные свойства, чем титанат бария, а также составы системы $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$.

Для исследования свойств образцов сегнетоэлектриков при действии на них переменного напряжения промышленной частоты был создан экспериментальный стенд (по аналогии [208]), основанный на использовании метода Сойлера – Тауэра. На данном стенде исследовались образцы сегнетокерамики на основе твердых растворов системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ при различных напряженностях электрического поля и температурах. Экспериментальные образцы (рис. 6.17) изготавливались цилиндрической формы и имели диаметр ~ 35 мм и толщину 3 – 5 мм.

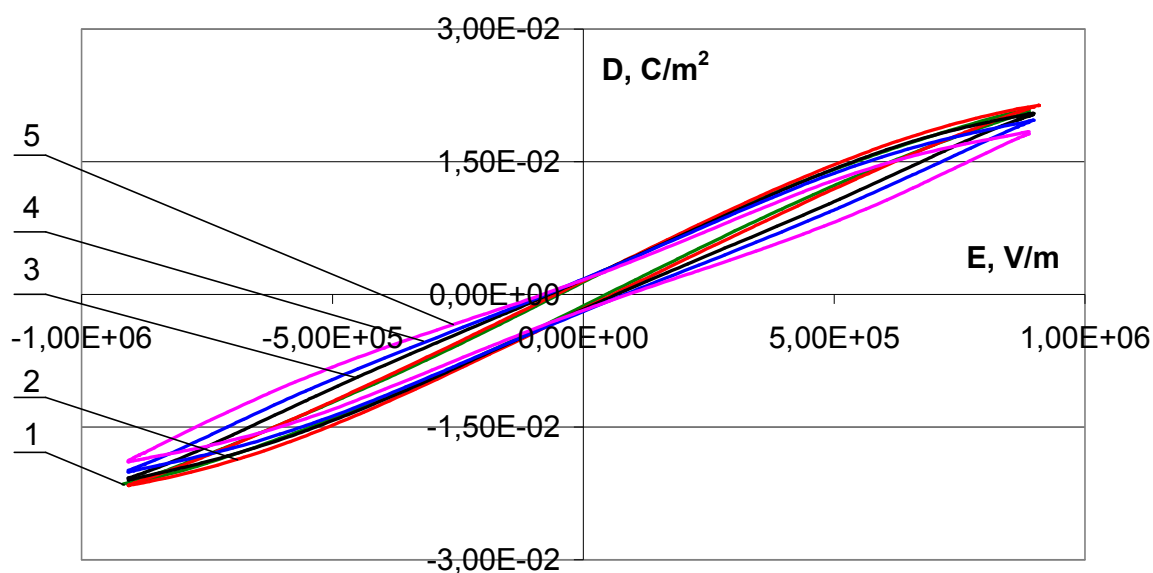


Рис. 6.17 – Экспериментальный образец сегнетокерамики

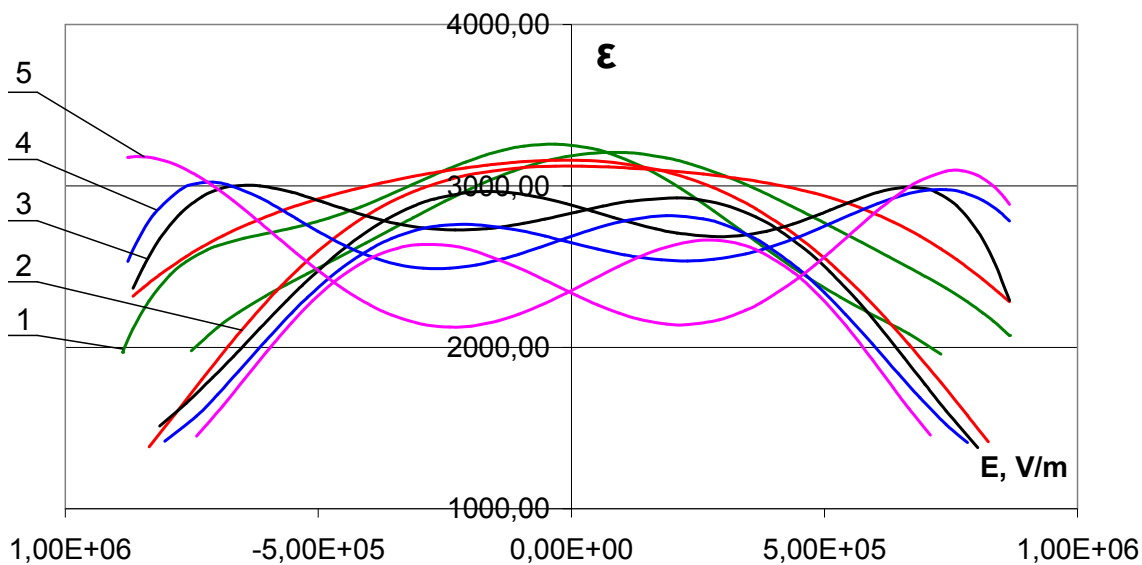
Электроды на образце выполнены из токопроводящей пасты ELECTON 40AC. Для предотвращения поверхностного перекрытия образца, а также снижения помех от коронирования, края электродов обрабатывались эпоксидной смолой.

Результаты электрофизических исследований составов сегнетокерамики на основе твердых растворов системы BaO – SrO – TiO₂, представлены на рис. 6.18 – 6.24, где ϵ – диэлектрическая проницаемость, E – напряженность электрического поля, D – электрическая индукция.

Исследуя электрофизические свойства образцов с добавкой поливинилацетата (№ 5) и добавкой 0,3 % раствора Al(NO)₃ (№ 6), получили отрицательные результаты – понижение механической и электрической прочности, что исключило данные образцы из дальнейших исследований.

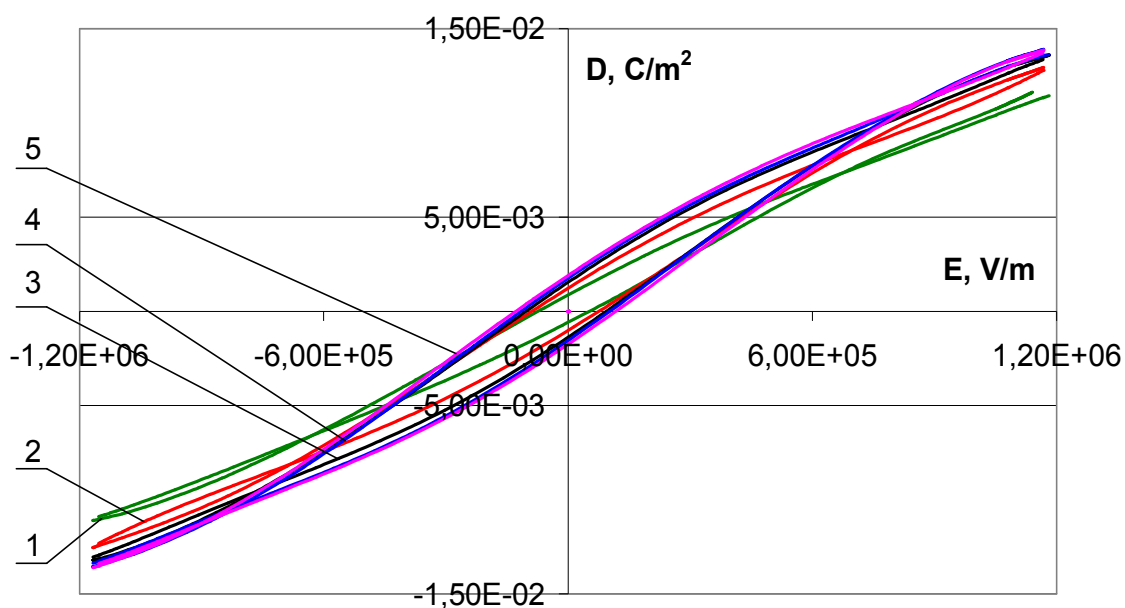


1 — $t=65^\circ C$; 2 — $t=55^\circ C$; 3 — $t=45^\circ C$; 4 — $t=35^\circ C$; 5 — $t=25^\circ C$.

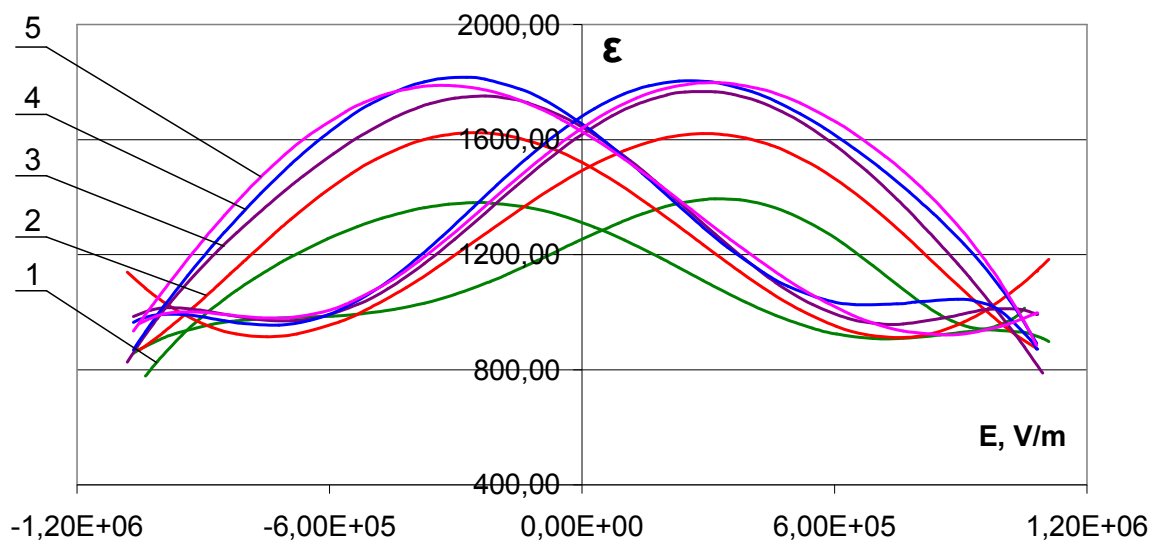


1 — $t=65^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=55^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=45^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=35^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=25^{\circ}\text{C}$.

Рис. 6.18 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 8 от напряженности электрического поля

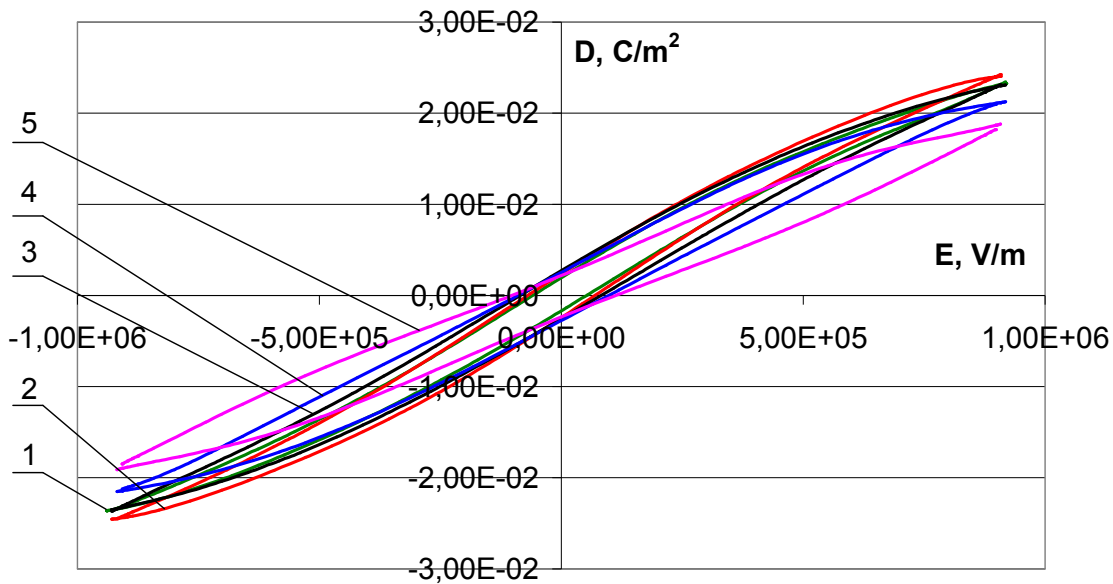


1 — $t=65^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=55^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=45^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=35^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=25^{\circ}\text{C}$.

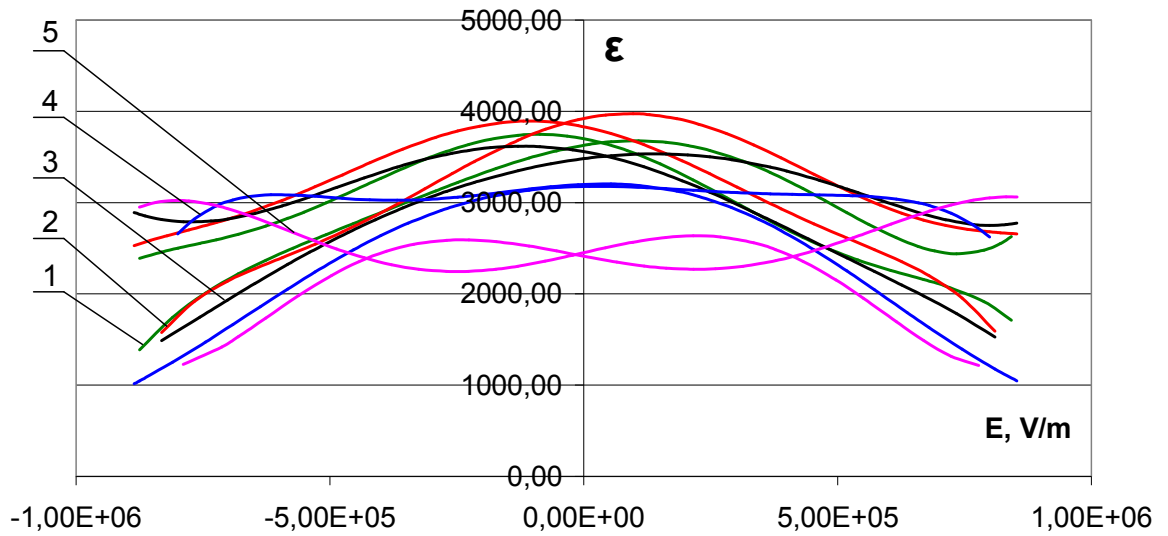


1 — $t=65^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=55^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=45^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=35^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=25^{\circ}\text{C}$.

Рис. 6.19 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 10 от напряженности электрического поля

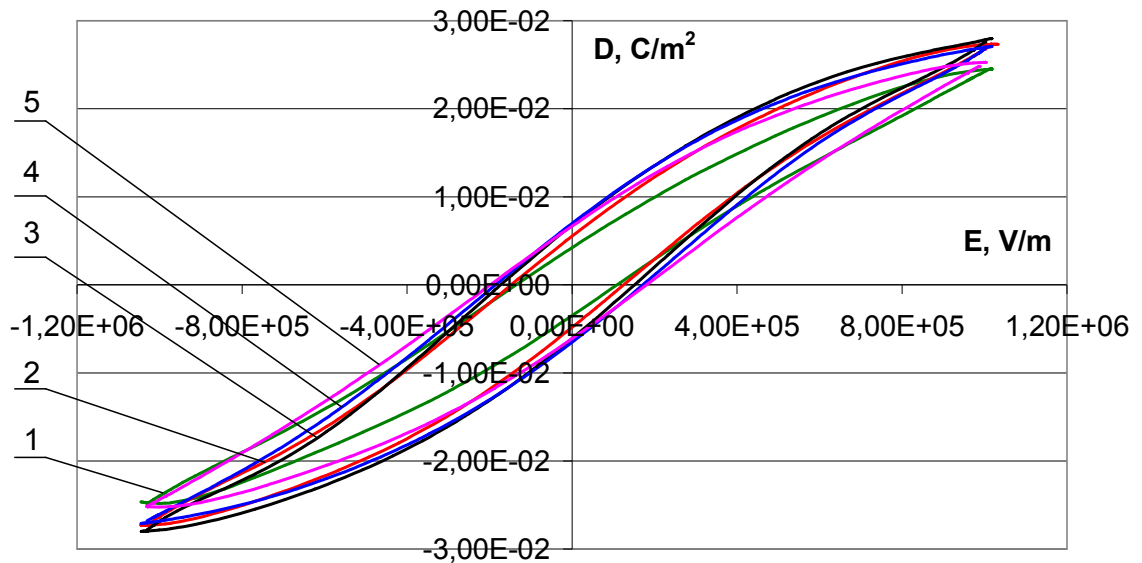


1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.

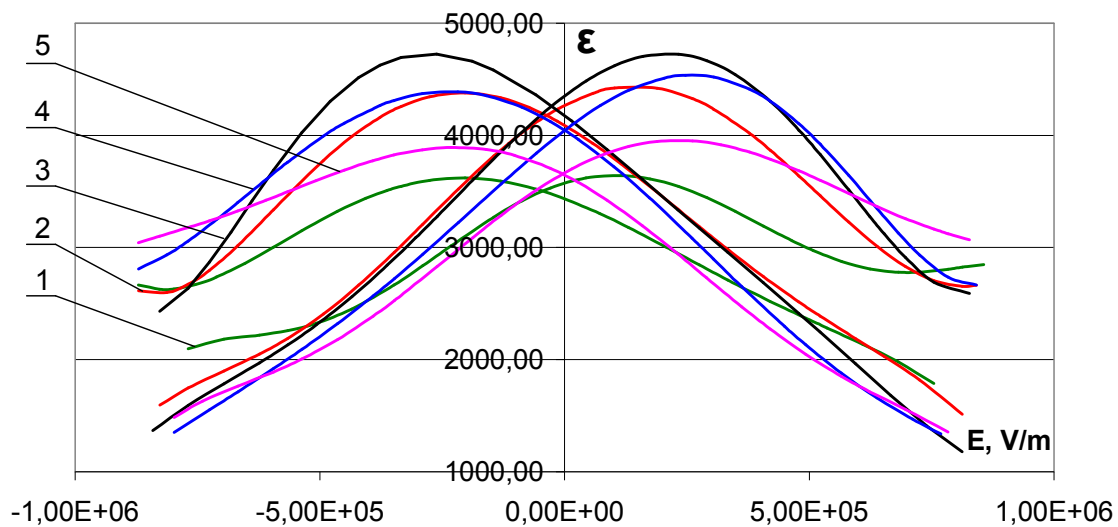


1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.

Рис. 6.20 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 11 от напряженности электрического поля

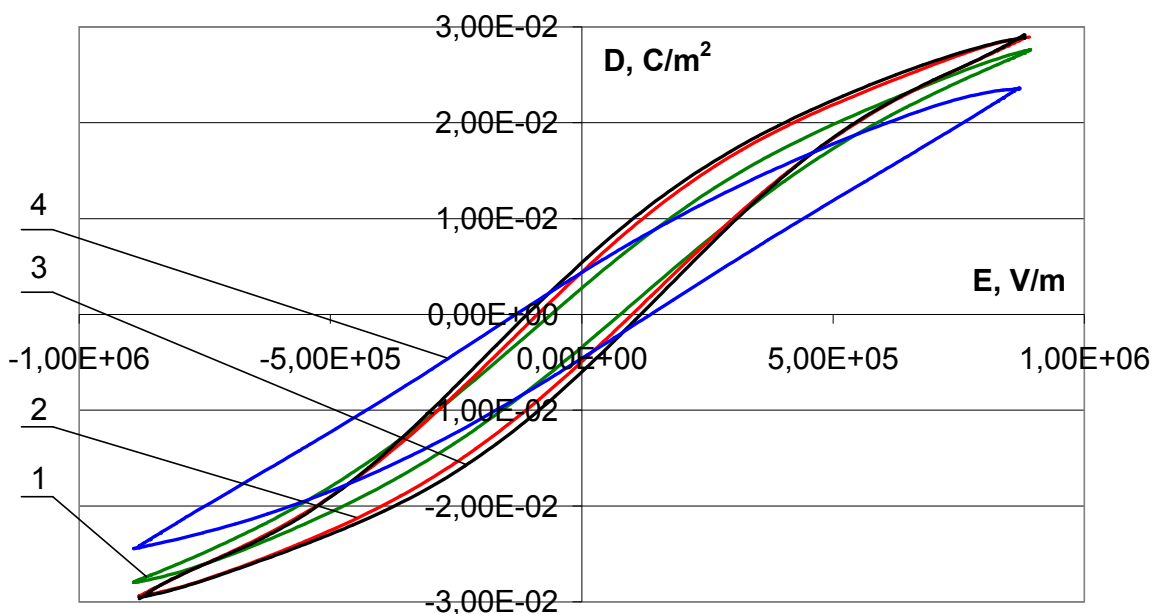


1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.



1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.

Рис. 6.21 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 12 от напряженности электрического поля



1 — $t=65^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=55^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=45^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=25^{\circ}\text{C}$.

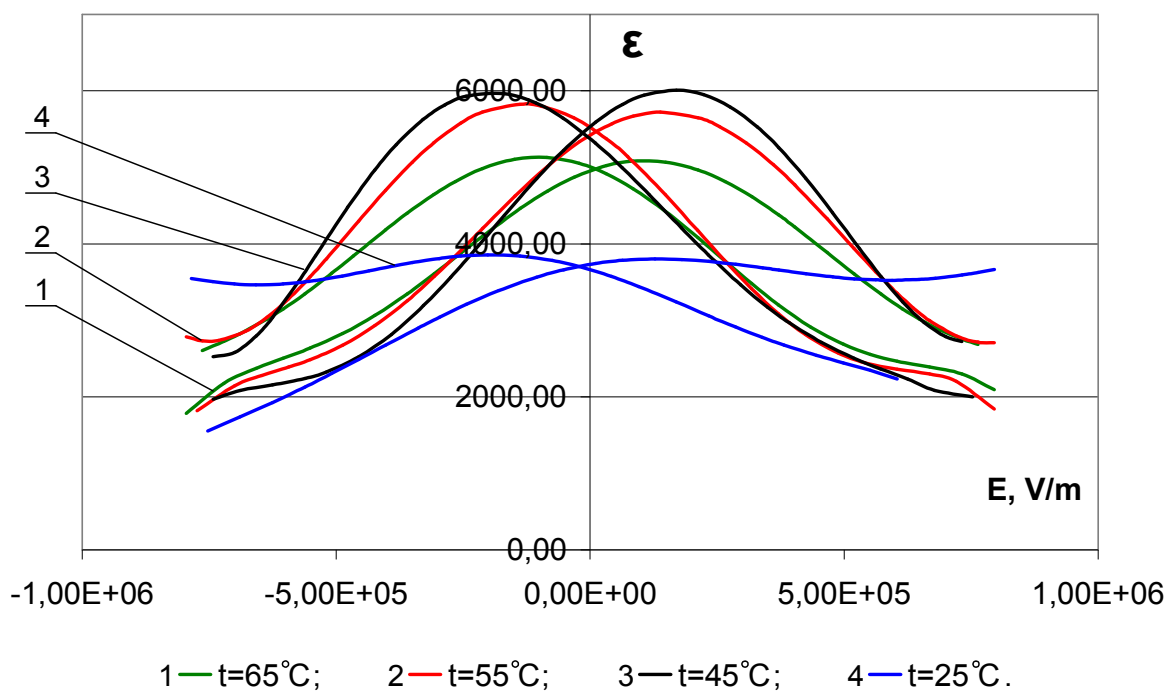
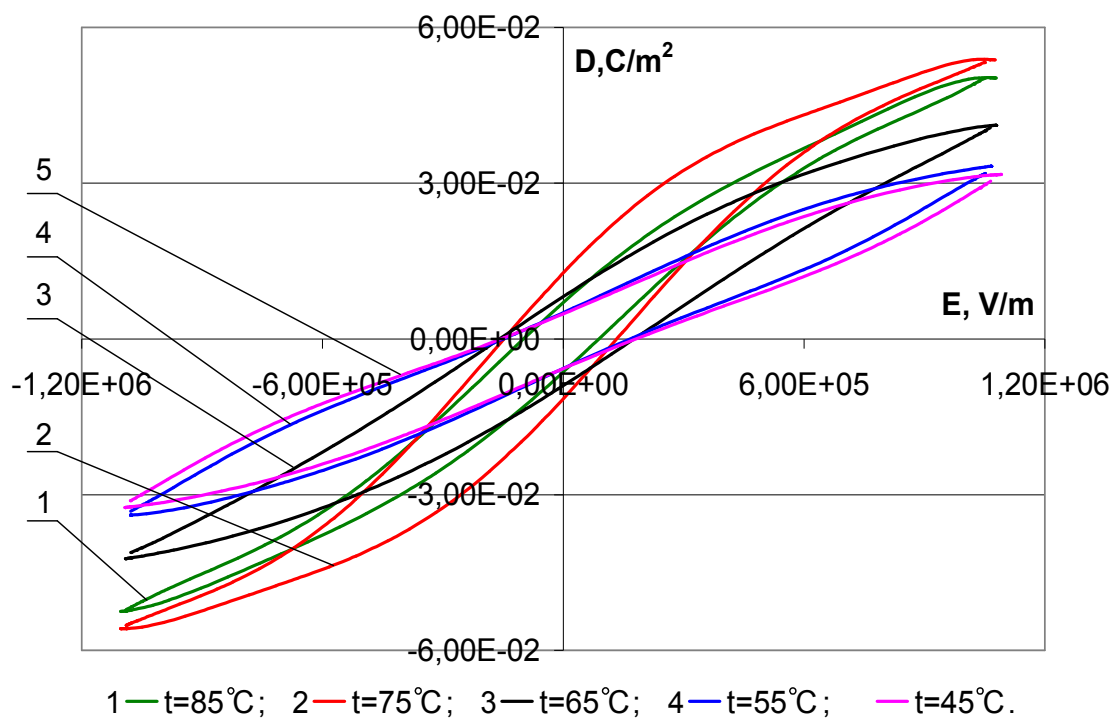


Рис. 6.22 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 13 от напряженности электрического поля



