ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Павлов Александр Викторович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидат технических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Квеглис Л.И.

Красноярск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……... 5

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ 12

1.1 Физико-химические основы и технологическая схема производства оксидно-бериллиевой керамики…….... 13

1.2 Основные свойства поглотительных керамических материалов СВЧ-диапазона ……. 22

1.3 Кристаллическое строение и структурные превращения TiO_2 в процессе термической обработки в восстановительной среде…… 25

1.4 Основные физико-химические свойства наночастиц TiO_2…….. 28

1.5 Механизмы поглощения и физико-химические свойства (BeO + TiO_2)-керамики…….……..……..…... 31

1.6 Перспективы развития и область применения СВЧ-керамики…… 34

1.7 Постановка цели и задачи диссертационного исследования…..... 36

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 39

2.1 Методология и структурно-методологическая схемы работы 39

2.2 Характеристика и основные свойства обожженного при высоких температурах порошка оксида бериллия марки «В2»…….. 42

2.3 Структура и основные свойства микропорошка TiO_2……... 45

2.4 Структура и основные свойства нано порошков TiO_2…….. 46

2.5 Методы введения наночастиц в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2……..... 50

2.6 Методы приготовления литейного шликера с добавкой наночастиц TiO_2…… 53

2.7 Формование заготовки методами горячего шликерного литья….. 54

2.8 Методы исследования основных свойств порошковых материалов……. 56

2.9 Методы исследования микроструктуры, гранулометрического состава, РФА частиц и спеченных образцов……..... 57
2.10 Методы исследования реологических свойств литейного шликера……..... 58
2.11 Методы исследования физико-механических характеристик экспериментальных образцов……..……...……..…..... 59
2.12 Измерение частотной зависимости импеданса и магнитных свойств.……. 60
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА (BeO + TiO_2)-КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ 62
3.1 Технология изготовления (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастицTiO_2……... 62
3.2 Влияние наночастиц TiO_2 на основные реологические свойства литейного шликера…… 66
3.3 Влияния температуры обжига на физико-механические свойства (BeO + TiO_2)-керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %.. 68
3.4 Влияние температуры обжига на микроструктуру (BeO + TiO_2)-керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %..... 73
3.5 Рентгенофазовый анализ спеченной керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %..... 78
3.6 Физико-химические процессы формирования структуры при спекании керамики BeO + $TiO_2^{мкм}$ + $TiO_2^{нано}$ …… 80
3.7 Влияние наночастиц TiO_2 на механизмы поглощения энергии в образцах (BeO + TiO_2)-керамики 87
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (BeO + TiO_2)-КЕРАМИКИ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 98
4.1 Исследование частотной зависимости модуля импеданса и угла сдвига фазы от количества введенных наночастиц TiO_2……..... 98

4.2 Измерения частотной зависимости удельной проводимости от количества введенных наночастиц TiO_2…… 104

4.3 Исследование зависимости диэлектрических характеристик (BeO + TiO_2)-керамики от количества введенных наночастиц TiO_2 в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц ….……. 110

4.4 Технология восстановительного обжига в среде водорода и его влияние на электрические свойства (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 ……..…..……. 116

4.5 Получение (BeO + TiO_2)-керамики с заданной структурой и управление ее электрофизическими свойствами……... 121

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… 128

Список литературы……..... 130

Приложение 1……... 147

Приложение 2……... 148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время усилия большинства ученых сконцентрированы на исследованиях структуры и электрофизических свойств высокотемпературных керамик, модифицированных наночастицами. Высокий интерес, проявляемый к композиционной BeO-керамике с введенными примесями вызван потребностями новых областей специального приборостроения в разработке современных систем дальней связи, радиолокации и навигации, широкополосных систем специального назначения. Улучшение функциональных характеристик оксидно-бериллиевой керамики, расширение сферы ее применения в различных областях современной электронной техники возможны за счет ее модификации разными добавками. В результате спекания в восстановительной водородной среде оксидно-бериллиевой керамики с добавкой микропорошков TiO_2 происходит увеличение ее плотности и электропроводности, появляется способность к поглощению электромагнитного излучения в широком частотном диапазоне. Наиболее эффективным материалом является состав, при котором, массовое содержание TiO_2 в BeO-керамике составляет 30 мас. % (здесь и далее % по массе). Электрофизические свойства этой керамики могут быть улучшены. В настоящем научном исследовании показано, что способность к поглощению электромагнитных волн зависит от соотношения компонентов BeO и TiO_2, размера частиц и степени восстановления, что позволяет улучшать электрофизические свойства и тем самым эксплуатационные характеристики керамики. Система (BeO + TiO_2) активно исследуется как отечественными, так и зарубежными авторами. Об исследованиях влияния TiO_2 на свойства BeO-керамики очень мало научных работ. Публикации по влиянию наночастиц TiO_2 на физико-химические процессы формирования структуры, физико-механические и импедансные характеристики механической смеси оксидов BeO – TiO_2 до настоящего времени не найдены, что может быть связано с уникальностью бериллиевого производства, требующего специализированного оборудования и особых условий безопасности при

работе с порошками BeO. В настоящее время, действующее производство оксидно-бериллиевой керамики налажено в США, Китае и Казахстане, в России производство изделий из оксида бериллия до настоящего времени отсутствует, поэтому анализ и актуализация знаний по ключевым технологическим переделам промышленного производства изделий с использованием этого стратегически важного материала представляется весьма значимой.

Степень разработанности темы. Основным производителем порошкового оксида бериллия является американская фирма «Materion», выпускающая три сорта порошков. Из порошка фирма изготавливает керамику «Термалокс», а также металлизированную керамику, представляющую собой композиционный материал в виде матрицы из BeO и одним или несколькими металлами из группы Au, Pt, Ag, Pb. Часть порошкового оксида бериллия поставляется компаниям «Дженерал Керамик» (США), «Консолидэйтид Бериллиум» (Англия) и NGK (Япония). Отечественная технология получения и исследование свойств керамического материала состава BeO + TiO_2 базируются на научных трудах ученых Уральского федерального университета: В.С. Кийко, В.Я. Вайспапира, Ю.Н. Макурина, А.А. Евсеева и инженерно-технических специалистов-производственников (Г.П. Акишина, С.К. Турнаева, Г.М. Кильговатова, Ю.П. Шаламова, С.Г. Брук и др.). Разработкой технологии обогащения руд, получения гидроксида бериллия, металлического бериллия на протяжении полувека занимался АО «ВНИИХТ» - специально созданный и единственный в стране институт, осуществляющий полный цикл научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по технологиям переработки бериллиевых руд.

Объект исследования – керамика на основе порошка оксида бериллия с добавками микро- и нанопорошков диоксида титана.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования структуры (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2, обладающей

улучшенными физико-механическими свойствами и способностью поглощать электромагнитное излучение в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц.

Цель работы – разработка технологии получения керамики на основе микропорошка оксида бериллия с добавками микро- и нанопорошков диоксида титана и изучение физико-химических основ этих процессов.

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Разработка способов введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2 на основе исследований свойств компонентов шихты.

2. Исследование физико-химических процессов спекания (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 от 0,1 до 2,0 мас. %.

3. Исследование влияния добавок наночастиц TiO_2 на структуру, физико-механические и электрофизические свойства (BeO + TiO_2)-керамики.

4. Обосновать теоретические и экспериментальные предпосылки для разработки технологических процессов создания нового материала на основе микропорошков BeO и TiO_2 с добавкой наночастиц TiO_2 обладающего улучшенными электрофизическими свойствами.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что введение наночастиц TiO_2 в количестве от 0,1 до 2,0 мас. %. приводит к изменению физических свойств шихты и реологических свойств термопластичных шликеров состава $BeO_{(мкм)}$ + $TiO_{2(мкм)}$ + $TiO_{2(нано)}$.

2. Изучены закономерности массопереноса и формирования микроструктуры в ходе спекания системы (BeO +TiO_2) модифицированной наночастицами TiO_2 от 0,1 до 2,0 мас. %.

3. Установлено, что введение наночастиц TiO_2 приводит к повышению диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам и частичному заполнению пор, снижению пористости и повышению плотности, микротвердости, механической прочности керамики.

4. Показано, что при введении наночастиц TiO_2 изменяются электрофизические свойства керамики.

5. Показано что повышение температуры спекания синтезированной керамики на 30 °С приводит к частичной трансформации кристаллической структуры TiO_2 в электропроводящее соединение Ti_3O_5.

6. Предложена модель трансформации кристаллической структуры BeO в икосаэдрическую форму с изменением плотности электронных состояний и появлению ферромагнетизма.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в создании научных основ технологии получения (BeO + TiO_2)-керамики модифицированной наночастицами TiO_2 включающих способ введения и равномерного распределения наночастиц TiO_2 в микронной матрице порошков BeO и TiO_2, повышение температуры спекания керамики и трансформации кристаллической структуры TiO_2 в электропроводящее соединение Ti_3O_5, увеличение физико-механических и электрических свойств синтезируемой керамики. Предложена новая закономерность поглощения электромагнитного излучения в присутствии слабого магнитного поля.

На основе установленных закономерностей разработана технология изготовления (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2, рекомендованы режимы получения материала с заданными характеристиками и свойствами, проведены опытно-промышленные испытания.

Выдан Патент Республики Казахстан на изобретение «Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц диоксида титана» и АКТ внедрения результатов диссертационной работы на предприятии ТОО «KAZCERAMICS».

Методология работы основана на классической теории спекания взаимно нерастворимых твердых тел с учетом современных данных о влиянии наночастиц на температуру фазовых превращений, диффузионную подвижность фаз, изменение электрофизических свойств материала.

Методы исследования. Для исследования состава исходных порошков, а также процессов протекающих при синтезе нанокомпозита, использованы

современные методы физико-химического анализа: РФА, метод определения удельной поверхности «Козени и Карман» на основе газопроницаемости; растровая электронная микроскопия; компьютерная программа для анализа изображений SIAMS 800; метод определения вязкости базирующийся на наличии обратной связи между вязкостью жидкости и скоростью ее истечения через тонкую трубку; метод определения текучести, рассчитываемый по времени прохождения шликера определенного объема по гипсовой доске, наклонной под углом 15°, на расстояние 40 см.; метод определения влажности по потере массы шликера при его высушивании; метод определения литейной способности термопластичного шликера основанный на охлаждении шликера при заполнении тонкого канала с оценкой высоты заполнения канала шликером при определенном режиме; метод основанный на прокаливании шликера, при определенной температуре и вычислении «найденной» потери массы при прокаливании; метод определения кажущейся плотности основанный на измерении объема жидкости, вытесненной при погружении в катализатор; метод определения микротвердости при котором четырехгранная алмазная пирамида (с углом между противоположными гранями при вершине 135°) вдавливается в испытуемый материал под небольшой нагрузкой от 0,05 до 5 Н, оценка значения микротвердости производится по площади отпечатка; разрушающие методы выявления способности материала сопротивляться внутренним напряжениям, возникающим под действием внешней нагрузки с испытанием контрольных образцов до их полного разрушения; измерения частотной зависимости импеданса проводили на анализаторе спектров в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц. Магнитный гистерезис изучали в вибрационном магнитометре.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия получения (BeO + TiO_2)-керамики, включающее равномерное распределение наночастиц TiO_2 в микронной матрице порошков BeO – TiO_2 и их влияние на свойства шихты и шликерной массы.

2. Исследование закономерностей массопереноса и формирования микроструктуры в ходе спекания системы (BeO +TiO_2) модифицированной наночастицами TiO_2 в количестве 0,1 – 2,0 мас. %.

3. Повышение диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам микрокристаллов, частичное заполнение микропор, снижение пористости и повышение физико-механических свойств керамики, модифицированной нанчастицами TiO_2.

4. Трансформация кристаллической структуры TiO_2 в электропроводящее соединение Ti_3O_5 в результате повышения температуры спекания, изменение электрофизических свойств синтезируемой керамики.

5. Использование спин-поляризованного расчета для кластеров BeO_6 и BeO_{12} объясняющего причины появления ферромагнетизма при трансформации кристаллической структуры BeO в икосаэдрическую форму в локализованных областях спеченной керамики.

Личный вклад автора заключается в проведении обзора литературных данных по тематике исследования, формировании целей, гипотезы и научных задач диссертационного исследования. На основе анализа литературных данных – подготовка и практическое исполнение экспериментов по синтезу образцов (BeO + TiO_2)-керамики, модифицированной наночастицами TiO_2. Обоснование механизмов формирования структуры на разномасштабном уровне и электрофизических свойств керамики на основе BeO с добавкой микро- и наночастиц TiO_2. Анализ и интерпретация полученных результатов, формирование выводов, заключения, оформление рукописей печатных работ.

Степень достоверности результатов работы. Все научные исследования были проведены в аккредитованных и аттестованных заводских и научных лабораториях с использованием поверенного инструмента и оборудования; используя актуализированные методики. Количество экспериментальных образцов было достаточным для набора статистических данных результатов измерений.

Апробация работы. Результаты исследований и научные положения по теме диссертационного исследования, представлены на совещаниях и научных семинарах следующих конференций, всероссийского и международного уровней: VIII Байкальская Международная конференция, г. Иркутск, 2018 г; Fundamental bases of mechanochemical technologies (FBMT-2018) conf., Novosibirsk; Сборник докладов десятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2018», г. Красноярск; Физические методы в естественных науках: Материалы 57 Междунар. науч. студ. конф., Новосибирск, 2019 г.; Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, 2019 г.; Proceedings & abstractsbook. Composite Materials Congress. Themulti-inter-trans-disciplinary Research, Innovations & Technology. Stockholm, Sweden.

Публикации: по теме научной работы опубликована 21 публикация, в том числе 7 публикаций в изданиях Российской академии наук, 5 публикаций в журналах входящих в базу цитирования Web of Science и Scopus, опубликовано 8 докладов по итогам участия в научных семинарах и конференциях, получен патент на изобретение и АКТ внедрения результатов диссертационной работы.

Структура и объем диссертации: Содержание диссертационной работы включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы. Диссертационная работа состоит из 148 страниц, включает 69 рисунков, 24 таблицы и содержит 2 приложения, список литературы включает 158 наименований.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ

Современные керамические материалы в настоящее время получили повсеместное применение в различных областях высокотехнологичных производств, обусловленное их широким диапазоном электрофизических, химических и других свойств. Керамика в сравнении с металлами не окисляется в окислительной среде и более устойчива в широком интервале температурного воздействия. Модуль упругости металлов значительно ниже чем у керамических материалов. Керамические материалы настолько разнообразны, что среди них можно встретить образцы с большими или малыми и даже отрицательным значением коэффициента термического линейного расширения [1].

Также очень широк спектр керамических материалов с разнообразными электрофизическими свойствами: это диэлектрики, полупроводники, проводники и сверхпроводники [2].Основными химическими элементами и соединениями, из которых состоят керамические материалы, являютсяAl_2O_3, ZrO_2, Si_3N_4, BN, AlN, SiC и B_4C [3].

В производстве керамических материалов преуспевают такие страны, как США (38%) и Япония (48%) [4]. В производстве высокотехнологичной конструкционной керамики, предназначенной для металлообрабатывающей промышленности, лидируют США. В свою очередь в Японии, наряду с производством конструкционной керамики, на достаточно высоком уровне развито производство функциональной керамики, применяемой в качестве основного компонента электронных устройств. Судя по прогнозам темпа экономического роста производства керамических материалов, такая тенденция сохранится и в ближайшем будущем [5].

1.1 Физико-химические основы и технологическая схема производства оксидно-бериллиевой керамики

BeO-керамика является материалом сверх огнеупорного класса, который характеризуется высокими диэлектрическими свойствами, вакуумной плотностью, механической прочностью, теплопроводностью, термостабильностью и термостойкостью.

Оксид бериллия является полиморфным материалом, характеристики фазовых модификаций представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Структурные характеристики фазовых модификаций BeO [6]

Температура, ºС	Симметрия	Параметры электронной ячейки, Å		
		a	*b*	*c*
до 2103	Гексагональная $P6_3mc$, $Z = 2$	2,7	2,7	4,38
свыше 2103 (фазовый переход)	Тетрагональная $P4_2/mnm$, $Z = 4$	4,65	4,65	2,69

Оксид бериллия – это единственное кислородное соединение Be, по своей химической природе являющееся слабоосновным. Как известно [7] BeO устойчив к щелочам, большинству газов, но неустойчив по отношению к кислым средам и расплавам. BeO активно взаимодействует с фтором и фторидами, тогда как с хлором взаимодействие проходит только под действием температуры [8].

Исходным сырьем для получения оксида бериллия является технический гидроксид или основной карбонат бериллия, которые получают переработкой содержащих бериллий минералов, например берилла $3BeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$ [9]. Кристаллы берилла с примесями Cr_2O_3имеют густо-зеленый цвети называются - изумрудом. Значительно реже в природе BeO встречается в виде минералов хризоберилла $BeO{\cdot}Al_2O_3$и фенакита $BeO{\cdot}SiO_2$ [10]. Гидроксид бериллия существует в трех формах: аморфной и кристаллических α-Be $(OH)_2$

(метастабильная фаза) и β-Be $(OH)_2$. Структура и свойства гидроксида бериллия зависят от способа его получения [11].

Промышленный оксид бериллия выпускается марки Н-4 (низко обожженный порошок) и В-2 (порошок, обожженный при высоких температурах), характеризующиеся содержанием BeO не менее 99,5 % и удельной поверхностью 0,5 – 1,5 $м^2/г$. К качеству порошка оксида бериллия предъявляются жесткие требования по чистоте, так как с увеличением количества примесей происходит снижение теплопроводящих свойств готовых изделий, увеличиваются диэлектрические потери, снижаются показатели механической прочности и коррозионной стойкости [12]. Эти явления происходят по причине того, что, при спекании изделий примеси сегрегируются и на границе BeO-зерен образовываются межкристаллические соединения [13].

После промышленной переработки солей бериллия остаются следующие примеси: Fe, Mg, Ca, Al, Si, F, P, S, которые отрицательно влияют на механическую прочность BeO-керамики, однако эти же примеси приводят к повышению плотности материала, так как при обжиге играют роль флюса. Наиболее часто встречающимися примесями в BeO-керамике являются оксиды железа, которые образуются в процессе помола в шаровых, стержневых и других мельниц, как следствие истирания мелющих тел и оборудования. Примеси железа способствуют процессам спекания, снижая температуру и время, но с увеличением их количества приводят к возникновению трещин [14].

С целью получения BeO-порошка высокой чистоты, пригодного для формирования изделий, гидроксид бериллия подвергают многоступенчатой обработке. Кальцинированная и каустическая сода являются хорошими плавнями. В процессе термообработки оксидно-бериллиевого порошка эти элементы создают условия благоприятные для связывания примесей в соединения щелочного раствора силиката натрия [15]. Последующая обработка BeO раствором соляной кислоты позволяет растворить основную часть

примесей. Такой принцип используется по технологии получения BeO высокой чистоты, рисунок 1.1.

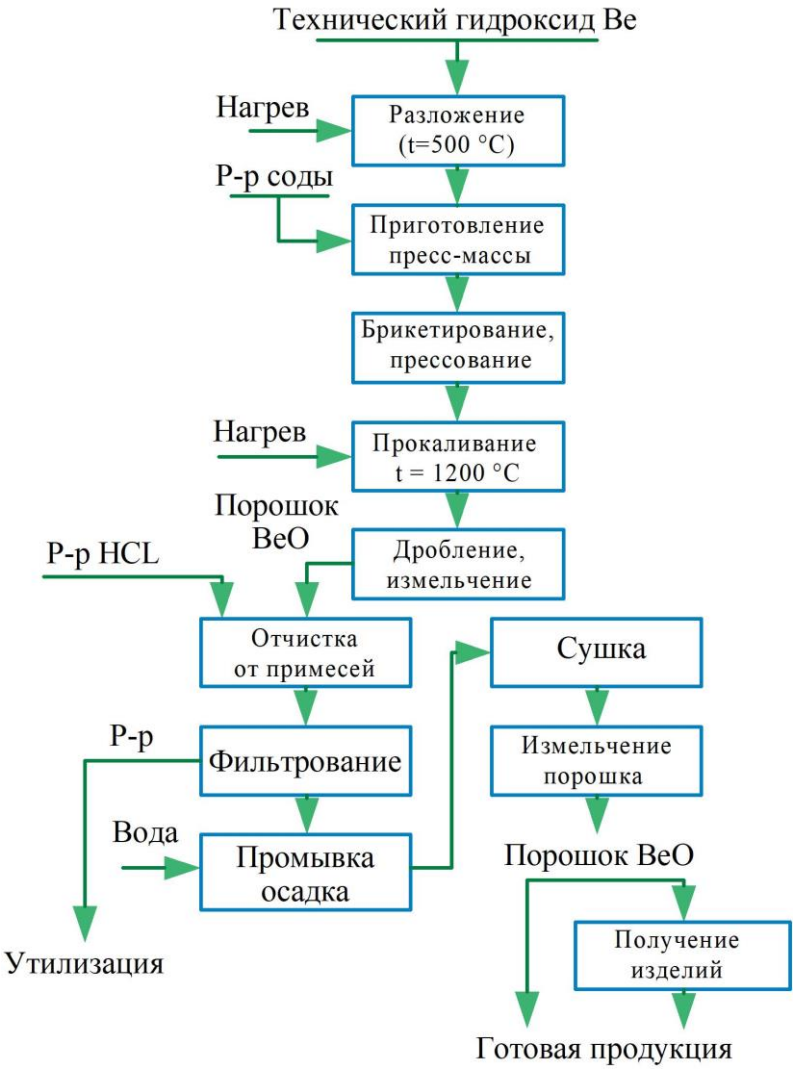


Рисунок 1.1 – Технологическая схема получения BeO из $Be(OH)_2$ [16]

Из рисунка 1.1 следует, что в начальной стадии пульпа гидроксида бериллия обезвоживается на центрифуге и поступает на разложение во вращающихся печах, где нагревается до T = 550 °C, при этом, имеют место реакции:

$$Be(OH)_2 \rightarrow BeO + H_2O;$$

$$Be_2(OH)_2CO_3 \rightarrow 2BeO + H_2O + CO_2.$$

Порошок BeO, полученный после разложения гидроксида имеет значительное содержание примесей (содержание Be 33 – 34 %). Далее, оксидно-бериллиевый порошок смешивают с гидрокарбонатом натрия(содовый раствор) с целью перевода примесей в кислоторастворимые соединения. Полученную пресс-массу с содовым раствором подвергают брикетированию при помощи гидравлического пресса. Отпрессованные брикеты подвергают прокалке при 1200 °С, в процессе которой увеличивается размер кристалла и образуются растворимые примесные соединения:

$$MeO + Na_2CO_3 \rightarrow MeO \cdot Na_2O + CO_2\uparrow.$$

Чтобы получить порошок необходимой чистоты и гран состава, брикеты после прокалки с помощью мельницы мокрого помола доводят до фракции 150 мкм, после чего оксидная пульпа поступает на химическую очистку с помощью раствора HCl (концентрация соляной кислоты 30 – 50 г/дм^3), при соотношении т/ж = 1 : 4 – 6, Т = 40 – 60 °С в течение 2 ч. Под действием химических реакций, протекающих при химической очистке оксидные примеси растворяются согласно следующим реакциям [16]:

$$MeO + 2HCl \rightarrow MeCl_2 + H_2O;$$

$$2Fe + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2.$$

Далее, полученный раствор разделяют декантацией, а полученную при этом суспензию BeO многократно промывают. С целью повышения скорости сгущения в суспензию добавляют раствор полиакриламида. Для удаления инородных включений и крупных зерен суспензию пропускают через сито с размером ячейки – 150 мкм. Фильтрат загружают в тигли из спеченного оксида бериллия, с последующей сушкой в подовой печи при 600 °С. Готовый высушенный продукт загружается в полиэтиленовые фляги [17].