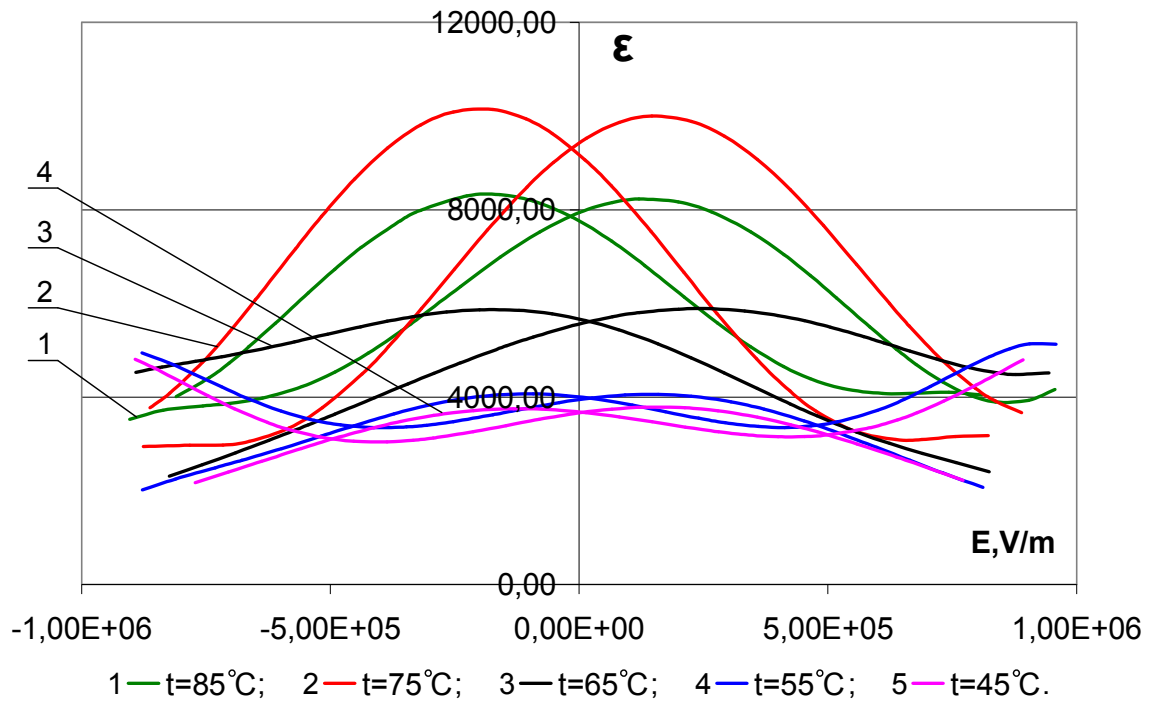
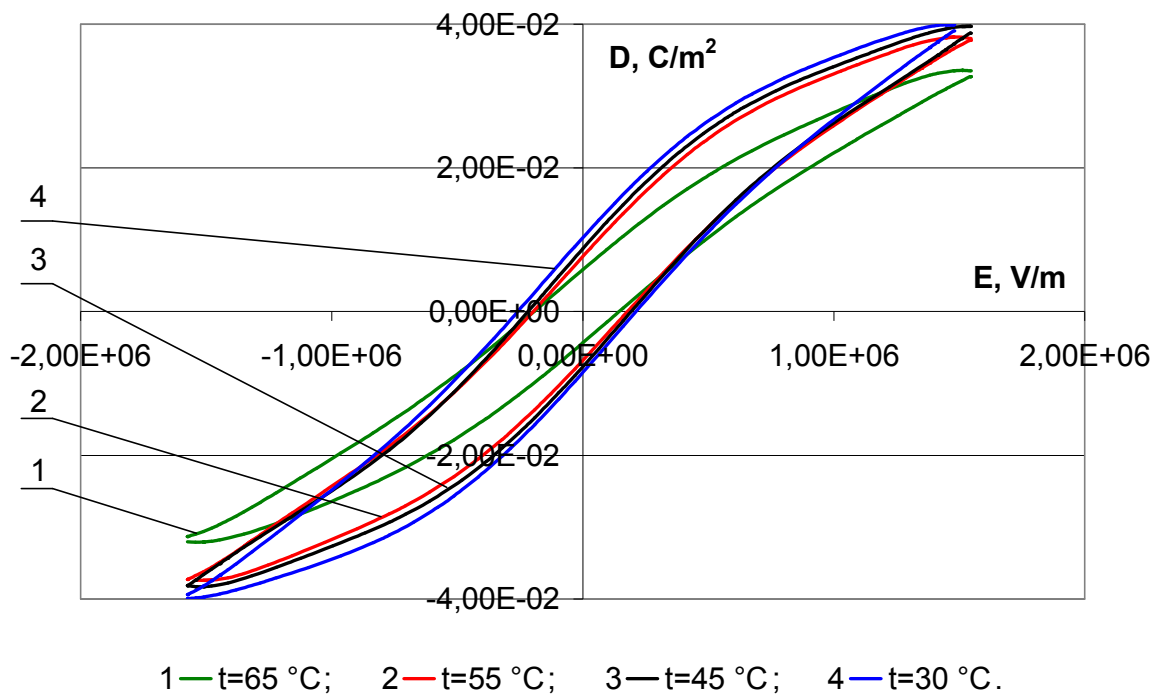


Рис. 6.23 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 15 от напряженности электрического поля



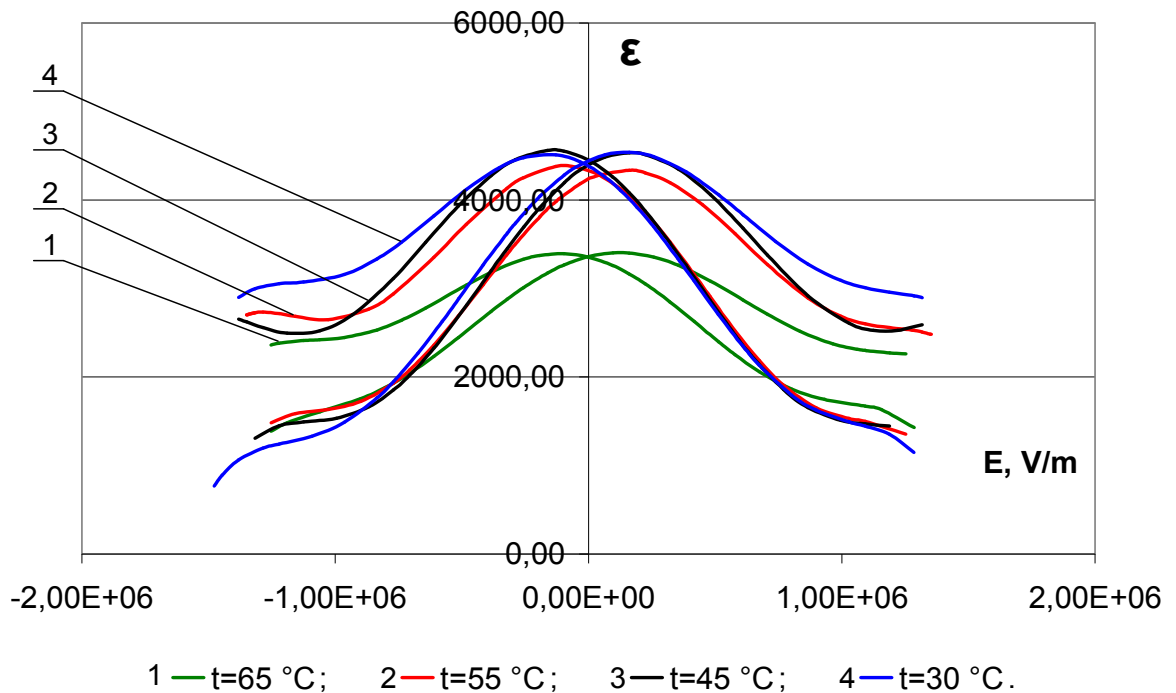


Рис. 6.24 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции исследуемого образца сегнетокерамики состава № 16 от напряженности электрического поля

Анализируя рис. 6.18 – 6.24 можно отметить, что образец № 8 показал низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\max} = 3200$), низкую нелинейность $K = 1,45$ ($\epsilon_{\min} = 2200$), практически нет сегнетоэлектрического гистерезиса ($D_{\text{осм}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 3,2 \cdot 10^4$ В/м) и сравнительно высокая температура Кюри $T_k = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В образцах № 9 и 10 (рис. 6.19) также отмечается снижение ($\epsilon_{\max} = 1800$, $\epsilon_{\min} = 950$) температуры Кюри $T_k = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, появляется более выраженный гистерезис ($D_{\text{осм}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 1,2 \cdot 10^5$ В/м). Образец № 11 (рис. 6.20) имеет значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\max} = 3980$, $\epsilon_{\min} = 2600$) при относительно невысоком значении напряженности электрического поля ($E_{\max} = 9,7 \cdot 10^4$ В/м), сравнительно низкие гистерезисные потери ($D_{\text{осм}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 6,5 \cdot 10^4$ В/м), но достаточно высокую температуру Кюри $T_k = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рассматривая зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции образцов сегнетокерамики от напряженности электрического поля (рис. 6.21 – 6.24) можно отметить, что в образцах № 12 идет увеличение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\max} = 4700$, $\epsilon_{\min} = 2500$) при напряженности поля E_{\max}

$= 2 \cdot 10^5$ В/м, однако потери на гистерезис тоже увеличиваются ($D_{ocm} = 7 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 2 \cdot 10^5$ В/м). Положительным можно считать относительное понижение температуры Кюри $T_K = 50$ °С. У образцов состава № 13 (рис. 6.22) увеличение диэлектрической проницаемости имело значения ($\epsilon_{max} = 6000$, $\epsilon_{min} = 2080$), что привело к повышению нелинейности керамики $K = 2,88$, а также небольшому снижению потерь на гистерезис ($D_{ocm} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 1,6 \cdot 10^5$ В/м) и понижению $T_K = 45$ °С. Исследуемые образцы составов № 15 (рис. 6.23) и № 16 (рис. 6.24) имели значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{max} = 10000$, $\epsilon_{min} = 2950$), коэффициент нелинейности $K = 3,4$; при этом потери на гистерезис значительно меньше ($D_{ocm} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 1,5 \cdot 10^5$ В/м), чем в выбранном составе № 4, но температура Кюри относительно высокая $T_K = 75$ °С.

Испытаниям подвергались по 4 – 6 образцов каждого состава, при этом разброс параметров образцов был в пределах погрешности эксперимента. После проведения электрофизических исследований сегнетокерамических образцов разного состава были отобраны наиболее перспективные образцы № 4 ($Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$) и № 16 ($Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3 + 2\%$ добавки (95 % твердый раствор $BaO-ZrO-TiO_2 + 5\%$ твердого раствора $SrO-ZrO-PbO_2-TiO_2$)). Они имели достаточно высокое значение диэлектрической проницаемости, высокую нелинейность поляризации, достаточно низкие диэлектрические потери и большую механическую прочность [207, 208]. Для практического использования разрабатываемых сегнетоэлектрических материалов в высоковольтных устройствах, точка фазового перехода данных материалов должна находиться в пределах 40 – 50 °С, т.е. при температуре, немного большей комнатной; такой уровень температур легко поддерживать в термостатических устройствах. С этой целью нужна дальнейшая доработка составов (снижение температуры Кюри) и технологии изготовления.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить рациональный состав сегнетокерамического материала $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ с добавками ZrO_2 ($Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$). Установлено, что добавки $Al(NO)_3$, $PbTiO_3$, Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , $MnCO_3$ существенно не оказывают влияния на необходимые электрофизические свойства материала.

6.5. Исследование фазового состава и микроструктуры синтезированных материалов

Для исследования процессов минералообразования в сырьевых смесях была произведена кинетическая оценка протекания взаимодействий, представляющая как теоретическое, так и практическое значение, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе сегнетокерамических материалов на основе титанатов стронция и бария. Для этого были исследованы процессы фазообразования в сырьевых смесях, включающих BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 и ZrO_2 и взятых в строго заданных стехиометрических соотношениях, отвечающих твердому раствору $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$.

Для исследования процессов фазообразования, отвечающих прогнозируемым составам твердых растворов, изготовили сырьевую смесь, где в качестве исходных материалов использовались совместно измельченные углекислый барий, оксид титана и углекислый стронций, диоксид циркония; химический состав сырьевой смеси: BaCO_3 – 66,38 масс. %, SrCO_3 – 16,55 масс. %, TiO_2 – 34,04 масс. %, ZrO_2 – 2,76 масс. %.

Сушка смеси производилась при температуре 100 – 110 °С до влажности 1 – 2 %. Формовались образцы диаметром 36 мм на гидравлическом прессе П-125 при удельном давлении прессования 50 МПа. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной криптоловой печи в интервале температур 900 – 1300 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 180 мин. В полученных спеках определяли суммарное содержание свободных оксидов BaO и SrO этил-глицератным методом [209]. Суммарное содержание свободных оксидов бария и стронция в спеке свидетельствовало о том, что синтез еще не завершен. Результаты исследований представлены в табл. 6.17.

Таблица 6.17

Результаты кинетических исследований

Температура синтеза	Выдержка, τ, мин.	$\Sigma(\text{SrO}+\text{BaO})_{\text{св}}$ масс. %	Степень превращения,	Скорость реакции, I	$\text{tg}\alpha \cdot 10^4$	lg K	1000/T, К
---------------------	-------------------	-----------------------------------------------------	----------------------	---------------------	------------------------------	------	-----------

			G, %				
900 °C	15	54,53	13,72	0,0030	0,33	-4,477	0,8525
	30	54,47	13,81	0,0024			
	60	54,33	13,3	0,0023			
	180	53,79	14,89	0,0030			
1000 °C	15	48,46	23,32	0,0070	6,22	-3,200	0,7855
	30	46,25	26,82	0,0092			
	60	23,68	62,53	0,0630			
	180	18,72	70,38	0,0870			
1100 °C	15	23,18	63,32	0,0660	16,44	-2,784	0,7283
	30	19,96	68,84	0,0814			
	60	11,37	82,01	0,1343			
	180	9,91	84,32	0,1470			
1200 °C	15	18,01	71,50	0,0903	4,40	-3,360	0,6789
	30	12,00	80,99	0,1295			
	60	9,51	84,95	0,1508			
	180	8,57	86,44	0,1599			
1300 °C	15	9,52	84,94	0,1508	11,1	-2,960	0,6357
	30	5,17	91,82	0,1995			
	60	3,50	94,46	0,2250			
	180	0	100	0,3330			

Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле [94].

Зависимость степени превращения вещества от времени представлена на рис. 6.25.

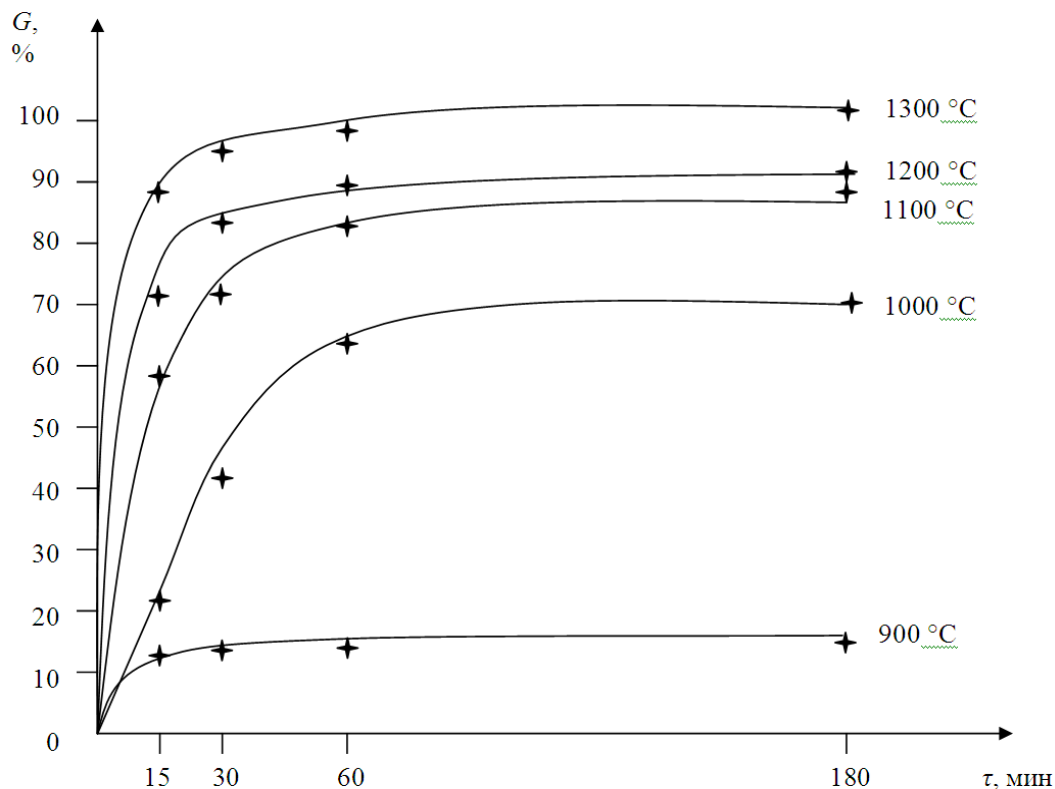


Рис. 6.25 – Зависимость степени превращения от температуры и времени выдержки

Как видно из представленных результатов, с повышением температуры усвоение оксидов бария и стронция происходит быстрее.

Скорость взаимодействия BaO и SrO с другими компонентами сырьевой смеси изменялась симбатно и рассчитывалась по уравнению Гистлинга – Броунштейна [210].

Результаты расчетов скорости взаимодействия SrO и BaO с другими компонентами сырьевой смеси, представлены в табл. 6.16.

Графическая зависимость $I = f(\tau)$ для каждой температуры представлены на рис. 6.26. На основании проведенных исследований определяли константу скорости реакции минералообразования для каждой температуры.

Константа скорости реакции в соответствии с законом Больцмана выражается уравнением Аррениуса [94].

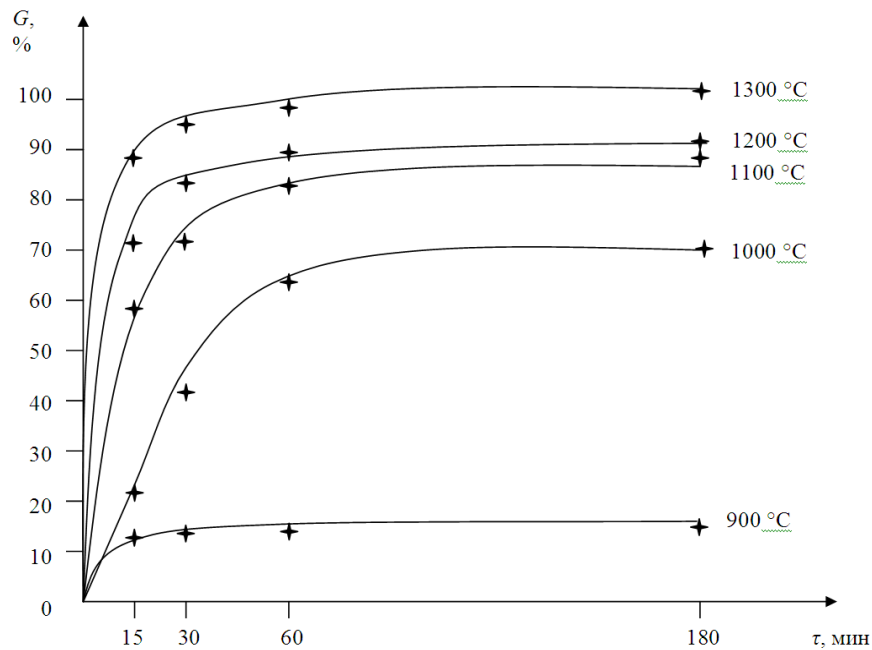


Рис. 6.26 – Зависимость степени превращения от температуры и времени выдержки

Числовое значение константы скорости реакции соответствует отношению разницы между числовыми значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры ($tg \alpha$). Результаты расчетов приведены в табл. 6.17 и на рис. 6.27 и 6.28

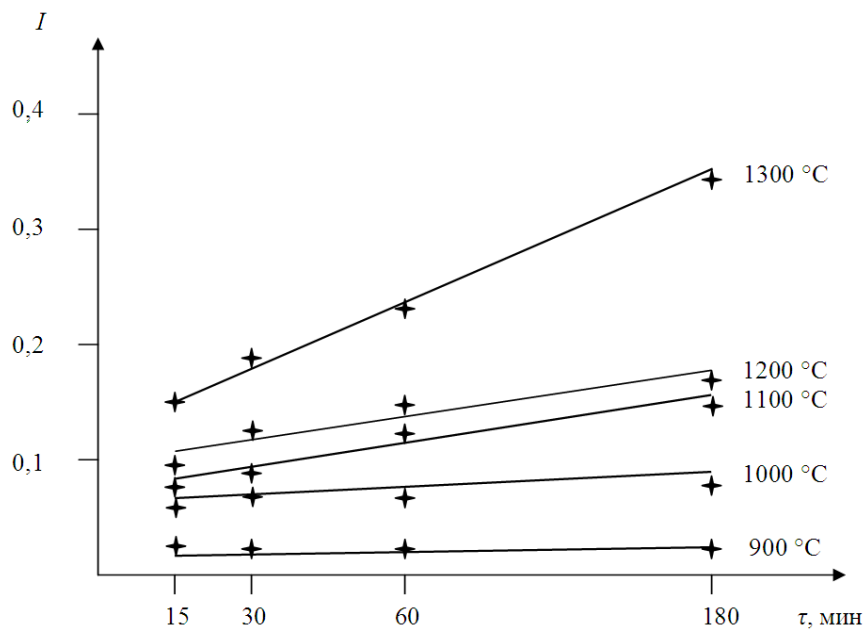


Рис. 6.27 – Зависимость скорости реакции от температуры и времени выдержки

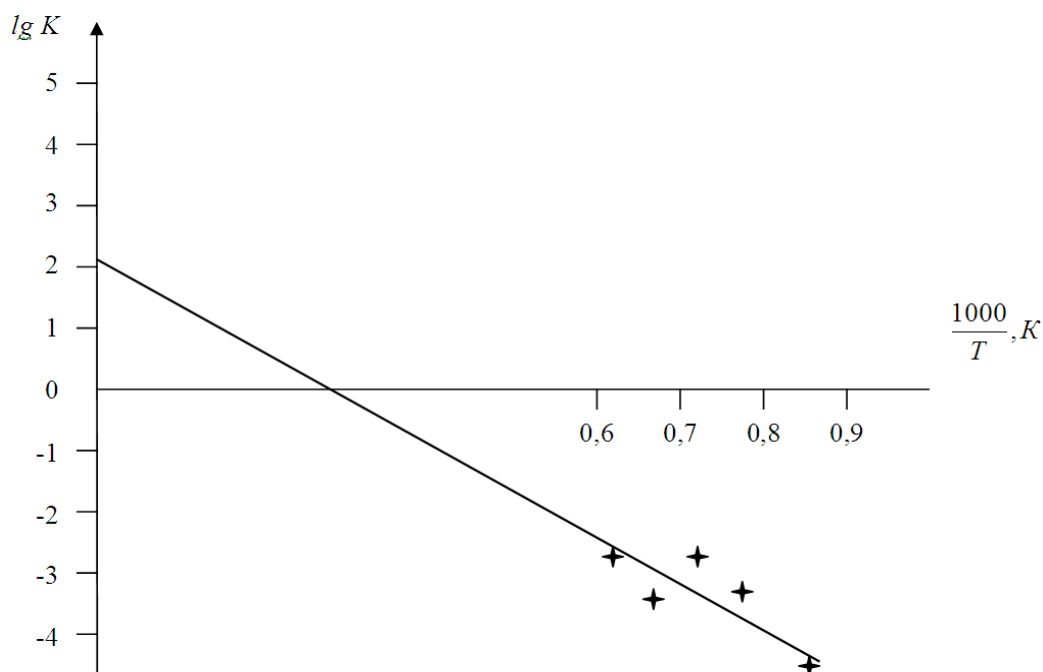


Рис. 6.28 – Зависимость $lg K$ от температуры

По результатам расчетов константа скорости реакции выражается формулой:

$$K = 125,89 \cdot e^{-246,93/RT}$$

Результаты экспериментальных исследований кинетики твердофазных процессов показывают [211, 212], что взаимодействие оксидов стронция и бария с оксидами титана и циркония с заметной скоростью начинают протекать уже при 900° и заканчиваются при $1300^\circ C$, к этому времени при $900, 1000, 1100, 1200$ и $1300^\circ C$ вступает в реакцию примерно 14,8; 70, 38; 84,32; 86,95 и 94,46 масс. % ($SrO + BaO$), соответственно. В результате взаимодействия вышеперечисленных оксидов в сырьевой смеси заданного фазового состава образуется твердый раствор состава $(Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$. Установлено, что для всех значений температур скорость взаимодействия BaO и SrO с другими компонентами сырьевой смеси удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга–Броунштейна,

Графическая зависимость $I = f(\tau)$ является близкой к линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера

взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз, и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузионным характером.

С целью подтверждения проведенных кинетических исследований плавности усвоения свободных оксидов стронция и бария и образования соединений при указанных температурах и изотермических выдержках был проведен рентгенографический анализ спеков.

В соответствии с рабочей гипотезой и идентификацией рентгенограмм, полученных в результате изучения процессов минералообразования в системе BaO – SrO – TiO₂, установлено, что уже при температуре 900 °С начинают протекать реакции фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из карбонатов бария и стронция, а также оксида титана с добавкой оксида циркония. Идентификация рентгенограмм, приведенных на рис. 6.29, 6.30 показывает, что при этой температуре начинается разложение исходных карбонатов бария и стронция.

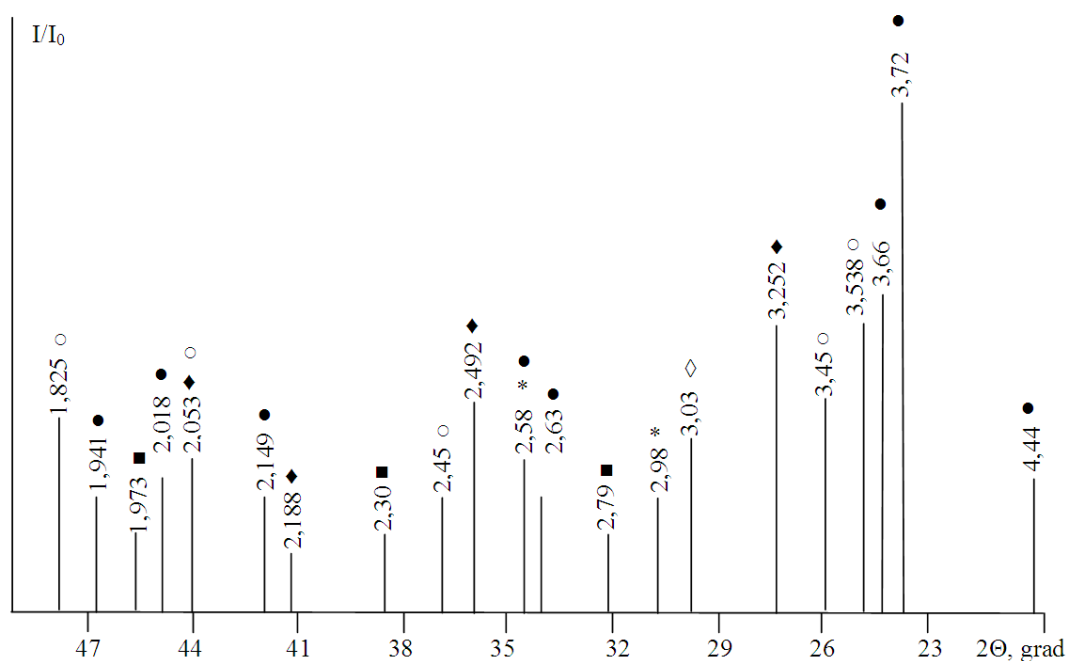


Рис. 6.29 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 900 °С с выдержкой 1 час: ● – BaCO₃; ○ – SrCO₃; * – SrO; ◆ – TiO₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂

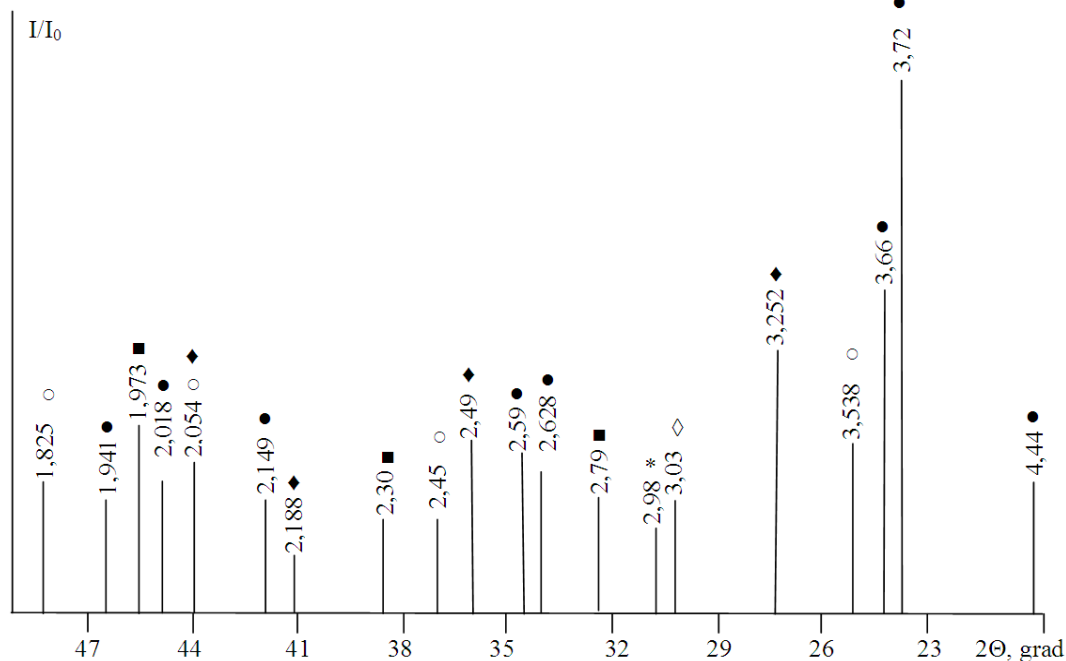


Рис. 6.30 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 900 °С с выдержкой 3 часа: ● – BaCO₃; ○ – SrCO₃; * – SrO; ◆ – TiO₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂

Это доказывает наличие на рентгенограммах пиков, соответствующих SrCO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,538; 3,45; 2,829; 2,45; 2,052; 1,825$ м) и SrO ($d \cdot 10^{-10} = 2,98; 2,58; 1,825$ м). Отсутствие пиков свободного BaO обусловлено, по всей видимости, его высокой химической активностью и способностью мгновенно карбонизироваться на воздухе, образуя вторичный BaCO₃, количество которого с повышением времени выдержки возрастает ($d \cdot 10^{-10} = 4,44; 3,72; 3,66; 2,63; 2,149; 2,018; 1,941$ м). Наблюдаются также пики неусвоенных TiO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 3,252; 2,49; 2,188; 2,053$ м) и ZrO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 3,03$ м), количество которых с увеличением времени выдержки снижается. Вместе с тем, на рентгенограмме идентифицируются небольшие пики, относящиеся к титанату бария и стронция с формулой Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,79; 2,303; 1,973$ м), который первично начинает образовываться в исходной сырьевой смеси. При этом интенсивность пиков, характеризующих данное соединение, с увеличением времени выдержки возрастает. Наличие на рентгенограммах пиков ZrO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,635; 2,57; 1,84$ м)

свидетельствует о неусвоенности данного компонента, что подтверждается отсутствием пиков, характеризующих синтезируемое соединение $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$.

На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1000 °С (рис. 6.31, 6.32) с различной изотермической выдержкой, значительно уменьшается интенсивность максимумов, соответствующих исходным сырьевым компонентам BaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 4,44; 3,71; 3,66; 2,62; 2,14; 1,96$ м) и TiO_2 ($d \cdot 10^{-10} = 3,246; 2,49; 2,19; 2,053$ м).

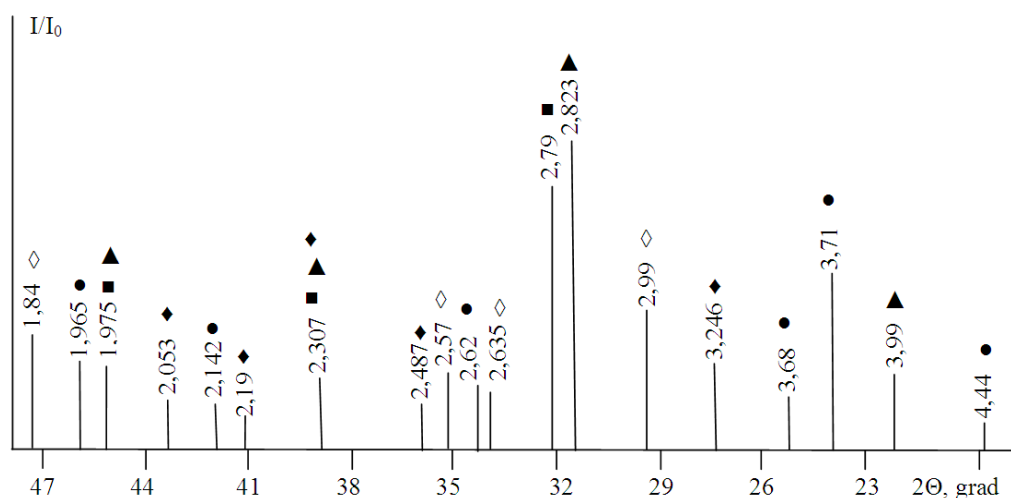


Рис. 6.31 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1000 °С с выдержкой 1 час: ● – BaCO_3 ; ◆ – TiO_2 ; ▲ – $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$; ■ – $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$; ◇ – ZrO_2

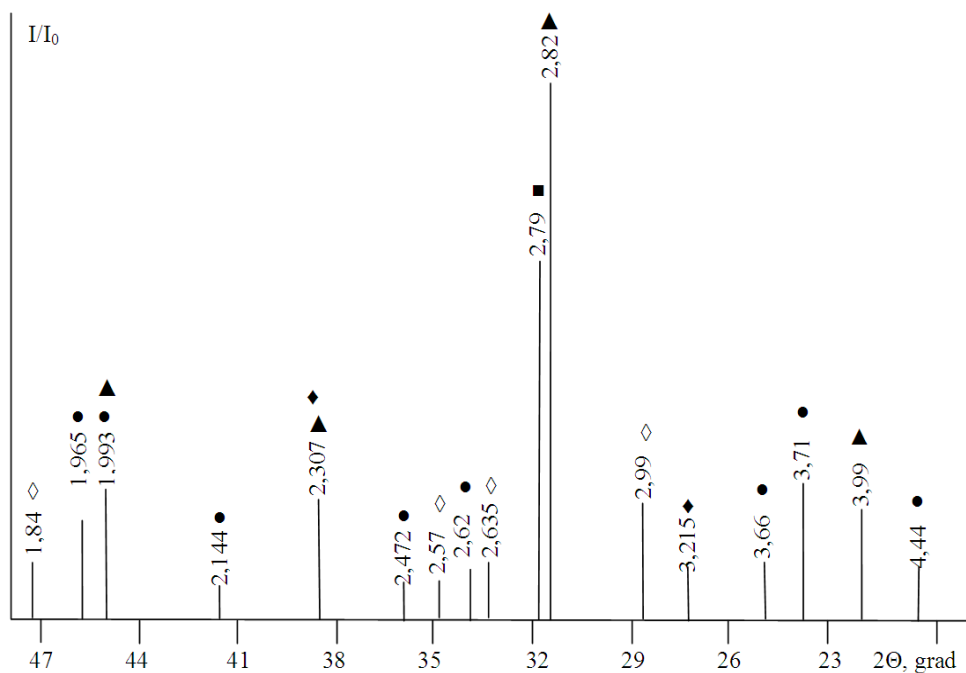


Рис. 6.32 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1000 °С с выдержкой 3 часа: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂

При этом наличия пиков, соответствующих SrCO₃ и SrO, не наблюдается, что указывает на полное их усвоение при данной температуре или на размер кристаллов вне пределов разрешения РФА, вне зависимости от времени выдержки. Количество синтезируемого титаната бария и стронция Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,79; 2,303; 1,973$ м), а также свободного ZrO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,635; 2,57; 1,84$ м) с увеличением времени выдержки снижается. При этом на рентгенограммах фиксируются пики, относящиеся к синтезируемому соединению с формулой (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,99; 2,82; 2,307; 1,99$ м), интенсивность которых с увеличением времени выдержки возрастает. Рентгенограммы образцов, обожженных при температуре 1100 °С (рис. 6.33, 6.34) аналогичны рентгенограммам образцов, обожженных при температуре 1000 °С.

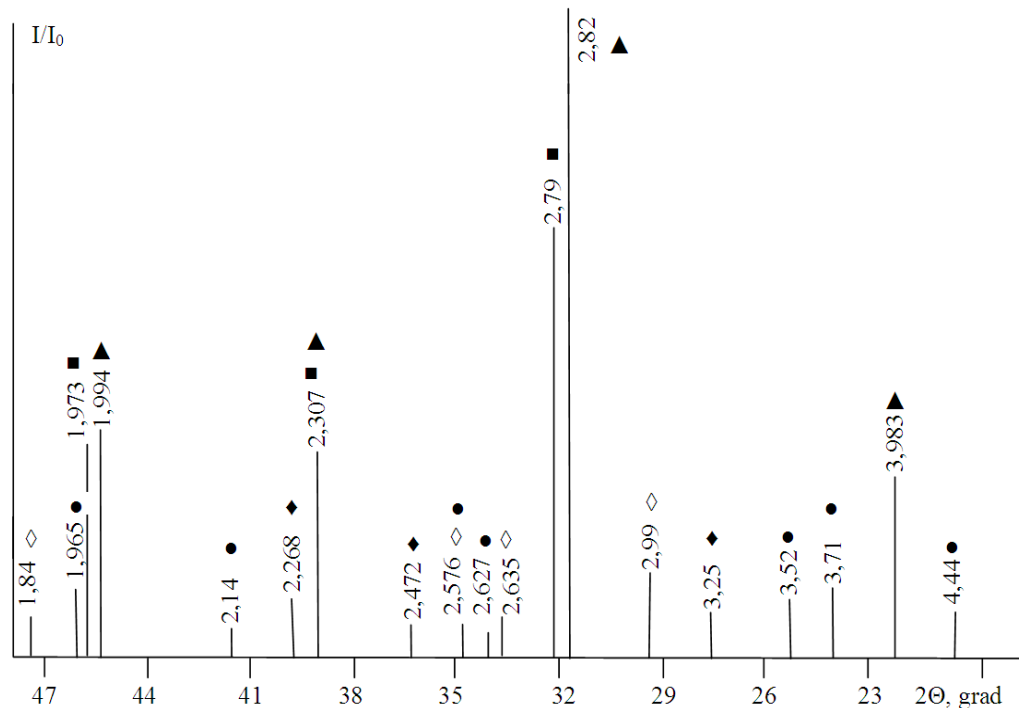


Рис. 6.33 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1100 °С с выдержкой 1 час: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂

Отличия заключаются в увеличении интенсивности пиков, соответствующих синтезируемому соединению (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,98; 2,82; 2,307; 1,99$ м) и уменьшении пиков свободных BaCO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 4,44; 3,71; 3,52; 2,61; 2,14; 1,96$ м), TiO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 3,25; 2,47; 2,26$ м), ZrO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,635; 2,57; 1,84$ м), а также титаната бария и стронция состава Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,79; 2,30; 1,973$ м).

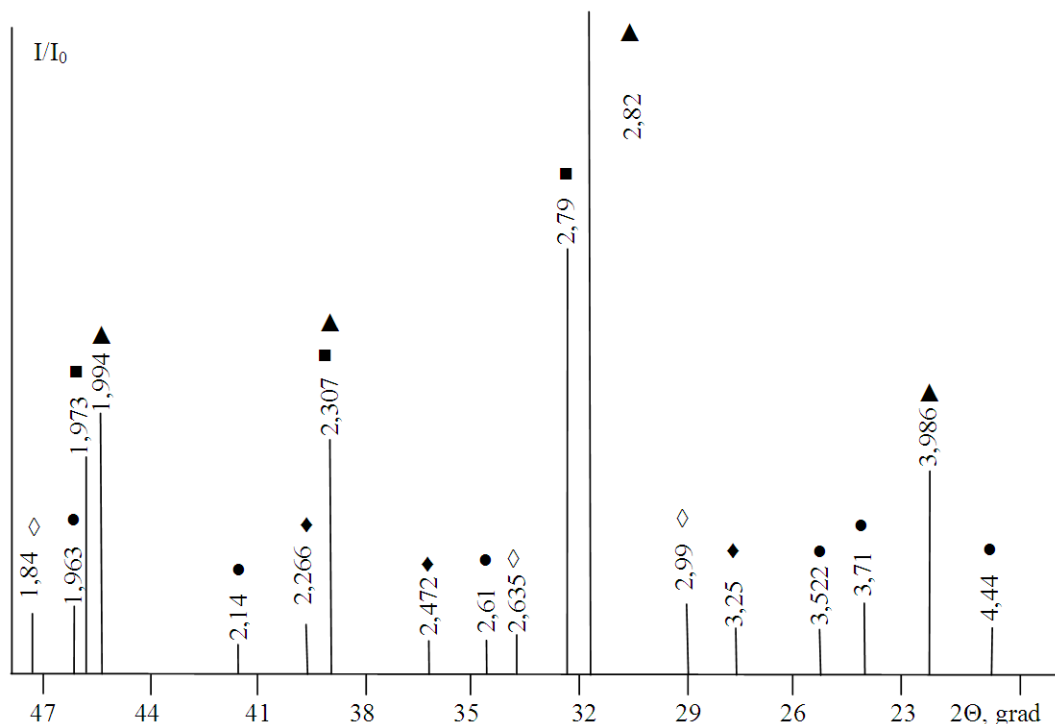


Рис. 6.34 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1100 °С с выдержкой 3 часа: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂

При 1200 °С рентгенографическая картина несколько меняется (рис. 6.35 – 6.38). Кроме наличия незначительных пиков свободных BaCO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,71; 2,61; 1,96$ м) и TiO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 3,23; 2,45$ м), интенсивности которых с увеличением времени выдержки уменьшаются, и наличия синтезируемых соединений (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,98; 2,82; 2,307; 1,99; 1,63; 1,41$ м) и Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,79; 2,28; 1,603$ м), а также свободного ZrO₂ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,61; 1,84$ м), отмечается наличие соединения Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,822; 2,309; 1,992; 1,783; 1,628$ м), причем интенсивности, характеризующие наличие этого соединения, с увеличением времени выдержки возрастают, что свидетельствует о частичном разложении синтезированного титаната бария и стронция состава (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃ и насыщении полученного при разложении соединения по бариевой подрешетке.

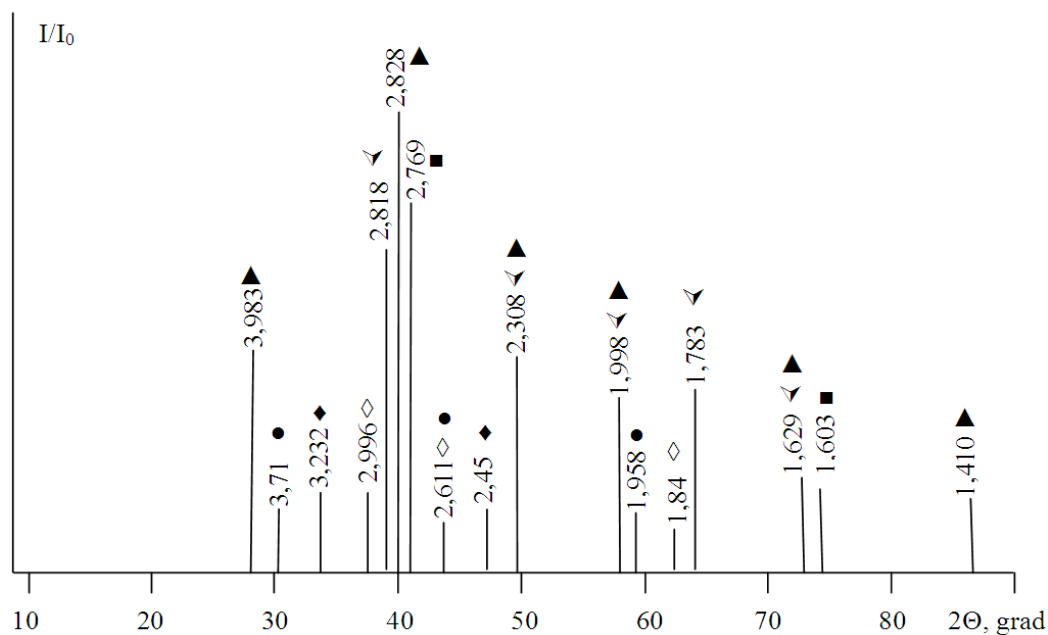


Рис. 6.35 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1200 °С с выдержкой 15 минут: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂; ▼ – Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO₃

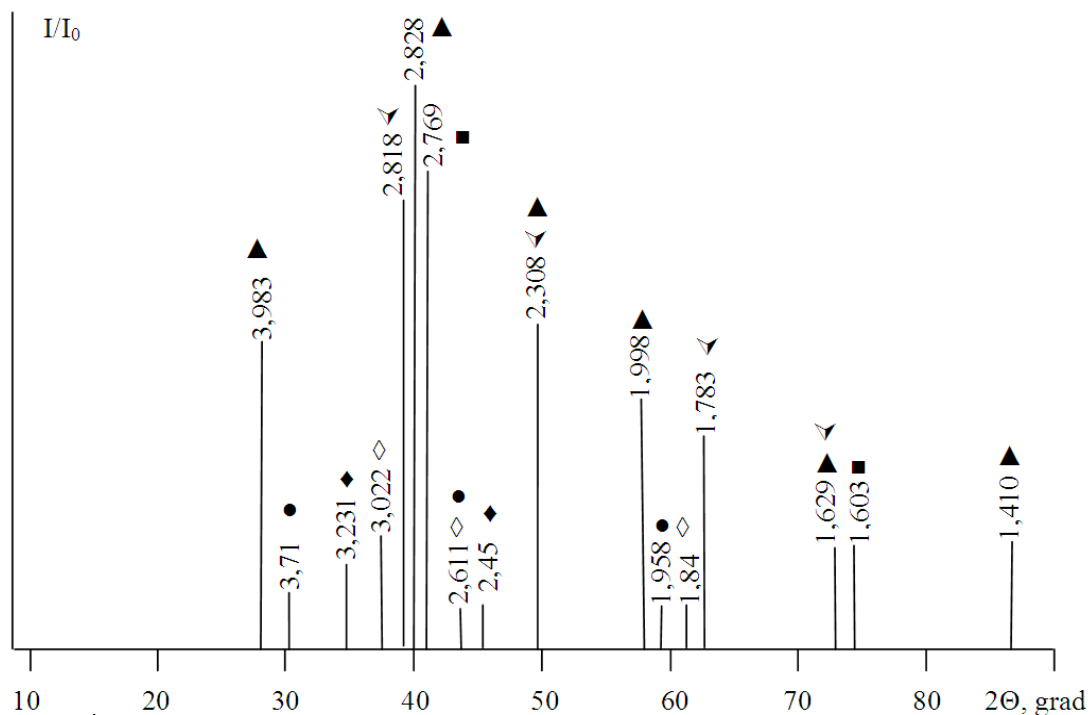


Рис. 6.36 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1200 °С с выдержкой 30 минут: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂; ▼ – Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO₃

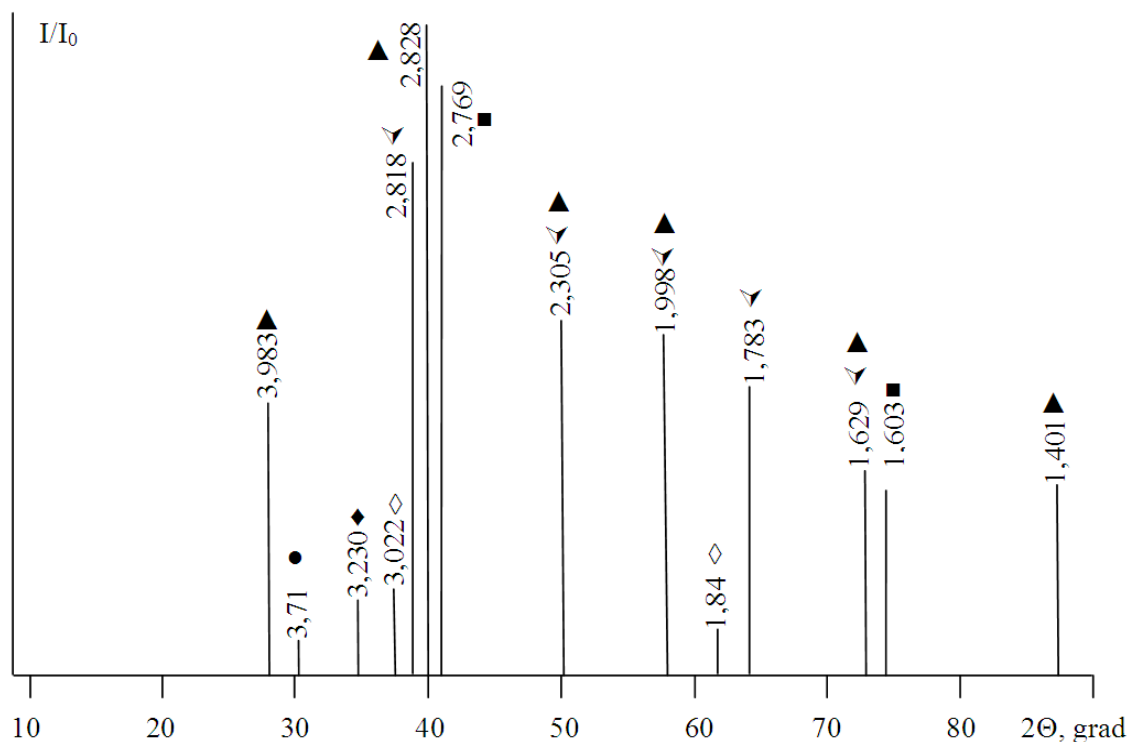


Рис. 6.37– Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1200 °С с выдержкой 1 час: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂; ▼ – Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO₃

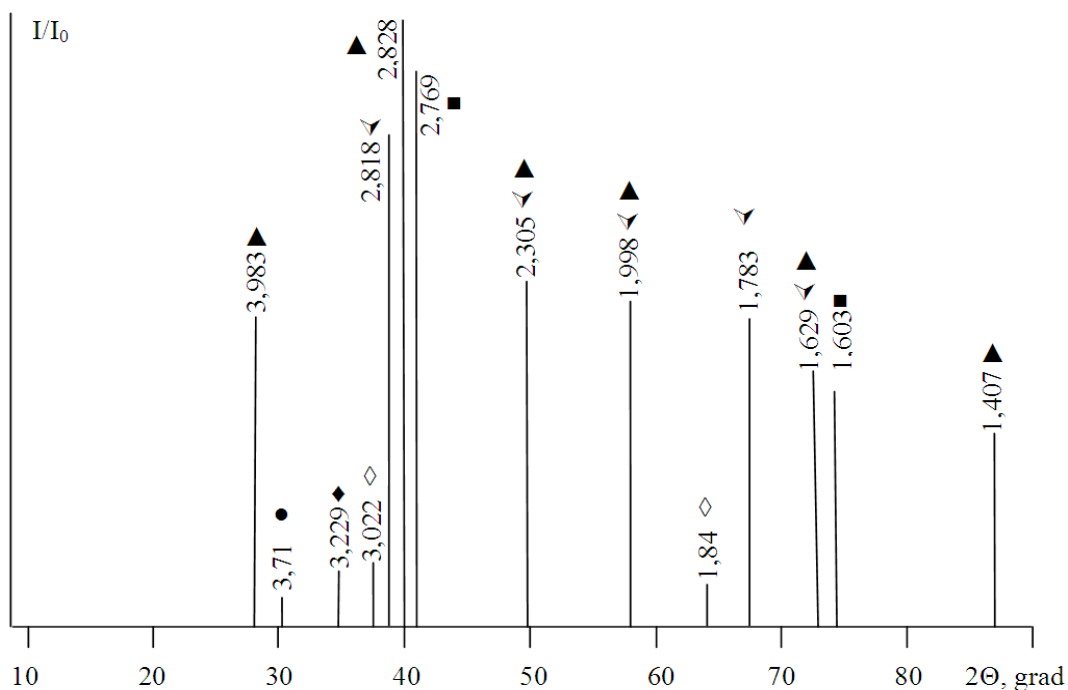


Рис. 6.38 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1200 °С с выдержкой 3 часа: ● – BaCO₃; ◆ – TiO₂; ▲ – (Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂; ■ – Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; ◇ – ZrO₂; ▼ – Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO₃

Дальнейшее повышение температуры до 1300 °С (рис. 6.39 – 6.42) показывает наличие в смеси синтезируемого титаната бария и стронция $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,98; 3,67; 2,81; 2,29; 1,98; 1,62; 1,41$ н), пики которого с увеличением времени выдержки увеличиваются.