Для получения тонкодисперсных порошков с требуемой удельной поверхностью и гран составом, проводят уплотнение в вибрационной мельнице мелющими телами из BeO. Полученный порошок просеивают на вибросите с размером ячейки 150 мкм. Если химический анализ полученного при этом порошка не соответствует требованиям таблицы 2, то порошок отправляется на повторную химическую очистку.

Таблица 1.2 – Допустимые значения содержания примесей в BeO-порошке [17]

Массовое содержание примесей, % не более													
B	Cd	Li	Mn	Ni	Fe	Ca	Si	Mg	Cu	Al	Zn	Cr	Na
$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-1}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$

Таким образом, технический оксид бериллия представляет собой белый порошок с весьма низкой насыпной плотностью, содержащий некоторое количество $Be(OH)_2$ либо $BeCO_3$ вследствие активного взаимодействия с парами воды и углекислым газом. Обжиг материалов на основе необожженного BeO сопровождается усадкой порядка 30 %, поэтому первой технологической операцией является термическая обработка технического оксида при температуре 1700 – 1950 °C с целью перевода гидроксида в оксид [18].

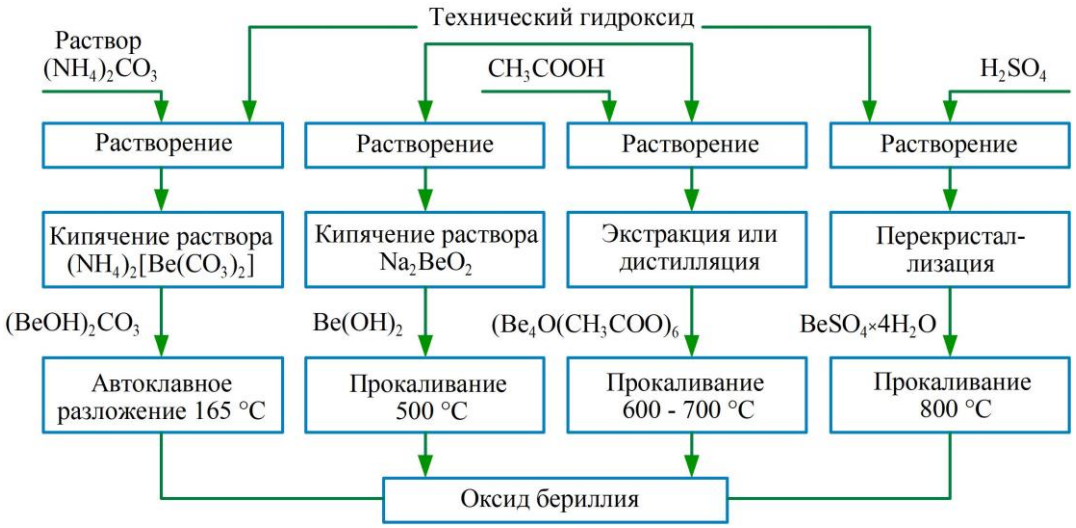


Рисунок 1.2 – Способ получения оксида бериллия повышенной чистоты [16]

Далее прокаленный порошок измельчают в шаровых или вибрационных мельницах. К порошку марки Н-4 предъявляют следующие дополнительные требования: содержание оксида бериллия BeO≥ 99,5 %; сумма оксидов примесей: Mn, Ni, Fe, Ca, Si, Mg, Cu, Al, Zn, Cr, Na ≤ 0,5 %; насыпная плотность 0,6 – 0,7 г/см^3, удельная поверхность 0,6 – 1,0 м^2/г; влажность мене 1 %; размер кристалла до 4,2 мкм более 90 %.

Для некоторых отраслей техники требуется оксид бериллия повышенной чистоты, определяемой наличием примесей в исходном продукте гидроксида $Be(OH)_2$ [19], который подвергают дополнительной очистке, согласно схеме на рисунке 1.2.

При этом особое внимание уделяется подбору материала оборудования, пыле защите используемого оборудования и чистоте применяемой воды. Так, применяемую воду в процессе очистки подвергают деминерализации на ионообменных станциях [20]. В такой диионизованной воде бора содержится в 100 раз меньше, чем в обычной воде и в 20 раз меньше, чем в дистиллированной воде [21].

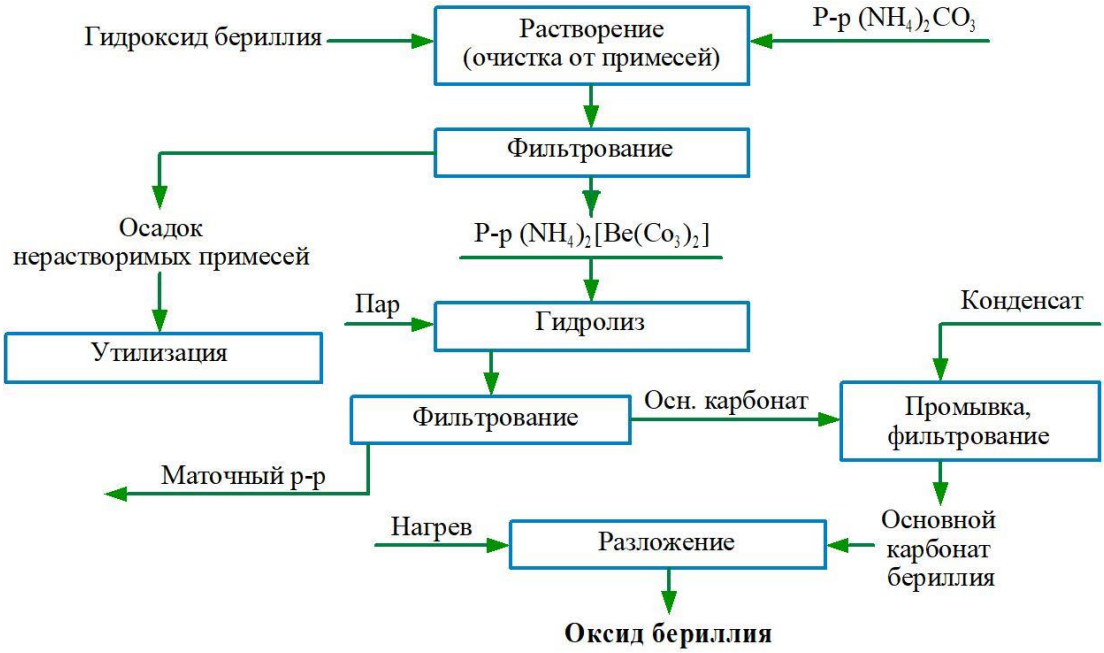


Рисунок 1.3 –Технологическая схема получения BeOиз технического гидроксида бериллия методом карбонатной перечистки [16]

При необходимости повышения качества оксида бериллия исходный $Be(OH)_2$ подвергают дополнительной карбонатной очистке, более подробно последовательность операций показана на рисунке 1.3.

Такая схема включает растворение $Be(OH)_2$ в карбонате аммония, при весовом отношении $(NH_4)_2CO_3$: BeO → 6:1 и температуре – 50 °С:

$$Be(OH)_2 + 2(NH4)_2CO_3 \rightarrow (NH4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_4OH.$$

$Be(OH)_2$ растворяется в растворе карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$с образованием комплексного карбоната бериллия ($BeCO_3$). В свою очередь, гидроксиды AlH_3O_3 и $Fe(OH)_3$ не растворимы в данном растворе и от основного раствора отделяются фильтрованием. Комплексный раствор $BeCO_3$при кипячении под действием химической реакции взаимодействия $Be(OH)_2$ с водой взаимодействует по уравнению:

$$2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + H_2O \rightarrow Be(OH)_2 \cdot BeCO_3\downarrow + 2(NH_4)2CO_3 + CO_2.$$

При более высокой температуре карбонат аммония разлагается, а при более низкой увеличивается продолжительность растворения. Для эффективного удаления железа и марганца в пульпу добавляют окислитель – персульфат аммония $[(NH_4)_2S_2O_8]$. После отстаивания и удаления осадка примесей фильтрат подвергают кипячению. При этом в осадок выпадает основной карбонат бериллия, а аммиак и углекислота улавливаются и возвращаются в процесс. С целью очистки раствора $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$ от примесей марганца и железаприменяютNa_2S, $(NH_4)_2S$ и $C_5H_{10}NS_2Na$, в результате чего протекает реакция:

$$Fe(HCO_3)_2 + Na_2S \rightarrow FeS\downarrow + 2NaHCO_3.$$

При этом выпавшие в осадок сульфиды марганца, цинка, никеля и железа подвергают фильтрованию. Оставшийся раствор подвергают гидролизному разложению с получением $BeCO_3$, который затем промывают и прокаливают. В

результате карбонатной перечистки $Be(OH)_2$ удается достичь многократного снижения содержания примесей.

Из полученного таким образом порошка формуют изделия как методом шликерного литья, так и методом полусухого прессования [22]. Решающее влияние на свойства готовых изделий оказывает дисперсность порошка BeO после предварительного обжига. Порошок оксида бериллия проявляет повышенную склонность к рекристаллизации, поэтому длительное время выдержки и повышение температуры первичного обжига нежелательны [23]. Коэффициент рекристаллизации, согласно таблице 1.3, имеет достаточно высокий рост. Столь интенсивная рекристаллизация объясняется сильно развитой дефектностью структуры керамики после термической обработки. Также свой вклад в процессы рекристаллизации вносит относительно развитая поверхность мелкодисперсных BeO-порошков.

Таблица 1.3 – Основные физико-химические свойства BeO-порошка при обжиге [24]

Температура обжига, ºС	Плотность ρ, г/см^3	Показатель преломления	Средний размер кристаллов, мкм	S, см^2/г	Растворимость, %		$\Delta m_{прк}$, %
					в HCl	в щел.	
Необожженный	2,55	1,599	1	95271	99,0	-	-
900	3,01	1,692	4	23017	83,3	9,6	19,0
1100	3,03	1,692	4	10288	72,0	8,7	22,5
1300	3,02	1,716	8	4148	21,0	4,9	23,8
1500	3,02	1,716	15 – 20	1962	12,4	4,8	25,0
1600	-	1,716	-	-	12,3	4,8	25,3
1700	2,99	1,718	20 – 40	1554	12,3	4,8	25,3

При формовании изделий из BeO методом экструзии, образуется предпочтительная ориентация зерен по оси, совпадающей с линией протяжки, что приводит к анизотропии свойств керамики [24].

В отличие от обычного спекания применение метода горячего прессования изделий из BeO позволяет быстро получить высокую плотность и малый размер зерна. Недостатком горячего прессования является то, что заготовкам можно придать только простую форму. Зерна керамики после

горячего прессования имеют игловидную форму с преимущественной ориентацией по оси перпендикулярной оси прессования [25]. Формование BeO-заготовки методом горячего прессования производят в формах из графита при давлении 10 – 15 МПа и температуре 1600 – 1800 °С. Изделия из BeO-керамики повышенной плотности (близкой к теоретической)получают методом горячего изостатического прессования, таблица 1.4, однако при этом происходит загрязнение керамики углеродом.

Таблица 1.4 – Зависимость значений кажущейся плотности спеченной BeO-керамики в зависимости от способа формообразования [24]

Способ получения керамики	Плотность обожженного BeO	
	г/см^3	% от теоретической
Литье водных шликеров	2,70 – 2,85	90
Протяжка	2,85 – 2,9	95
Полусухое прессование	2,90 – 2,95	97
Горячее литье под давлением	2,90 – 2,95	97 – 98
Горячее прессование	3,00 – 3,01	99

Высокая термостойкость бериллиевой керамики обеспечивается за счет высокой теплопроводности, низкого ТКЛР и высокой прочности. Введение примесей Al_2O_3 и ZrO_2 повышает термостойкость BeO-керамики [24]. Все электрофизические свойства зависят от плотности, степени кристаллизации, состава и наличия примесей в BeO-керамике.

Как известно, порошок оксид бериллия относится к первому классу опасности, в связи, с чем предъявляются особые требования к условиям труда и производственной санитарии. С целью предотвращения загрязнений порошков посторонними примесями, на каждом этапе приготовления шликерной массы, используют чистую, сухую тару, все манипуляции с порошками производят в вытяжном шкафу, оборудование подвергают тщательной зачистке. Чтобы иметь достоверный результат, после каждого технологического передела пробы отправляют в заводскую лабораторию. Технологическая схема процесса изготовления BeO-керамики представлена на рисунке 1.4.

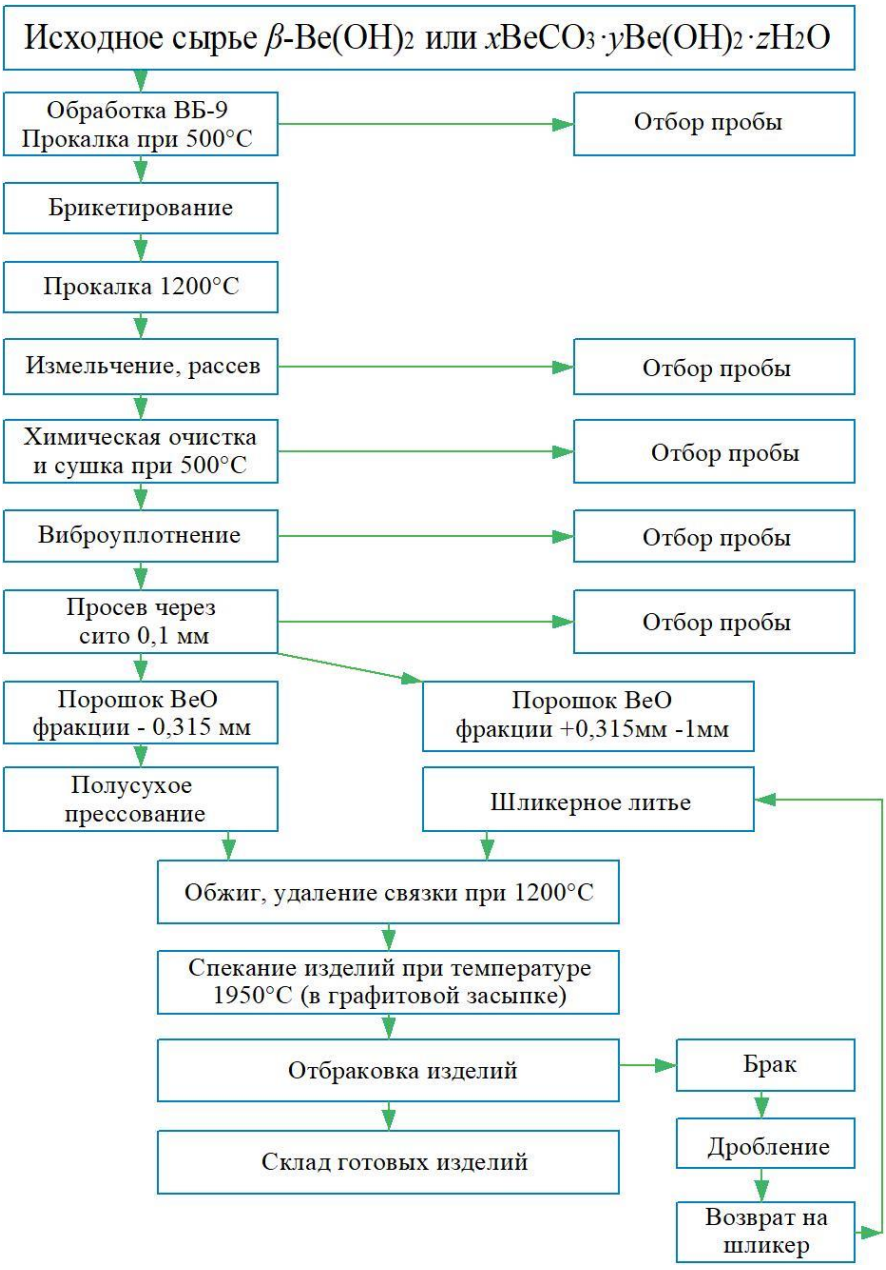


Рисунок 1.4 – Общая технологическая схема процесса изготовления BeO-керамики [24]

1.2 Основные свойства поглотительных керамических материалов СВЧ-диапазона

В современном мире в связи с интенсивным развитием микроволновых средств связи, навигации и других приборов электронной СВЧ-техники наблюдается значительный скачек в области исследований и разработок

микроволновой, поглощающей керамики, которая является основным элементом СВЧ-электроники [25 – 30].

Как известно, основными требованиями, предъявляемыми к керамическим материалам СВЧ-диапазона, являются высокая диэлектрическая проницаемость ε при ТКε → 0 и малые диэлектрические потери в широком температурном и частотном диапазоне [31 – 33].

Как известно, в последние годы проблемы радиационного загрязнения и электромагнитных помех становятся все более серьезными из-за широкого применения электромагнитных волн [34]. Поэтому большое внимание уделяется материалам, способным поглощать электромагнитные волны, которые могут широко использоваться в электромагнитной защите оборудования, аэрокосмической промышленности, электронных устройствах и системах беспроводной связи [35 – 36].

Для селективного применения необходимо разрабатывать микроволновые поглощающие материалы, используемые в частотном диапазоне 8,2 – 12,4 ГГц (так называемая «X» – полоса). Ожидается, что приемлемые материалы для поглощения СВЧ-излучения будут обладать высокими характеристиками поглощения, широким диапазоном частот поглощения, низкой плотностью, хорошей термостабильностью и стойкостью к окислению [37 – 39].

На сегодняшний день неорганические подложки изготавливаются из материалов на основе монокристаллических и аморфных диэлектриков и полупроводников. Такие материалы в своем составе помимо оксида бериллия, содержат оксиды и нитриды алюминия различной чистоты. Кристаллические полупроводники в виде тонких пластин применяются для изготовления интегральных микросхем, диодов и транзисторов [40 – 42].

Основные диэлектрические и другие характеристики промышленных поглотителей электромагнитной энергии приведены в [43 – 46]. Установлено, что наиболее эффективно, СВЧ-излучение поглощают материалы с большими показателями мнимых значений диэлектрической и магнитной проницаемости. В радиоэлектронной промышленности, также могут быть востребованы «слабо

отражающие поглотители» для создания которых наоборот, требуются материалы с небольшими значениями мнимой части диэлектрической и магнитной проницаемости [47 – 48]. Таким образом, изготовление эффективных радиопоглощающих материалов (РПМ) с заданными характеристиками, возможно только с использованием композитных и нано материалов [49].

Современная техника требует создания широкополосных поглотителей, которым уделяется наибольшее внимание [50]. У таких материалов ширина рабочего диапазона $\Delta\lambda = \lambda_{макс} - \lambda_{мин}$ может составлять порядка $\lambda_0 = (\lambda_{макс} + \lambda_{мин})/2$. Синтезу и разработкам все различных широкополосных поглотителей посвящено множество научных работ [51 – 52]. Такие композиты с керамической матрицей [53], состоящие из высокотеплопроводной нитрид алюминиевой керамики (AlN) и поглощающих тугоплавких веществ карбида хрома (Cr_3C_2) и молибдена (MoC) [54].