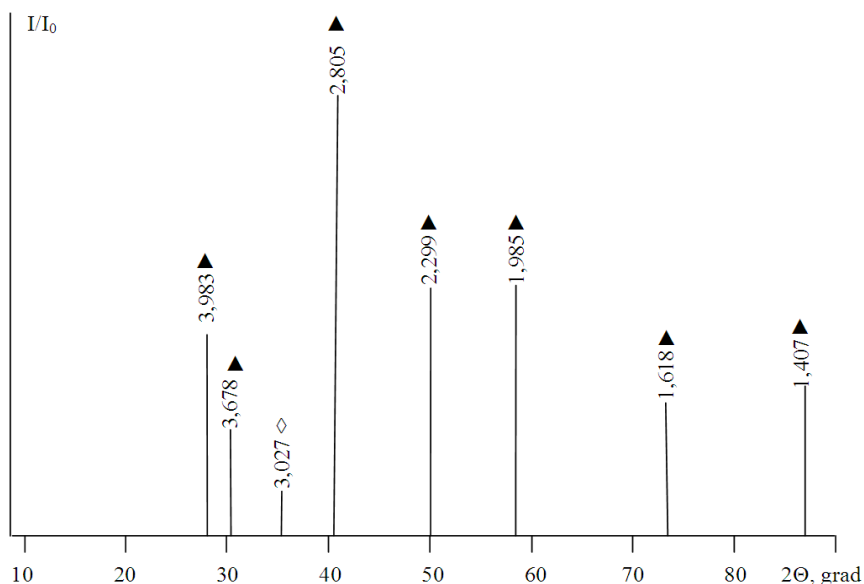


Рис. 6.39 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1300 °С с выдержкой 15 минут: ▲ – $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$; ◇ – ZrO_2

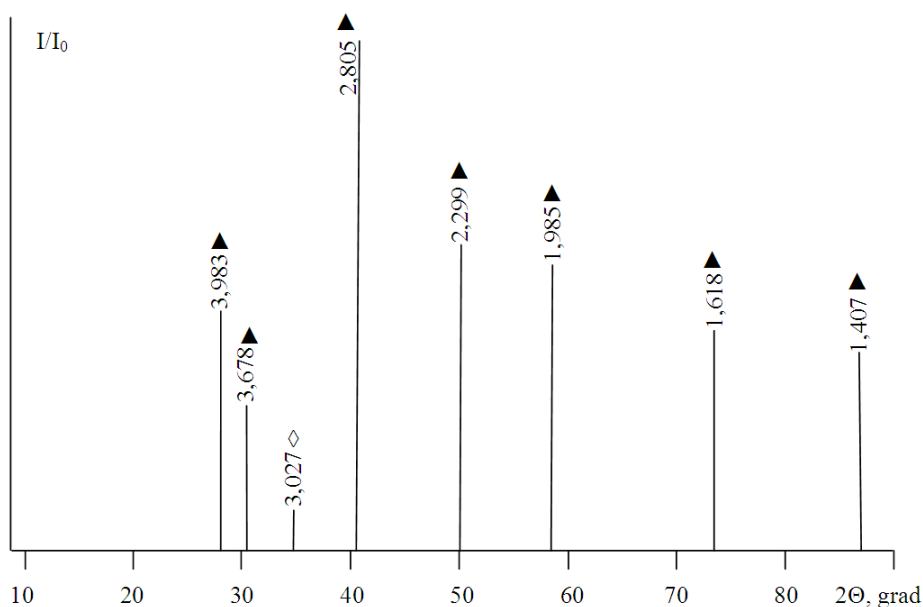


Рис. 6.40 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1300 °С с выдержкой 30 минут: ▲ – $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$; ◇ – ZrO_2

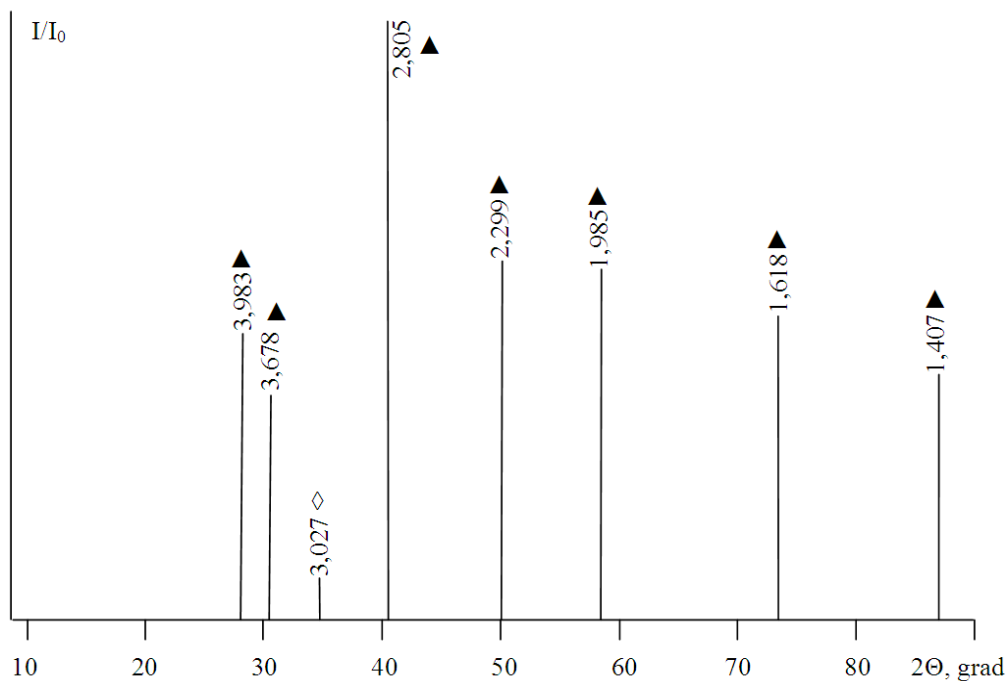


Рис. 6.41 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1300 °С с выдержкой 1 час: ▲ – $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$; ◇ – ZrO_2

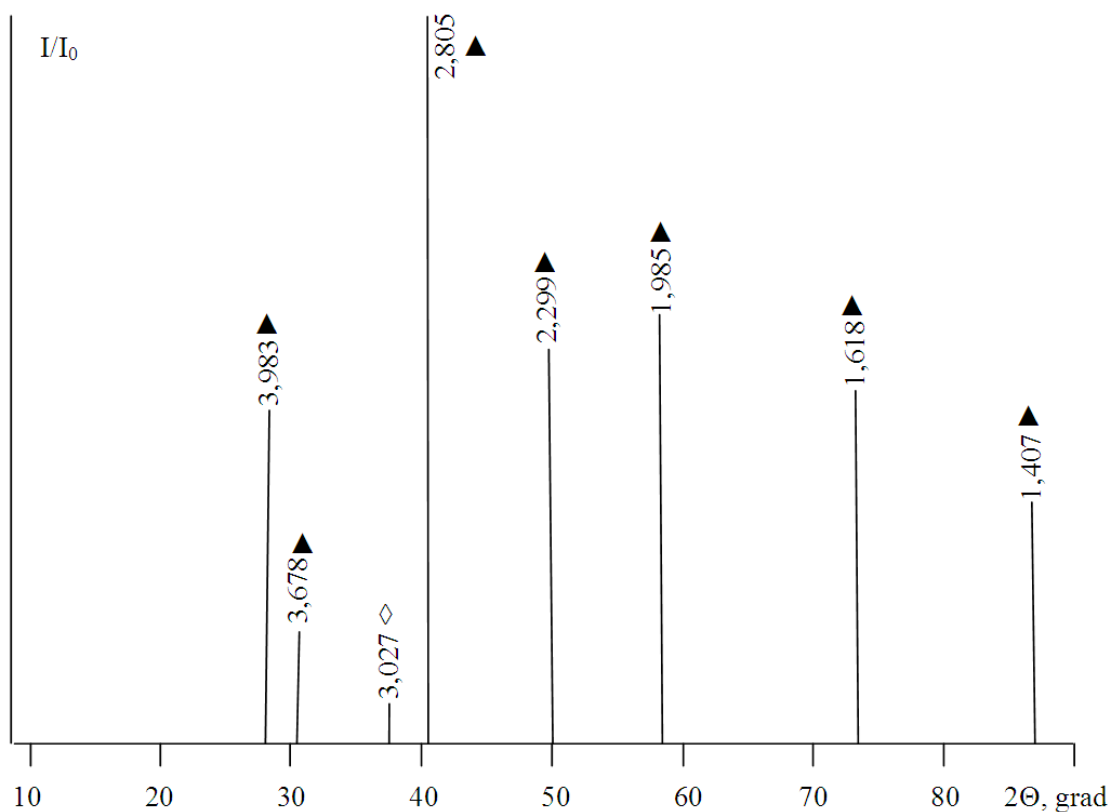


Рис. 6.42 – Штрих-рентгенограмма спека, полученного при температуре 1300 °С с выдержкой 3 часа: ▲ – $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$; ◇ – ZrO_2

Наблюдаются следы свободного ZrO_2 ($d \cdot 10^{-10} = 3,027$ м), пики которого с увеличением времени выдержки уменьшаются.

Отсутствие пиков, характеризующих соединения $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ и $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$, свидетельствует о незначительном промежуточном температурном интервале их существования (до 1200 °С) и полном переходе их в синтезируемый титанат бария и стронция.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что в исходной сырьевой смеси, состоящей из карбонатов бария и стронция, а также оксида титана с добавкой оксида циркония, с увеличением температуры и времени выдержки синтезируется ряд соединений с различным стехиометрическим соотношением как оксидов щелочноземельных элементов – бария и стронция, так и оксидов титана и циркония, что доказывает наличие непрерывного ряда твердых растворов в выбранной оптимальной области.

Вместе с тем, при температуре 1300 °С и изотермической выдержке 3 часа спек содержит, в основном, необходимое соединение состава $(Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$. Наличие незначительных примесей свободного ZrO_2 указывает на некоторую недостаточность температуры и необходимость ее повышения до 1340 – 1380 °С.

Таким образом, в результате проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований установлено, что основным продуктом обжига стехиометрической смеси, состоящей из карбонатов бария и стронция, а также оксидов титана и циркония, является твердый раствор титаната бария и стронция состава $(Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$.

Для изучения структуры сегнетокерамического материала рационального состава были проведены электронномикроскопические исследования с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА – 102 (рис. 6.43).

На представленном снимке четко идентифицируются кристаллы со структурой перовскита (простейшая кристаллическая структура, обнаруживающая сегнетоэлектрические свойства). Достаточно хорошо видно, что завершено развитие зерен и межкристаллитная прослойка при выбранном разрешении представляет собой бесконечно тонкий слой аморфизированной фазы того же состава, что и кристаллы.

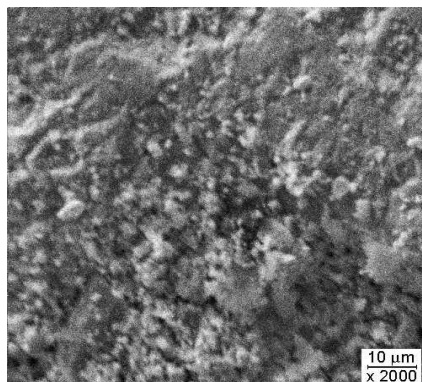


Рис.6.43 – Фотография поверхности сегнетокерамического материала рационального состава $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, (1350 °С, 2 ч)

Зерна представляют собой изометричные кристаллы смешанного твердого раствора титанатов бария и стронция с достаточно высокой степенью структурного упорядочения, проявляющиеся в однородном строении. Аморфизированная прослойка выполняет роль эластичной связки кристаллов (незначительные темные образования на микрофотографии – поры) [213].

6.6. Анализ влияния химического состава материалов на электрофизические свойства

Качество разрабатываемых материалов и наличие в них сегнетоэлектрических свойств зависит от многих факторов, одним из основных, конечно же, является оксидный состав материала. Анализируя литературные данные и, исходя из проведенных теоретических исследований, были выбраны несколько перспективных составов твердых растворов. Из них были изготовлены образцы по стандартной технологии для сегнетокерамических материалов, и проведен комплекс исследований структуры, физико-механических и электрофизических характеристик.

Были приготовлены два состава $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{TiO}_3$. Были проведены рентгенографические исследования полученных образцов (рис. 6.44, 6.45).

На рис. 6.44 приведена рентгенограмма материала, где четко фиксируются дифракционные максимумы, соответствующие составу

$\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ ($d \cdot 10^{10} = 3,992; 3,653; 2,82; 2,305; 1,993; 1,783; 1,628; 1,411$ м).

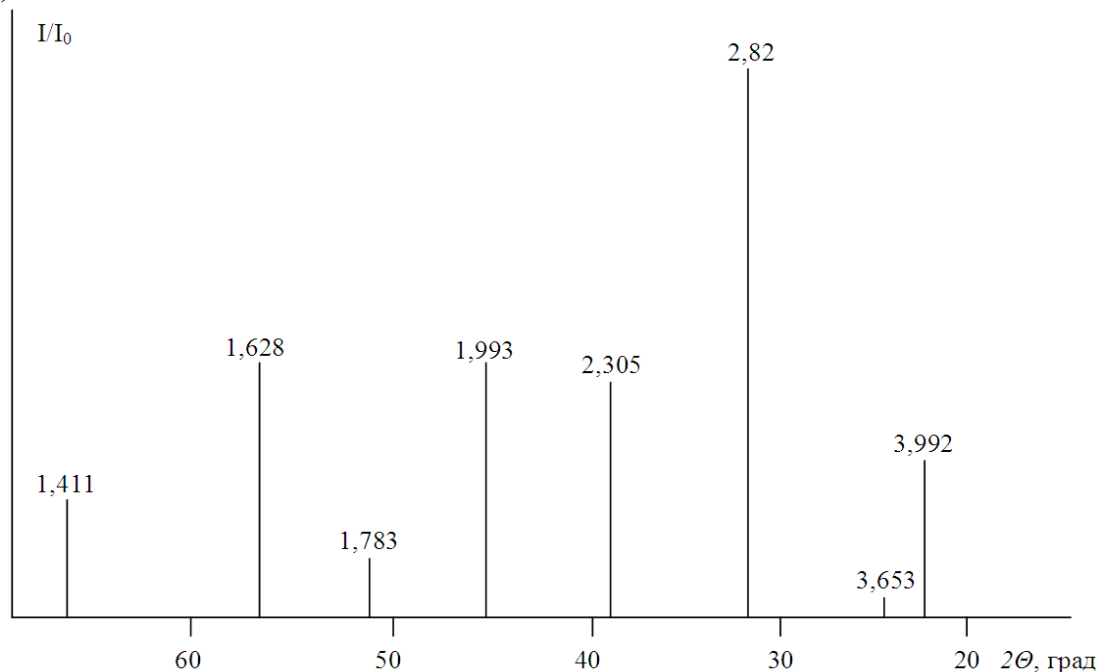


Рис. 6.44 – Штрих-рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$

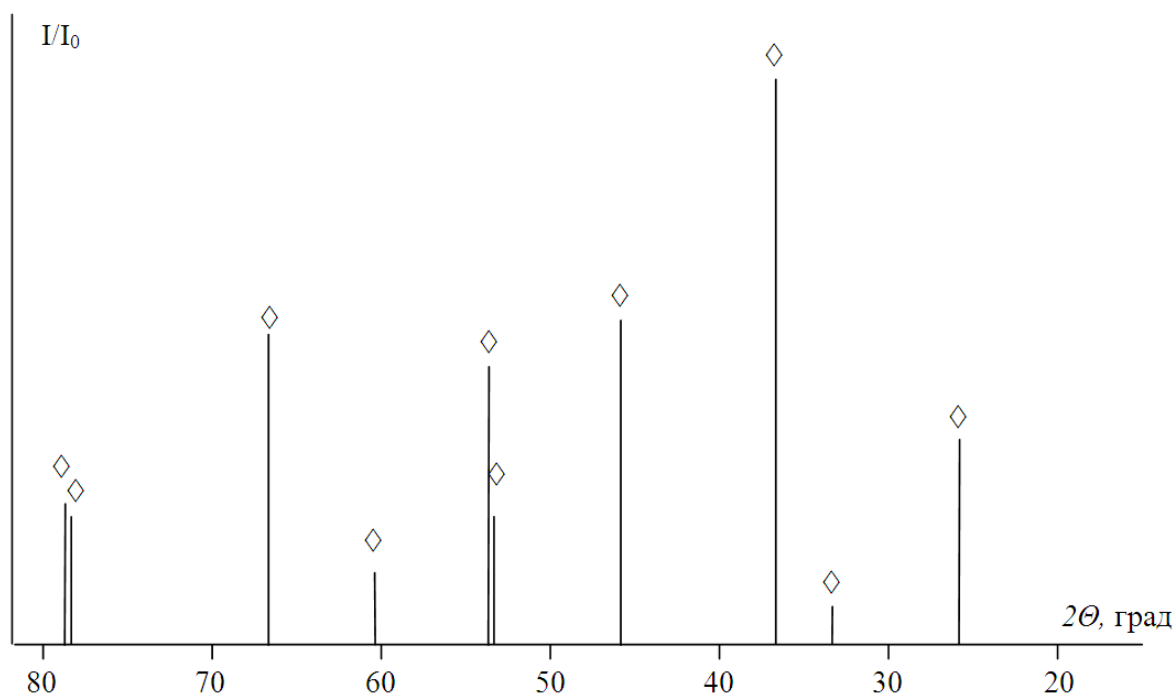


Рис. 6.45 – Штрих-рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$

На рентгенограмме (рис. 6.45) четко фиксируются дифракционные максимумы, характерные для $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$ ($d \cdot 10^{10} =$

3,990; 2,822; 2,303; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409 м). Отмеченный состав твердого раствора установлен на основе анализа межплоскостных расстояний (рис. 6.46).

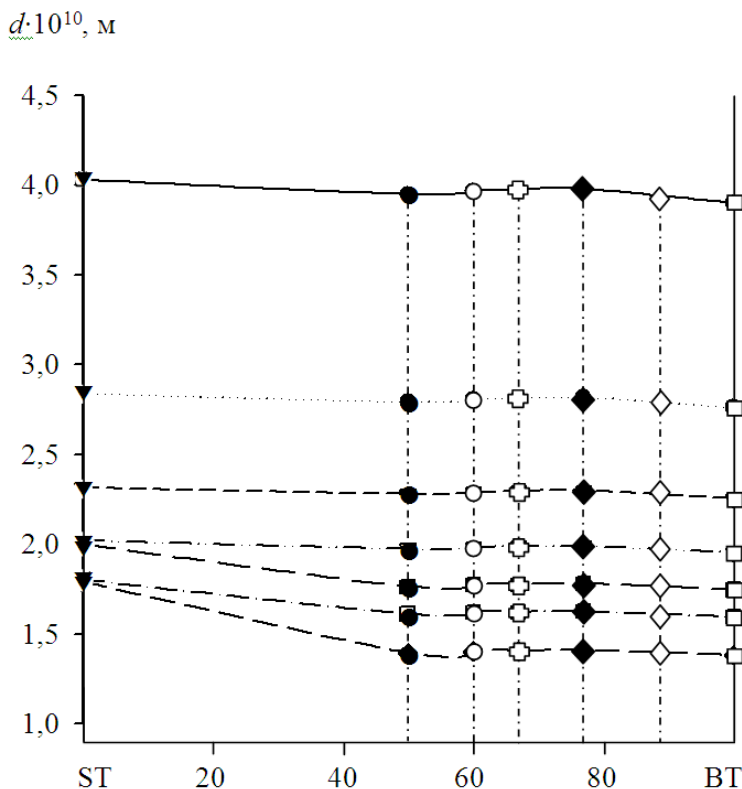


Рис. 6.46 – Зависимость межплоскостных расстояний (d) кристаллической решетки твердых растворов от их состава в псевдобинарном сечении $BaTiO_3 - SrTiO_3$: □ – $BaTiO_3$; ● – $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$; ○ – $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$; ⊕ – $Ba_{0,67}Sr_{0,33}TiO_3$; ◆ – $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$; □ – $SrTiO_3$; ◇ – $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$

На рис. 6.46 представлены данные рентгенографического анализа, соответствующие составам твердых растворов: $BaTiO_3$; $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$; $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$; $Ba_{0,67}Sr_{0,33}TiO_3$; $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$; $SrTiO_3$.

По представленным в [192] межплоскостным расстояниям синтезированный материал соответствует составу ($Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$), что иллюстрируется на рис. 6.46. Из литературных данных и проведенных исследований известно, что введение малых добавок, в том числе ZrO_2 (до 2 масс. %), к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени и более высоких нелинейных характеристик [25, 26, 214, 215].

Поэтому для дальнейших исследований основной состав твердого раствора $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ был допирован на стадии помола

сырьевых компонентов моноклинным оксидом ZrO_2 (до 2 масс. %). Проведенные рентгенографические исследования синтезированного (по приведенной ранее технологии высокотемпературного синтеза) материала подтвердили наличие в нем следовых количеств ZrO_2 , не входящего в состав твердого раствора (рис. 6.47).

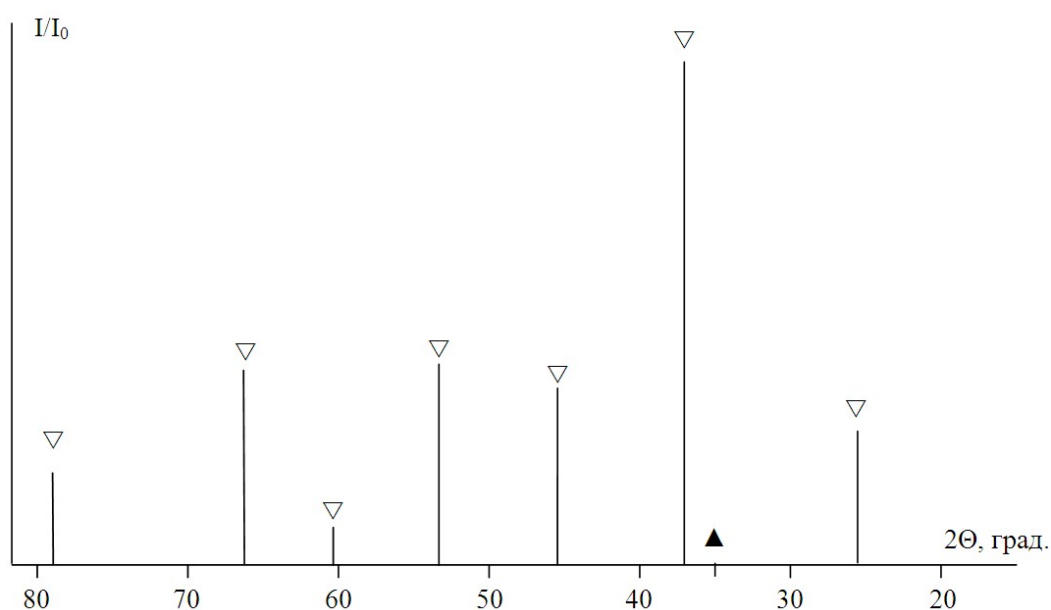


Рис. 6.47 – Штрих-рентгенограмма материала образца $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$: ▽ – $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$, ▲ – ZrO_2

На рентгенограмме образца сегнетокерамического материала хорошо фиксируются дифракционные максимумы основных фаз, кроме твердого раствора $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ ($d \cdot 10^{10} = 3,982; 2,822; 2,303; 2,002; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$ м), наблюдается и незначительный дифракционный максимум, характерный для ZrO_2 – ($d \cdot 10^{10} = 2,985$ м), ориентировочное количество свободного ZrO_2 около 1,5 %, что свидетельствует о малой растворимости ZrO_2 в твердом растворе $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ при выбранных технологических параметрах синтеза [192].

Для быстрой оценки соответствия свойств разработанных материалов сегнетокерамики проводились электрофизические исследования свойств образцов при действии на них синусоидального напряжения промышленной частоты. Данное исследование осуществлялось при помощи экспериментального стенда, разработанного на основе использования метода Сойлера –

Тауэра (разд. 2). Были исследованы такие параметры, как напряженность переменного электрического поля (E_{max}), при которой наблюдается максимальное значение дифференциальной диэлектрической проницаемости (ϵ_{max}); коэффициент нелинейности дифференциальной диэлектрической проницаемости K , равный отношению ϵ_{max} к ее минимальному значению (ϵ_{min}); потери на сегнетоэлектрический гистерезис (площадь петли сегнетоэлектрического гистерезиса пропорциональна энергии, теряемой в образце за один цикл изменения поля).

Для анализа сегнетоэлектрического гистерезиса образцов использовали такие параметры как, остаточная индукция электрического поля $D_{ост}$ (при $E = 0$) и значение поля $E_{Кт}$ (коэрцитивное поле), при котором происходит переполяризация диэлектрика.

Результаты исследований приведены на рис. 6.48 – 6.50.

Анализируя данные исследований [207, 208] (рис. 6.48 – 6.50) можно отметить, что для материала состава (а) наибольшее значение дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{max} = 10400$ (при сравнительно большой напряженности поля $E_{max} = 2,4 \cdot 10^5$ В/м), однако значение $\epsilon_{min} = 3400$ тоже достаточно высокое; коэффициент нелинейности при этом $K = 3,1$; температура Кюри $T_k = 50$ °С, но существенный недостаток – относительно большие потери на гистерезис ($D_{ост} = 2 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²; $E_{Кт} = 2,4 \cdot 10^5$ В/м). Для материала состава (б) наибольшее значение дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{max} = 4600$ (при большей напряженности поля $E_{max} = 3,7 \cdot 10^5$ В/м), значение $\epsilon_{min} = 2300$; коэффициент нелинейности при этом $K = 2$; температура Кюри $T_k = 40$ °С, потери на гистерезис составили ($D_{ост} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²; $E_{Кт} = 7,8 \cdot 10^5$ В/м).

Оба образца данных составов имели низкую механическую прочность (достаточное количество микротрещин на поверхности образца), а, следовательно, и низкую электрическую прочность.

После проведения мероприятий по улучшению механической прочности (дополнительный обжиг, т.к. образцы первых двух составов получены в одностадийном процессе) материал состава (в) имел такие показатели: $\epsilon_{max} = 9200$ при более низком электрическом поле $E_{max} = 1,4 \cdot 10^5$ В/м; коэффициент нелинейности $K = 2,5$ ($\epsilon_{min} =$

3700); снизились потери на гистерезис ($D_{ocm} = 1 \cdot 10^{-2}$ Кл/м²; $E_{Kt} = 3,7 \cdot 10^5$ В/м; температура Кюри $T_k = 45$ °С, образцы более плотной структуры, а высокая прочность при изгибе ($\sigma_{из} \sim 80$ МПа) дает возможность их механической обработки и нанесения электродов.

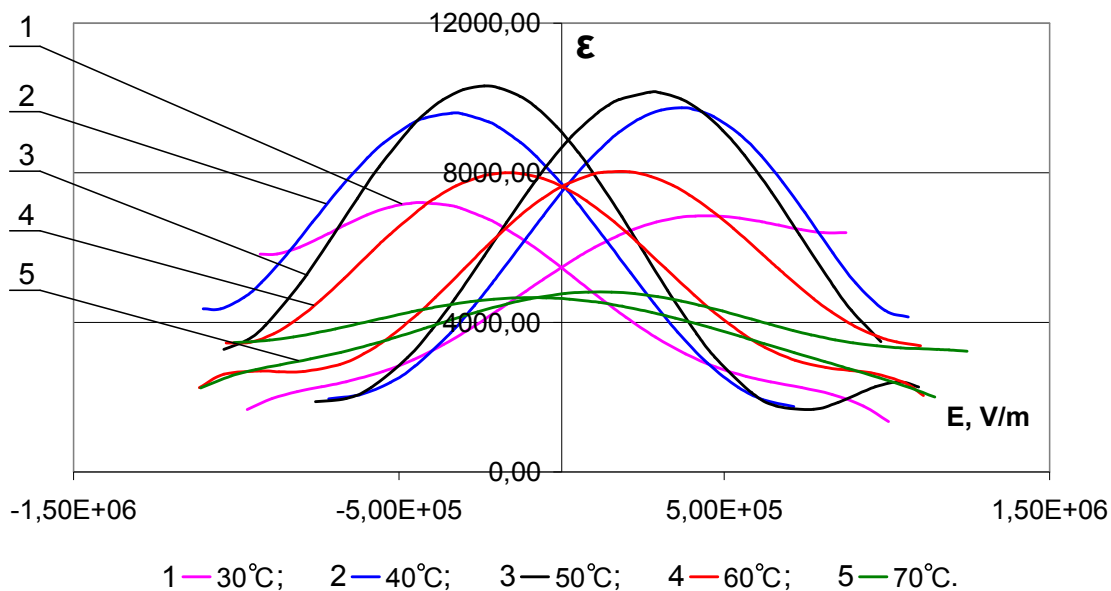
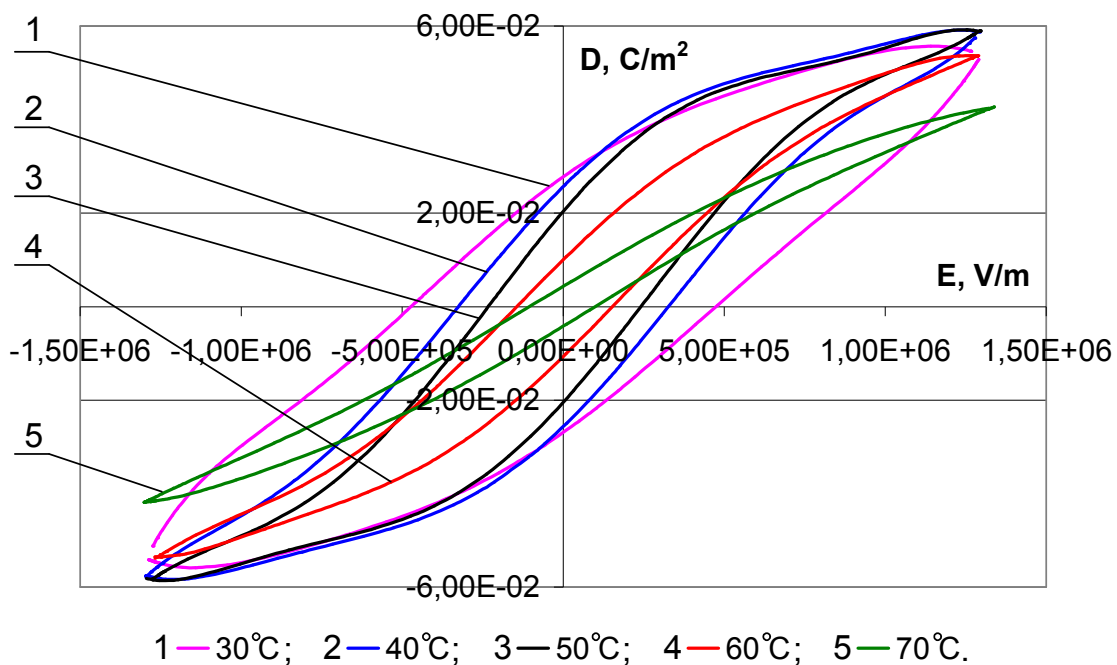
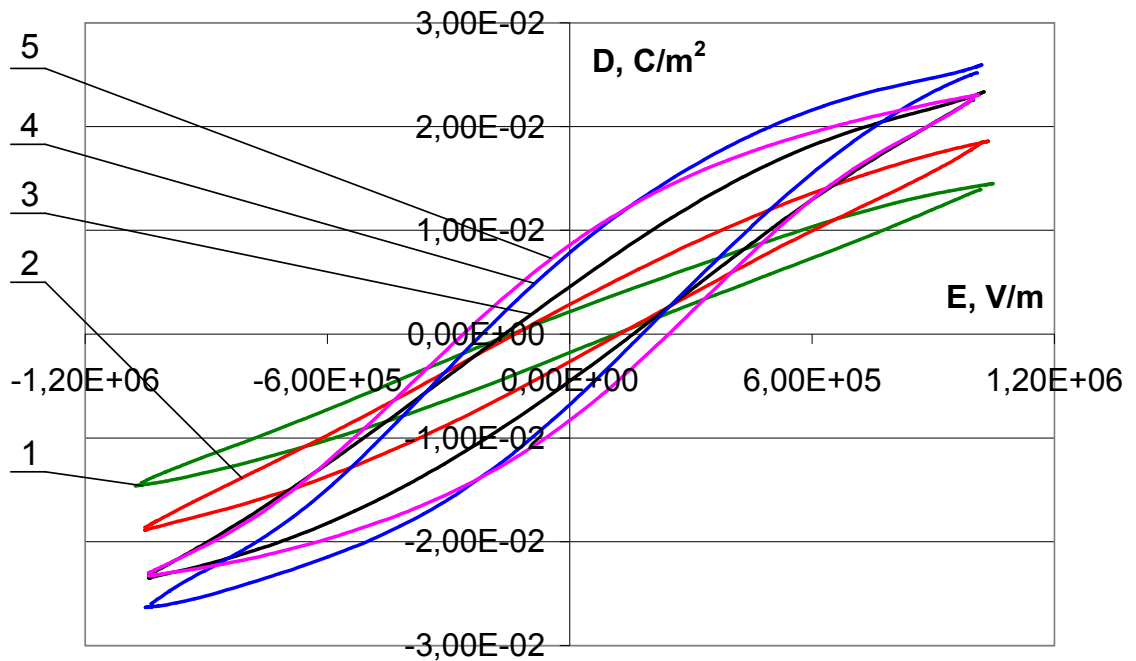
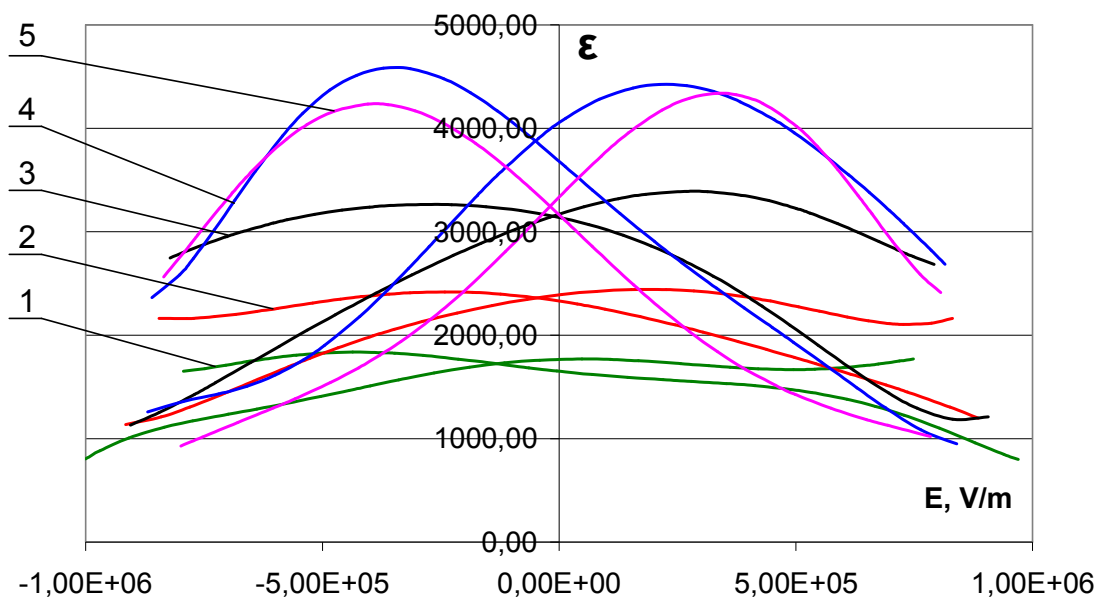


Рис. 6.48 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции сегнетокерамического материала состава $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ от напряженности электрического поля



1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.



1 — $t=70^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=60^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=50^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=40^{\circ}\text{C}$; 5 — $t=30^{\circ}\text{C}$.

Рис. 6.49 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции сегнетокерамического материала состава $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ от напряженности электрического поля

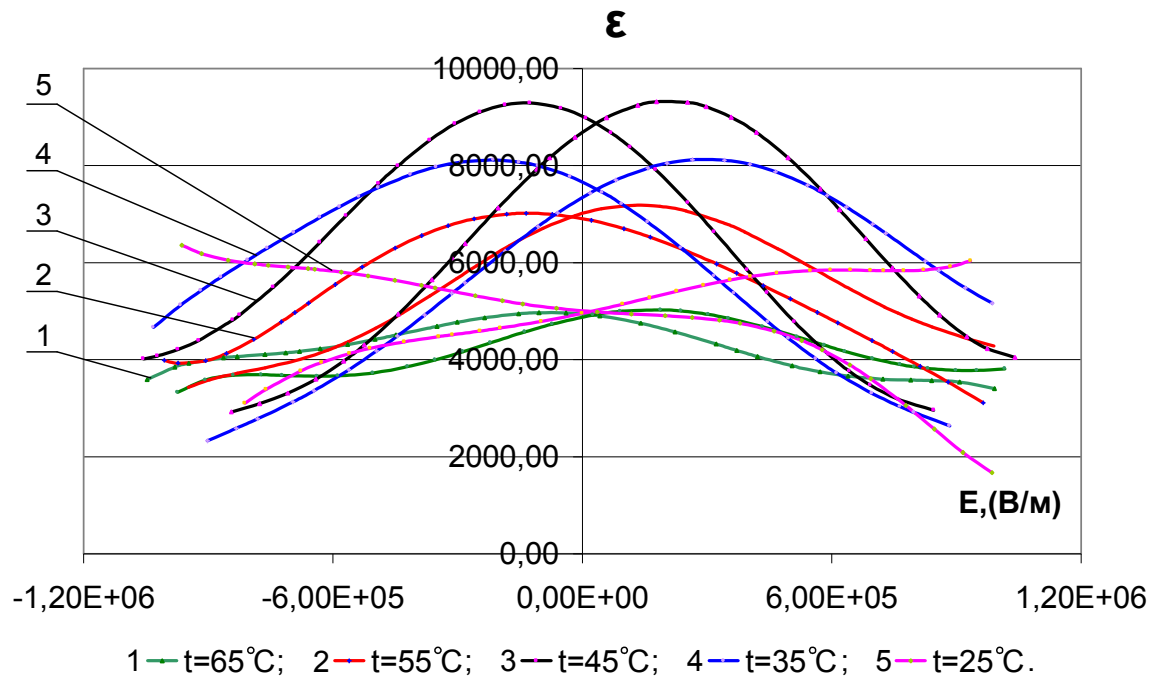
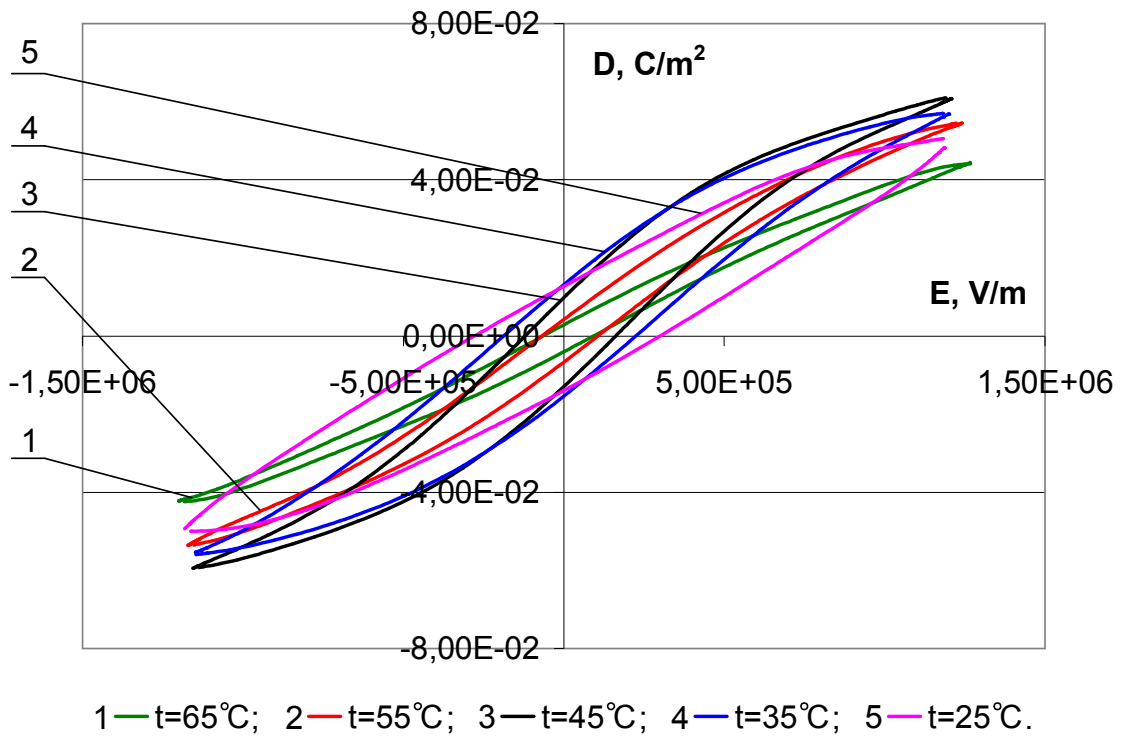


Рис. 6.50 – Зависимость диэлектрической проницаемости и электрической индукции сегнетокерамического материала состава $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$ (допированный ZrO_2) от напряженности электрического поля

Для дальнейшего исследования выбраны образцы состава $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$, относительная диэлектрическая

проницаемость которых в полях $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$ В/м при температурах близких к T_K составляет $\varepsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ (рис. 6.50).

Так же были проведены петрографические исследования структуры выбранного оптимального состава с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (рис. 6.51).

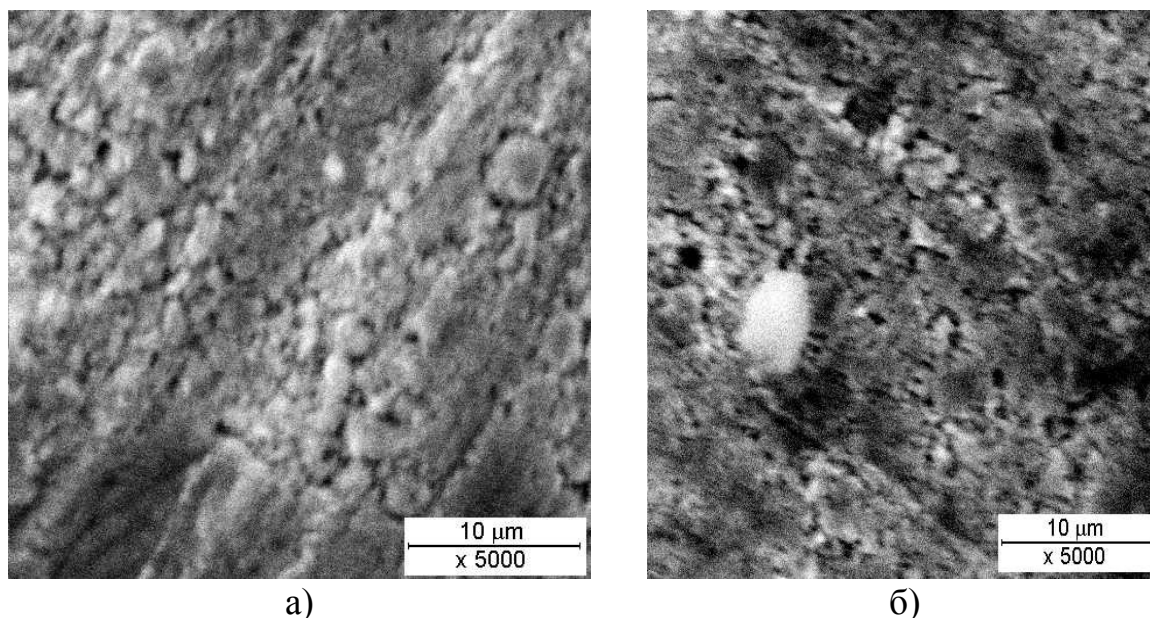


Рис. 6.51 – Фотографии поверхности образцов сегнетокерамики оптимальных составов: а) $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$; б) $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$, полученные с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (увеличение $\times 5000$).

Таким образом, осуществив анализ проведенных исследований, можно сказать, что химический состав сегнетокерамических материалов, режимы обжига (температура и время) существенно влияют на форму и размеры зерен, укрупняя их, и соответственно, размеры доменов.

Особенности микроструктуры, величина механических напряжений, размеры и форма пор, их распределение по объему образца зависят от специфики процессов изготовления и определяют конечные свойства получаемых материалов. Указанные факторы не всегда поддаются учету, в результате чего для образцов, изготовленных по сходной технологической схеме, могут наблюдаться значительные колебания величин ε , коэффициентов нелинейности и других параметров сегнетоэлектриков.

6.7. Физико-механические свойства исследуемых материалов

Получение сегнетокерамических материалов, используемых в качестве рабочего тела высоковольтных формирующих устройств, обуславливает необходимость создания новых материалов, обладающих высокими электрофизическими характеристиками, а также рядом параметров, определяющих качество керамики: механическая прочность, плотность, пористость и водопоглощение, микроструктура.

Контроль качества состава материала на разных стадиях его получения выполнялся методом рентгенофазового анализа. На основе этих данных была рассчитана степень превращения и получена зависимость скорости химического взаимодействия реакции от температуры и времени синтеза. По степени связывания оксида бария определяли эффективные энергии активации структурообразования [211, 212].

Исследование объемных изменений образца при изменении технологических факторов проводили по результатам обмера их до и после спекания и определения усадки [70].

Для измерения плотности образцов, водопоглощения и пористости использовался метод гидростатического взвешивания [70].

Прочность на изгиб определялась на цельных образцах согласно стандартной методике определения прочности для керамических материалов [70].

Некоторые физико-механические параметры, влияющие на качество полученных сегнетокерамических материалов, представлены в табл. 6.17.

Результаты измерений удельной поверхности порошка после помола брикета для получения сегнетокерамического материала приведены в табл. 6.18.

Таблица 6.17

Эксплуатационные характеристики разработанных

сегнетокерамических материалов

Наименование показателя	Разработанный состав	Сегнетокерамический материал (ГОСТ 20419-83)
Плотность кажущаяся, ρ_k , кг/м ³	5100	> 4000
Открытая пористость, P_k , %	< 1	< 1
Предел прочности при изгибе, σ_u , МПа	121	> 50
Относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ , при частоте 50 Гц	4000 – 12000	350 – 3000
Удельное объемное сопротивление, ρ_v , Ом·см, при 20 °С	(0,4 – 1,2)·10 ⁶	< 10 ¹⁰
Электрическая прочность, E_{np} , кВ/мм, при частоте 50 Гц	2,5	2

Таблица 6.18

Определение удельной поверхности порошка сегнетокерамического материала

№ пробы	Высота l , см	Время T , сек	Вес пробы P , г	Температура t , °С	Удельная поверхность S , м ² /кг
1	0,97	534	12,1	14	591,16
2	0,96	720	12,1	15	655,70
3	0,95	656	12,1	15	599,80
Среднее значение					615,55

Результаты измерений линейной и объемной усадки образцов на различных технологических стадиях приведены в табл. 6.19.

Таблица 6.19

Определение усадки образцов оптимального состава

№ измерений после обжига		Величина усадки образцов, %			
		длина	ширина	высота	объемная
1	I обжиг	-	0,33	-	
	II обжиг	6,57	8,25	23,68	38,5
	Общая	6,57	8,55	23,68	38,8
2	I обжиг	0,25	0,33	5,26	5,84
	II обжиг	6,8	8,305	30,68	45,66
	Общая	7,035	8,609	34,21	49,85
3	I обжиг	-	0,66	5,26	5,92
	II обжиг	7,54	8,97	22,22	38,73
	Общая	7,54	9,57	26,32	43,43

В результате изучения физико-механических свойств разработанных сегнетокерамических барийстронцийциркониевых

титанатов была проведена оптимизации состава для дальнейших исследований.

Следует отметить, что кажущаяся плотность полученных материалов (ρ_k) = 5100 кг/м³; открытая пористость (P_k) < 1 %; предел прочности на изгиб (σ_u) ~ 100 МПа; относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) 4000 – 12000, при частоте 50 Гц; электрическая прочность (E_{np}) 2,5 кВ/мм, при частоте 50 Гц; удельное объемное сопротивление (ρ_v) (0,4 – 1,2)·10⁶ Ом·см, при 20 °С; удельная поверхность 615,55 м²/кг, что соответствует эксплуатационным требованиям, предъявляемым к сегнетокерамическим материалам, используемым в качестве элементов высоковольтных формирующих линий (ГОСТ 20419–83).

6.8. Особенности подготовки поверхности и нанесения электродов

Для получения сегнетокерамических изделий с высокой точностью производилась механическая обработка обожженных заготовок, т.к. достаточно сложно получить обычными технологическими методами изделие высокой точности или придать изделию сложную профильную форму с тщательным соблюдением всех радиусов закругления, а также сверлением отверстий.

Состояние поверхности изделий путем шлифования и полирования доводили до 8 класса точности и чистоты (ГОСТ 10336–80), шероховатость поверхности определялась в соответствии с ГОСТ 2789–73.

Шлифование проводили на плоскопараллельных станках с применением алмазного инструмента. Обработку методом шлифования выполняли в три стадии: черновая (крупнозернистым инструментом на повышенных скоростях), чистовая (абразивный инструмент с более мелким зерном) и доводочная (ручное – шлифовальными алмазными порошками (пастами) нужной зернистости), которые отличаются количеством сошлифованной керамики и состоянием поверхности.

Абразивные материалы, используемые для шлифования керамики: естественный и искусственный корунд, карбид кремния, карбид бора, искусственный алмаз (наиболее эффективный).

Первоначальное качество шлифования поверхности образцов оценивали визуально, до появления зеркального блеска поверхности.

После механической обработки на сегнетокерамическое изделие наносили электропроводящие металлические электроды из Ag (возможно нанесение Au, Pt, Pd). Серебро наиболее применимо, т.к. имеет высокую электропроводность, хорошо смачивает керамику, образует достаточно прочное сцепление с ней, сравнительно плохо окисляется и относительно недорого.

Серебряное покрытие на сегнетокерамику наносили методом вжигания: серебрясодержащую пасту (углекислое серебро Ag_2CO_3 (35 – 40 масс. %)) и раствор канифоли $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ в скипидаре $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (60 – 65 масс. %) наносили на поверхность и обжигали при температуре 800 – 850 °С. Для улучшения сцепления серебра с керамикой вводили добавки оксида висмута Bi_2O_3 и бората свинца $\text{Pb}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Таким методом наносились электроды на экспериментальные образцы, используемые для электрофизических исследований. Вследствие большого количества брака, в т. ч. из-за малой термостойкости плотноспеченных материалов, предпочтение было отдано медным электродам, наносимым методом магнетронного напыления.

Нанесение электродов производилось в специальных установках на предварительно обожженную керамику. Тонкопленочная металлизация требует весьма высокой степени чистоты поверхности изделия, абсолютной очистки от адсорбированных паров воды и других веществ, подогрева подложек до 250 – 400 °С. Этим методом наносили покрытие без вжигания, а связь керамики с металлом носила адгезионный характер.

Данная технология нанесения электродов использовалась при изготовлении опытных элементов формирующей линии электромагнитных волн высокой напряженности [44]. Особенность в подготовке поверхности этих изделий заключалась в исключении машинного шлифования и применения только ручных операций в специальной оправке, в связи со значительным соотношением длины и толщины экспериментальных образцов.

6.9. Дополнительные технологические операции по повышению пробивного напряжения

При экспериментальном исследовании электрофизических свойств сегнетоэлектриков, предназначенных для использования в качестве рабочей среды формирователя ударных электромагнитных волн, особый интерес представляла область сильных электрических полей, так как при повышении напряженности поля происходит более полное насыщение поляризации и сокращение времени релаксации нелинейных диэлектриков (рис. 6.52).

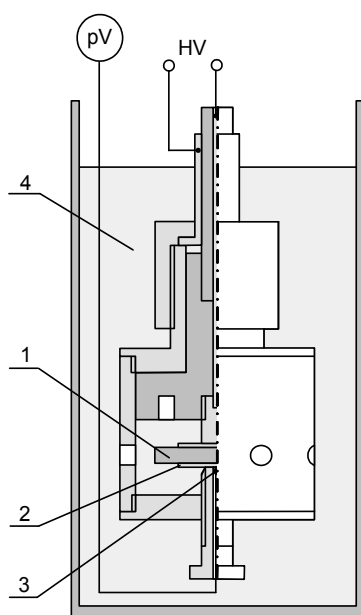


Рис. 6.52 – Узел крепления исследуемых образцов сегнетокерамики с коаксиальным токоподводом: 1– образец сегнетокерамики; 2– электроды; 3– термопара; 4 – трансформаторное масло

Таким образом, исследования вынужденно проводили при напряженностях поля, приближающихся или даже попадающих в зону статистического разброса электрических свойств исследуемого нелинейного диэлектрика.

Для увеличения электрической прочности сегнетокерамики экспериментальные образцы были в вакууме пропитаны трансформаторным маслом. Это позволило увеличить их электрическую прочность примерно в два раза. При дальнейших

испытаниях образцы исследуемого сегнетоэлектрика размещались в заполненном конденсаторным маслом контейнере, снабженном системой коаксиальных токоподводов, термостатом и термомпарным измерителем для регистрации их температуры. Конструкция узла крепления образцов с коаксиальным токоподводом, их термостатирования и измерения температуры приведена на рис. 6.52.

Зависимости, полученные при различных температурах для образцов сегнетокерамики $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ вблизи точки Кюри, приведены на рис. 6.53 и 6.54.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 6.54, были получены на образцах аналогичного состава, но изготовленные по другой технологии с более мелким помолом (от 40 мкм до 50 нм) сырьевых компонентов.

Приведенные на рис 6.53 экспериментальные данные были получены на образцах сегнетокерамики $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ при различных температурах. Как видно из полученных зависимостей, наибольшую нелинейность данные образцы имеют при температуре 35 °С, т.е. превосходящей комнатную температуру на несколько градусов. Это в значительной степени облегчает использование подобных материалов в реальных высоковольтных импульсных устройствах из-за простоты их термостатирования.

Как видно из графиков, это привело к значительному возрастанию диэлектрической проницаемости. Кроме того, наибольшая нелинейность наблюдается при температуре 55 °С.

Анализ экспериментальных данных, полученных по приведенной методике для ряда образцов, свидетельствует о целесообразности более тонкого помола синтезированных материалов, т.к. есть возможности получения сегнетокерамики с большей нелинейностью свойств и более высокой скоростью поляризации.