Также следует отметить керамические материалы, в основе которых оксиды титана, бария и редкоземельные элементы (РЗЭ). Такие материалы [55], также отличаются высокой диэлектрической проницаемостью при близком к нулю *ТКε* и малыми диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот и температур [55].

В работе [56] получена серия образцов композитной керамики KNN/Al_2O_3 и исследованы их диэлектрические свойства в частотном диапазоне 8,2 – 12,4 ГГц. Изучены диэлектрические характеристик системы KNN. Установлено, что комплексная диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением присутствия фазы Al_2O_3 в композитной керамике. Это явление объясняется низкой диэлектрической проницаемостью Al_2O_3 и его повышенной пористостью.

В настоящее время некоторые перспективы для применения в качестве мощных СВЧ-транзисторов имеет поликристаллический алмаз теплопроводность которого выше чем BeO и нитрид алюминиевая керамика.

Разработкой теплоотводов на основе таких видов СВЧ-керамики активно занимается ФГУП НПП «Пульсар» [57].

Материал на основе поликристаллического алмаза по своим электрофизическим свойства в СВЧ-диапазоне длин волн практически не уступает свойствам BeO-керамики, а по теплопроводности даже превосходит ее. Известны компании Hughes, Norden, Siemens и другие, которые использовали природные алмазы для отвода тепла корпусов лавинно-пролетных диодов (ЛПД). Основные диэлектрические свойства таких керамик приведены в таблице 1.5 [57 – 58].

Таблица 1.5 – Свойства различных диэлектрических керамических материалов для теплоотвода корпусов СВЧ-транзисторов

Свойства керамики	BeO-керамика	Поли алмаз	AlN-керамика
ε	6,6	5,7	7,5 – 8,0
tgδ	$2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент теплового расширения, × $10^{-6}K^{-1}$(°C)	5,5 (25 – 100) 8,0 (25 – 300) 9,6 (25 – 600) 10,8 (25 – 800)	1,0 (27) 4,4 (727)	2,65 (20 – 100) 3,80 (20 – 300) 4,19 (20 – 400) 4,47 (20 – 500)

Однако стоимость изготовления искусственных алмазов очень велика, а размеры таких деталей очень маленькие. Ряд зарубежных и российских научных предприятий проводят работы, по получению пластин относительно большого размера из полиалмаза, в перспективе превосходящих теплопроводность оксидно-бериллиевой керамики с высокими диэлектрическими свойствами [59].

1.3 Кристаллическое строение и структурные превращения TiO_2 в процессе термической обработки в восстановительной среде

Значительным шагом вперед в разработке поглотителей для мощных ЭВП стало создание поглощающего материала типа полупроводник-диэлектрик с заданными большими значениями диэлектрических потерь и

электропроводности. В качестве иона, способного изменять степень окисления и удовлетворяющего комплексу требований, необходимых для синтеза материалов с определенными технологическими свойствами, выбран титан в виде оксида TiO_2 [60]. Основные физические параметры модификаций диоксида титана показаны в таблице 1.6 [61].

Таблица 1.6 – Кристаллическое строение и физические характеристики TiO_2

Параметр	Значение параметра		
	Анатаз	Рутил	Брукит
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная	Ромбическая
Параметры элементарной решетки, нм	a=0,3784 c=0,9515	a=0,45936 c=0,29587	a=0,9184 c=0,5447 c=0,5154
Количество единиц в ячейке	2	2	4
Плотность, г/см^3	3,79	4,13	3,99
Твердость по Моосу	5,5 – 6,0	7,75	5,5 – 6,0
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,23	3,02	3,14

Таким образом, элементарная ячейка включает в себя 8 единиц TiO_2 и трансформируется из кристаллической структуры октаэдра TiO_2, как показано на рисунке 1.5.

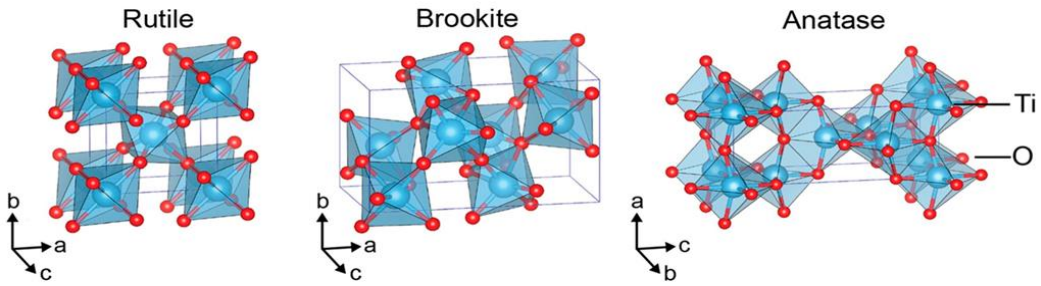


Рисунок 1.5 – Кристаллическое строение соединения TiO_2

В результате термической обработки анатаз и брукит трансформируются в рутил при 400 – 1000 °C [62]. Наиболее устойчивой высокотемпературной формой из них является рутил:

$$Брукит \xrightarrow{650°C} Анатаз \xrightarrow{915°C} Рутил$$

В последнее время обнаружено еще семь модификаций диоксида титана, некоторые из которых являются фазами высокого давления: TiO_2 (H) и TiO_2 (II) [63]. Керамика на основе рутила при обжиге в восстановительной среде приобретает темный цвет, происходят необратимые физико-химические изменения, а повторный обжиг в окислительной среде не приводит к улучшению свойств. Таким образом, обжиг материалов на основе TiO_2 в среде аргона, гелия, азота, вакуума, является восстановительным [64]. Метод контролируемой степени окисления (по Фервею) лежит в основе производства многих полупроводников. В таблице 1.7 приведены структурные превращения TiO_2 в зависимости от температуры и среды обработки.

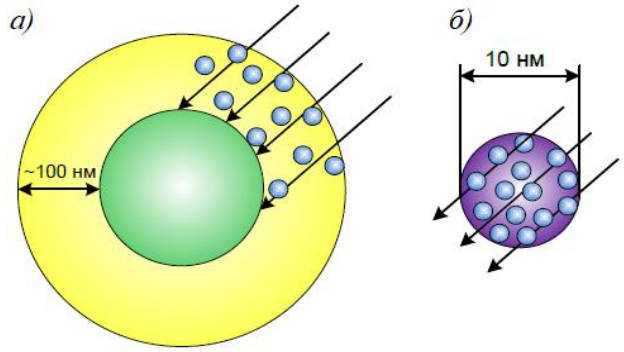
Таблица 1.7 – Структурные превращения TiO_2 в зависимости от условий термообработки [64]

Температура отжига, °С	Окислительная среда	Вакуум $10^{-4} – 10^{-5}$ мм.рт.ст.	Водород	
			влажный	сухой
700	TiO_2 (анатаз)	-	-	-
800	TiO_2 (анатаз)	-	-	TiO_2 (анатаз, рутил)
900	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (рутил)
1000	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (анатаз, рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_7O_{13}
1100	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_4O_7
1200	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_4O_7
1300	-	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_3O_5
1400	-	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_3O_5
1500	-	TiO_2 (рутил)	TiO_2 (рутил)	Ti_3O_5
1600	-	TiO_2 (рутил)	Ti_3O_5	Ti_3O_5
1700	-	Ti_3O_5	-	-

Таким образом, количественное изменение соотношения титансодержащих фаз, а также регулирование степени не стехиометрии (восстановления) оксидов титана позволяет разрабатывать поглотительные титанатные материалы различных типов [65]. Электродинамические свойства диоксида титана в настоящее время достаточно широко изучаются [66].

1.4 Основные физико-химические свойства наночастиц TiO_2

Нано размерные частицы TiO_2 обладают значительным увеличением фото каталитической активности. Ультрафиолетовый свет проникает в микрочастицы TiO_2 на глубину около 100 нм, что указывает на проявление активности только внешней поверхностью [67]. Таким образом, схему поглощения ультрафиолетового света микро и наночастицами можно представить как показано на рисунке 1.6.



а – микрочастица TiO_2; *б* – наночастица TiO_2.

Рисунок 1.6 – Схема поглощения квантов УФ-света частицами TiO_2 [68]

Из приведенной схемы, следует, что при достижении нано размерных значений весь объемом частицы участвует в поглощении излучения. Электронные процессы, происходящие при фото катализе, указывают на то, что свет, падающий на каталитическую поверхность, используется для запуска химических реакций [69]:

$$TiO_2 + \hbar\omega \rightarrow h^+_{VB} + e^-_{cB}.$$

В качестве альтернативы носители заряда могут мигрировать на поверхность катализатора и инициировать окислительно-восстановительные реакции на адсорбатах [70]. Гидроксильные радикалы впоследствии окисляют органические частицы из окружающей среды до CO_2 и H_2O и в большинстве

случаев они являются наиболее важными радикалами, образующимися при фото катализе TiO_2 [71]:

$$O^{2-} + орг.\ соединение \rightarrow H_2O + CO_2;$$

$$\cdot OH + орг.\ соединение \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Нано размерные кристаллы [72] способствуют разделению электронно-дырочной пары, уменьшая рекомбинацию и, следовательно, улучшая фото каталитическую активность полупроводникового материала. Это может происходить на поверхности или в объеме и обычно усиливается из-за примесей, дефектов или других факторов, вносящих объемные или поверхностные дефекты [73]. Квантовый размерный эффект (КРЭ) может приводить к «синему» смещению края полосы поглощения как следствие удержания экситонов при уменьшении размера частиц [74]. Представляется возможность настраивать под конкретные задачи оптические, электрические и магнитные свойства полупроводников. В частице диоксида титана при достижении размера 10 нм в зоне проводимости возникает увеличение эффективной массы электрона, обуславливающий расширение запрещенной зоны на 0,1 эВ. Большое значение эффективных масс носителей заряда в рутиле приводит к снижению степени КРЭ [75].

Ферромагнетизм при комнатной температуре проявляется наночастицами различных неорганических и немагнитных материалов, хотя они по своей природе немагнитны. Типичными такими нано материалами являются оксиды TiO_2, CeO_2, Al_2O_3, MgO, нитриды GaN, и халькогениды CdS и CdSe [76 – 77].

Ферромагнетизм наночастиц ограничен их поверхностью. Это явление было использовано для превращения классического сегнетоэлектрика с перовскитной структурой $BaTiO_3$ в мультиферроик, в котором поверхностный ферромагнетизм сосуществует с объемным сегнетоэлектричеством. Интересно,

что наночастицы сверхпроводящего $YBa_2Cu_3O_7$ проявляют поверхностный ферромагнетизм [78 – 79]. Так, в работе [80] авторы исследований наблюдали проявление аномального магнетизма поверхности нано кристаллических оксидов TiO_2.

Так называемые мультиферроики – это материалы, обладающие двумя или всеми тремя ферроиковыми свойствами: сегнетоэлектричеством, сегнетоупругостью и ферромагнетизмом [81]. В последнее время интерес вызывают магнитоэлектрические мультиферроики, проявляющие как сегнетоэлектричество, так и ферромагнетизм, со связью между ними [82 – 83].

Еще в 1961 году Неелем было предсказано, что наночастицы антиферромагнитных материалов будут иметь суммарный магнитный момент вследствие неравного количества спинов на двух подрешетках в результате конечного размера [84]. Недавние эксперименты действительно показали большие магнитные моменты при комнатной температуре, низкотемпературный гистерезис и сдвиги петель до 10 кЭ в наночастицах NiO и CoO [85], обладающих суперпарамагнетизмом. Таким образом, ферромагнетизм, возникающий из-за поверхностных дефектов, является универсальной особенностью неорганических наночастиц. Как полагают авторы [86], источником ферромагнетизма в тонких пленках HfO_2, TiO_2, ZnO может выступать дефицит кислорода, который ответственен за создание магнитных моментов.

Ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдается в наночастицах оксидов, в том числе TiO_2 и других, в то время как их соответствующие объемные образцы являются диамагнитными [87]. На основе наблюдаемых явлений магнетизма нано размерных частиц, появилась новая быстроразвивающаяся область физики и технологии – спинтроника [88 – 89].

1.5 Механизмы поглощения и физико-химические свойства ($BeO+TiO_2$)-керамики

При добавлении в состав BeO-керамики микрочастиц TiO_2, ε' и электропроводность σ при соответствующей термообработке в восстановительной атмосфере могут значительно изменяться [90 – 93]. Вопросы технологии, некоторые свойства и области применения BeO-керамики наиболее полно описаны в монографии [94]. Известно, что впервые о получении материала состава $BeO + TiO_2$ сообщалось в работе [95].

Таблица 1.8 – Основные электрофизические свойства керамик: BeO; TiO_2; $BeO + 30\ \% TiO_2$ [96 – 104]

Свойства	BeO	TiO_2 (рутил)	BeO + 30 мас.% TiO_2(мкм) (БТ-30)
Температура плавления, К	2823	1830–2100	-
Теплопроводность при 300К, Вт/м·К	220 – 260	4,25	60
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,85 –2,98	4,1	3,20
Удельное объемное электрическое сопротивление при 300 К, Ом·см	$1\cdot10^{15}$	$1\cdot10^{2} – 1\cdot10^{7}$	Не менее $5\cdot10^{4}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 300 К, на частоте $1\cdot10^{10}$ Гц	$5\cdot10^{-4}$	$6{,}0\cdot10^{-5}$ - $0{,}5\cdot10^{-2}$	Не менее 0,2
Диэлектрическая проницаемость ε при 300 К, на частоте $1\cdot10^{10}$ Гц	7,2	80 – 100	20

Известно, что добавка TiO_2 в BeO-керамику после спекания в одинаковых термодинамических условиях в количестве (5 – 40) % сопровождается увеличением плотности, диэлектрической проницаемости и других свойств (таблица 1.8) [105 – 109].

Коэффициент ослабления СВЧ-излучения проходящего через ($BeO + TiO_2$)-керамику в диапазоне частот 8,5 – 12 ГГц составляет 19 – 20 дБ. Увеличение в керамике примеси углерода сопровождается ростом электропроводности ($BeO + TiO_2$)-керамики, основные физико-химические свойства которой приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Некоторые электрофизические свойства чистой BeO-керамики и композиционной керамики 70 % BeO + 30 % TiO_2

Свойства	BeO	BeO + 30%TiO_2
Водопоглощение, %	0,2	0,3
ΔКВСН в диапазоне 20 – 100°С	-	< 0,1
К-ослабления СВЧ-излучения, дБ	-	19 – 21
Механическая прочность, МПа	200 - 300	260 – 290

Рентгенофазовый анализ (BeO + 20 ÷ 30 % TiO_2)-керамики показал наличие дифракционных пиков TiO_2, соответствующих модификациям анатаза и рутила, а также фон, указывающий на наличие стеклофазы [110]. Наличие низкотемпературной анатазной модификации свидетельствует о ее частичной стабилизации, так как при температуре свыше 500 ºС эта фаза должна полностью перейти в рутил [111]. Можно предположить, что стабилизация анатазной модификации происходит за счет частичного замещения титана ионами бериллия, из-за чего и увеличивается температура перехода анатаза в рутил. Титан по отношению к BeO имеет относительно не высокую растворимость 10^{-3} – 10^{-4} ат.% и образует множество оксидов: TiO_2, Ti_2O_3, Ti_3O_5, в том числе гомологический ряд и другие [112 - 113]. При нагревании (750 – 1000 °С) в среде водорода TiO_2 трансформируется в соединение Ti_2O_3. Под действием температуры 2000 °С и водорода под давлением 13 – 15 Мпа, TiO_2 восстанавливается до TiO. В восстановительной среде моно оксида углерода по действием температуры протекает реакция $TiO_2 + C \rightarrow TiO + CO$ [114]. При термической обработке (BeO + TiO_2)-керамики в атмосфере моно оксида углерода происходит проникновение углерода во внутреннюю структуру керамических образцов [115]. В процессе выжига органической связки из заготовки в структуре керамики образуется пиролитический углерод, проявляющий высокую химическую активность [90]. В свою очередь, в процессе спекания (BeO + TiO_2)-керамики в атмосфере моно оксида углерода, остатки углерода в заготовках, углерод от графитового нагревателя и графитовой крупки, восстановительный газ CO, взаимодействуя с TiO_2 приводит к замещению части вакансий кислорода в анионной подрешетке

TiO_2 [116]. Также наблюдается процесс изоморфного замещения ионов титана и внедрения ионов углерода в междоузлия кристаллической решетки TiO_2 [117].

Таким образом, на электропроводность (BeO + TiO_2)-керамики в первую очередь влияет примесь углерода. Как показано в работе [118], если в атмосфере печи при спекании (BeO + TiO_2)-керамики будет недостаточно кислорода, то предпочтительны реакции его замещения ионами углерода и, следовательно, образование кислородных вакансий в структуре TiO_2. В том случае, если в атмосфере печи при спекании имеет место избыток кислорода, то наиболее вероятны реакции внедрения углерода в междоузлия и замещение титана ионами углерода.

Таким образом, в процессе восстановления TiO_2, когда степень окисления изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, число d-электронов увеличивается. Восстановление приводит к частичной заселенности узкой, слабо проводящей 3d-зоны, которая в стехиометрическом TiO_2 вакантна [119]. Частично восстановленный TiO_2 является полупроводником с электронным типом проводимости [120]. Согласно проведенным исследованиям в работе [121], установлено, что дефектами рутила являются вакансии ионов кислорода, а в работе [122] показано, что именно ионы титана являются дефектами рутила, при этом $TiO_2 \leftrightarrow Ti^{n+} + ne^- + O_2$. Предполагается, что ионы титана расположены в междоузлиях кристаллической решетки.

Расчет электронной структуры TiO_2 показывает, что вместо ионов Ti и O энергетически выгодно внедрение углерода [123 – 125]. Таким образом, возможность регулировать процесс внедрения углерода, позволяет управлять значениями электропроводности (BeO + TiO_2)-керамики и влиять на ее способность поглощать электромагнитное излучение [126].

1.6 Перспективы развития и область применения СВЧ-керамики

Современные радиоэлектронные приборы СВЧ-электроники представлены большим ассортиментом различных технических устройств, которые отличаются по принципу действия, назначению, конструкционными особенностями и технологией их изготовления. В качестве примеров выступают электровакуумные приборы (ЭВП), лампы бегущей волны (ЛБВ),клистроны, клистроды, гиро приборы; модули СВЧ и многие другие, отдельным сегментом выступают приборы функционирующие в СВЧ- и КВЧ-диапазонах [127].

Базовые СВЧ-технологии развиваются вместе с радиоэлектроникой что является движущей силой и задает требуемые тактик технические характеристики (ТТХ) СВЧ-приборов. Для практической реализации заложенных электрофизических, архитектурных и эксплуатационных характеристик таких устройств разрабатываются новые конструктивные решения, композиционные материалы и технологии СВЧ-электроники [128].

Контролируемое введение примесей и дефектов в полупроводниковые материалы методами радиационного материаловедения позволяет изменять их электрофизические, оптические и другие свойства [129].

На сегодняшний день в России, технологии производства приборов СВЧ-техники и электроники отнесены к приоритетным технологиям. Такие технологии определяют ТТХ военной техники, вследствие чего, за последние годы получили поддержку несколько государственных программ [130 – 131].

Новейшие разработки и изделия СВЧ-электроники с улучшенными характеристиками определяют внешний вид, конфигурацию строения и ТТХ современных и перспективных систем радиолокации, навигации, связи, разведки и др. [132]. Развитие отечественных технологий, способствующих решению задач импорта замещения, должно позволять создавать и производить в требуемом количестве СВЧ-устройства с требуемыми характеристиками [133].

В таблице 1.10 перечислены основные виды приоритетных СВЧ-устройств в России.

Таблица 1.10 – Основная номенклатура приоритетных приборов сверхвысокочастотного диапазона [131]

Области применения	Номенклатура полупроводниковых СВЧ-приборов и устройств (изготовители)	Лидирующее предприятие-изготовитель
Радиоэлектронные устройства различного функционального назначения дециметрового, сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн	Мощные и малошумящие биполярные и полевые транзисторы на основе гетеро структур арсенида галлия, нитрида галлия, фосфида индия ФГУП «НПП «Пульсар»; ФГУП«НПП «Исток» ИСВЧПЭ РАН	Tri Quint Semiconductor США; Cree США; M/A-Com Technology Solutions США
Радиоэлектронные устройства различного функционального назначения сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн. Радиолокационная аппаратура с АФАР. Системы радиопротиводействия	Монолитные арсенид-галлиевые интегральные СВЧ-схемы (МИС СВЧ) различного функционального назначения, в том числе многофункциональные МИС СВЧ «core-chip», выполненные на одном кристалле в едином технологическом процессе ФГУП «НПП «Исток», ОАО «НИИПП»	Tri Quint Semiconductor США; M/A-Com Technology SolutionsСША; Motorola Solutions США; Conexant Systems Inc. США; Microsemi США; Hittite Microwave Corp. США; Fudjitsu Япония; Toshiba Япония; IHPГермания; Ommic Франция; UMSФранция

Сравнительный анализ параметров, области частотного диапазона и энергетический потенциал зарубежных и отечественных СВЧ-приборов и устройств, гироприборов, клистронов, ЛБВ и ММ ЛОВ и другие, показан на рисунке 1.6.