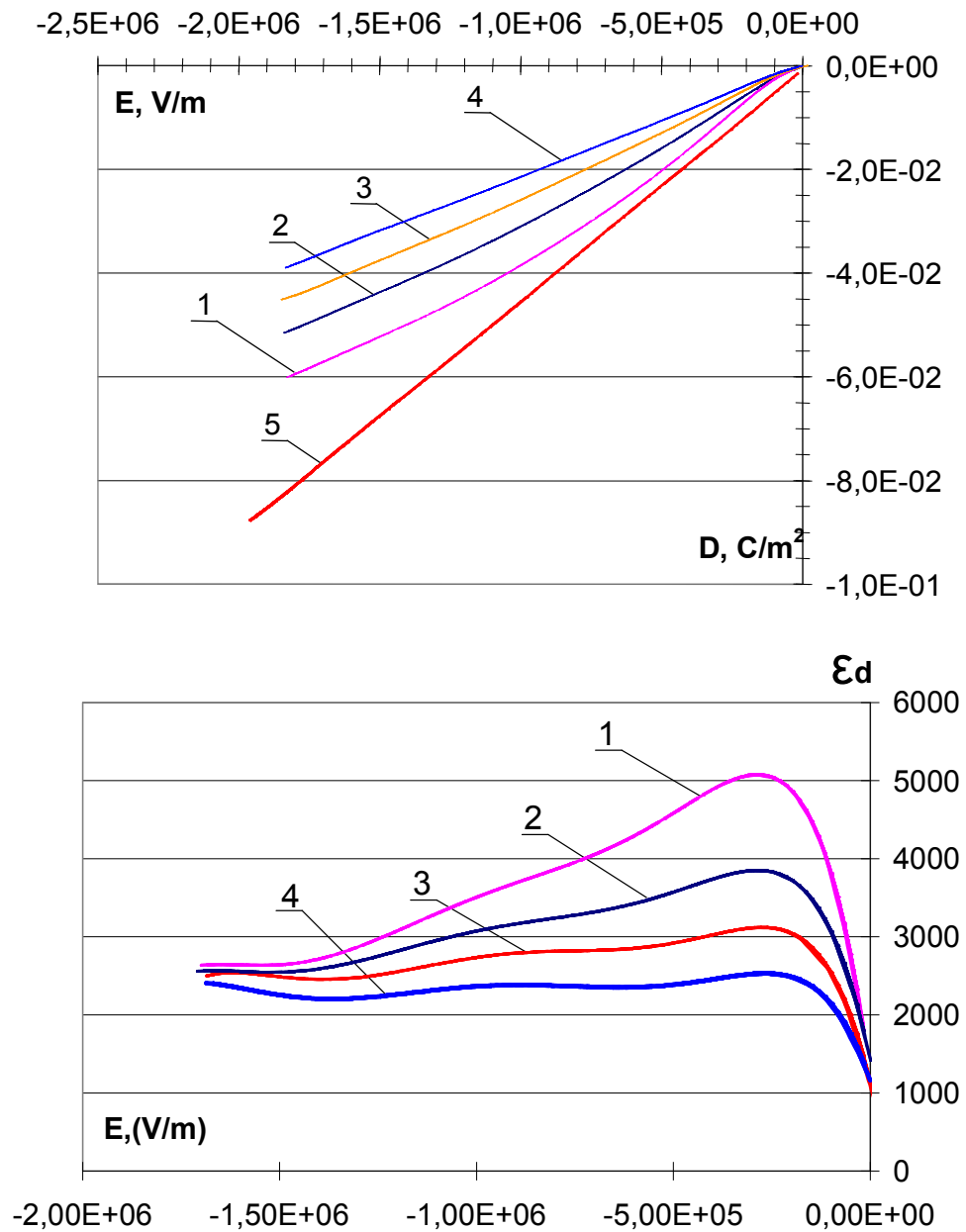


Рис. 6.53 – Зависимости электрической индукции и дифференциальной диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля (состав $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$): 1 – $t=35\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $t=45\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $t=50\text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $t=55\text{ }^\circ\text{C}$; 5 – $t=60\text{ }^\circ\text{C}$

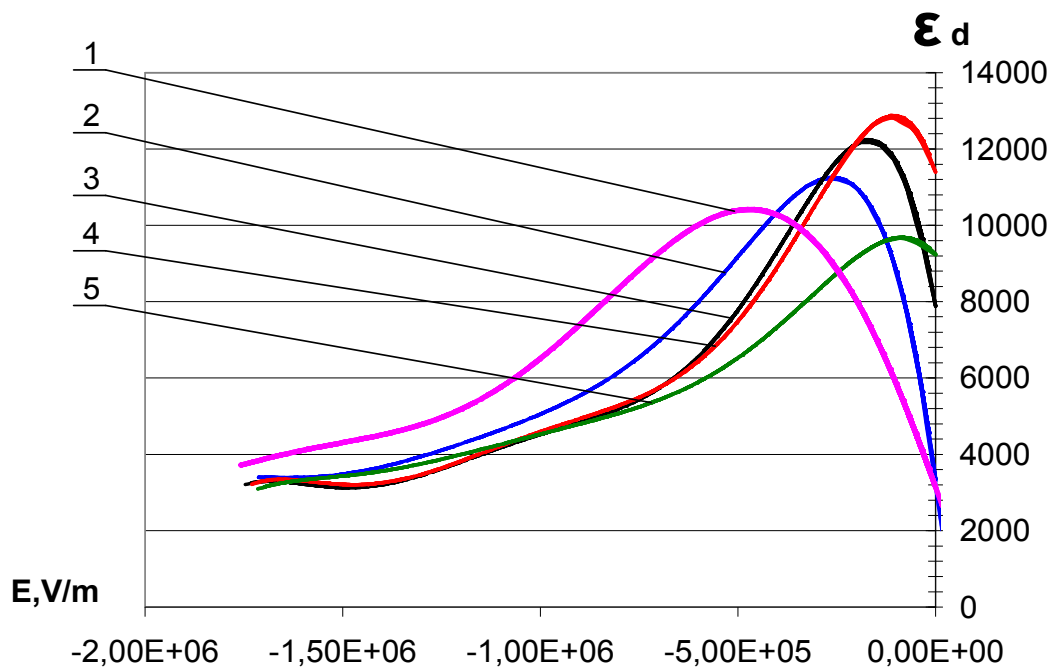
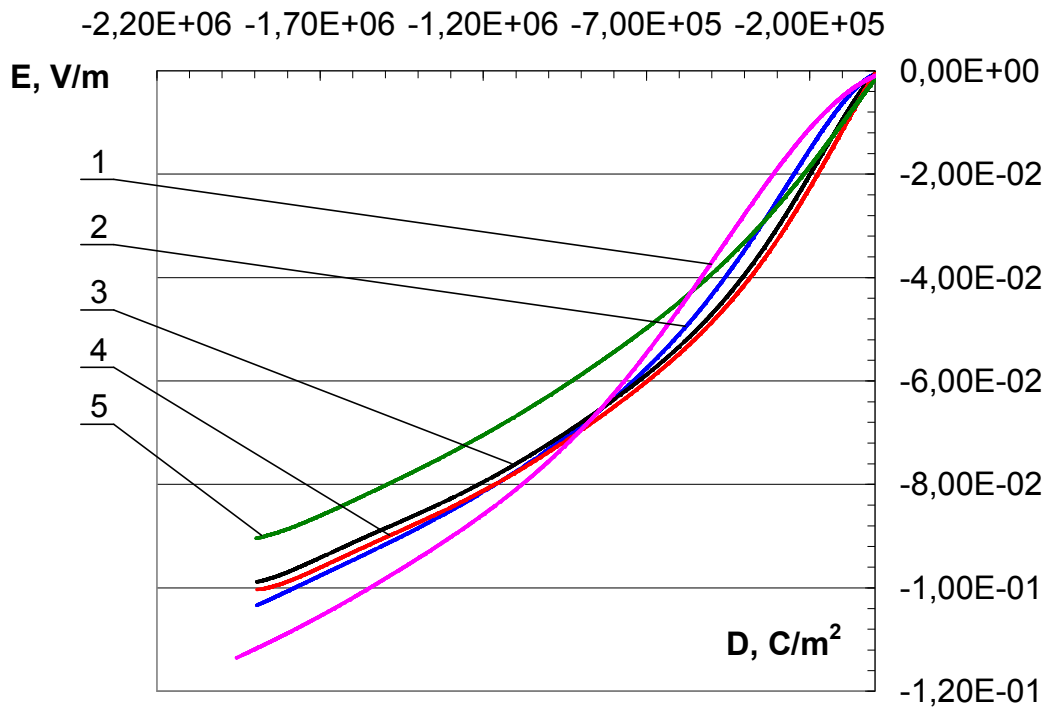


Рис. 6.54 – Зависимости электрической индукции и дифференциальной диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля (состав $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, помол 40 мкм – 50 нм): 1 – $t=35\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $t=45\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $t=50\text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $t=55\text{ }^\circ\text{C}$; 5 – $t=60\text{ }^\circ\text{C}$

6.10. Конструкторско-технологическая разработка пресс-формы и оснастки для изготовления элемента формирующей линии электромагнитных волн высокой напряженности

При разработке конструкции нелинейной формирующей линии возникает ряд трудностей, связанных с выбором приемлемой геометрической формы электродов и активного диэлектрика, а также технологии их изготовления. Во-первых, между поверхностями электродов и активного диэлектрика недопустимы даже микронные зазоры. Это связано с тем, что относительная диэлектрическая проницаемость $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ в полях $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$ В/м при температурах близких к T_K составляет $\varepsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$, в то время, как для изоляционных жидкостей, применяемых в высоковольтной технике, ε_r не превышает нескольких единиц. По этой причине импульсы напряжения, распространяющиеся в формирующей линии, содержащей дополнительные изоляционные зазоры, оказались бы приложенными не к активному диэлектрику, а к этим зазорам.

Во-вторых, резкий скачок диэлектрической проницаемости в приэлектродной области, вызванный вышеупомянутыми различиями в проницаемостях активного диэлектрика и высоковольтной изоляции, приводит к сильному электрическому коронированию электродов и, как следствие, к электрическому пробое формирующей линии.

Таким образом, геометрическая форма границ раздела диэлектрических и проводящих сред в формирующей линии должна обеспечивать плотное прилегание активного диэлектрика к поверхностям электродов и исключать наличие тройных точек раздела: активный диэлектрик – металл – изоляция.

Описанные ограничения, касающиеся формы полеобразующих элементов, в совокупности с жесткими требованиями к электрофизическим характеристикам активного диэлектрика, приводят к существенным ограничениям в выборе возможной технологии синтеза сегнетокерамических элементов формирующей линии.

Одним из основных структурных параметров сегнетокерамики, влияющих на скорость ее поляризации под действием внешнего

электрического поля, является размер доменов, в пределах которых диэлектрик спонтанно поляризован. Крупные домены не способны к быстрому повороту вектора поляризации из-за пьезо- и пироэлектрических эффектов, приводящих к деформации и вязкому трению на их границах.

Классическая технология синтеза керамики включает этап обжига изделия, сформованного тем или иным способом (сухое либо мокрое прессование, шликерное литье) из измельченного сырья. На этапе обжига выше 1000 °С происходит рост размеров доменов, сопровождающий объединение зерен, формирование межзеренных границ.

Конструкция высоковольтной формирующей линии с нелинейным диэлектриком разрабатывалась под классический метод высокотемпературного синтеза сегнетокерамического активного элемента и последующего нанесения на его поверхность металлических электродов. Схематически конструкция изображена на рис. 6.55 [216].

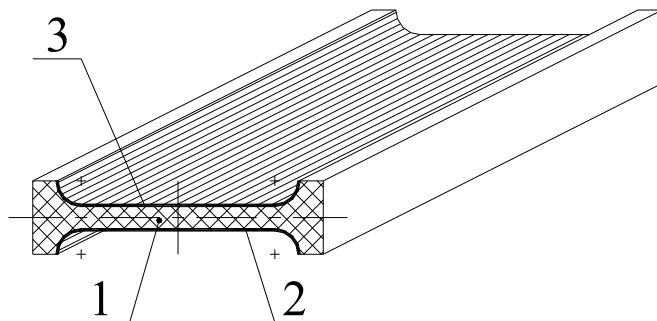


Рис. 6.55 – Элемент конструкции высоковольтной формирующей линии из разработанного состава сегнетокерамики: 1 – активный диэлектрик; 2, 3 – высоковольтный и заземленный электроды.

Прессование заготовок изделий производилось в специально спроектированной стальной форме сложной конструкции на гидравлическом прессе типа П-125, при удельном давлении прессования 60 МПа (рис. 6.56).

Пресс-форма обеспечивала возможность изготовления как длинномерных тонких пластин, так и аналогичных пластин с буртом, в т. ч. с внутренней продольной полостью.

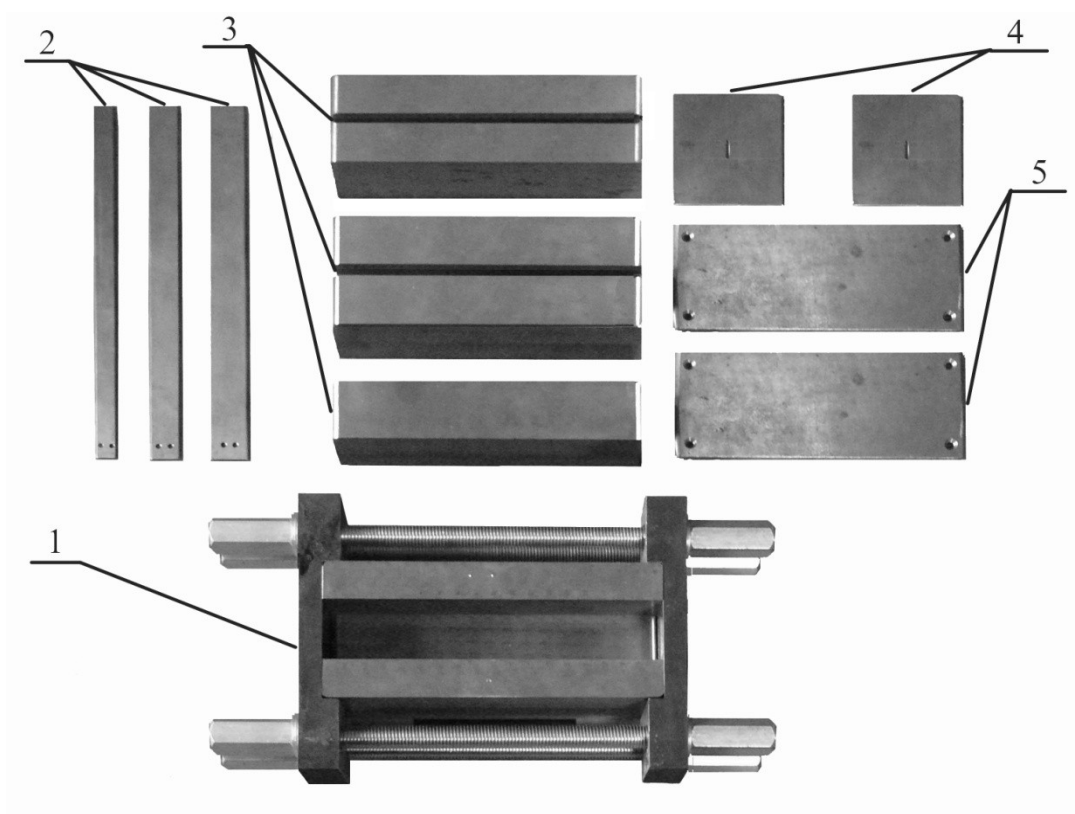


Рис. 6.56 – Стальная форма для прессования деталей волновода:
 1 – матрица в сборе; 2 – вытягиваемые пластины для формирования полости; 3 – набор пуансонов; 4 – торцевые пластины; 5 – съемные вкладыши.

6.11. Изготовление опытных элементов и определение их эксплуатационных свойств

Для изготовления сегнетокерамических изделий были использованы те же сырьевые материалы, что и для изготовления экспериментальных образцов: технический углекислый барий, углекислый стронций, диоксид титана и моноклинный диоксид циркония. Химический состав рассчитывался аналогично, как для опытных образцов (допированных ZrO_2 – до 2 мол. %).

Для формирования бездефектных изделий использовали метод введения термопластичных связок в порошковые шихты. Прессование изделий производилось в специально спроектированной стальной форме сложной конструкции на гидравлическом прессе типа П-125, при удельном давлении прессования 60 МПа.

Отпрессованные детали волновода имели габаритные размеры 30,0×200,0 мм, толщина < 3,5 мм (рис. 6.57).

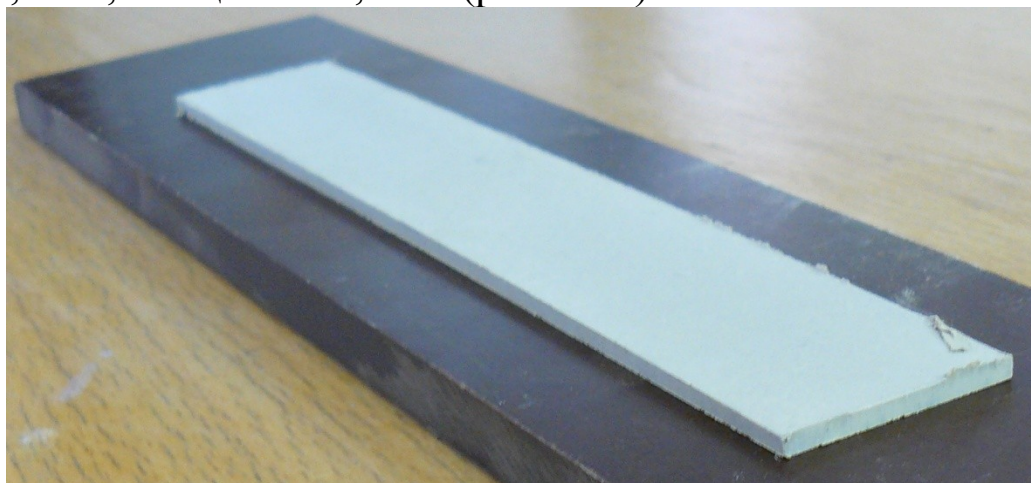


Рис. 6.57 – Отпрессованная деталь волновода из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната

Обжиг деталей проводился в печи с силитовыми нагревателями в шамотном капсюле с засыпкой из смеси порошков глинозема марки Г-00 и тонкодисперсного моноклинного ZrO_2 (бадделеита) по ступенчатому режиму с целью выжигания термопластичного связующего (I ступень при 430 °С – с выдержкой 20 мин., II ступень при 820 °С – с выдержкой 20 мин.), до температуры 1030 °С (изотермическая выдержка при максимальной температуре – 1 час).

Окончательный обжиг деталей (с укладкой на плоскопараллельные корундовые пластины) проводился при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре – 2 часа (рис. 6.58).

Изготовленные изделия волновода из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната подвергались дальнейшим исследованиям эксплуатационной пригодности и соответствия свойств, свойствам, полученным на образцах.

Перед предстоящими исследованиями электрофизических характеристик изделия шлифовали и полировали абразивами, на горизонтальную плоскость наносили медные электроды методом магнетронного напыления [216, 217].



Рис. 6.58 – Детали волновода после обжига и нанесения медных электродов

Результат проведенных исследований реализован в форме первичной апробации технологии сегнетокерамических сложнопрофильных изделий из материалов, показавших на образцах высокую электрическую прочность ($E_{np} = 2,5$ МВ/м), требующуюся нелинейность вольтамперных характеристик и высокую диэлектрическую проницаемость, наносекундное время релаксации, что перспективно для создания мощных импульсных источников электромагнитного излучения.

Технологическая схема изготовления деталей элементов высоковольтной формирующей линии генератора ударных электромагнитных волн представлена на рис. 6.59.

6.12. Тонкопленочная технология напыления аэрозолей порошков сегнетокерамики

Разработанный сегнетокерамический материал был апробирован для получения тонкопленочных сегнетоэлектриков по технологии авторов [62, 213, 218], напылением аэрозолей порошков сегнетокерамики в вакууме при комнатной температуре (с толщиной напыленного слоя от 20 мкм до 250 мкм, при времени напыления 10 – 20 минут).

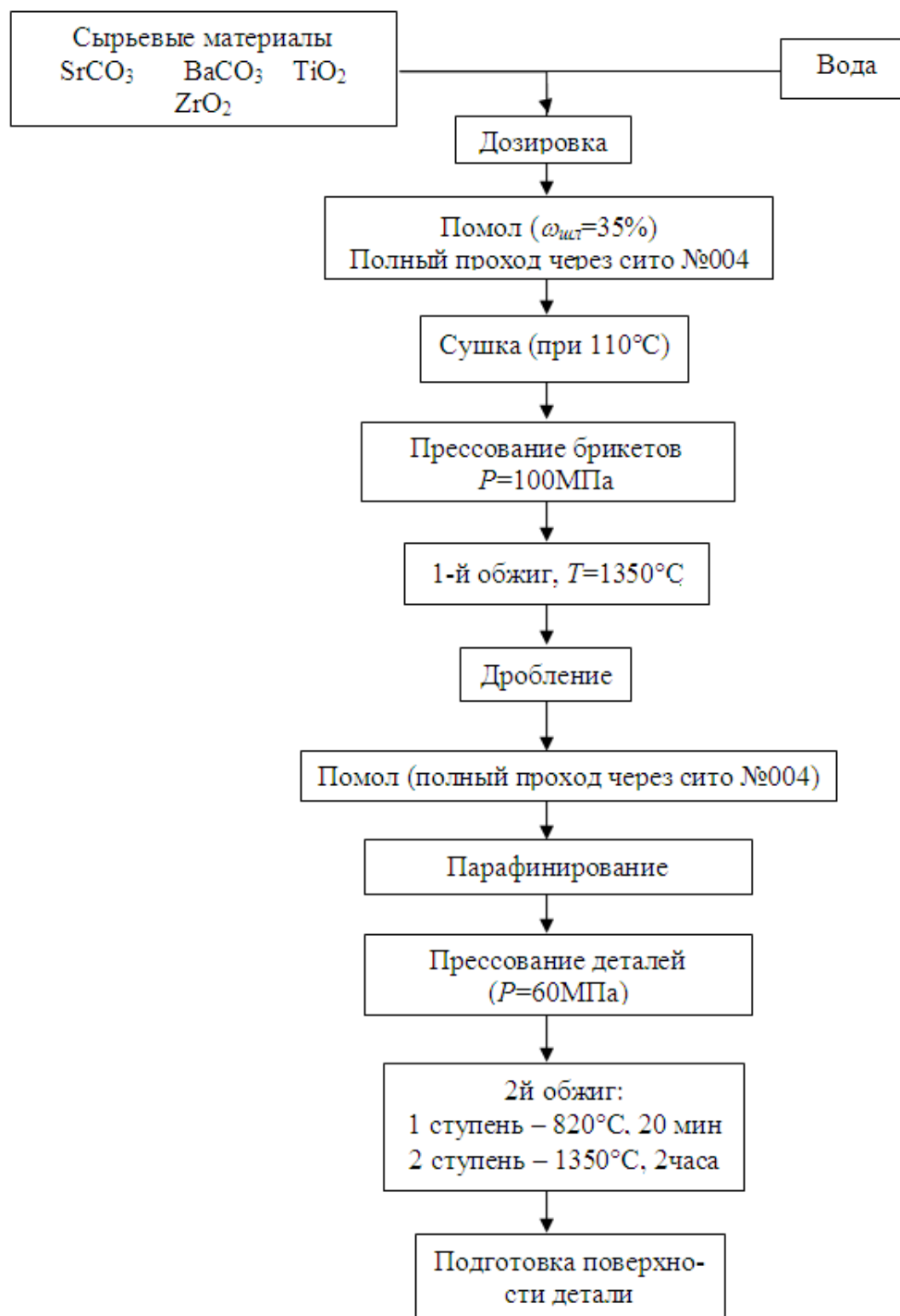


Рис. 6.59 – Технологическая схема изготовления детали элемента высоковольтной формирующей линии.

В экспериментах использовались порошки сегнетокерамики базового состава различной степени диспергированности (мода диаметра частиц составляла от 40 мкм до 50 нм), контроль диаметра частиц осуществлялся методами оптической и электронной

микроскопии. Данная технология позволила быстро получить весьма толстые слои покрытия, в отличие от термического, ионного, магнетронного, вакуумно-дугового и других методов напыления. Так, например, скорость напыления керамики, представляющей собой твердый раствор титанатов бария и стронция, допированной диоксидом циркония, на медную подложку составила 5 – 35 мкм/мин.

На рис. 6.60 представлен образец данной сегнетокерамики с толщиной напыленного слоя 250 мкм.



Рис. 6.60 – Сегнетокерамическое покрытие состава $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$, нанесенное на медную подложку методом вакуумного аэрозольного напыления при комнатной температуре

Длительность напыления образца составила 10 минут при расходе ускоряющего газа 0,6 л/мин. В качестве ускоряющего газа применен азот с содержанием воды не выше 0,25 %. Для напыления использовано сопло круглого поперечного сечения с диаметром на выходе 0,5 мм. Расстояние от среза сопла до подложки составляло 6 мм.

Исходный материал для синтеза сегнетокерамики получен путем криогенного диспергирования в газодинамическом потоке. Мода диаметра частиц порошка, использованного для синтеза данного образца, составляла 50 нм. При проведении измерений

электрической прочности напыленной керамики в среде конденсаторного масла были получены значения $E_{np} = 17 - 25$ МВ/м в зависимости от режима напыления (в 1,4 – 2,5 раза выше, чем электрическая прочность образцов сегнетокерамики того же состава, но полученных по технологии высокотемпературного синтеза).

Применение традиционной технологии, предполагающей обжиг керамических изделий, делает практически невозможным создание сложных композитных структур, включающих в себя внутренние металлические электроды, сегнетоэлектрические и ферромагнитные элементы. Данная технология, открывающая новое направление в области синтеза наноструктурных композитных материалов, в настоящее время только начинает завоевывать области своего применения и, судя по имеющимся публикациям, используется ведущими фирмами пока только в областях микроэлектроники и оптики. Представляется весьма многообещающим распространение достижений данной технологии на область электротехники и, в частности, высоковольтной импульсной техники.

6.13. Сегнетомагнитные композитные материалы на основе разработанных составов

Еще одной сферой применения разработанных сегнетокерамических материалов является использование их в формирующих линиях импульсных генераторов, как сегнетомагнитной композитной рабочей среды (так называемые «мультиферроики» [40 – 43]), позволяющей получать ударные электромагнитные волны при постоянном волновом сопротивлении. Это дает возможность согласовывать исходное сопротивление импульсных генераторов на ударных электромагнитных волнах с нагрузкой. Изменяя соотношение толщин сегнетоэлектрических и ферромагнитных слоев композита, можно в широких диапазонах и независимо друг от друга влиять на нелинейность его диэлектрической и магнитной проницаемостей. Мероприятия по технологической реализуемости подобных композитов опробованы в «пилотном» варианте.

Холодное прессование является относительно простой в реализации технологией формирования слоистых нелинейных

композитных материалов [1, 219]. Данная технология предполагает создание слоев из частиц порошка сегнетокерамики и карбонильного железа или феррита с соответствующим полимерным наполнителем, спрессованных в соответствующей пресс-форме. Для исследования поляризации и намагничивания сегнетомагнитных композитов сформованы образцы, соответственно в форме плоских цилиндров и колец. Диаметр экспериментальных образцов на порядок превосходит их высоту.

В процессе формирования сегнетоэлектрического композита порошок твердого раствора титаната бария–стронция рационального состава смешивался с полимерным наполнителем. Давление при формировании композита составляло 4 МПа. В качестве полимерного связующего–наполнителя использовался эмульсионный поливинилхлорид.

Были также получены образцы (рис. 6.61) мультиферроика – слоистого сегнетомагнитного композита с чередующимися сегнетоэлектрическими и ферромагнитными слоями в виде таблеток и плоских колец толщиной до 2 мм, диаметром 9,5 мм и площадью нанесенных на их поверхность серебряных электродов до 50 мм².

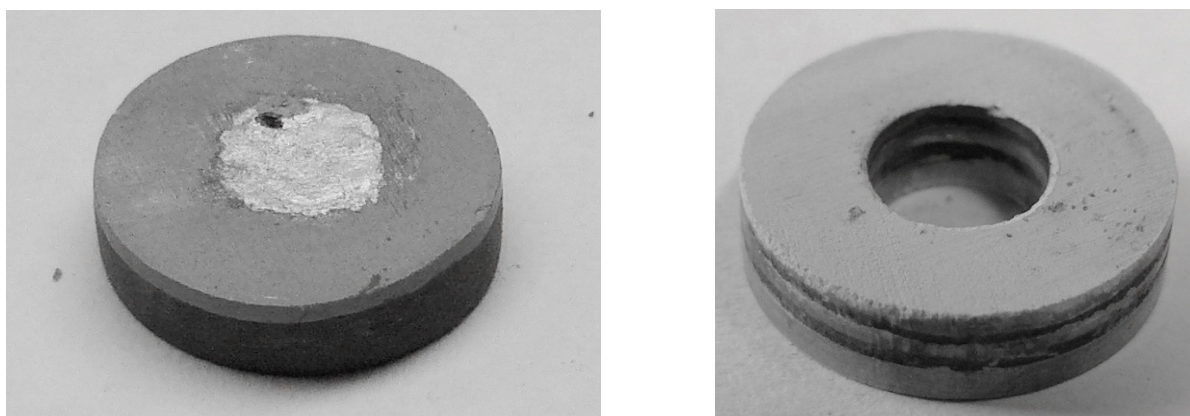


Рис. 6.61 – Опытные композитные образцы мультиферроика (2-х и 5–ти слойного).

Ферромагнитные слои композита образованы смесями ферритов и карбонильного железа с эмульсионным поливинилхлоридом.

Для изготовления образцов композита в виде таблеток и колец была разработана и изготовлена специальная технологическая оснастка. Исследование электрофизических характеристик данного

композита проводилось методом Соьера-Тауера при температурах 25 – 70 °С. В качестве электродов на образцы был нанесен слой токопроводящего лака АМЕРОХ MICROELECTRONIC ELECTON 40 АС.

На рис. 6.62 показаны микрофотографии поверхности излома полученного композитного образца, изготовленного по описанной технологии.

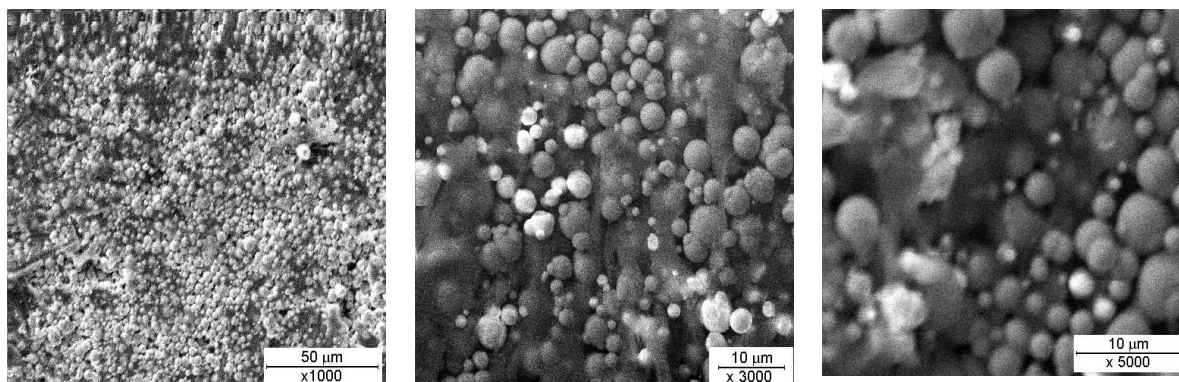


Рис. 6.62 – Поверхность излома композитного образца мультиферроика

Исследования проводились на экспериментальных стендах и в соответствии с методиками, идентичными для образцов сегнетокерамики, синтезированных по технологии высокотемпературного синтеза. Формы зарегистрированных зависимостей электрической индукции от напряженности электрического поля свидетельствуют о возможности практического использования полученных композитов, как рабочей среды высоковольтных нелинейных формирующих линий.