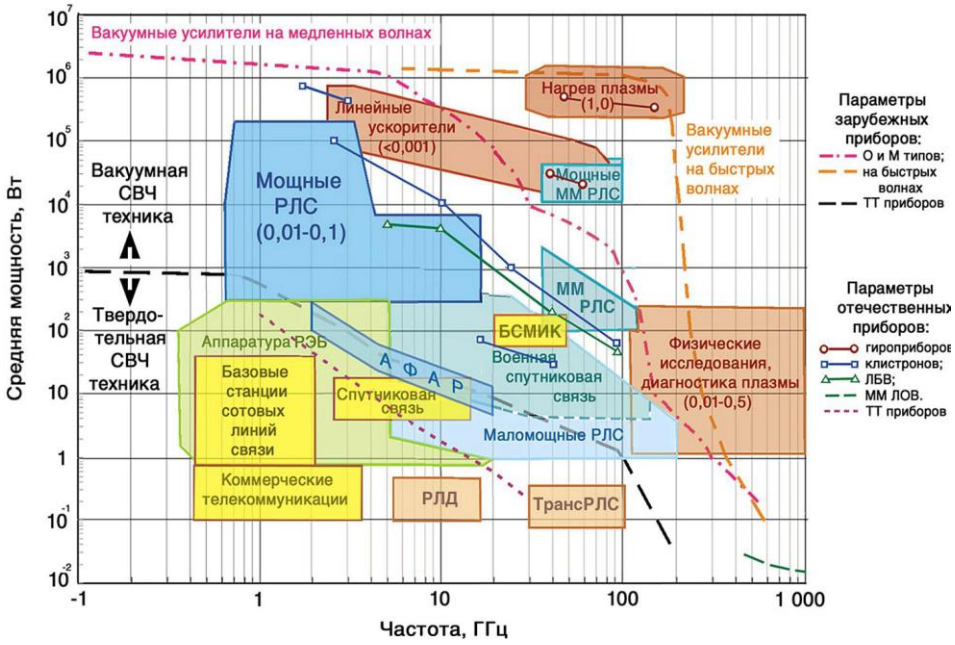


Рисунок 1.7 – Диапазон рабочих частот современных отечественных и зарубежных СВЧ-приборов и устройств [131]

С учетом непрерывно возрастающего спроса на отечественную продукцию гражданского и двойного назначения, выделены перспективы разработок современных СВЧ-приборов и устройств, наиболее перспективных в рамках ТП «СВЧ-технологии» [131].

1.7 Постановка цели и задачи диссертационного исследования

Результат обзора литературных данных в области научных достижений, исследований и технологий получения поглотительной керамики СВЧ-диапазона, в том числе керамики, состава (BeO + TiO_2), позволяет определить основные приоритеты в данном направлении: это снижение габаритных размеров; расширение частотного диапазона; стабильность электрофизических параметров. Улучшение эксплуатационных характеристик обеспечивается вследствие введения в состав (BeO + TiO_2)-керамики наночастиц TiO_2.

Как было показано, с уменьшением размеров частиц вплоть до нано размерных значений происходит поглощение излучения всем объемом частицы.

Меньший размер кристалла приводит к большей площади удельной поверхности и, следовательно, к увеличению количества активных центров, объемных и поверхностных дефектов, доступных для реакций фото каталитического разложения, проявляются ферро магнитные свойства. Более эффективно протекают восстановительные реакции, изменяются электрические и химические свойства. В результате квантового размерного эффекта значительно изменяется энергетическая структура, приводящая к оптическому поглощению, фотолюминесценции, нелинейности оптических и других свойств.

Таким образом, вопросы влияния наночастиц TiO_2 на механизмы формования заготовки и реологические свойства литейного шликера (BeO + TiO_2)-керамики не исследованы. Нет четкого обоснования влияния наночастиц TiO_2 на фазовый состав и механизмы структурообразования, строения, такой керамики в процессе спекания. Не исследована физическая природа и совокупность механизмов поглощения энергии, электропереноса и поляризации зарядов в BeO-керамике с содержанием наночастиц TiO_2, не исследовано влияние их ферро магнитных свойств.

Рабочая гипотеза

В основу научной гипотезы диссертационной работы положены физические процессы, протекающие при спекании керамики на основе BeO с содержанием микро- и наночастиц TiO_2. На основе исследований закономерностей массопереноса и формирования микроструктуры в ходе спекания системы (BeO +TiO_2) модифицированной наночастицами TiO_2, предложена гипотеза, при которой происходит повышение диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам микрокристаллов, частичное заполнение микропор, снижение пористости и повышение физико-механических свойств керамики, модифицированной нанчастицами TiO_2. Все выше указанные факторы и повышение температуры спекания такой керамики способствует превращению кристаллической структуры TiO_2 в более проводящую Ti_3O_5 рутильной формы, а возникновение электропроводящей

фазы и ферро магнитные свойства наночастиц будет сопровождаться поглощением электромагнитной энергии.

Цель работы – разработка технологии получения керамики на основе микропорошка оксида бериллия с добавками микро- и нанопорошков диоксида титана и изучение физико-химических основ этих процессов.

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Разработка способов введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2 на основе исследований свойств компонентов шихты.

2. Исследование физико-химических процессов спекания (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 от 0,1 до 2,0 мас. %.

3. Исследование влияния добавок наночастиц TiO_2 на структуру, физико-механические и электрофизические свойства (BeO + TiO_2)-керамики.

4. Обосновать теоретические и экспериментальные предпосылки для разработки технологических процессов создания нового материала на основе микропорошков BeO и TiO_2 с добавкой наночастиц TiO_2 обладающего улучшенными электрофизическими свойствами.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для разработки научных положений синтеза керамики на основе микро-порошка оксида бериллия с добавками микро- и нано- порошков диоксида титана, обладающей повышенной твердостью, плотностью, электропроводностью и способностью поглощать электромагнитное излучение, необходимы комплексные физико-химические исследования исходного сырья и полученных на его основе экспериментальных образцов. В настоящей главе представлены характеристики применяемого сырья материалов. Описаны методы исследования и технологические особенности получения экспериментальных образцов. Используемые в работе нано порошки диоксида титана TiO_2, приобретенные в компании ООО «Томские нано порошки», http://tomsknano.com синтезированы на установке синтеза наночастиц и нано порошков методом электрического взрыва проводника, дата изготовления, - февраль 2018 г; нано порошки диоксида титана TiO_2, приобретенные в компании HWNANO, веб сайт: www.hwnanomaterial.com, China, способ получения основан на низкотемпературном (200 – 500 °C) сжигании очищенного тетра хлорида титана в присутствии катализатора в паровой фазе дата изготовления, - август 2018 г.

2.1 Методология и структурно-методологическая схема работы

В данном разделе приведена совокупность методов научного познания, используемых для достижения цели диссертационного исследования. Дано подробное обоснование каждого применяемого метода, что подтверждает правильность их выбора, определяет достоверность результатов диссертационного исследования. В настоящей работе применены общенаучные теоретические и экспериментальные методы, такие как наблюдение, моделирование и сравнение.

Используемые специальные методы, применяемые в данной научной работе, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Структурно-методологическая схема работы на основе рабочей гипотезы

№ п/п	Наименование научной задачи	Применяемые методы исследования	Ожидаемый результат
1	Исследование свойств исходных компонентов - микропорошков BeO и TiO_2 и нано порошковTiO_2.	Совокупность методов качественного и количественного определения химического состава сырья и материалов. Спектроскопические методы исследования вещества с целью получения его элементного состава методом РФА. Методы исследования микроструктуры твердых тел, их электрических и магнитных полей, локального состава с применением совокупности электронно-зондовых методов.	Определение количества примесей в исследуемых порошках. Установление особенностей морфологии поверхности микро- и наночастиц, их гранулометрический состав.
2	Введение наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2. Исследование свойств шихты.	Метод введения наночастиц в жидкой среде, при помощи реактора импеллерного типа с непрерывным барботированием сжатым воздухом. Капиллярный метод контроля однородности шликерной массы, при помощи искусственного органического пигмента - родамина. Методы определения удельной поверхности, насыпной плотности и влажности порошковых материалов.	Эффективное распределение наночастиц TiO_2 по всему объему шихты микро порошков BeO и TiO_2, по средством того, что пузырьки воздуха, поднимаясь вверх по закону Архимеда через весь объем шихты, позволят осуществлять движение потоков в жидкости не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлении.
3	Формование заготовки из шликерной массы с добавкой наночастиц TiO_2	Формование заготовки методами горячего шликерного литья. Методы исследования реологических свойств литейного шликера, определение его вязкости и литейной способности.	Повышение литейной способности шликерной массы, за счет того, что частицы более мелкой фракции будут заполнять пустоты между крупными частицами, в результате чего увеличится плотность шихты, а переориентация крупных зерен будет способствовать уменьшению трения о стенки оснастки.

4	Спекание экспериментальных образцов с добавкой наночастиц TiO_2	Методы исследования механизмов уплотнения изделий полученных по технологии порошковой металлургии, в процессе термической обработки, сопровождающиеся увеличением плотности и усадкой, изменением физико-механических и других характеристик. Методы твердофазного спекания.	Наличие нано- и микропор, пограничные сегрегации, будет способствовать термической стабильности композита. Проникновение вакансий вглубь кристалла создает условия, при которых становится термодинамически невыгодным его рост.
5	Исследование физико-механических характеристик экспериментальных образцов	Методы определения кажущейся плотности, открытой, общей и закрытой пористости, водопоглощения согласно ГОСТ 2409-95. Определение микро твёрдости образцов методом индентирования (по Виккерсу). Механическую прочность измеряли по методике описанной ГОСТом 24409-80 «Материалы керамические электротехнические».	Вследствие повышения температуры спекания керамики и влияния наночастиц произойдет уплотнение структуры на атомном уровне, за счет перехода структуры материала из кубоктаэдрической в более плотную икосаидрическую структуру. Уплотнение структуры будет способствовать увеличению плотности микро твёрдости, механической прочности.
6	Исследование микроструктуры спеченных образцов с добавкой наночастиц 0,1 – 2,0 мас. % TiO_2, РФА – анализ.	Совокупность методов определения количественного состава основного вещества и примесей исследуемого материала. Спектрометрические методы исследования вещества с целью получения его элементного состава методом РФА. Методы исследования микроструктуры твердых тел, их электрических и магнитных полей с применением совокупности электронно-зондовых методов. Методы автоматизации оценки микроструктурного анализа на базе инструментальной платформы и электронных таблиц SIMAGIS обеспечивающих автоматическое получение результата количественного	Визуализация распределения элементов и фаз. Анализ распределения частиц в исходной керамике и керамике с добавкой наночастиц по размеру и количеству. Уменьшение размеров частиц TiO_2 под действием влияния наночастиц в интервале температур 1500 – 1550 °С. Уменьшение количества микропор вследствие проникновения фазы TiO_2 в пустоты структурных элементов BeO-матрицы в процессе усадки керамики при спекании, что обусловлено ростом диффузионной подвижности атомов за счет увеличения дефектности структуры, доли межзёренных границ. Введение наночастиц TiO_2 в количестве (0,1 – 2,0) мас. %, использование графитовой футеровки и нагревателя при температуре спекания 1550 °С должно способствовать созданию

		микроструктурного анализа	восстановительной атмосферы и особых условий для более эффективного восстановления TiO_2 в проводящие соединения Ti_3O_5 и TiH_2.
7	Исследование импедансных и магнитных характеристик экспериментальных образцов в сравнении с образцом без добавки наночастиц TiO_2.	Методы анализа спектров полного комплексного сопротивления (импеданса) образцов в диапазоне частот 1 Гц – 100 МГц. В результате вычисляется полное комплексное сопротивление (модуль импеданса |Z|) как отношение эффективного переменного напряжения к эффективному переменному току. Методы изучения магнитного гистерезиса, в вибрационном магнитометре включающие измерения петли гистерезиса и кривой намагничивания образца, расчет зависимости магнитной восприимчивости от величины внешнего магнитного поля (кривая Столетова).	Введение в состав (BeO + TiO_2)-керамики наночастиц TiO_2 в количестве(0,5 – 1,5) мас. %, будет существенно снижать ее статическое сопротивление в сравнении с серийным образцом. Удельная проводимость керамики, модифицированной наночастицами на высоких частотах должна возрастать. Добавка наночастиц TiO_2 существенно увеличит диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С. После восстановительного обжига в атмосфере водорода должно наблюдаться снижение значения модуля импеданса и стабильность диэлектрических характеристик. Добавка наночастиц TiO_2 должна способствовать проявлению слабого ферромагнетизма влияющего на механизмы поглощения энергии в образцах (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2.

Также были применены методы индукции, с помощью которых на основе эмпирических данных были сформированы теоретические знания, полученные из опытов и экспериментов. Методами дедукции проведено теоретическое обоснование выводов, представленных как достоверные знания.

2.2 Характеристика и основные свойства обожженного при высоких температурах оксида бериллия марки «В2»

Для приготовления шликеров использовали порошок оксида бериллия, полученный путем измельчения в вибрационных мельницах спеченного

керамического боя. Характеристики оксидно-бериллиевого порошка соответствуют требованиям ТУ 95-143-79, сорт - «В2».

В таблице 2.2 показаны основные характеристики оксидно-бериллиевого порошка, содержание основного вещества, BeO не должно быть ниже 99,5 мас. %.

Таблица 2.2 – Основные характеристики используемого порошка оксида бериллия марки «В2»

Характеристика, № партии		п 67
Насыпная плотность, $\rho_o \times 10^3$ кг/м^3		0,77
Удельная поверхность S, см^2/г		11 000
Влажность, % мас.		0,08
Поэлементное содержание примесей, % мас.	B	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
	Si	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$
	Mn	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
	Fe	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$
	Mg	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$
	Cr	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
	Ni	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
	Al	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$
	Cu	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$
	Zn	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
	Ca	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$
	Ag	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
	Cd	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
	Li	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
	Na	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$
Сумма примесей, % мас.		0,13

Используемый в исследовании порошок содержит 99,97 % основного вещества – BeO. Гранулометрический состав используемого порошка оксида бериллия по фракциям представлен на рисунке 2.1, где показано, что средний размер кристалла не превышает 5 мкм.

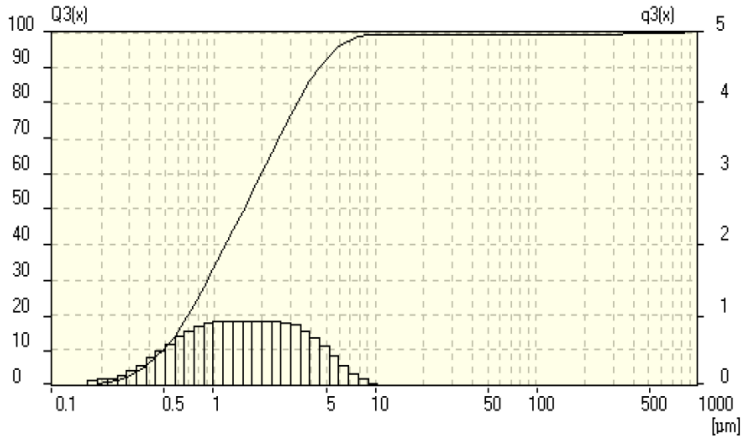


Рисунок 2.1 – Гранулометрический состав используемого порошка оксида бериллия, - 87 % кристаллов соответствует размеру 1 – 5мкм

Форма частиц и морфология поверхности кристаллов обожженного при высоких температурах BeO представлены на рисунке 2.2. Некоторые крупные кристаллы являются агломератами более мелких, которые легко разделяются в жидкости, на технологических операциях приготовления литейного шликера.

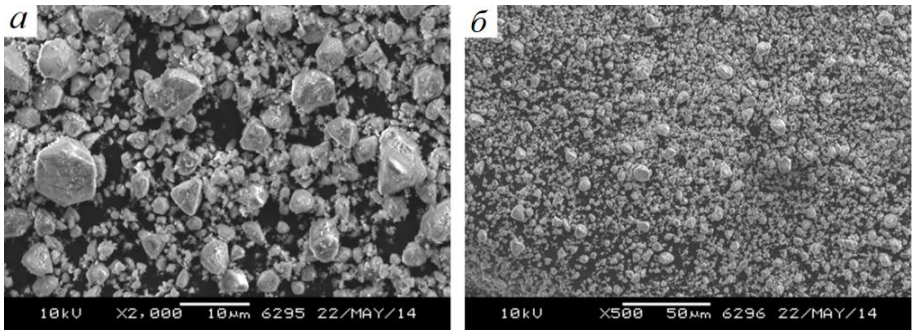


Рисунок 2.2 – Микрофотографии порошков оксида бериллия, с удельной поверхностью 11 000 $см^2/г$

Таким образом, полученный порошок BeO является кондиционным продуктом, из которого могут быть изготовлены серийные керамические изделия по заводской технологии для нужд радиоэлектронной промышленности.

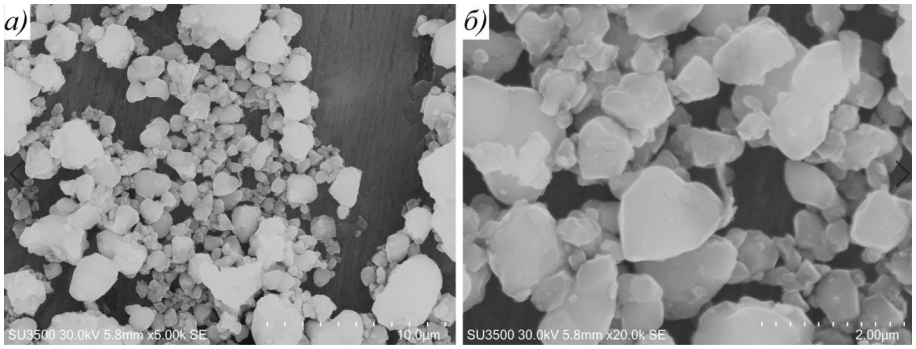
2.3 Структура и основные свойства микропорошка TiO_2

Основные характеристики используемого в настоящей работе микропорошка TiO_2 рутильной модификации по показателям качества и химическому составу, согласно паспортным данным приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные характеристики микронного порошка TiO_2

№	Наименование показателей	Значение	
		Требования ТУ, %	Факт
1	Процентное содержание TiO_2, %	99	99,5
2	Процентное содержание рутила, %	97	100
3	Процентное содержание соединений железа (Fe_2O_3), %, не более	0,08	0,05
4	Процентное содержание соединений фосфора (P_2O_5), %, не более	0,03	0,03
5	Процентное содержание соединений серы (SiO_3), %, не более	0,03	0,01
6	Процентное содержание соединений кремния (SiO_2), %, не более	0,15	0,15
7	Процентное содержание «металлического железа», %, не более	0,02	0,01
8	Удельная поверхность, $см^2/г$, в пределах	3300–4600	4060

Морфология поверхности и гранулометрический состав микропорошка TiO_2 после просева показан на рисунке 2.3 (*а, б*).



а – увеличение 5k; *б* – увеличение 20k.

Рисунок 2.3 – Микрофотографии микронных порошков диоксида титана

Согласно технологии синтеза керамики, микропорошок диоксида титана дополнительно просеивали с помощью вибросита, через металлическую сетку № 0045. Отбирали порошки с удельной поверхностью не менее 4500 $см^2/г$. Средний размер частиц при этом составил 5 – 10 мкм.

Рентгенограмма микропорошка TiO_2 показана на рисунке 2.4, мелкие пики указывают на наличие допустимых примесей (Fe_2O_3, P_2O_5, SiO_2). Расшифровка значений углов (2θ = 27,4; 2θ = 36,0; 2θ = 39,1 и т.д.) и интенсивностей пиков в программе «Quantax 70» указывает на полное соответствие образца рутильной модификации TiO_2.

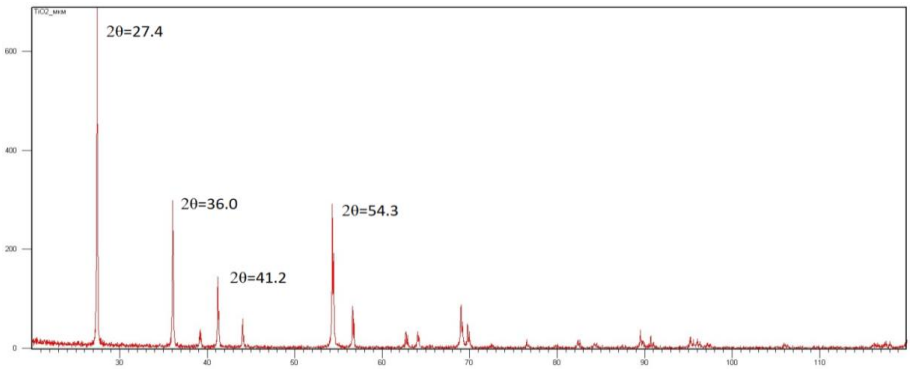


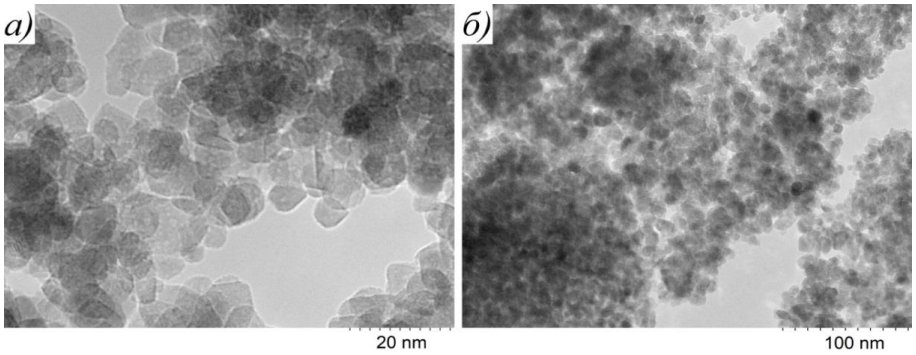
Рисунок 2.4 – Рентгенограмма от образца диоксида титана для значений 2θ в интервале от 0 до 120°

Таким образом, согласно ТУ 301-10-020-90 микропорошок диоксида титана, должен содержать основное вещество не менее 99,0%, используемый в исследовании порошок содержит 99,53%. Поэлементное содержание примесей в пределах допустимых значений. Результаты РФА указывают на его полное соответствие рутильной модификации, что подтверждает возможность изготовления керамических изделий по заводской технологии.