Изготовлена опытно–экспериментальная партия сложнопрофильных изделий из разработанных сегнетокерамических материалов, определены эксплуатационные характеристики изготовленных элементов высоковольтной формирующей линии состава $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{TiO}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$: максимальная диэлектрическая проницаемость при температуре 40 С = 12000, электрическая прочность образцов при воздействии испытательных импульсов длительностью 10 мкс = 80 МВ/м, длительность перехода в поляризованное состояние при снижении диэлектрической проницаемости в 4 раза по сравнению с ее начальным значением (время релаксации) = 20 нс.

Первично апробированы перспективные варианты получения мультиферроика – слоистого сегнетомагнитного композита из разработанных сегнетокерамических материалов, в сочетаниях с ферритом и карбонильным железом, а также тонкопленочная технология напыления аэрозолей порошков сегнетокерамики на медь в вакууме при комнатной температуре.

В результате проведенных исследований была решена научно-практическая задача получения сегнетокерамических материалов на основе соединений системы BaO – SrO – TiO₂, имеющих высокую нелинейность диэлектрической проницаемости, низкие диэлектрические потери, высокую электрическую и механическую прочность, применяемых для создания генераторов и обострителей электрических и магнитных полей, способных развивать большую мощность на низкоомной нагрузке.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны ферромагнитные вяжущие материалы с заданным комплексом физико-механических и физико-технических характеристик, которые регулируются технологическими параметрами, на основе композиций системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Теоретически обоснована возможность создания специальных барийсодержащих цементов на основе композиций трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса и сформулированы основные принципы синтеза защитных цементов. Сформирована база термодинамических констант соединений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, проведена термодинамическая оценка направленности протекания твердофазных реакций обмена в изучаемой системе. Проведена экспериментальная проверка сосуществования фаз системы по бинарным сечениям: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Установлено, что в области, ограниченной соединениями $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, при температуре 1300°C образуется ряд твердых растворов, в основе которых соединение $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса, и произведена её триангуляция при температуре 1300°C . Рассчитаны и проанализированы геометро-топологические характеристики системы с учетом разбиения её на 12 элементарных треугольников. Установлено, что наиболее технологически рациональным является элементарный треугольник $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ с наименьшей степенью асимметрии и наибольшей площадью, который включает в себя фазы, обладающие высокой температурой плавления, гидравлической активностью и защитными свойствами.

2. Проведены термодинамические и экспериментальные исследования возможности существования тройных соединений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и установлено, что в данной системе существуют два тройных соединения $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ и $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ в виде ряда твердых растворов. На основании анализа оценки температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений

данной системы определены оптимальные сечения для получения защитных вяжущих материалов. Установлена концентрационная область $BaFe_{12}O_{19} - BaAl_{12}O_{19} - BaAl_2O_4$ изучаемой системы, включающая в себя соединения, обеспечивающие вяжущим материалам защитные ($BaFe_{12}O_{19}$) и вяжущие ($BaAl_2O_4$) свойства. Полученные барийсодержащие цементы являются высокопрочными – до 54 МПа; быстрохватывающимися: сроки схватывания – начало схватывания от 35 до 50 мин., конец – от 1 часа 20 мин до 1 часа 40 мин.; вяжущими воздушного твердения с водоцементным отношением 0,12 – 0,14.

3. Исследованы особенности протекания процессов фазообразования специальных барийсодержащих цементов и выявлено, что твердофазные реакции фазообразования начинают протекать с заметной скоростью выше температуры 800 °С и полностью завершаются при температуре 1100 °С. Определено, что для всех значений температур скорость суммарного взаимодействия близка к линейной функции, и преобладающую роль в механизме имеют диффузионные процессы. Установлено, что основными клинкерными минералами являются гексаферрит и моноалюминат бария.

4. С помощью комплекса физико-химических методов анализа изучены продукты гидратации барийсодержащего цемента и установлено, что основными продуктами твердения барийсодержащего цемента являются гидроалюминаты бария различной основности: $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$, $2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$, а также $Al(OH)_3$ в коллоидном и кристаллическом состоянии. Именно их сочетание и обеспечивает необходимую прочность цементному камню.

5. Исследованы ферромагнитные характеристики полученного барийсодержащего цемента: остаточная индукция – 0,21 Тл; коэрцитивная сила – 340 кА/м; удельное электрическое сопротивление – $1,5 \cdot 10^5$ Ом·м; температура Кюри составила 465 °С, и установлено, что предложенный барийсодержащий цемент в зависимости от толщины слоя уменьшает электромагнитное излучение до 25 дБ в диапазоне частот 80 – 100 кГц.

6. Разработаны составы бетонов на основе разработанного барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами и

гексаферрита бария в качестве заполнителя (плотность – 5280 кг/м³, пористость – до 1 %) и установлено, что полученные бетоны имеют высокую прочность (38 – 45 МПа), удовлетворяют требованиям по ферромагнитным характеристикам (коэрцитивная сила – 310 – 315 кА/м; удельное электрическое сопротивление – 1,2 – 1,3·10⁵ Ом·м; температура Кюри – 466 °С; остаточная индукция – 0,2 Тл) и уменьшают электромагнитное излучение до 27 дБ в зависимости от толщины материала в диапазоне частот 80 – 100 кГц.

7. С помощью термодинамических расчетов установлено наиболее вероятное образование соединений ВаAl₂O₄ и ВаTiO₃ при соотношении исходных компонентов ВаСО₃ : Al₂O₃ : TiO₂ = 2 : 1 : 1.

В системе ВаО – Al₂O₃ – TiO₂ экспериментально установлено существование соединительной линии ВаAl₂O₄ – ВаTiO₃. Построена на основании экспериментальных данных и теоретических расчетов диаграмма состояния бинарной системы ВаAl₂O₄ – ВаTiO₃. Твердофазное взаимодействие ВаСО₃, Al₂O₃, TiO₂ на линии ВаAl₂O₄ – ВаTiO₃ начинает протекать с заметной скоростью при температуре 900 и завершается при 1300 °С.

Процесс взаимодействия удовлетворительно описывается уравнением: $I = 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot S_0^{3,27} \cdot e^{-\frac{7000}{T}} \cdot \tau + 8,41 \cdot e^{2,58 \cdot 10^{-1} \cdot S_0} \cdot (T - 1173) \cdot 10^{-6}$.

8. Разработан алюмотитанобариевый цемент, обладающий высокой механической прочностью (Rсж = 28,5 – 99,1 МПа), сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами ($\epsilon = 250 - 1000$; $\text{tg } \sigma = 0,03 - 0,5$; $\rho V = 5 \cdot 10^8 - 7,5 \cdot 10^9$ Ом·см; пьезомодуль $d33 \cdot 10^{12} = 0,6 - 0,98$ К/Н).

Высокая механическая прочность алюмотитанобариевого цемента обуславливается наличием в продуктах гидратации гидроалюминатов бария ВаН₆₋₇, В₂АН₄₋₅ и геля гидроксида титана – Ti(OH)₄.

Установленная повышенная механическая прочность алюмотитанобариевого цемента, содержащего до 60 % гидравлически неактивного титаната бария, по сравнению с прочностью цемента на основе алюмината бария, объясняется образованием на поверхности кристаллов ВаTiO₃ тончайшей оболочки гелевидного гидроксида титана, переходящего в процессе твердения цемента в гидратированный титанат бария (ВаTiO₃ · nH₂O). Тетрагональная структура титаната бария в процессе

гидратации и твердения алюмотитанобариевого цемента не изменяется и сохраняет присущие ей электрофизические свойства.

9. На основе алюмотитанобариевого цемента и заполнителя – фракционированного титаната бария разработаны составы бетона, обладающего высокой механической прочностью ($R_{сж} = 50–75$ МПа), сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами ($\epsilon = 830 – 1500$; $\text{tg } \sigma = 0,07 – 0,25$; $\rho_v = 5 \cdot 10^8 – 7,5 \cdot 10^9$ Ом·см; пьезомодуль $d_{33} \cdot 10^{12} = 0,87 – 1,2$ К/Н).

Испытания безобжиговых плазменных мишеней, изготовленных на основе алюмотитанобариевого цемента в установке вакуумного напыления пленок и пьезоэлектрического датчика импульсов силы с большой собственной поверхностью на основе алюмотитанобариевого бетона в установке ударного действия с электродинамическим преобразователем энергии доказали возможность, техническую и экономическую целесообразность применения разработанного алюмотитанобариевого цемента и бетона на его основе.

10. Разработаны сегнетокерамические материалы на основе соединений системы BaO – SrO – TiO₂, образующих твердые растворы заданного состава и кристаллической структуры. Таким образом, достигается высокая нелинейность диэлектрической проницаемости, низкие диэлектрические потери, высокая электрическая и механическая прочность материала для создания мощных генераторов и обострителей электрических и магнитных полей.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения сегнетокерамических материалов на основе композиций системы BaO – SrO – TiO₂, обладающих высокими прочностными характеристиками, низким значением пористости, высокими сегнетоэлектрическими показателями. Рассчитаны исходные термодинамические константы соединений системы BaO – SrO – TiO₂, отсутствующие в справочной литературе Ba₃TiO₅, Ba₃Ti₂O₇, Sr₃TiO₅, Sr₂TiO₄, что позволило скорректировать базу термодинамических данных для бинарных соединений системы.

Теоретически исследовано субсолидусное строение трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂, выполнено полное разбиение системы на элементарные треугольники и установлены

стабильные бинарные и тройные комбинации соединений в температурном интервале 1350 – 1380 °С. Установлено, что система разбивается на 11 элементарных треугольников, для которых рассчитаны площади существования и выполнена геометро - топологическая характеристика фаз, входящих в состав исследуемой системы. Выбрана рациональная область, ограниченная соединениями $Sr_3Ti_2O_7$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTi_2O_5$ для получения сегнетокерамических материалов с заданными электрофизическими свойствами и рассчитаны температуры и состав эвтектик.

11. Экспериментально определено влияние химического состава, а также вида и количества добавок на структурозависимые свойства синтезированных материалов сегнетокерамики. Изучены их электрофизические свойства в различных режимах и условиях: значения диэлектрической проницаемости, пробивного напряжения, диэлектрических потерь и электрическая прочность. Выбран вид оптимальной допирующей добавки (ZrO_2) и ее рациональное количество (до 0,05 мол.%).

Экспериментально исследованы процессы фазообразования и установлено, что в исходной сырьевой смеси синтезируется ряд соединений с различным стехиометрическим соотношением как оксидов щелочноземельных элементов – бария и стронция, так и оксидов титана и циркония, что доказывает наличие непрерывного ряда твердых растворов в выбранной оптимальной области. Вместе с тем, при температуре 1300 °С и изотермической выдержке 2 часа спек содержит, в основном, необходимую фазу – твердый раствор состава $(Ba_{0,75}Sr_{0,25})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$. Экспериментально доказано, что взаимодействие оксидов с заметной скоростью начинает протекать уже при 900 °С и практически заканчивается при 1300 °С (при 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С вступает в реакцию примерно 14,8; 70,38; 84,32; 86,95 и 94,46 масс.% BaO соответственно). Определено значение энергии активации ($Q = 246,93$ кДж/моль).

12. Разработаны сегнетокерамические материалы состава $(Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ с высокими значениями эксплуатационных характеристик: максимальная диэлектрическая проницаемость при температуре 40 °С = 12000, электрическая прочность образцов при воздействии испытательных импульсов длительностью 10 мкс = 80 МВ/м, длительность перехода в поляризованное состояние при

снижении диэлектрической проницаемости в 4 раза по сравнению с ее начальным значением = 20 нс; кажущаяся плотность полученных материалов (ρ_k) = 5100 кг/м³; открытая пористость (P_k) < 1 %; предел прочности при изгибе ($\sigma_{и}$) около 100 МПа; электрическая прочность ($E_{пр}$) 2,5 кВ/мм, при частоте 50 Гц; удельное объемное сопротивление (ρ_v) (0,4 – 1,2)·10⁶ Ом·см, при 20 °С.

13. Спроектирована, изготовлена и применена модель для создания элемента формирующей линии электромагнитных волн высокой напряженности. Проведена опытно-экспериментальная апробация разработанных сегнетокерамических материалов и опытных элементов в условиях кафедры ТОЭ Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Контрольные испытания изделий из разработанного сегнетокерамического материала, используемого в качестве рабочего тела высоковольтных формирующих устройств, проводились в условиях Научно - исследовательского и проектно-конструкторского института «Молния». Испытанные материалы и изделия из них имеют набор эксплуатационных характеристик соответствующих материалам разрабатываемой линии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

2. Сердюк В.Р. Строительные материалы и изделия для защиты от электромагнитного излучения радиочастотного диапазона / В.Р. Сердюк, М.С. Лемешев // Строительные материалы и изделия. – 2005. – № 6. – С. 8 – 12.

3. Соловьев С.П. Специальные строительные стекла / [С.П. Соловьев, М.А. Царицын, О.В. Воробьева, Г.П. Замаев]; под ред. С.П. Соловьева. – М.: Изд-во литературы по стр-ву, 1971. – 278 с.

4. Лисачук Г.В. Разработка композиционных покрытий по керамике, экранирующих электромагнитные излучения / [Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, Е.Ю. Федоренко и др.] // Вестник науки и техники. – Харьков: ООО «ХДНТ», 2005. – № 4 (23). – С. 54 – 59.

5. Петров В.М. Радиопоглощающие материалы / В.М. Петров, В.В. Гагулин // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 135 – 141.

6. Державні санітарні норми і правила захисту населення від впливу електромагнітних випромінювань: ДСН 239–96. – К.: МОЗ України, 1996.– 17 с. – (Наказ МОЗ України).

7. Система стандартов безопасности труда. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. ГОСТ 12.1.002–84. – [Действующий от 1986-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 6 с. – (Межгосударственный стандарт).

8. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. ГОСТ 12.1.006–84. – [Действующий от 1986-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 9 с.– (Межгосударственный стандарт).

9. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. ГОСТ 12.1.045–84.

[Действующий от 1985-01-07]. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 4 с. – (Межгосударственный стандарт).

10. Нефедов В.И. Основы радиоэлектроники и связи: учебник для вузов / В.И. Нефедов. – М.: Высшая школа, 2000. – 510 с.

11. Куневич А.В. Ферриты: энциклопедический справочник. Том 1. Магниты и магнитные материалы / А.В. Куневич, А.В. Подольский, И.Н. Сидоров. – Издательство «Лик», 2004. – 358 с.

12. Пат. 18322 Украина, МПК С04В33/00. Полупроводниковая керамическая масса / Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Трусова Ю.Д., Белостоцкая Л.О., Павлова Л.В., Щукина Л.П.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». – № 200603365; заявл. 28.03.06; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.

13. Пат. 27297 Украина, МПК С04В33/00. Электропроводная керамическая масса / Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Трусова Ю.Д., Белостоцкая Л.О., Павлова Л.В., Романова О.А., Лисачук Л.Н.; заявитель и патентовладелец НТУ «ХПИ». – № 200706580; заявл. 12.06.07; опубл. 25.10.07, Бюл. № 17.

14. Пат. 20317 Украина, МПК С04В33/00. Керамическая масса, экранирующая электромагнитные излучения / Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Князев В.В., Трусова Ю.Д., Белостоцкая Л.О., Павлова Л.В.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». – № 200608439; заявл. 27.07.06; опубл. 15.01.07, Бюл. № 1.

15. Пат. 25888 Украина, МПК С04В41/86. Композиционное ферромагнитное покрытие / Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Белостоцкая Л.О., Трусова Ю.Д., Павлова Л.В., Романова О.А., Мостовой С.П., Козачок К.А.; заявитель и патентообладатель НТУ«ХПИ». – № 200704144, заявл. 16.04.07; опубл. 27.08.07, Бюл. № 13.

16. Пат. 37004 Украина, МПК С03С3/00. Ферромагнитное стеклокристаллическое покрытие / Лисачук Г.В., Романова О.А., Трусова Ю.Д., Белостоцкая Л.О., Павлова Л.В., Щукина Л.П.; заявитель и патентообладатель НТУ«ХПИ». – № 200808155, заявл. 17.06.08.; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21.

17. Лисачук Г.В. Композиционные керамические материалы, экранирующие электромагнитные излучения / Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, В.В. Князев, И.П. Лесной // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 17. – С. 82 – 85.

18. Пат. 2233255 Россия, МПК С04В28/30. Сухая строительная смесь / Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д.; заявитель и патентообладатель ООО «Альфа-Пол». – № 2003103719/03; заявл. 29.01.03; опубл. 27.07.04, Бюл. № 25.

19. Добровенский В.В. Композиционные радиопоглощающие материалы со слоями из поглощающих дифракционных решеток / [В.В. Добровенский, Э.А. Засовин, Д.И. Мировецкий, А.К. Черепанов] // Успехи современной радиоэлектроники. – 2000. – № 2. – С. 61 – 66.

20. Baoyi L. Electromagnetic wave absorption properties of cement-based composites filled with porous materials / [L. Baoyi, D. Yuping, Z. Yuefory, L. Shunhua] // Mater. and Des. – 2011. – Vol. 32, № 5. – P. 3017 – 3020.

21. Hongtao G. Cement-based electromagnetic shielding and absorbing building materials / G. Hongtao, D. Yuping, L. Shunhua, C. Ji // Cem. and Concr. Compos. – 2006. – Vol. 28, № 5. – P. 468 – 474.

22. Kezhi L. Reflectivity of carbon-fiber-reinforced cement-based composites against electromagnetic wave / [L. Kezhi, W. Chuang, L. Hejun et all.] // Rare Metal Mater. and Eng. – 2007. – Vol. 36, № 10. – P. 1702 – 1708.

23. Семенец В.В. Разработка материала для защиты медицинского персонала от воздействия излучения / В.В. Семенец, Т.Е. Стыценко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2016. – Т.2, №5(80). – С. 30 – 37.

24. А Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В.М. Фридкин – М.: Наука, 1976. – 117 с.

25. Казарновский Д.М. Радиотехнические материалы / Д.М. Казарновский, С.А. Яманов. – М.: Высшая школа, 1972. – 311 с.

26. Вербицкая Т.Н. Титанат бария / Т.Н. Вербицкая – М.: Наука, 1973. – 264 с.

27. Справочник по электрическим конденсаторам / [М.Н. Дьяконов, В.И. Карабанов, В.И. Присняков и др.]; Под общ. ред. И.И. Четверткова. – М.: Радио и связь, 1983. – 576 с.

28. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / [Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др.]. – Л.: Наука, 1971. – 476 с.

29. Мудролюбова Л.П. Керамические материалы на основе соединений $\text{CaTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$ для высокочастотных конденсаторов / Л.П. Мудролюбова, К.Е. Лискер, Б.А. Ротенберг [и др.] // Электронная техника Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. – 1982. – Вып. 1(46). – С. 3 – 8.

30. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Глас. – М.: Мир, 1981. – 699 с.

31. Прилипко Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: Монография / Ю.С. Прилипко – Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 492 с.

32. Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск: Наука. СО РАН, 1997. – 216 с.

33. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе – М.: Мир, 1974. – 288 с.

34. Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 301 с.

35. Фесенко Е.Г. Семейство перовскитов и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

36. Смоленский Г.А. Физика сегнетокерамических явлений / [Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др.] – Л.: Наука, 1985. – 396 с.

37. Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов – М.: Химия, 1985. – 256 с.

38. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества / И.С. Желудев – М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.

39. Блинц Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш. – М.: Мир, 1975. – 192 с.

40. Белоус А.Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства / А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов // Украинский химический журнал. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 3 – 31.

41. Веневцев Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов – М.: Наука, 1982. – 224 с.

42. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков / И.И. Макоед – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
43. Солопан С.О. Фундаментальні проблеми водневої енергетики // С.О. Солопан., О.І. В'юнов, А.Г. Білоус; за ред. В.Д. Походенка – К: КІМ, 2010. – С. 17 – 20.
44. Балкевич В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич – М.: Стройиздат, 1984. – 218 с.
45. Пьезоэлектрическое приборостроение / Гориш А.В., Дудкевич В.П., Куприянов М.Ф. [и др.] – М.: Радиотехника, 1999 – (Физика сегнетоэлектрической керамики). Т 1. – 1999. – 368 с.
46. Третьяков Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. – М.: МГУ, 1985. – 256 с.
47. Суrowяк З. Тонкие сегнетоэлектрические пленки / З. Суrowяк, А.Е. Панич, В.П. Дудкевич – Ростов-на-Дону: РГУ, 1994. – 138 с.
48. A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ // Kakegawa K., Mohre J., Takahasi T. [et. al] // Solid St. Commun. – 1977. – V. 24, № 4. – P. 769 – 772.
49. Modeling of the electrostrictive, dielectric and piezoelectric properties of ceramic PbTiO_3 / Haun M.J., Furman E., Jang S.J., Cross L.E. // IEEE Trans Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. – 1989. – V. 36, № 4. – P.393 – 401.
50. Панич А.Е. Физика и технология сегнетокерамики / А.Е. Панич, М.Ф. Куприянов. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1989. – 180 с.
51. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор – М.: Мир, 1988. – 608 с.
52. Панич. А.Е. Физика сегнетоэлектрической керамики / А.Е. Панич, Т.Г Левина – Ростов-на-Дону: РГУ, 2002. – 42 с.
53. Симонов В.И. Структурные исследования высокотемпературных сверхпроводников / В.И. Симонов, В.Н. Молчанов, Р.А. Тамазян // Кристаллы. Рост, структура, свойства: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1993. – С. 56 – 77.
54. Architecture of CuO_2 Layer Based High Temperature Superconductors and Related Materials / Tao Y.K., Sun Y.Y., Hor P.H. [et al] // J. Solid State Chem. – 1993. – V. 105. – P.171 – 178.

55. Muller O. The major ternary structural families / O. Muller, R. Roy. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 1974. – 488 p.

56. Александров К.С. Перовскиты. Кристаллохимия и фазовые переходы в галогенидах со структурой перовскита / К.С. Александров, Б.В. Безносиков – Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1975. – С. 68 – 129.

57. Звягин Б.Б. Структурная кристаллография // Б.Б. Звягин, Е.Г. Романов; под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1992. – 114 с.

58. Anderson M.T. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites // M.T. Anderson, J.T. Vanghey, K.R. Poeppelmeier // Chem. Mater. – 1993. – V. 5, № 2. – P. 151 – 165.

59. Tokura Y. New Classification Method for Layer Copper Oxide Compounds and Its Application to Design of New High Tc Superconductors // Y. Tokura, T. Arima // Japan. J. Appl. Phys. – 1990. – V. 29, № 11. – P. 2388 – 2402.

60. Ishihara T. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara – New York: Springer, 2009. – 302 p.

61. Hikichi Y. Preparation, Thermal Change and Dielectric Properties of Cubic Perovskites $A(B_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ (A = Ba or Sr, B = Na or Li) // Y. Hikichi, Z. Chen, R.E. Newnham, L.E. Cross // Mater. Res. Bull. – 1982. – V. 17 (11). – P. 1371 – 1377.

62. Thompson J.G. Comparison of the crystal structures of γ - Bi_2MoO_6 and Bi_2WO_6 // J.G. Thompson, S. Schmid, R.L. Withers at al. // J. Solid State Chem. – 1992. – V. 101 (2). – P. 309 – 321.

63. Withers R. The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectricity In $Bi_4Ti_3O_{12}$, Bi_3NbTiO_9 And Bi_2WO_6 / R. Withers, J. Thompson, A. Rae // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 94. – P. 404 – 417.

64. Rae D. Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanat, $Bi_4Ti_3O_{12}$ / D. Rae, J. Thompson, R.L. Withers [at al.] // Acta Cryst. – 1990. – V. B46. – P. 474 – 487.

65. Dorrian J. Crystal Structure of Titanat $Bi_4Ti_3O_{12}$ / J. Dorrian, R. Newnham, D. Smith [at al.] // Ferroelectrics. – 1971. – V. 3 – P. 17 – 27.

66. Ротенберг Б.А. Современное состояние и перспективы развития сегнетокерамических материалов для конденсаторостроения / Б.А. Ротенберг, М.П. Дорохова // Электрон-

ная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. – 1986. – Вып. 2(63). – С. 3 – 8.

67. Ротенберг Б. Управляемый сегнетокерамический высоковольтный конденсатор. Малые диэлектрические потери на радиочастотах / [Б. Ротенберг, М. Листошина, Л. Светлова, С. Тесленко] // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2001. – № 6. – С. 30 – 32.

68. Белоконь А.В. Математическое моделирование необратимых процессов поляризации / А.В. Белоконь, А.С. Скалиух. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 328 с.

69. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с японского М.М. Богачихина, Л.Р. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

70. Лукин Е.С. Технический анализ и контроль производства керамики: учебное пособие для техникумов / Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

71. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.

72. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография / [Г.Н. Шабанова, Я.Н. Питак, В.В. Тараненкова и др.]. – Х.: Издатель Рожко С.Г., 2016. – 247 с.

73. Batti P. Ricerche su una zona del sistema ternario $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / P. Batti // Elenco delle pubblicazioni. – 1961. – № 11. – P. 32 – 38.

74. Барзаковский В.П. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник: в 4 вып. / [В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева]. – Л.: Наука, 1974. – Вып.: 4: Тройные окисные системы. – 514 с.

75. Kurdovski W. Fasy mineralne bogatej w bar cresci ukladu $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / W. Kurdovski // Cement-Wapno-Cips. – 1973. – № 11. – S. 339 – 350.

76. Шабанова Г.Н. Диаграмма плавкости системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / Г.Н. Шабанова, Н.Г. Илюха, М.В. Скрылева // Вестник ХПИ. – 1988. – Вып. 12. – С. 81 – 82.

77. Шабанова Г.Н. Структура системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7 – 8. – С. 21 – 24.

78. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С.М. Логвинков. – Х.: Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с.

79. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

80. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 541 с.

81. Шабанова Г.Н. Термодинамическая оценка образования ферритов бария / [Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, З.И. Ткачева] // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Междунар. научн.-техн. конф., 27-29 мая 1998 г.: сборник докл. – Х., 1998. – Ч. 3. – 1998. – С. 35 – 40.

82. Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук / В.В. Тараненкова // Львівські хімічні читання – 2011: XXX наук. конф., 29 трав.–1 черв. 2011 р.: тези доп. – Львів, 2011. – С. Ф 46.

83. Шабанова Г.Н. К вопросу о существовании тройного соединения Ba_2AlFeO_5 в системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, С.Н. Быканов // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 60 – 63.

84. Шабанова Г.Н. Термодинамические исследования тройных соединений системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, В.В. Дейнека, А.Н. Корогодская, И.В. Гуренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – Вип. 13. – С. 162 – 173.

85. Müller-Buschbaum Hk. Zur kenntnis von $Ba_2Fe_2^{2+}Fe_9^{3+}Al_{11}O_{34}$ / Hk. Müller-Buschbaum, M. Harder // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1978. – № 33. – P. 146 – 148.

86. An S.Y. High magnetic performance in Al-substituted $BaFe_{12}O_{19}$ by a wet chemical process / S.Y. An, S.W. Lee, D.H. Choi et al. // Phys. Stat. sol. (c). – 2004. – Vol. 1. – № 12. – P. 3310 – 3314.

87. Вуд Д. Термодинамика для геологов / Д. Вуд, Л. Фрейзер. – М.: Мир, 1981. – 180 с.

88. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.

89. Расчет эвтектик в бинарных системах [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://web.kpi.kharkov.ua/ceramic/ru/ynstrumentaryj-2/bynarnye-evtekyky/>.

90. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А.Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 232 с.

91. Барьяхтар В.Г. В мире магнитных доменов / В.Г. Барьяхтар, Б.А. Иванов. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с.

92. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1983. – 280 с.

93. Шабанова Г.Н. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / [Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, С.Н. Быканов, В.В. Романова] // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 67 – 70.

94. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971, – 488 с.

95. Шабанова Г.М. В'язучі матеріали: текст лекцій / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодска. – Х.: НТУ «ХП», 2012. – 150 с.

96. Шабанова Г.Н. Исследование механизма твердения и продуктов гидратации барийсодержащих цементов // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 51 – 57.

97. Шабанова Г.Н. Исследование продуктов твердения специальных цементов / [Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко, С.Н. Быканов, Н.В. Казмина] // Вестник ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 52 – 55.

98. Новые материалы / Коллектив авторов под науч. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС. – 2002. – 736 с.

99. Mallick K.K. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation / K.K. Mallick, P. Shepherd, R.J. Green // Journal of the European Ceramic. – 2007. – № 27. – P. 2045 – 2052.

100. Sorescu M. Collapse of the Magnetic Hyperfine Structure of Barium Hexaferrite by Mechanochemical Activation / [M. Sorescu, A. Grabias, L. Dia-mandescu, D. Tarabasanu] // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2000. – Vol. 8, № 2. – P. 67 – 72.

101. Чернякова К.В. Структура и магнитные свойства гексагонального феррита бария / [К.В. Чернякова, В.В. Паньков, М.И. Ивановская, В.А. Ломоносов] // Вестник БГУ. – 2008. – № 1. – (Серия 2: Химия) – С. 9 – 13.

102. Рабкин Л.И. Ферриты. Строение, свойства, технология производства / Л.И. Рабкин. – Л.: Энергия. – 1968. – 358 с.

103. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

104. Ведь Е.И. О проявлении вяжущих свойств / Е.И. Ведь, Н.Г. Илюха, Ф.А. Васютин // Вестник Харьк. политехнич. институт, технология неорганических веществ – Харьков: Высшая школа, 1978. – вып.9. – № 147. – С. 8 – 10.

105. Илюха Н.Г. Гидратация и твердение вяжущих на основе шпинели $MgOAl_2O_3$ и титаната бария / Н.Г. Илюха, Н.Т. Мельник, Ф.А. Васютин, Ф. Хессе // Вестн. Харьк. политехн. ин-та, химическая технология силикатных материалов и покрытий – Х.: Вища школа, 1981.– №175. – вып.1. – С. 41 – 46.

106. Мельник М.Т. Гидратация и твердение алюмотитано-бариевого цемента / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Ф.А. Васютин // Тез. Докладов и сообщений IV Всесоюзного совещания «Гидратация и твердение вяжущих» – Львов, 1981. – 332 с.

107. А.С. СССР. 872485. МКИ³ C04 В 7/35. Вяжущее / Н.Г. Илюха, Ф.А. Васютин, Мельник, А.Н. Посысаев (СССР). – № 2856796/29-33; заявл. 20.12.79; опубл. 15.10.81, Бюл. № 38.

108. Мельник М.Т. Цементы на основе алюминатов, цирконатов, гафнатов, титанатов бария. / М.Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова, Ф.А. Васютин и др. // Тез. Докладов: XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Теоретические основы химической технологии. Химические проблемы металлургии. Химия и технология силикатов. – М.: Наука, 1981. – 284 с.

109. Мельник М.Т. Исследование кинетики образования алюмината и титаната бария в изотермических условиях / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Ф.А. Васютин // ЖПХ. – 1981. – №12. – С. 2629 – 2632.

110. Guha J.P. Identification of $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in the system $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / J.P. Guha, D. Kolar // J. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – 55. – N 1. – P.55 – 57.

111. Guha J.P. Preparation and Characterization of New Ternary Compounds the System $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / J.P. Guha, D. Kolar, V. Volavsek // Journal Solid State Chemistry. – 1984. – V. 55. – №2. – P.125 – 132.

112. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: [справочник]: / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

113. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов. / В.И. Бабушкин, Г.Н. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1972. – 352 с.

114. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции./ Ю.Д. Третьяков.– М.: Химия, 1978. – 360 с.

115. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц – М.: Химия, 1968. – 472 с.

116. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

117. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов: [справочник]: пер. с англ. / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

118. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1978. – 296 с.

119. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов: учебник для студ. вузов / Г.В. Куколев – М.: Высшая школа, 1966. – 464 с.

120. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: монография / К. Накамото [пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А.] – М.: Мир, 1991. – 536 с.

121. Лоусон К.Е. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К.Е. Лоусон; под ред. Ирисовой Н.А. – М.: Мир, 1964. – 297 с.

122. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

123. Яценко А.Ф. Инфракрасные спектры поглощения сегнетоэлектрических кристаллов типа перовскита / А.Ф. Яценко // Изв. АН СССР, сер. Физ., 1958. – 22. – С.1456.

124. Epstein L.F. Binary Mixture of UO_2 and Other Oxides. / L.F. Epstein, W.H. Howland // J. Amer. Ceram. Soc., 1953. – V.36, N10. – P.334 – 335.

125. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. М.-Л., Наука, 1965. – 545 с.

126. Rase D.E. Phase Equilibria in the System BaO-TiO_2 / D.E. Rase, R. Roy // J. Amer. Ceram. Soc. – 1955. – V. 38, I. 3. – P. 41 – 125.

127. Michailov M.M. A Synthesis of powders from $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ mixtures / M.M. Michailov, T.A. Utebekov, A.N. Sokolovskii, V.A. Vlasov // Russian Physics Journal – 2012. – V. 54, I. 10. – P.1167 – 1169.

128. Валеев Х.С. Исследование некоторых процессов образования титанатов и цирконатов / Х.С. Валеев, И.А. Гай // Труды Государственного научно-исследовательского электрокерамического института. М.–Л. Госэнергоиздат, 1957. – Вып.2. – 148 с.

129. Сычев М.М., К вопросу о кинетике твердофазных процессов / М.М. Сычев, Е.С. Кичкина, М.А. Астахова // Сб.:Кн: Эксперимент и в технической минералогии и петрографии. М., Наука, 1966. – 336 с.

130. Келер Э.К. Изучение взаимодействия BaCO_3 с TiO_2 и ZrO_2 при нагревании / Э.К. Келер, Н.Б. Карпенко // ЖНХ. – 1960. – Вып.5, № 3. – С. 663.

131. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

132. Глозман И.А. Пьезокерамика / И.А. Глозман – М.: Энергия, 1972. – 287 с.

133. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимошев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

134. Braniski A. Infrarot-Untersuchungen der Hydratation des Mono-Ca, Sr-, Ba-Aluminats und der silikatischen Ca-, Sr-, Ba-Zemente / Zement-Kalk-Gips, 1965. – N4. – P.164 – 171.

135. Горшков В.С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справ. Пособие / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.

136. Федоров Н.Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / Н.Ф. Федоров. – Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1977. – 80 с.

137. Федоров Н.Ф. Закономерность проявления вяжущих свойств соединениями со структурой перовскита в сочетании с водными растворами H_3PO_4 и H_2SO_4 / Н.Ф. Федоров, Л.В. Кожевников // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974. – Вып.10, №1. – С. 136 – 139.

138. Шахно И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Федоров и др. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.

139. Сахаров В.В. Химическое взаимодействие гидроокисей титана и циркония с водными растворами гидроокисей бария и стронция / В.В. Сахаров, В.Г. Савенко, С.С. Коровин // ЖНХ. – 1979. – № 24, Вып.7. – С.1762 – 1766.

140. Патент США № 48-33896, кл.106-73.32 (C04B 35/46), опубл. 14.10.1975. РДХ, 1976, 2, №13, 3.

141. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Д.С. Белянкин, Н.А. Торопов, В.В. Лапин. – М.: Промстройиздат, 1954. – 371 с.

142. А.с. СССР. 945140. МКИ³ C04 В 35/00. Способ изготовления керамического титаната бария / Ф.А. Васютин, Н.Г. Илюха, Г.Т. Левченко, М.Т. Мельник, В.А. Хращевский (СССР). - № 2957276/29-33; заявл. 18.07.80; опубл. 23.07.82, Бюл. № 27.

143. Гурин А.Г. Определение параметров конденсаторной батареи установки ударного действия / А.Г. Гурин, О.А. Литвиненко, Н.Ф. Смановский // Весник Харьк. политехн. ин-та, электроэнергетика и автоматизация электроустановок. – Харьков, Вища школа, 1979. – вып.7. – С. 54 – 56.

- 144.** Боженев П.И. Технология автоплавных материалов / П.И. Боженев – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1978. – 368 с.
- 145.** Налимов В.В. Новые идеи в планировании эксперимента / В.В. Налимов. – М.: Наука, 1969. – 334 с.
- 146.** Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
- 147.** Диаграммы состояния силикатных систем / Под ред. Н.А. Торопова. – М. – Л.: Наука, 1970. – 546 с.
- 148.** Вул Б.М. Вещества с высокой и сверхвысокой диэлектрической проницаемостью / Б.М. Вул // Электричество. – 1946. – № 3. – С. 12 – 23.
- 149.** Вул Б.М. О новой разновидности титаната бария / Б.М. Вул, И.М. Гольдман // ДАН СССР. – 1948. – Т.60, №1. – С. 41 – 43.
- 150.** Щепочкина Н.И. Диаграмма состояния системы BaO – TiO₂ / Н.И. Щепочкина // Труды 5-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, 26-31 марта 1956 г. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 493.
- 151.** Statton W.O. The Phase Diagram of the BaO – TiO₂ System / W.O. Statton // J. Chem. Phys. – 1951. – V. 19, №1. – P. 33 – 40.
- 152.** Trzebiatowski W. Mechanism of Synthesis of Barium Titanate / W. Trzebiatowski, J. Wojciechowska, J. Damm // Roczniki Chem. – 1952. – № 26. – P. 12 – 33.
- 153.** Сканави Г.И. Диэлектрические свойства тетратитаната бария и других диэлектриков системы TiO₂ – BaO / Г.И. Сканави // ДАН СССР. – 1948. – Т. 59, вып. 1. – С. 41 – 43.
- 154.** Сканави Г.И. Радиокерамические материалы / Г.И. Сканави – М.: Госэнергоиздат, 1948. – 56 с.
- 155.** Michailov M.M. Synthesis of powders from BaCO₃ + TiO₂ + ZrO₂ mixtures / M.M. Michailov, T.A. Utebekov, A.N. Sokolovskii, V.A. Vlasov // Russian Physics Journal – 2012. – V. 54, I. 10. – P.1167 – 1169.
- 156.** Cournil M. Solid-Solid Reactions I: Experimental Study of Barium Metatitanate Synthesis / M. Cournil, M. Soustelle, G. Thomas // Oxidation of Metals. – 1979. – V. 13, № 1. – P. 77 – 88.

157. Busch G. Elektrische Leitfähigkeit und Brechungsindex des Bariumtitanats / G. Busch, H. Flury, W. Merz // *Helvet. Phys. Acta.* – 1948. – V. 21, № 3–4. – S. 212 – 215.

158. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл (титанат бария) / Э.В. Бурсиан. – М.: Наука, 1974. – 296 с.

159. Веневцев Ю.И. Кристаллохимический анализ температурных фазовых переходов в сегнето- и антисегнетоэлектриках со структурой типа перовскита / Ю.И. Веневцев, Г.С. Жданов // *Кристаллография.* – 1958. – Т. 3, № 6. – С. 751 – 752.

160. Drys M. The system strontium oxide – titanium oxide / M. Drys, W. Trzebiatowski // *Roczniki chem.* – 1957. – V. 31, № 2. – P. 489 – 497.

161. Levin E.M. Phase diagrams for ceramists / E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie // Columbus (Ohio, U.S.A.): American Ceramic Society, 1964. – 1227 p.

162. Wechsler B.A. Phase Equilibria in the System Barium Titanate – Strontium Titanate / B.A. Wechsler, K.W. Kirby // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75, I. 4. – P. 981 – 984.

163. Kwestroo W. The Systems BaO-SrO-TiO₂, BaO-CaO-TiO₂ and SrO-CaO-TiO₂ / W. Kwestroo, H.A.M. Paping // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1959. – V. 42, I. 6. – P. 292 – 299.

164. Bethe K. Preparation and Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Single Crystals / K. Bethe, F. Welz // *Mater. Res. Bull.* – 1971. – V. 6, № 4. – P. 209 – 218.

165. Лагздиня С. Метод расчета термодинамических констант (ΔH^0_{298} ; ΔG^0_{298}) / С. Лагздиня, У. Седмалис, Д. Вайвадс, И. Порман // *Изв. АН ЛатвССР: серия Химическая.* – 1978. – № 3. – С. 304 – 306.

166. Морачевский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков – М.: Металлургия, 1985. – 135 с.

167. Термические константы веществ / Справочник // [Глушко В.П., Медведева В.А., Бергман Г.Н. и др.]; под ред. В.П. Глушко. – В 9-ти томах. – Т. 9. – М.: Изд-во АН СССР, 1979. – 574 с.

168. Wu Y.C. An analysis of defects in metastable retained hexagonal barium titanate / Y.C. Wu. – Taiwan: National Sun Tai-Su University, 2004. – 536 p.

169. Шабанова Г.Н. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы BaO – SrO – TiO₂ / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христинич [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120.

170. Огороков С.Д. Вяжущие свойства титанатов металлов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / С.Д. Огороков, С.Л. Голышко-Вольфсон, Ю.В. Никифоров // В кн. «Химия и практическое применение силикатов». – Л.: Наука, 1960. – С. 72 – 82.

171. Шабанова Г.Н. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы BaO – SrO – TiO₂ / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христинич [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.

172. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем / Р.А. Тарнопольская // Сб. научн. трудов УкрНИИОгнеупоров. – М., 1967. – Вып. 10. – С. 3 – 14.

173. Христинич Е.В. Субсолидусное строение системы BaO – SrO – TiO₂ / Е.В. Христинич, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова [и др.] // Вопросы химии и химической технологи. – Днепропетровск: Новая Идеология, 2010. – № 2. – С. 126 – 128.

174. Христинич Е.В. К вопросу о субсолидусном строении системы BaO – SrO – TiO₂ / Е.В. Христинич, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 25-27 апр. 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 362 – 363.

175. Луцкий В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В.И. Луцкий. – М.: Наука, 1987. – 150 с.

176. Mansmann M. Die Kristallstruktur von Tribariumpentaoxometallaten (IV) und isotyper Verbindungen / M. Mansmann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1965. – V. 339, I. 1–2. – P. 52 – 56.

177. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds // Richard C. Ropp. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1187 p.

178. Христинич Е.В. Расчетная оценка температур службы сегнетокерамических барийстронциевых титанатов / [Е.В. Христинич, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, и др.] // Зб. наук. праць ВАТ

«УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2013. – № 113. – С 137 – 140.

179. Шабанова Г.Н. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы BaO – SrO – TiO₂ / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христин [и др.] // Вісник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.

180. Богородицкий Н.П. Высоковольтные керамические конденсаторы / Н.П. Богородицкий, В.А. Гедзюн, Н.А. Мандрыка – М.: Сов. радио, 1970. – 208 с.

181. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.

182. Hiroyuki Asano. Experiments on Shock Wave in a Random LC Circuit / Hiroyuki Asano, Saburo Kakei, Shingo Ishiwata, Shinsuke Watanabe // J. Physical Soc. of Japan. – 1999. – V. 68, № 10. – P. 3208 – 3213.

183. Norio Takabatake. Formation of a Large-Scale Structure in a Nonlinear Dissipative System / Norio Takabatake, Shingo Ishiwata, Osamu Ishihara, Shinsuke Watanabe // J. Physical Soc. of Japan. – 2000. – V. 69, № 7. – P.1999 – 2003.

184. Ito M. Technology for super-fine powders grinding / M. Ito // Chemical Industry. – 1991. – V. 42. – P. 25 – 35.

185. Клевцов А.Н. Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение / А.Н. Клевцов, А.Е. Паниз, Е.Г. Фесенко – М.: Знание, 1972. – 46 с.

186. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. Ч. 2. / А. Вест; пер. с англ. А.Р. Кауля, И.Б. Куценка; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. – 336 с.

187. Wood A. The Preparation and Characterization of Materials / A. Wood // J. Chem. – 1980. – V.57, № 5. – P. 531.

188. Мальцева П.П. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / П.П. Мальцева – М.: Техносфера, 2006. – 152 с.

189. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков – М.: МГУ, 1974. – 195 с.

190. Смажевская Е.Г. Пьезоэлектрическая керамика / Е.Г. Смажевская, Н.Б. Фельдман. – М.: Советское радио, 1971. – 194 с.

191. Панич А.Е. Новый метод активации процессов синтеза сегнетоэлектрических материалов / [А.Е. Панич, Ю. Дудек, М.Ф. Куприянов, К.Г. Абдулвахидов] // Зарубежная радиоэлектроника. Успехи современной радиоэлектроники. – 1996. – №9. – С. 24 – 26.

192. Шабанова Г.Н. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы SrO – BaO – TiO₂ / Г.Н. Шабанова, Е.В. Христинич, С.М. Логвинков [и др.] // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 41. – С. 169 – 174.

193. Noguchi T. Reactions in the System ZrO₂-SrO / T. Noguchi, T. Ōkubo, O. Yonemochi // J. Amer. Ceram. Soc. – 1969. – V. 52, I. 4. – P. 178 – 181.

194. Yokokawa H. Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya // Sci. Technol. Zirconia V: 5th Int. Conf., August 16–21, 1992: Conf. mater. – Australia: Melbourne, 1993. – P. 59 – 68.

195. Cocco A. System SrO–ZrO₂ / A. Cocco, I. Chiacigh // Ann. Chim. (Roma). – 1965. – V. 55, № 12. – pp. 1341 – 1352.

196. Келер Э.К. О реакциях взаимодействия в твердых фазах двуокиси циркония с окислами магния, кальция и бария / Э.К. Келер, Н.А. Година // Огнеупоры. – 1953. – № 9. – С 416 – 426.

197. Traverse J. P. Investigation of the ZrO₂–CaO, and ZrO₂–SrO systems / J.P. Traverse, M. Foex // High Temp. - High Pressures. – 1969. – V.1, I. 4. – P. 409 – 427.

198. McHale A.E. Low Temperature phase Relationship in the System ZrO₂ – TiO₂ / A.E. McHale, R.S. Roth // J. Amer. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69, I.4. – P. 827 – 832.

199. Sowman H.G. A Study of the Phase Relations of ZrO₂–TiO₂ and ZrO₂–TiO₂–SiO₂ / H.G. Sowman, A.I. Andrews // Journ. Amer. Ceram. Soc. – 1951. –V. 34, № 10. – pp. 298 – 301.

200. Brown F.H., Duwez P. The Zirconia – Titania System / F.H. Brown, P. Duwez // Jour. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – V. 37, № 3. – P.129 – 132.

201. Coughanour L.W. Phase Equilibrium Relations in the Systems Lime – Titania and Zirconia – Titania / L.W. Coughanour, R.S. Roth, V.A. DeProse // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1954. – V. 52. – P. 37 – 42.

202. Wallaeys R. La Chimie des Hautes Temperatures / R. Wallaeys, G. Chaudron. – Paris, 1955. – 155 s.

203. Gong W. Thermodynamic Assessment of the $ZrO_2 - TiO_2$ Quasi-binary System / W. Gong, Z. Jin, Y. Du / J. Mining and Metallurgy. – 2000. – Vol. 36, I. (3–4)B. – pp. 123 – 132.

204. Newnham R.E. Crystal Structure of $ZrTiO_4$ / R.E. Newnham // J. Amer. Ceram. Soc. – 1967. – V. 50, I. 4. – pp. 216 – 219.

205. Paschoal J.O.A. Phase Equilibria in the Pseudoquaternary Barium Oxide – Uranium Dioxide – Zirconium Dioxide – Molybdenum Dioxide System / J.O.A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thuemmler // J. Nucl. Mater. – 1987. – V. 151, I. 1. – P. 10 – 21.

206. Shevchenko A.V. Reactions in the system $HfO - SrO$, $HfO - BaO$, and $ZrO - BaO$ in high $HfO-$ or $ZrO-$ regions // [A.V. Shevchenko, L.M. Lopato, G.I. Gerasimyuk, Z.A. Zaitseva] // Izv. Akad. Nauk SSSR. Inorg. Mater. (Engl. Transl.). – 1987. – V. 23, № 9. – P. 1495 – 1499.

207. Христич Е.В. Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов / Е.В. Христич, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 130 – 136.

208. Вытришко В.В. Исследование свойств сегнетокерамик $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, допированных Zr, Pb и Sn в сильных электрических полях / В.В. Вытришко, О.Л. Резинкин, Е.В. Христич // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 21. – С. 33 – 42.

209. Артамонова М.В. Практикум по общей технологии силикатов / М.В. Артамонова, А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. – М.: Стройиздат, 1996. – 280 с.

210. Гинстлинг А.М. О диффузионной кинетике реакций в сферических частях / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // Журнал прикладной химии. – 1950. – Т. XXIII, № 12. – С. 1249 – 1259.

211. Христич Е.В. Установление последовательности образования минералов в сегнетокерамических материалах системы $BaO - SrO - TiO_2$ / Е.В. Христич, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, О.Л. Резинкин // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2011. – № 111. – С. 105 – 111.

212. Христич Е.В. Исследования особенностей и механизма фазообразования сегнетокерамических материалов на основе

соединений системы BaO–SrO–TiO₂ / Е.В. Христин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2011 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2011. – С. 28 – 29.

213. Христин Е.В. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO – SrO – TiO₂ / Е.В. Христин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7–8. – С. 35 – 40.

214. Ying K.-L. Sintering behavior, microstructure, and dielectric properties of nano-Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ ceramics // Kuo-Liang Ying, Tsung-Eong Hsieh // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47, № 10. – P. 7947 – 7952.

215. Tsurumi T. Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃ – based perovskite dielectrics / T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina [at all] // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91, I. 18. – P. 182905 – 182905–3 с.

216. Резинкин О.Л. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях / О.Л. Резинкин, В.В. Вытришко // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42.

217. Христин Е.В. Изготовление сегнетокерамических изделий из материалов на основе барийстронциевых титанатов / [Е.В. Христин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, О.Л. Резинкин] // Вісник НТУ «ХП». – 2012 – № 32. – С. 82 – 86.

218. Akedo J. Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices / J. Akedo // J. Thermal Spray Technology. – 2008. – V. 17, I. 2. – P. 181 – 198.

219. Tretyakov Yu.D. Cryochemical Technology of advanced materials / Yu.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, O.A. Shlyakhtin. – London: Chapman and Hall, 1997. – 319 p.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1	
ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРО-, ПЬЕЗО- И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	5
1.1 Характеристика материалов для защиты от ионизирующего излучения.....	5
1.2 Сегнетоэлектрические материалы и анализ перспектив их применения.....	12
1.3 Характерные структурные особенности сегнетокерамических материалов.....	19
1.4 Определяющие свойства керамических сегнетоэлектриков.....	22
.....	22
ГЛАВА 2	
МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	30
ГЛАВА 3	
ИСХОДНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	34
ГЛАВА 4	
СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	37
4.1 Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	37
4.2 Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	40
4.3 Теоретические и экспериментальные исследования возможности существования тройных соединений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	54

4.4 Геометро-топологическая характеристика фаз системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	60
4.5 Оценка температур и составов эвтектик в бинарных и тройных псевдосечениях системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	63
4.6 Оптимизация составов барийсодержащих цементов.....	68
4.7 Исследование процессов фазообразования специальных цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария...	75
4.8 Исследование продуктов твердения барийсодержащего цемента и процессов гидратации.....	87
4.9 Разработка композиционных материалов на основе барийсодержащего цемента.....	93
4.9.1 Физико-технические свойства разработанного барийсодержащего цемента.....	94
4.9.2 Гексаферрит бария как наполнитель при производстве защитных бетонов.....	96
4.9.3 Получение защитных бетонов на основе разработанного барийсодержащего цемента.....	99
4.9.4 Исследование защитных свойств барийсодержащего цемента и бетона на его основе.....	105

ГЛАВА 5

СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	109
5.1 Термодинамическая оценка возможности протекания твердофазных реакций в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	110
5.2 Изучение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ по разрезу $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$	114
5.3 Расчет теоретических температур ликвидуса и изучение температур фазовых переходов BaTiO_3 в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	116
5.4 Процессы, происходящие при обжиге сырьевой смеси	122

алюмотитанобариевого цемента.....	
5.5 Кинетика синтеза алюмотитанобариевого клинкера.....	127
5.6 Изучение физико-механических свойств алюмотитанобариевого цемента.....	135
5.7 Исследование электрофизических свойств алюмотитанобариевого цемента.....	139
5.8 Исследование процессов гидратации и продуктов твердения алюмотитанобариевого цемента.....	146
5.9 Применение алюмотитанобариевого цемента.....	156
5.9.1 Изготовление мишеней из алюмотитанобариевого цемента и испытание их в вакуумной установке напыления типа УРМ 3279013.....	156
5.9.2 Получение и исследование свойств алюмотитанобариевого бетона.....	159
5.9.2.1 Подбор оптимального гранулометрического состава заполнителя для бетона.....	160
5.9.2.2 Влияние некоторых технологических факторов на физико-механические свойства бетона.....	164
5.9.2.3 Исследование электрофизических свойств алюмотитанобариевого бетона.....	165
5.9.3 Испытания пьезоэлектрического датчика импульсов силы, изготовленного на основе алюмотитанобариевого бетона.....	167

ГЛАВА 6

СИНТЕЗ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ

BaO – SrO – TiO ₂	170
------------------------------------	-----

6.1 Стрoение бинарных подсистем системы BaO – SrO –

TiO ₂	170
6.2 Теоретические и экспериментальные исследования системы BaO – SrO – TiO ₂	176
6.2.1 Расчет термодинамических характеристик для соединений системы BaO – SrO – TiO ₂	177
6.2.2 Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе BaO – SrO – TiO ₂	184
6.3 Оценка температур и составов эвтектик в системе BaO – SrO – TiO ₂	191
6.4 Синтез и исследование сегнетокерамических материалов	198
6.4.1 Общие параметры синтеза сегнетоэлектрических материалов.....	198
6.4.2 Изучение технологических особенностей синтеза сегнетокерамических материалов.....	202
6.4.2.1 Выбор вариантов массоподготовки сырьевой смеси.....	203
6.4.2.2 Определение рациональных методов формования и режимов обжига.....	204
6.4.2.3 Установление вида и количества добавок, эффективно модифицирующих структурнозависимые свойства материалов.....	205
6.5 Исследование фазового состава и микроструктуры синтезированных материалов.....	219
6.6 Анализ влияния химического состава материалов на электрофизические свойства.....	234
6.7 Физико-механические свойства исследуемых материалов	243
6.8 Особенности подготовки поверхности и нанесения электродов.....	245
6.9 Дополнительные технологические операции по повышению пробивного напряжения.....	247
6.10 Конструкторско-технологическая разработка пресс-формы и оснастки для изготовления элемента формирующей линии электромагнитных волн высокой напряженности.....	251
6.11 Изготовление опытных элементов и определение их	253

эксплуатационных свойств.....	
6.12 Тонкопленочная технология напыления аэрозолей порошков сегнетокерамики.....	255
6.13 Сегнетомагнитные композитные материалы на основе разработанных составов.....	258
ВЫВОДЫ.....	262
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	268