2.4 Структура и основные свойства нано порошковTiO_2

Для изготовления экспериментальных образцов было применено два вида нано порошков диоксида титана, полученных методом электрического взрыва

проводника и золь-гель методом. Электронное изображение наночастиц TiO_2, полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП), показано на рисунке 2.5 *а, б*. Так, из анализа полученных снимков установлено, что основная масса наночастиц имеет размеры ≥10 нм, однако, встречаются агломераты наночастиц размером до 15 – 20 нм. Таким образом, все наночастицы TiO_2 имеют преимущественно округлую форму. По результатам анализа гранулометрического состава средний размер частиц составляет – 10 нм, с отклонением не более 20%.



а – увеличение х 400000; *б* – увеличение х 100 000.

Рисунок 2.5 – Электронное изображение наночастиц TiO_2, полученных методом электрического взрыва проводника

Результаты исследования методом РФА показаны на рисунке 2.6. Расшифровка значений углов (2θ = 25,3; 2θ = 31,0; 2θ = 37,8 и т.д.) и интенсивностей пиков в программе «Quantax 70», указывает на полное соответствие образца анатазной модификации TiO_2.

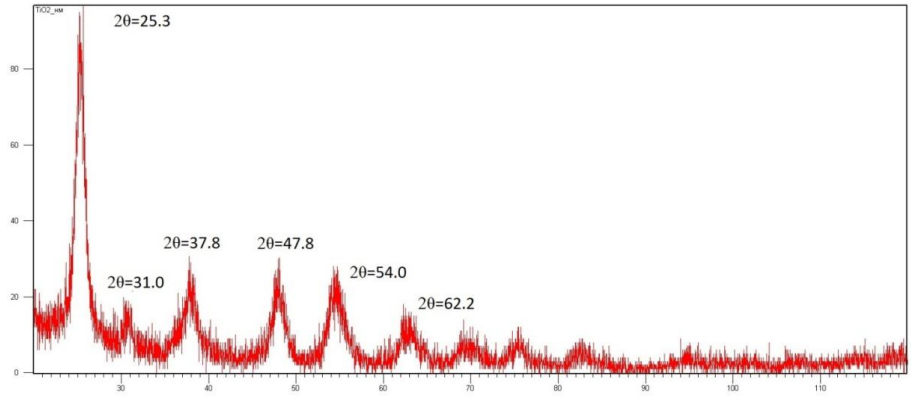
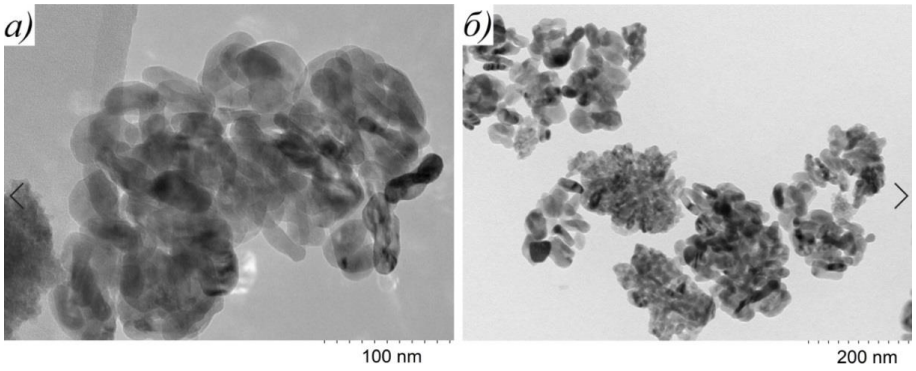


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма от образца нано порошка TiO_2, для значений 2θ в интервале от 0 до 120°

На рисунке 2.7, *а, б* представлено электронное изображение наночастиц TiO_2, метод получения которых, основан нанизко температурном сжиганием очищенного $TiCl_4$ в паровой фазе в присутствии катализатора. При таком способе получения морфология наночастиц отличается от морфологии частиц полученных методом ЭВП и представляет собой кристаллы преимущественно вытянутой формы, размером – 30 – 50 нм, в диаметре 10 – 15 нм.



а – увеличение 100k; *б* – увеличение 40k.

Рисунок 2.7 – Микрофотография наночастиц TiO_2, полученных золь-гель методом

Паспортные данные нано порошка TiO_2 приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные параметры нано порошка TiO_2, синтезированного низкотемпературным сжиганием очищенного $TiCl_4$ в паровой фазе в присутствии катализатора

Наименование параметра	Фактическое значение
Химическая формула	TiO_2
Размер частиц	30 – 50 нм
Цвет	белый
Удельная поверхность	50 – 60 $м^2/г$
Форма кристалла	рутил
Химический состав	
TiO_2	>99,9%
Значение PH	6,0 – 8,0
As	<10 ppm
Fe	<5 ppm

Результаты исследования методом РФА показаны на рисунке 2.8, которые также указывают на анатазную модификацию кристаллов TiO_2. Расшифровка значений углов (2θ = 25,9; 2θ = 37,8; 2θ = 48,0 и т.д.) и интенсивностей пиков в программе «Quantax 70», указывает на полное соответствие образца анатазной модификации TiO_2

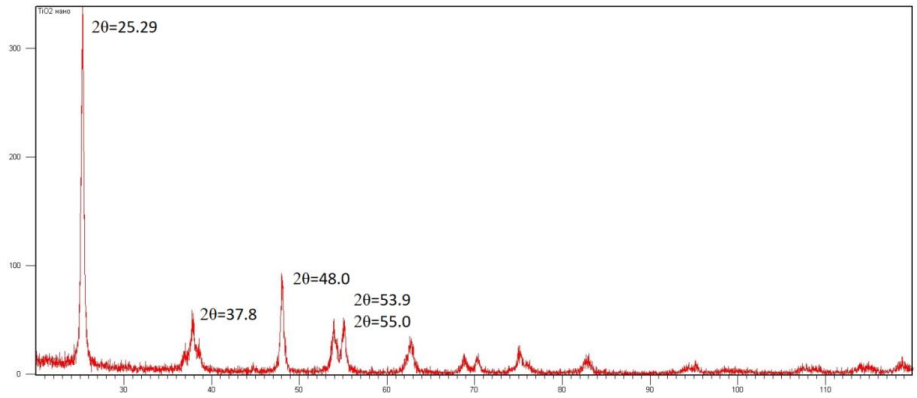
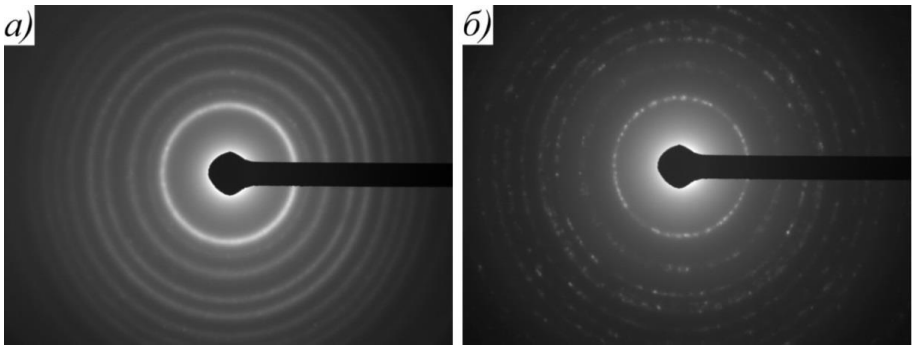


Рисунок 2.8 – Рентгенограмма от образца нано порошка TiO_2, для значений 2θ в интервале от 0 до 120°

Из вышесказанного следует, что наночастицы являются кристаллическими, что хорошо согласуется с результатами дифракции электронов в выбранной области, рисунок 2.9 *а, б*.



а – нано порошок полученный методом электрического взрыва проводника; *б* – нано порошок, полученный золь-гель методом.

Рисунок 2.9 – Дифракция выбранной области электронов

На электронном изображении дифракции электронов в выбранной области видны затемненные локальные участки и четкие контура колец. Данное явление указывает на то, что исследуемый нано материал имеет кристаллическое строение. Кристаллографические индексы указывают на расположение атомных плоскостей в кристалле для анатазной и рутильной модификации TiO_2.

По видимому, технология получения нано порошков в обоих случаях не предусматривает высокотемпературного воздействия свыше 915 ºС, что объясняет наличие структуры анатаза.

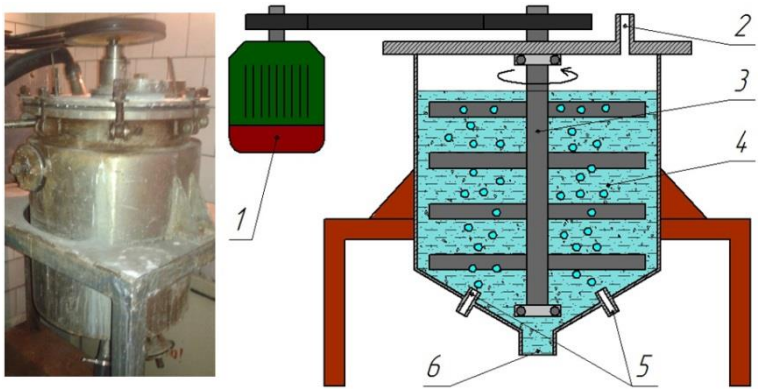
Как уже было сказано, именно структура рутила является наиболее эффективной, стабильной и приемлемой в качестве поглощающей фазы. В нашем случае при спекании керамики в восстановительной атмосфере (CO, H) анатаз должен перейти в рутил свыше температуры 915°С, а в случае с наночастицами, возможно, даже при более низкой температуре.

2.5 Методы введения наночастиц в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2

Эффективность введения и равномерность распределения наночастиц TiO_2 в объеме шихты микронных порошков BeO и TiO_2 оценивали путем

подкрашивания шихты пигментом родамина. Экспериментально подбирали время и режим перемешивания, до равномерного окрашивания суспензии, в случае мокрого перемешивания или сухой шихты при перемешивании без добавления жидкости. Так было отработано несколько технологий введения наночастиц TiO_2. С целью предотвращения процессов коагуляции в жидкости, на начальном этапе, компоненты шихты (с добавкой $TiO_2^{нано}$) перемешивали на сухую, с использованием валковой мельницы. Тела вращения представляли собой шары из спеченной оксидно-бериллиевой керамики.

Следующим этапом поиска эффективного способа введения наночастиц стало перемешивание компонентов шихты в жидкой среде с использованием жидкостей (дистиллированная и диионизованная вода, этиловый спирт), с целью недопущения коагуляции наночастиц, на той же валковой мельнице с использованием тел вращения из оксида бериллия. Данный метод оказался более эффективным, пигментный краситель полностью растворялся в пульпе, в среднем через 3 ч перемешивания. После операции перемешивания дополнительно проводили обработку пульпы ультразвуком при частоте 22 кГц в течение 2 ч, перемешивая суспензию взбалтыванием с интервалом 0,5 часа.



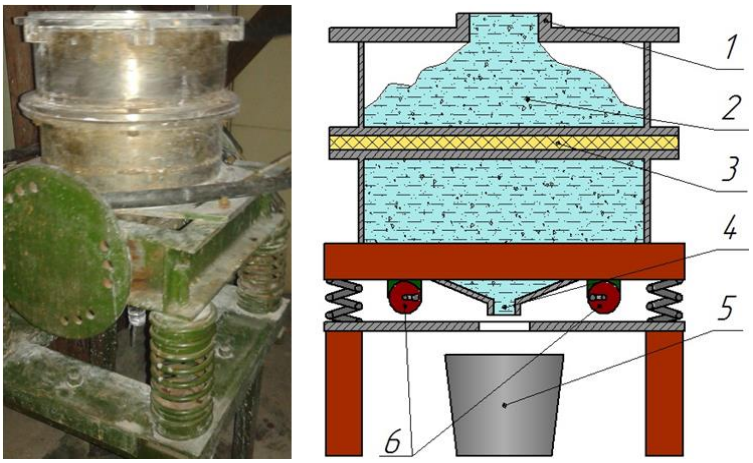
1 – электрический мотор; 2 – сжатый воздух; 3 – вал; 4 – шихта; 5 – форсунки подачи сжатого воздуха; 6 – сливное сопло.

Рисунок 2.10 – Фотография и принцип действия реактора для введения наночастиц TiO_2

Как показано на рисунке 2.10, в основе агрегата представлена вертикально расположенная цилиндрическая емкость – реактор, из нержавеющей стали. Внутри реактора устроена лопастная мешалка, за счет вращения которой происходит перемешивание компонентов шихты. В нижнюю часть реактора подается сжатый воздух, пузырьки которого, поднимаясь вверх, обеспечивают перемешивание шихты в вертикальном направлении.

В процессе работы реактора электродвигатель 1 вращает вал 3, который перемешивает шихту 4. Предварительно в компоненты шихты добавляют дистиллированную воду 1 : 2. При такой конструкции эффективность перемешивания шихты улучшается за счет непрерывной подачи в объем реактора сжатого воздуха 5 под давлением 0,02 – 0,05 МПа.

По окончанию процесса перемешивания (введения наночастиц в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2), длительность которого составляет 24 ч, полученная пульпа через сливное отверстие 6 под давлением сжатого воздуха через канал 2, по трубопроводу, подается на вибросито, рисунок 2.11.



1 – канал подачи шихты; 2 – шихта; 3 – сетка; 4 – сливная пробка; 5 – транспортировочная тара; 6 – вибраторы.

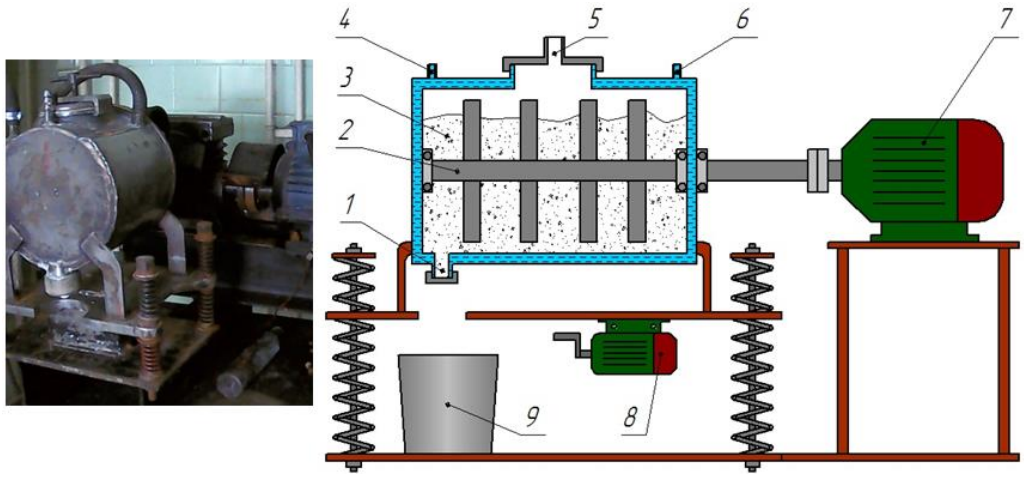
Рисунок 2.11 – Фотография и принципиальная схема работы вибросита

Вибросито представляет собой вертикально расположенную цилиндрическую емкость из нержавеющей стали, попадая в которую, шихта 2,

через канал подачи 1, подается на сетку 3. В свою очередь, вся эта конструкция, с помощью пружин закреплена на подставке и под действием работы вибраторов 6, шихта просеивается через сито и через сливное отверстие 4, попадает в тару 5, для дальнейшей транспортировки.

2.6 Методы приготовления литейного шликера с добавкой наночастиц TiO_2

Приготовление литейного шликера осуществляли в вибрационном реакторе. Принцип его действия основан на лопастном перемешивании готовой шихты со связующими компонентами в емкости с подогреваемой рубашкой, рисунок 2.12.



1 – сливная пробка; 2 – вал с лопастями; 3 – шликерная масса; 4, 6 – каналы подачи теплоносителя; 5 – канал подачи сжатого воздуха; 7 – электродвигатель; 8 – вибраторы; 9 – транспортировочная тара.

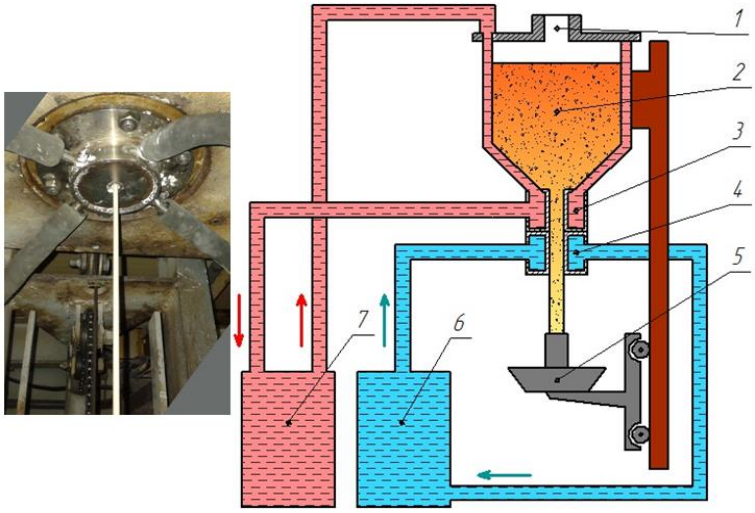
Рисунок 2.12 – Фотография и устройство реактора для приготовления шликерной массы

Реактор представляет собой цилиндрическую емкость с обогреваемой теплоносителем рубашкой 4, 6.Электродвигатель 7 вращает вал 2 который перемешивает шихту 3 до получения однородной массы.

Температура воды в нагревающем контуре при помощи термостата поддерживается в пределах 80 – 85 °С, режим перемешивания длится в течение 12 ч. По окончанию режима перемешивания, открывается сливная пробка 1 и посредством работы вибратора 8 и подачи сжатого воздуха 5, готовая шликерная масса сливается в транспортировочную тару 9.

2.7 Формование заготовки методами горячего шликерного литья

Формование заготовок производили на установке заводского исполнения, фотография и схема работы которой показаны на рисунке 2.13. Конструкция включает в себя подогреваемый шликерный бак 2, двухконтурную фильеру 3, 4, устройство для перемещения отливки 5, два термостата 6, 7 и приборы управления.



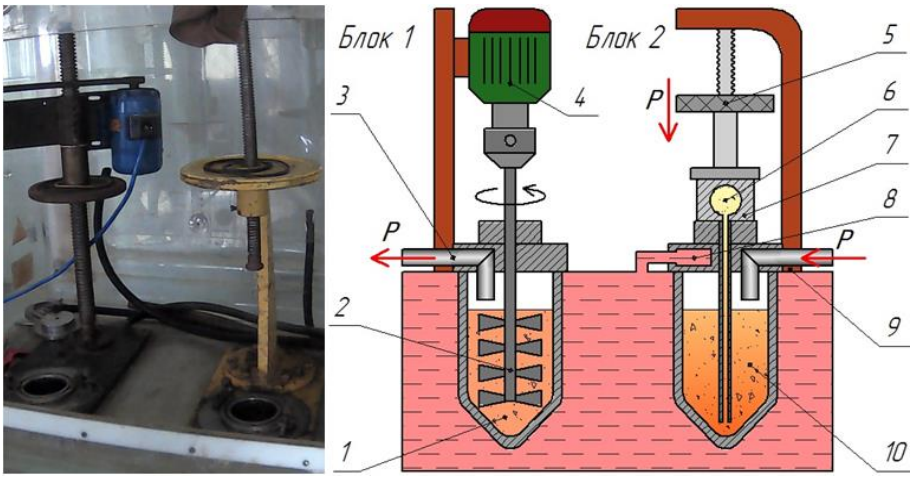
1 – канал подачи сжатого воздуха; 2 – шликерная масса; 3 – подогревающий контур; 4 – охлаждающий контур; 5 - узел транспортировки готовой отливки; 6 – охлаждающий термостат; 7 – нагревающий термостат.

Рисунок 2.13 – Фотография и принципиальная схема работы установки длинномерного литья термопластичных шликеров

Конструкция фильеры представлена двумя термическими зонами. Первая зона – зона предварительного нагрева, в которой шликерная масса при помощи

обогревающего контура 3, поддерживается в расплавленном (жидком) состоянии. Вторая зона – зона формования, в которой происходит кристаллизация (формообразование) заготовкипод действием холодного контура 4. В качестве теплоносителя выступает хоз. питьевая вода. Давление в шликерном баке 2 для продавливания шликерной массы через фильеру создают с использованием сжатого воздуха 1.

Работы по формованию заготовок так же проводили на микро- литьевой установке литья термопластичных шликеров заводского исполнения. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.14.



1 – шликерная масса в реакторе вакуумирования; 2 – вал с лопастями; 3 – канал вакуумирования; 4 – электродвигатель; 5 – штурвал для прижима литьевой формы; 6 – сформированная заготовка; 7 – литьевая форма; 8 – подогревающий контур; 9 – канал подачи сжатого воздуха; 10 – шликерная масса в литьевом реакторе.

Рисунок 2.14 – Фотография и принцип действия микролитьевой установки шликерного литья

Технологические особенности исполнения «Блока1» позволяют проводить две основные операции. Первая операция, - это перемешивание компонентов шихты с компонентами органической связки, в подогреваемом объеме, т.е. подготовка готовой шликерной массы. Посредством

перемешивания компонентов шихты 1 с помощью лопастного вала 2, который приводится во вращение при помощи электродвигателя 4, происходит формирование однородной шликерной массы. Вторая операция, - это вакуумирование, т.е. удаление воздушных пузырей из объема шликерной массы, посредством канала подачи вакуума 3 и герметичной конструкции подогреваемого реактора.

Второй блок установки предназначен непосредственно для формования заготовки методом шликерного литья. Технологические возможности блока позволяют производить процесс шликерного литья штучных изделий в разборную форму 7. Готовая, отвакуумированная шликерная масса 10, под давлением по трубке, через подогреваемую крышку 8 подается в литьевую форму. Давление на шликер подается через канал подачи сжатого воздуха 9. Нагревательный контур в крышке 8 и «холодная», комнатной температуры литьевая форма играют роль фильеры, по принципу действия установки длинномерного литья, рисунок 2.13. Так, при помощи прижимного устройства 5, литьевая форма 7, плотно прижимается к поверхности подогреваемой крышки 8, и, под действием давления сжатого воздуха шликерная масса по трубке поступает в литьевую форму и кристаллизуется в ней.

Дополнительно, микро литьевая установка оснащена пневмоаппаратурой, позволяющей регулировать давление сжатого воздуха в диапазоне от 0 до 4кгс/см^2, степень вакуума от $1{,}33\cdot10^2$ до 10^{-1}Па. Также установка оснащена термостатом, для контроля и регулировки температуры воды в контурах нагрева, используются термометры сопротивления и терморегуляторы.

2.8 Методы исследования основных свойств порошковых материалов

Удельную поверхность определяли на приборе дисперсионного анализа серии ПСХ, принцип работы которого основан на методе газопроницаемости предложенным «Козени и Карманом». Для расчета точного значения удельной поверхности используют плотность материала порошка, массу порошка и

высоту его слоя в кювете. Диапазоны измеряемых величин для удельной поверхности от 1000 до 60 000 $см^2/г$ и от 15 до 1000 $см^2/г$.

Определение насыпной плотности исследуемых порошков проводили согласно утвержденной заводской методике, основанной на определении насыпной плотности единицы объема свободного насыпного порошка. Непосредственно прибор для определения насыпной плотности состоит из штатива, конусной воронки из стали Х18Н10Т, обработанной по 10-му классу чистоты шероховатости поверхности. Угол при вершине конуса воронки 60°, диаметр отверстия $8 \pm 0{,}016$ мм.

Параметры кондиционных порошков оксида бериллия для марки В2, насыпная плотность не менее 0,5 $г/см^3$.

Влажность исследуемых порошков измеряли по заводской инструкции, согласно которой определение влажности складывается из следующих операций: взятие навески; сушка до постоянной массы; расчет влажности. Вспомогательное оборудование: аналитические весы ВЛР-200; бюксы СЗ 34/12, СН 34/12; сушильный шкаф СНОЛ-3,5; эксикатор. Анализ ведется в трех параллельных с допустимым расхождением ± 10%.

Качественное и количественное содержание примесей в BeO-порошках определяли с помощью спектрометра ИСП-30 по ОСТ 95-505-88.

2.9 Методы исследования микроструктуры, гранулометрического состава, РФА частиц и спеченных образцов

Микроструктуру, гранулометрический состав и фазовый анализ порошков и спеченных образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV, 2007, с разрешением в высоком вакууме до 3нм и возможностью получения изображения во вторичных и отраженных электронах. Увеличение микроскопа от ×5 до ×300 000 крат при ускоряющем напряжении от 0,5до 30 кВ.

Некоторые фотографии микроструктуры и выбранной области **дифракции электронов** получены на сканирующем электронном микроскопе

Hitachi SU3500. Режим наблюдения дифракции обратно отражённых электронов позволяет исследовать кристаллическую структуру поверхностных слоёв. Увеличение микроскопа от 5 до 300 000 крат при ускоряющем напряжении от 0,3 до 30 кВ.

Гранулометрический состав и другие исследования микроструктуры керамики проводили на оптическом микроскопе марки BX-51 с цифровой камерой и компьютерной программой для анализа изображений SIAMS 800.

Рентгенофазовый анализ порошков и полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра X'PertPRO фирмы PANanalytical, 2005, который предназначен для исследования тонких структурных особенностей монокристаллов и гетероэпитаксиальных пленок толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон.

2.10 Методы исследования реологических свойств литейного шликера

Основной параметр шликерной массы **«литейная способность»** определяли на специальной установке заводского исполненияПЛС-1, которая предназначена для определения литейной способности горячих термопластичных шликеров, приготовленных из керамических масс в условиях, приближенных к работе литьевых машин. Технически установка представляет собой жидкостный термостат; блок регулировки давления сжатого воздуха; измерительный блок. Методика определения литейной способности шликера основана на том принципе, что шликерная масса при охлаждении заполняет собой специальный клиновидный канал. При этом, литейную способность оценивают по высоте заполнения канала шликером при заданных режимах формования.

Определение вязкости η в интервале температур 55 – 80 °С производили с помощью ротационного вискозиметра РВ-8. Определение динамической вязкости при таком способе замера основано на том, что

исследуемую жидкость заливают в пространство между двумя коаксиально расположенными цилиндрами, один из которых приводят во вращение. При этом в жидкости возникает движение с определенным распределением усилий сдвига и градиентов скоростей. Крутящее усилие, необходимое для вращения цилиндра, пропорционально частоте вращения и вязкости жидкости. Следовательно, определив частоту вращения при некотором крутящем усилии, находят значение вязкости жидкости. Для шликеров горячего литья определяют вязкость при температуре 80°С и скорости вращения цилиндра 0,65 $с^{-1}$, которая эквивалентна рабочим градиентам скорости горячего литья.

Сущность метода определения значения **потерь при прокаливании** основана на том, что исследуемый образец прокаливают при температуре 600 °С до постоянной массы и гравиметрическим методом определяют ее потерю:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\%,$$

где m_1 – масса тигля с навеской до прокаливания, г; m_2 – масса тигля с навеской после прокаливания, г; m – масса навески, г.

2.11 Методы исследования физико-механических характеристик экспериментальных образцов

Анализы по определению значений кажущейся плотности проводили по методике описанной в ГОСТ 2409-95 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой, общей и закрытой пористости, водопоглощения.

Определение микро твёрдости образцов было проведено с применением метода индентирования с помощью метода Виккерса. В качестве индентера использовалась алмазная пирамида, сила давления – 500 Н.

Механическую прочность измеряли согласно ГОСТ 24409-80 «Материалы керамические электротехнические».

2.12 Измерение частотной зависимости импеданса и магнитных свойств

Анализатор спектров AgilentE5061B предназначен для измерений полного комплексного сопротивления (импеданса) образцов композитов в диапазоне частот 1 Гц – 100 МГц. Используемый метод «вариации частоты» позволяет измерить частотную зависимость таких электрофизических характеристик, как комплексная проводимость, диэлектрическая проницаемость, сопротивление. В результате вычисляется полное комплексное сопротивление (модуль импеданса |Z|) как отношение эффективного переменного напряжения к эффективному переменному току.

Электроды должны состоять из материалов, обеспечивающих плотный контакт с поверхностью испытуемого образца, быть устойчивыми к коррозии и не вступать в химические реакции с материалом образца. В связи с этим на медные металлические электроды держателя наносились металлические покрытия из индия, со значениями работы выхода электронов – 3,8 эВ.

Весь комплекс оборудования имеет в своем составе:

1. Анализатор спектров AgilentE5061B. Диапазон рабочих частот 1 Гц – 100 МГц.

2. Прибор для измерения импеданса WK 4270, работающий в диапазоне частот f = 50 Гц ÷ 1 МГц с импедансами образцов $|Z| \leq 50$ МОм.

3. Импедансметр фирмы Элинс Z 1500-J работающий с частот 0,1 Гц и до 3 МГц с импедансами $|Z| \leq 20$ МОм.

4. ЭВМ с установленными программами управления экспериментом и обработки результатов измерений.

Для получения достоверных данных и наработки статистических значений, измерению подвергали не менее десяти образцов от каждой партии.

В том случае, если на образце присутствовали дефекты в виде трещин, раковин, воздушных пор, такой образец был исключен из эксперимента. Некоторые образцы имели относительно высокое электрическое сопротивления, не смотря на отсутствие внешних дефектов, вероятнее всего имело место наличие внутренних дефектов, результаты измерения таких образцов также были исключены из эксперимента. Для обеспечения надежного электрического контакта между электродом и всей площадью поверхности образца, применяли индий, раскатывая его по поверхности стеклянным стержнем. Анализ и расшифровку полученных данных проводили с использованием персонального компьютера и специального программного обеспечения разработанного на базе Excel в лаборатории антенн и техники СВЧ, созданной на базе кафедры радиотехники Института инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (Красноярск, Россия).

Одним из важнейших экспериментов является **изучение магнитного гистерезиса** в вибрационном магнитометре фирмы «LakeShore», включающее измерения петли гистерезиса и кривой намагничивания образца, расчет зависимости магнитной восприимчивости от величины внешнего магнитного поля (кривая Столетова).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА (BeO + TiO_2)-КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

Объемные поглотители СВЧ-энергии помимо поглотительных свойств и высокой теплопроводности должны обладать структурной стабильностью, однородностью электрофизических свойств, стабильностью свойств в широком интервале температур.

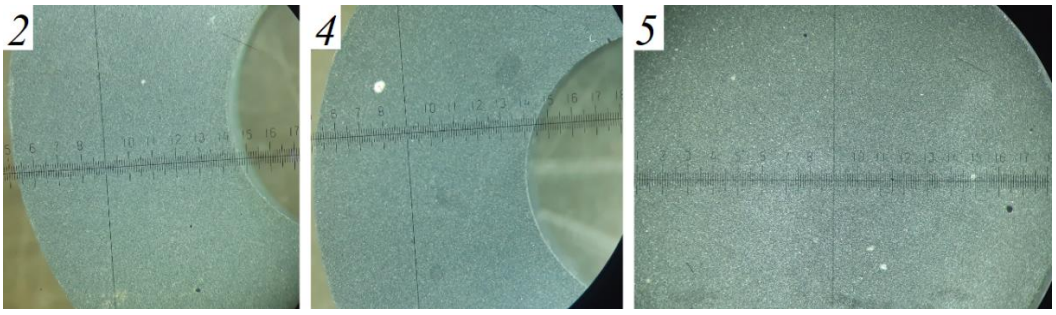
Одно из основных требований, предъявляемых к поглотителям – обеспечение минимального отражения падающей волны от границы раздела двух сред, свободного пространства, в котором распространяется электромагнитная волна и материала, в котором она поглощается. Для достижения малых величин коэффициента отражения необходимо осуществлять согласование поглотителя со средой, в которой распространяется волна, т.е. добиваться равенства эффективного входного сопротивления поглотителя и волнового сопротивления свободного пространства. При этом основная идея заключается в том, чтобы обеспечить разумный компромисс между двумя противоречивыми параметрами, – коэффициентами поглощения и отражения. Такая задача решается не только за счет оптимизации конструкции узла-поглотителя, но и во многом определяется выбором поглощающего материала и его структурой. Так, по результатам настоящего исследования [134 – 138] показано, что такая задача может быть решена путем введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2.

3.1 Технология изготовления (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2

Введение наночастиц в состав микронной шихты представляется не простой технической задачей с технологической точки зрения, так как наночастицы необходимо распределить равномерно в матрице микронных

порошков BeO и TiO_2, исключить их возможную коагуляцию и агломерацию. Поставленную задачу решали несколькими способами: перемешивали на сухую и в жидкой среде на валковой мельнице; в жидкой среде в специально разработанном реакторе (см. раздел 2.5).

Исходные порошки перемешивали в соотношении сухой фракции к жидкой 1:5. В качестве реактора использовали пластмассовую цилиндрическую емкость объемом 3 л, установленную на валковой мельнице. Компоненты шихты перемешивали в течение 48 ч. На полученных при таком способе введения наночастиц (0,5 – 2,0) % образцах после спекания наблюдаются поры и не размешанные сгруппировавшиеся крупные включения фазы TiO_2, рисунок 3.1.



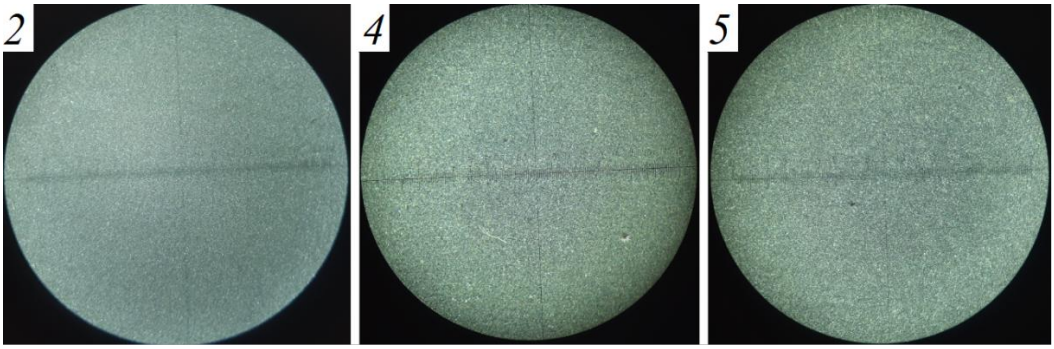
Номер подписи рисунка соответствует номеру партии согласно:

П2 – 0,5 % $TiO_2^{нано}$; П4 – 1,5% $TiO_2^{нано}$ и П5 – 2,0% $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 3.1 – Макроструктура образцов с содержанием наночастиц TiO_2, (увеличение х 16)

Второй способ введения наночастиц в состав шихты является более технологичным и эффективным. Принцип равномерного распределения наночастиц по всему объему шихты основан на мокром перемешивании в дистиллированной воде с одновременным барботированием (подачей сжатого воздуха) под давлением 5 Н. Соотношение сухой фракции к жидкой 1:7. Перемешивание компонентов шихты в жидкости осуществляется за счет вращения лопастей. Пузырьки воздуха, поднимаясь вверх по закону Архимеда

через весь объем шихты, позволяют осуществлять движение потоков в жидкости не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлении. За счет введения искусственного органического пигмента (родамина), установлено, что данный способ перемешивания дает однородность массы уже после 0,5 ч. На рисунке 3.2 показана макроструктура образцов с содержанием наночастиц 0,5 – 2,0%, полученных с использованием метода введения наночастиц в жидкости при помощи реактора импеллерного типа с непрерывным барботированием сжатым воздухом.



Номер подписи рисунка соответствует номеру партии согласно:

П2 – 0,5% $TiO_2^{нано}$ П4 – 1,5% $TiO_2^{нано}$ и П5 – 2,0% $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 3.2 – Макроструктура образцов с содержанием наночастиц TiO_2, (увеличение х 16)

Как видно, при таком способе введения наночастиц, макроструктура образцов с содержанием наночастиц до 2,0 % достаточно однородная, практически отсутствуют сгруппированные фрагменты фазы TiO_2, размером более 100 мкм. Технологическая схема процесса изготовления (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 представлена на рисунке 3.3.

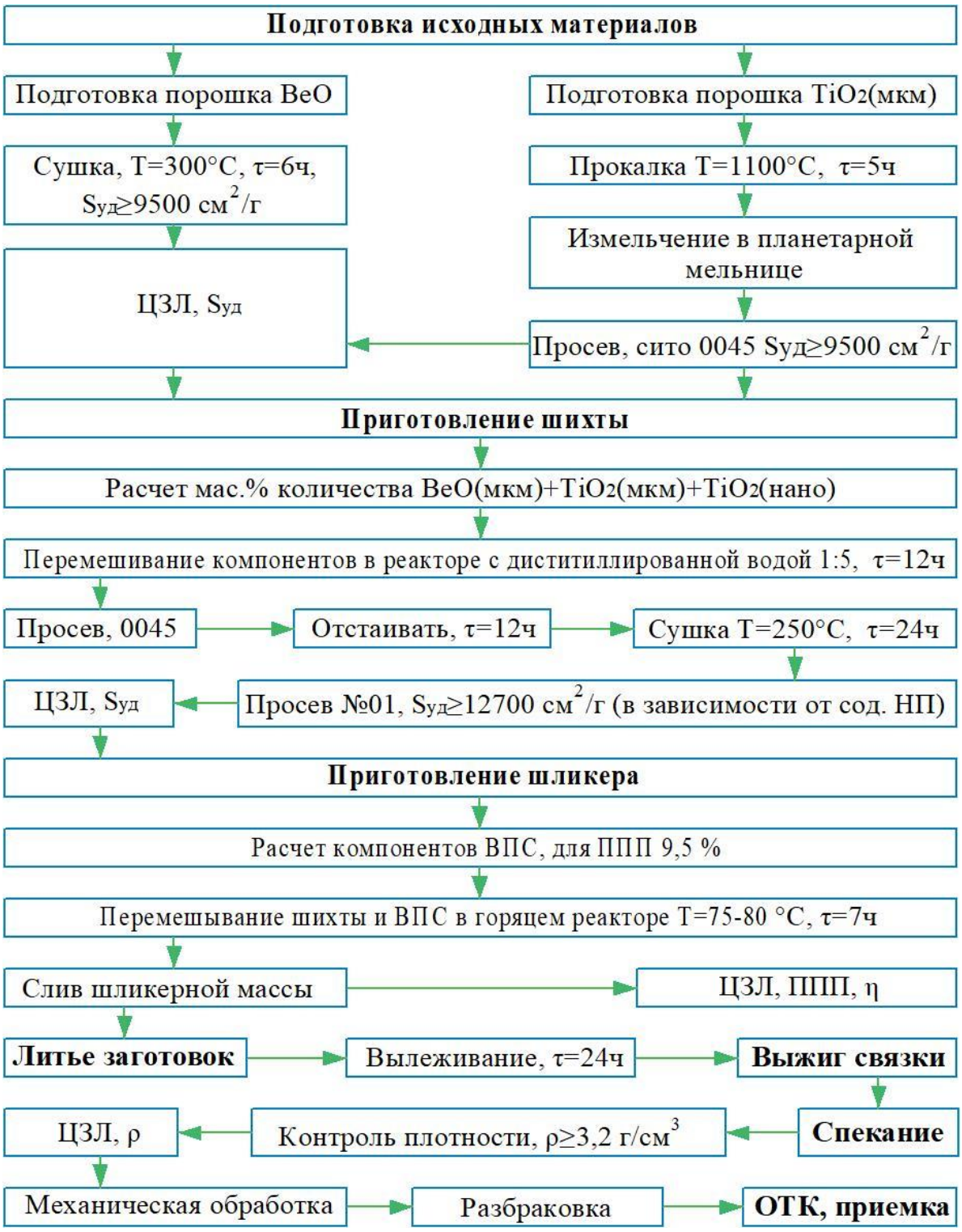


Рисунок 3.3 – Общая технологическая схема процесса изготовления ($BeO + TiO_2$)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2

Как видно, из рисунка 3.3, технологический процесс по изготовлению изделий состоящих из оксида бериллия, микро- и нанопорошка диоксида

титана, включает в себя множество технологических операций, режимов и контроль параметров.

Особое внимание следует уделить процессу спекания заготовки, который проводят в печи с графитовым нагревателем, в тигле из оксида бериллия. Внутренняя часть тигля выкладывается молибденовым листом, толщиной 0,5 мм, в котором предусмотрены технологические отверстия для насыщения заготовки восстановительным газом CO. После укладки заготовок, тигель закрывается бериллиевой крышкой с технологическими отверстиями. Тигель из окиси бериллия устанавливается в графитовую оснастку и засыпается балластом из спеченного оксидно-бериллиевого боя, фракция не более 10 х 10 мм. После установки графитовой оснастки с изделиями в печь, проводят спекание заготовки. Далее, осуществляют плавный нагрев печи по 150 °С/ч. до 1550 °С, выдерживают при максимальной температуре 1 ч., затем, охлаждают печь под нагрузкой до 1200 °С, далее прямое охлаждение. Выгружают графитовую оснастку с заготовками из печи при температуре 50 – 60 °С. В том случае, если напустить атмосферу в печь при более высокой температуре, велика вероятность окисления TiO_2, что приведет к потере проводимости и, следовательно, к потере поглощающих свойств.

3.2 Влияние наночастиц TiO_2 на основные реологические свойства литейного шликера

Следующим этапом исследовали влияние наночастиц TiO_2 на реологические свойства литейных шликеров, состав которых приведен в таблице 3.1. Экспериментальные образцы изготавливали, используя технологию введения наночастиц по второму способу.

Таблица 3.1 – Значения основных параметров шихты с добавкой наночастиц (0,1 – 2,0) % $TiO_2^{нано}$

№ партии	Содержание компонентов, мас. %			$S_{уд.}$, $см^2/г$	Насыпная плотность, $г/см^3$
	BeO	$TiO_2^{мкм}$	$TiO_2^{нано}$		
П1	70	29,9	0,1	12700	1,07
П2	70	29,5	0,5	13800	1,03
П3	70	29,0	1,0	14600	0,97
П4	70	28,5	1,5	15700	0,93
П5	70	28,0	2,0	16200	0,90

При введении наночастиц до 2,0 % в объем шихты площадь удельной поверхности предсказуемо возрастает. Площадь удельной поверхности порошка оксида бериллия BeO, применяемого в данном исследовании, составляла 11 000 $см^2/г$, а площадь удельной поверхности порошка диоксида титана 10 000 $см^2/г$.

Показатель сыпучести шихты, – насыпная плотность, то есть ее плотность в неуплотненном состоянии, которая учитывает, не только объем самих частиц материала, но и пространство между ними, также уменьшается с увеличением концентрации нано добавок. Для обеих физических характеристик наблюдаются тенденции изменения, свойственные присутствию наночастиц. Далее были приготовлены шликерные массы для каждого процентного состава. Реологические свойства полученных партий шликеров представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Реологические свойства термопластичных шликеров с добавкой наночастиц (0,1–2,0) %

Характеристики	П1	П2	П3	П4	П5
ППП, %	9,6	9,4	9,2	9,2	9,2
Вязкость, Па·с	49	48	44	42	39
Литейная способность, мм	64	66	72	79	84

Показатель литейной способности, возможно, увеличить добавлением в шликерную массу связки, однако чем больше связки в шликере, тем хуже качество спеченного изделия, так как после операции выжига связки,

испарившаяся органика оставляет после себя дефекты в виде различных раковин и пор.

Вследствие увеличения литейной способности, давление на шликер уменьшали пропорционально увеличению концентрации наночастиц согласно графику, представленному на рисунке 3.3.

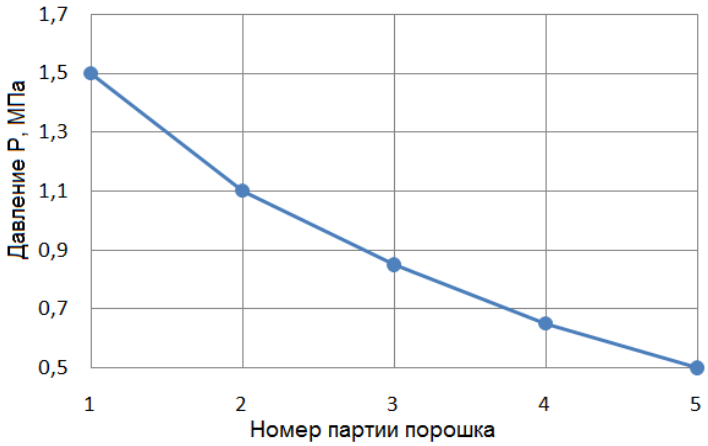


Рисунок 3.3 – График зависимости изменения давления на шликер от концентрации наночастиц в пределах от 0,1 до 2,0%, партии 1 – 5

Наблюдаемый эффект объясняется заполнением пустот между твердыми и более крупными частицами порошка частицами более мелких фракций, в результате чего увеличивается плотность шихты, а переориентация крупных зерен способствует уменьшению трения о стенки оснастки.

3.3 Влияния температуры обжига на физико-механические свойства (BeO + TiO_2)-керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %

Чтобы исследовать возможности повышения температуры спекания нано композитной керамики до 1550 °С, за счет сдерживания роста микронных кристаллов под действием сегрегации примесей наночастиц TiO_2 в количестве 0,1 – 2,0 % с целью трансформации кристаллической структуры TiO_2 в более проводящую Ti_3O_5, была проведена серия экспериментов по спеканию нано композитной керамики от температуры 1520 до 1550 °С,

таблица 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение кажущейся плотности от температуры спекания керамики BeO + TiO_2 с добавкой наночастиц TiO_2 в пределах (0,1 – 2,0) %

Режим Т.О., °С	Состав керамики	Плотность, г/см^3
1520	BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1 % $TiO_2^{нано}$	3,11
	BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$	3,13
	BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$	3,15
	BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$	3,15
	BeO + 28,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 2,0 % $TiO_2^{нано}$	3,16
1530	BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1 % $TiO_2^{нано}$	3,23
	BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$	3,23
	BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ 1,0 % $TiO_2^{нано}$	3,23
	BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 28,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 2,0 % $TiO_2^{нано}$	3,23
1540	BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$	3,23
	BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 28,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 2,0 % $TiO_2^{нано}$	3,22
1550	BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$	3,22
	BeO + 28,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 2,0 % $TiO_2^{нано}$	3,22

Значение кажущейся плотности для серийного изделия должно быть не менее 3,18 г\см^3, на образцах с добавкой наночастиц TiO_2 свыше температуры спекания 1530 °С этот показатель в среднем составляет 3,22 г\см^3. Необходимо отметить, что оптимальная температура спекания серийной керамики составляет 1520 – 1530 ºС. Свыше этой температуры образец теряет плотность, геометрические параметры, вздувается, как показано на рисунке 3.4. Из практики получения (BeO + TiO_2)-керамики известно, что она достаточно

чувствительна к температуре спекания. Даже незначительные отклонения температурного поля могут приводить к снижению плотности керамики и росту кристалла.

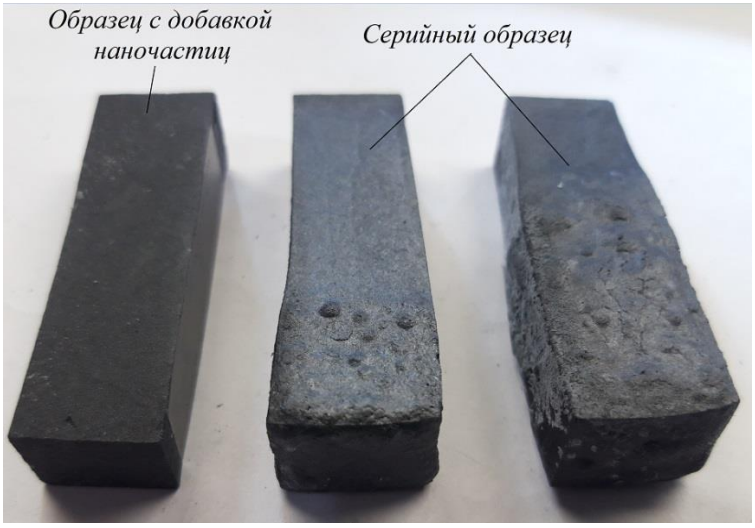


Рисунок 3.4 – Внешний вид спеченной при 1550 ºС заготовки из серийной керамики и керамики с добавкой наночастиц TiO_2 (1,0%)

Установлено, что при термической обработке на 1530 °С значение кажущейся плотности стабилизируется на уровне 3,22 г/см^3, и не изменяется при увеличением температуры спекания до 1550 °С.

Результаты измерения значений микротвёрдости образцов с содержанием $TiO_2^{нано}$ в сравнении с серийным образцом, показаны на рисунке 3.5.

Значение микротвёрдости керамики изготовленной из микропорошков составляет 9,33 ГПа. При введении наночастиц в количестве 0,1 мас. % микро твёрдость материала повышается до 9,6 ГПа, при увеличении концентрации наночастиц до 0,5 – 1,0 мас. % микро твёрдость фиксируется на 9,56 ГПа и снижается до 9,4 ГПа при концентрации $TiO_2^{нано}$ – 2,0 мас. %.

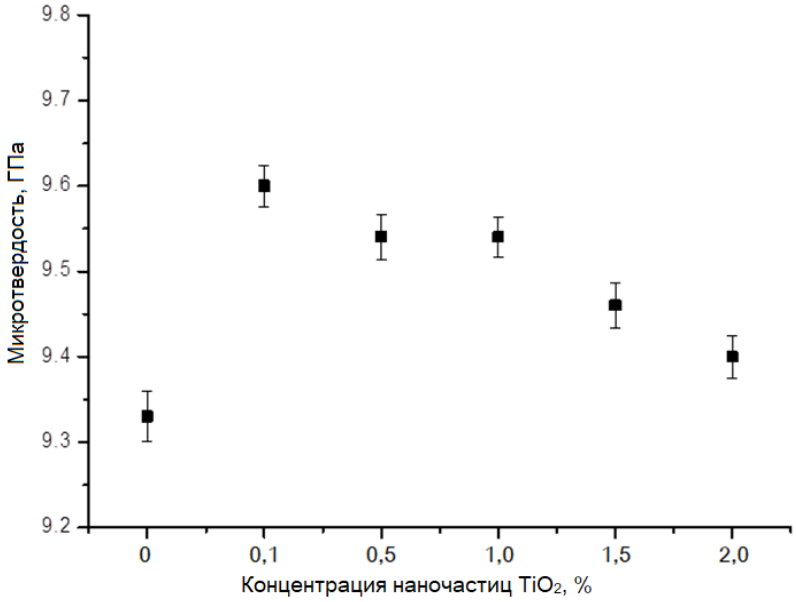


Рисунок 3.5 – График зависимости изменения микро твёрдости образцов от содержания наночастиц TiO_2, Т = 1550 ºС (серийный образец BeO + 30% $TiO_2^{мкм}$, Т = 1530 ºС)

Результаты исследования значений водопоглощения и пористости такой керамики представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Водопоглощение, открытая общая и закрытая пористость BeO-керамики в зависимости от содержания $TiO_2^{нано}$ (0,1 –2,0) %

№ партии	Механическая прочность, МПа	Водопоглощение, %	Пористость, %		
			Открытая	Общая	Закрытая
БТ-30	280	0,03	0,10	7,076	6,977
П1 (1520 °С)	290	0,06	0,187	5,92	5,73
П2 (1530 °С)	295	0,05	0,165	5,329	5,164
П3 (1540 °С)	300	0,07	0,211	5,329	5,118
П4 (1550 °С)	300	0,06	0,186	5,031	4,845

По результатам исследования пористости керамики установлено, что в сравнении с серийным образцом, модифицированная наночастицами в количестве (0,1 – 2,0) % керамика имеет слегка повышенное водопоглощение, в следствие чего, обладает более выраженной открытой пористостью, общая и закрытая пористости, наоборот, имеют меньшие значения.

Исходя из расчетной формулы и результатов микроскопического анализа, представляется возможным сделать вывод о том, что на поверхности образца присутствует некоторое количество мелких пор, которые насыщаются жидкостью при проведении испытания, поры образовываются вследствие усадки конгломератов состоящих из наночастиц. Доказательством тому могут служить результаты эксперимента, при котором порошки $TiO_2^{мкм}$ и $TiO_2^{нано}$ подвергали термообработке в водороде при температуре 1400 °С, расход водорода 1500 л/ч. Спеченные таким образом коржи представлены на рисунке 3.6.

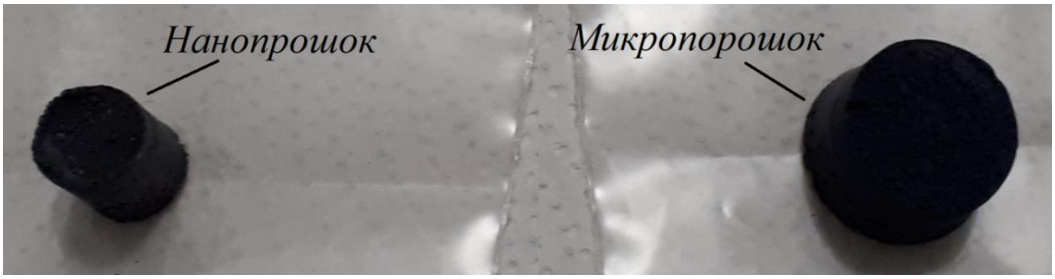


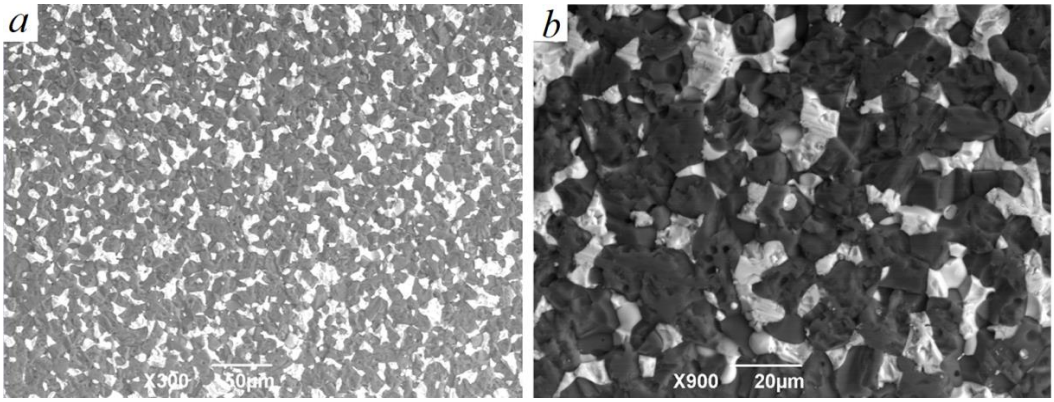
Рисунок 3.6 – Фотографии спеченных коржей микро- и нанопорошков TiO_2 после обжига в водородной печи, Т = 1400 °С, расход водорода 1500 л/ч

Методами линейного измерения процента усадки установлено, что нано порошок после термообработки дал усадку 54 %, а микронный – всего 10 %.

При этом, на лучших образцах, несмотря на возросшую пористость, значение кажущейся плотности достигало 3,33 г/см^3. По совокупности свойств лучшие результаты показывает керамика, легированная нано дисперсным диоксидом титана в количестве 0,5 – 1,5 %.

3.4 Влияние температуры обжига на микроструктуру ($BeO + TiO_2$)-керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %

В результате исследования микроструктуры серийной керамики, изготовленной из микропорошков BeO и TiO_2, установлено, что БТ-30 является двухфазной механической смесью, как показано на рисунке 3.7.



а – увеличение 300; *б* – увеличение 900

Рисунок 3.7 – Микроструктура образца керамики БТ-30 ($BeO + 30\ \% TiO_2$), полученного из микропорошков BeO и TiO_2

Микроструктурный анализ образца позволяет в основном визуализировать распределение элементов и выделить фазы. Так, белым цветом представлена фаза TiO_2, а темным цветом фаза BeO.

Результаты измерения размеров зерен в керамике БТ-30 приведены на рисунке 3.8. Общее количество измеренных частиц на площади 0,137 $мм^2$ составило 719 шт.

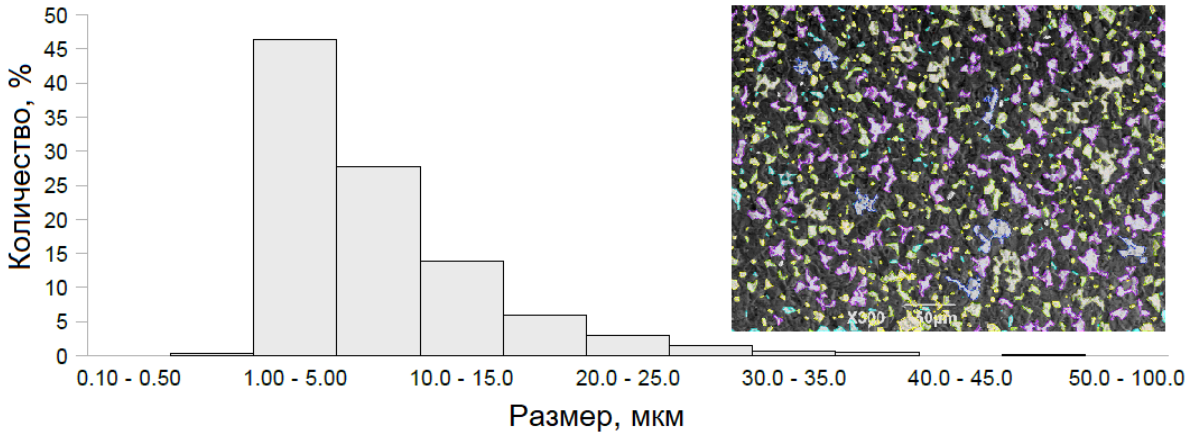


Рисунок 3.8 – Распределение частиц по размеру и количеству.
Микроструктура керамики БТ-30, Т = 1530 °С

Наименьший размер 0,5 – 1,0 мкм имеют всего 2 частицы, наибольшее количество частиц – 334 шт., имеют размер от 1,0 до 5,0 мкм, затем от 5,0 до 10,0 – 199 частиц, от 10,0 до 15,0 мкм – 100 частиц и далее на уменьшение. Самые крупные частицы имеют размер 50 мкм.

Эволюция микроструктуры керамики с добавкой наночастиц TiO_2 в интервале температур 1500 – 1550 °С показана на рисунке 3.9.

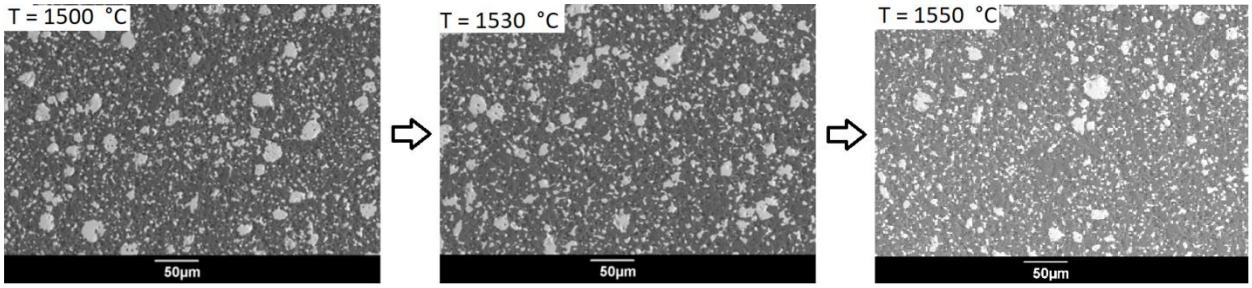


Рисунок 3.9 – Эволюция микроструктуры керамики состава
BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$ под действием температуры

Из рисунка 3.9 следует, что при температуре спекания 1500 °С в микроструктуре керамики на фоне крупных, порядка 20 – 25 мкм фрагментов зерен TiO_2, присутствует большое количество (1212 шт.) и мелких зерен размером от 1,0 до 5,0 мкм, на площади 0,137 мм^2. Как видно, крупные элементы TiO_2 имеют мелкие ~ 0,5 – 1,0 мкм шаровидные поры. По-видимому,

сгруппированные наночастицы TiO_2 при спекании дают усадку большую, чем порошок TiO_2 с микронным размером частиц. Так же заметно, что фрагменты TiO_2 имеют неправильную форму, они как бы проникают в межзеренные пространства BeO посредством лучшей смачиваемости и усадки керамики при спекании.

При увеличении температуры спекания до 1530 °С вследствие дальнейшего уплотнения структуры, зерна крупных (20 – 25 мкм) фрагментов TiO_2 становится не много меньше, а шаровидные поры увеличиваются в размере до 1 – 2 мкм и частично залечиваются, вследствие их заполнения фазой TiO_2. Результаты измерения размеров зерен керамики спеченной при Т = 1550 °С приведены на рисунке 3.10.

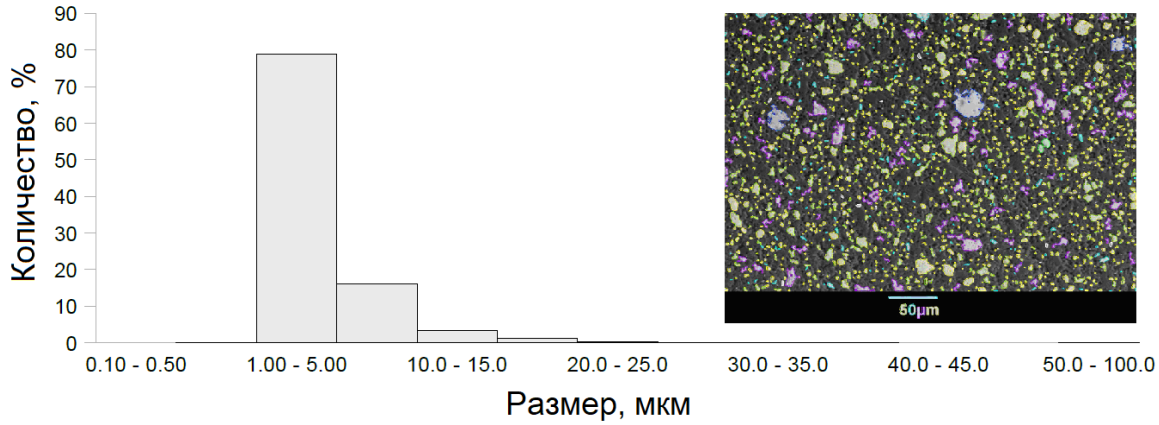


Рисунок 3.10 – Распределение частиц по размеру и количеству.

Микроструктура керамики BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$,

Т = 1550 °С

Общее количество измеренных частиц на площади 0,137 мм^2 составило 1594 шт. Наименьший размер 0,5 – 1,0 мкм имеет всего 1 частица, наибольшее количество частиц – 1257 шт., имеют размер от 1,0 до 5,0 мкм, затем от 5,0 до 10,0 – 257 частиц, от 10,0 до 15,0 мкм – 54 частицы и далее на уменьшение. Самые крупные частицы имеют размеры: 25,0 – 30,0 – 1 шт; 30,0 – 35,0 – 1 шт и 50,0 – 100,0 – 1 шт.

Таким образом, при увеличение температуры спекания до 1550 °С сохраняется тенденция к уменьшению размера более крупных зерен TiO_2, значительно увеличивается количество мелких зерен. Процесс залечивания микропор реализуется под действием механизма диффузионно-вязкого течения и объемной диффузии вследствие проникновения фазы TiO_2 в пустоты структурных элементов BeO (рисунок 3.11) в процессе усадки керамики при спекании.

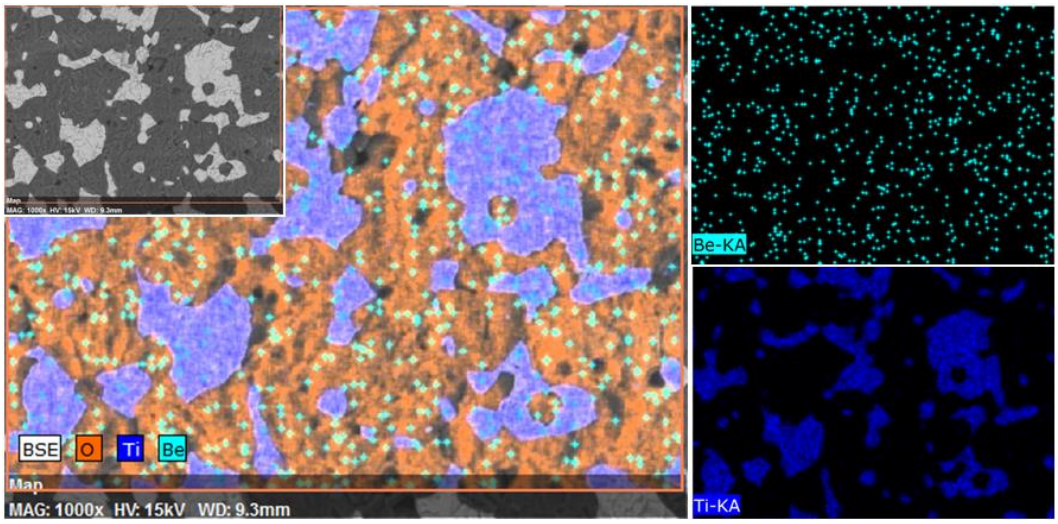
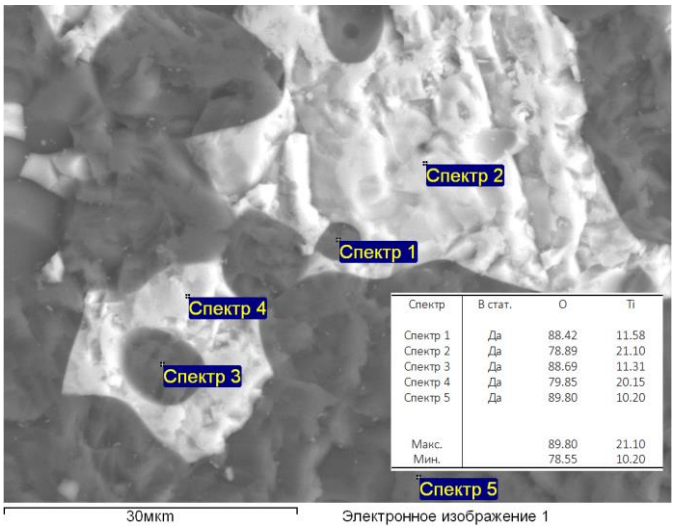


Рисунок 3.11 – Карты распределения фаз в керамике состава П4 (BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$), Т = 1550 °С

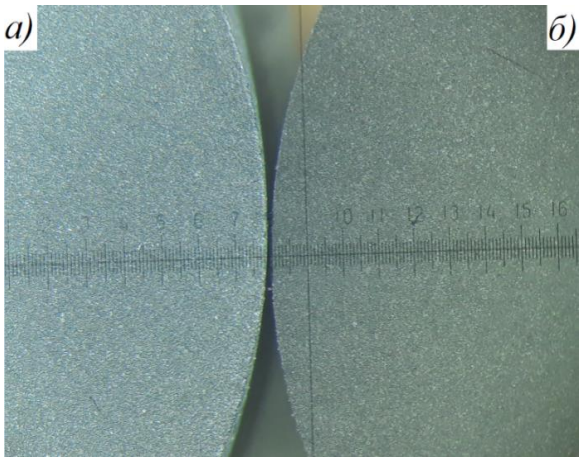
Однако, при микроскопическом анализе фазовой границы BeO – TiO_2 в наноразмерном масштабе не удалось зафиксировать отдельные элементы фазы TiO_2, рисунок 3.12.



Спектр	В стат.	O	Ti
Спектр 1	Да	88.42	11.58
Спектр 2	Да	78.89	21.10
Спектр 3	Да	88.69	11.31
Спектр 4	Да	79.85	20.15
Спектр 5	Да	89.80	10.20
Макс.		89.80	21.10
Мин.		78.55	10.20

Рисунок 3.12 – Электронная фотография и рентгеновские спектры элементов фаз в керамике состава BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$, T = 1550 ºC

Так как Be является относительно «легким» химическим элементом технические возможности электронного зонда не позволяют его обнаруживать. Анализ возможен визуальный, по цвету фазы и по массе кислорода, для BeO - спектр 1; 3; 5 она составляет 88 – 89 вес. %, для TiO_2 – спектр 2; 4, – 78 – 79 вес. % (см. вставку на рисунок 3.12).



а – серийный образец, спеченной при T = 1530 ºC;

б – BeO + 29,0% $TiO_2^{мкм}$ + 1,0% $TiO_2^{нано}$, T = 1550 ºC.

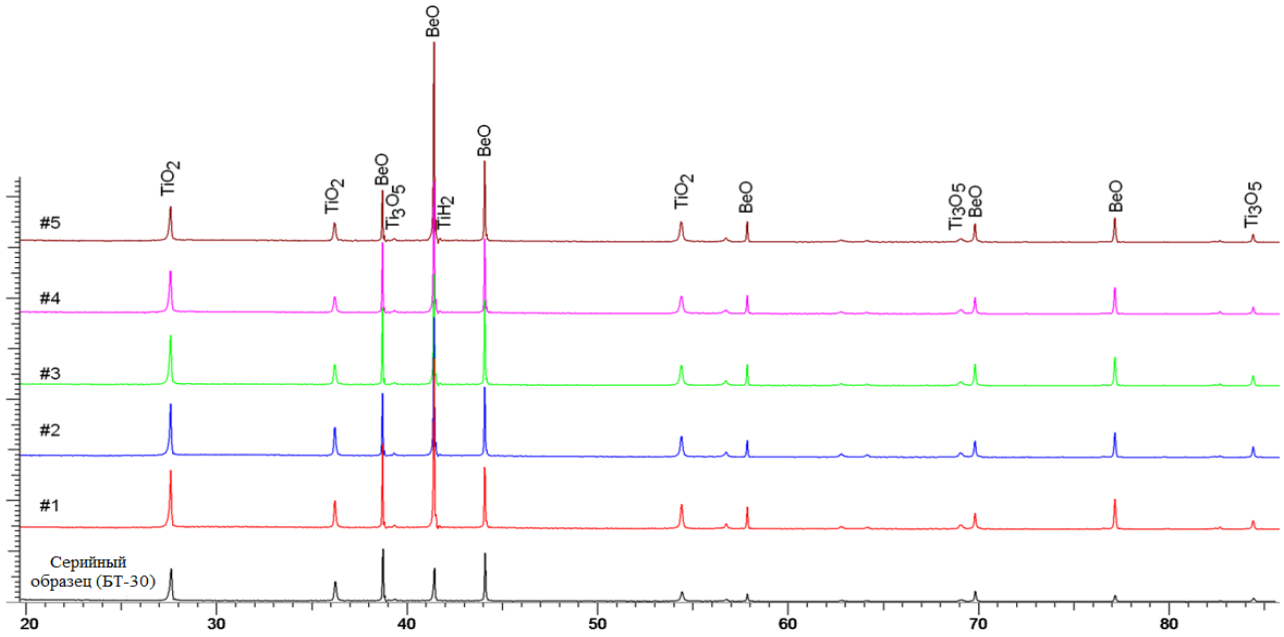
Рисунок 3.13 – Фотография образцов керамики, полученная через оптический микроскоп (увеличение х 16)

Как уже было сказано, в процессе восстановления TiO_2 в печи с углеродным нагревателем валентность изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, число d-электронов увеличивается и восстановление приводит к частичной заселенности узкой, слабо проводящей 3d-зоны, которая в стехиометрическом TiO_2, вакантна. Вследствие этого происходит увеличение электропроводности и окрашивание TiO_2 в более темный цвет, рисунок 3.13.

Косвенным признаком степени восстановления TiO_2 является цвет керамики: чем он более темный, тем выше степень восстановления и, следовательно, лучше ее поглощающие характеристики. На рисунке 3.13 *а, б* показано, что спеченный образец с нанодобавками (рисунок 3.13, *а*) имеет более темный цвет в сравнении с серийным образцом (рисунок 3.13, *б*).

3.5 Рентгенофазовый анализ спеченной керамики с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %

Полученные дифрактограммы исследуемых образцов, рисунок 3.14 свидетельствуют о высокой степени структурных упорядочений, а также о поликристаллической структуре образцов.



БТ-30 – серийный образец, № 1 –5 – образцы, спеченные при температуре 1550 °С с различной концентрацией наночастиц TiO_2 (0,1 – 2,0) %.

Рисунок 3.14 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых керамик

Основной вклад, согласно проведенному фазовому анализу в структуре керамики соответствует фазам диоксида титана (рутил) и оксида бериллия. Также в структуре присутствуют примесные включения, характерные для фаз тетрагональной TiH_2 и орторомбической Ti_3O_5 (таблица 3.5) содержание которых изменяется в зависимости от количества введенных нано добавок. Отклонение параметров кристаллической решетки, связано с деформационными процессами, протекающими в результате формирования керамик, а также наличием примесных фаз и твердых растворов замещения и внедрения.

Таблица 3.5 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки керамики BeO + 29,0% $TiO_2^{мкм}$ + 1,0% $TiO_2^{нано}$ (ПЗ) в сравнении с серийным образцом BeO + 30,0 % $TiO_2^{мкм}$ (БТ-30)

Фаза	Тип структуры	БТ-30, сод., %	ПЗ, сод.,%	Параметры кристаллической решетки, Å	
				БТ-30	ПЗ
TiO_2 (рутил)	Тетрагональная	49,0	40,4	a=4,52321 c=2,92918 V=59,93	a=4,56844 c=2,94009 V= 61,36
BeO	Гексагональная	37,1	30,0	a= 2,66534 c= 4,33256 V= 26,66	a= 2,68676 c= 4,35720 V= 27,24
TiH_2	Тетрагональная	3,7	7,2	a= 3,20137 c= 4,27480 V= 43,81	a= 3,20576 c= 4,27480 V= 43,93
Ti_3O_5	Орторомбическая	10,2	22,4	a= 3,73010 b= 9,44087, c= 9,78548 V= 344,60	a= 3,73376 b= 9,46864 c= 9,81042 V= 346,83

Как было показано выше, основной поглощающей фазой СВЧ-излучение в материале БТ-30 является полупроводниковое нестехиометрическое соединение Ti_3O_5, образующееся при восстановлении диоксида TiO_2 в процессе термообработки керамики в среде водорода. Таким образом, введение наночастиц TiO_2 в количестве (0,1 – 2,0) %, использование графитовой футеровки и нагревателя при температуре спекания 1550 °С способствуют созданию восстановительной атмосферы и особых условий для более эффективного восстановления TiO_2 в проводящие соединения Ti_3O_5 и TiH_2.

3.6 Физико-химические процессы формирования структуры при спекании керамики BeO + $TiO_2^{мкм}$ + $TiO_2^{нано}$

Оксид бериллия по отношению к TiO_2 является инертным соединением, то есть между ними отсутствует химический потенциал взаимодействия, как показано на фазовой диаграмме, рисунок 3.15.

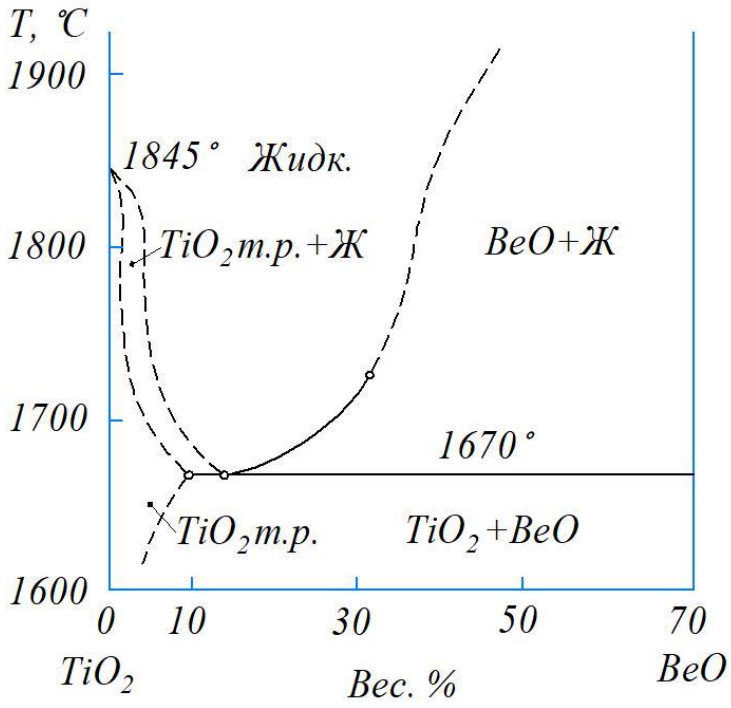


Рисунок 3.15 – Фазовая диаграмма состояния TiO_2 – BeO [139]

Как видно из рисунка 3.15, при содержании диоксида титана от 20 до 70 мол. % мас., свыше температуры 1670 °С, диоксид титана переходит в жидкую фазу. Поэтому, чтобы не «потерять» механические свойства, вследствие роста кристалла, температура спекания (BeO + TiO_2)-керамики должна быть не выше 1670 °С. В зависимости от механизма спекания определяется и микроструктура керамики. В случае твердофазного процесса спекания отдельные зерна образуются при процессах растворения пор и роста отдельных кристаллов. Форма кристаллов при этом становится многогранной, что позволяет им заполнить предоставленный объем образца, как показано на рисунке 3.16.

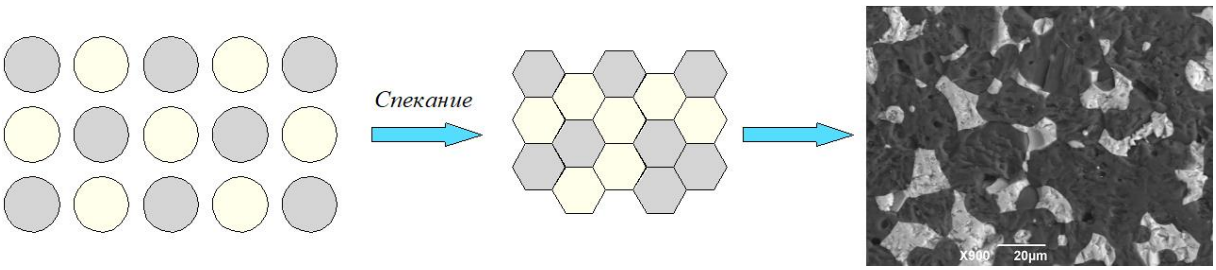


Рисунок 3.16 – Твердофазный механизм спекания керамики.
На вставке справа микроструктура керамики состава:
BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$,T = 1550 °C

При твердофазном спекании свободная энергия меняется с учетом изменения площади поверхности кристалла и при замене границы раздела фаз «твердое тело – газ» на границу «твердое тело – твердое тело» [132].

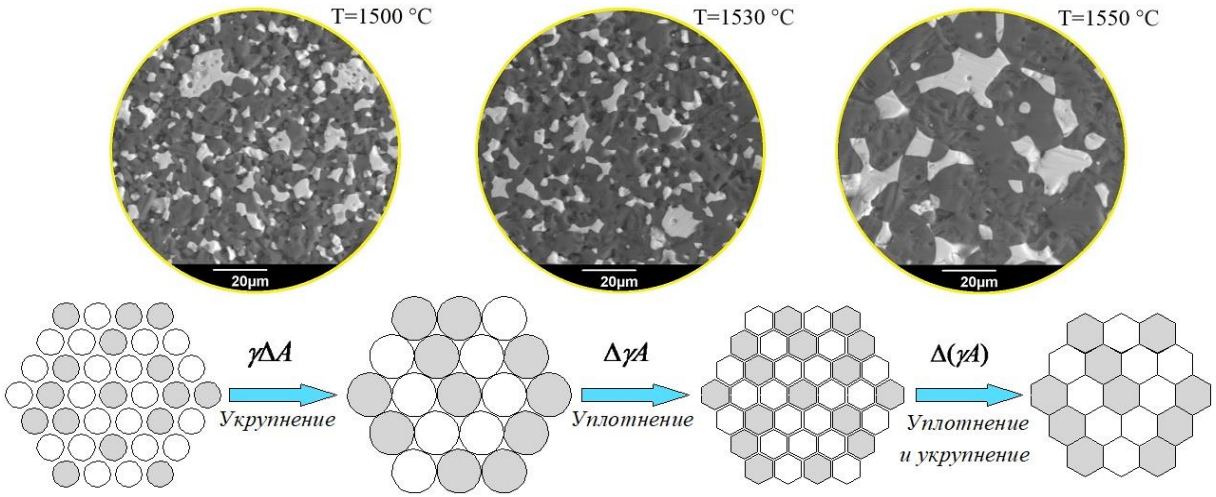


Рисунок 3.17 – Схема механизмов укрупнения и уплотнения структурных элементов керамики при спекании. На вставках сверху микроструктура керамики состава
BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$

Образцы керамики состава BeO + 5 мас. % $TiO_2^{нано}$ представляющие двухфазную систему подвергали температуре спекания 1700 °C (выше перехода в область жидкофазного спекания – 1670 °C, рисунок 3.15), с целью достижения механизма жидкофазного спекания. Первой фазой будем считать оксид

бериллия BeO, второй фазой с меньшей температурой, - наночастицы TiO_2. В равновесном состоянии, значения диэдрических углов стремятся к величинам, задаваемым соотношением поверхностных энергий на границах раздела фаз, рисунок 3.19 [132].

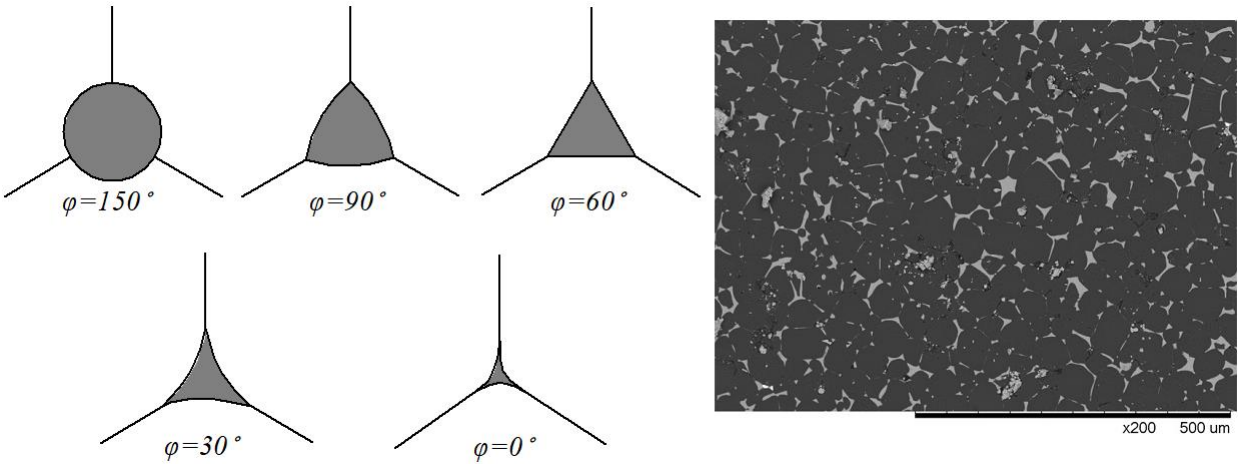


Рисунок 3.19 – Форма тройного пересечения в двумерной микроструктуре. На фотографии представлено электронное изображение керамики BeO + 5,0 % $TiO_2^{нано}$. T = 1800 °C [132]

При уменьшении диэдрического угла площадь контакта между кристаллами уменьшается. Происходит увеличение площади контакта кристаллов со второй фазой. Таким образом, для исследуемого образца диэдрический угол составляет 0 – 30. Тенденция к уменьшению значения диэдрического угла наблюдается при температуре 1800 °C. Таким образом, возможность увеличения температуры спекания керамики за счет добавки наночастиц TiO_2 будет способствовать уменьшению межфазной поверхностной энергии, следовательно, увеличению плотности, твердости, механической прочности и возможно других физико-химических свойств, при условии сдерживания роста размера кристалла TiO_2 и BeO.

В керамике состава BeO + $TiO_2^{мкм}$ + $TiO_2^{нано}$, примесь $TiO_2^{нано}$ является растворимой в фазе $TiO_2^{мкм}$, концентрация которой различна в объеме и на границе зерен. В случае применения наноразмерных частиц в качестве

примесной фазы, сегрегация примесей и изменения внутренней энергии могут происходить совершенно по другим механизмам. Оксид бериллия относится к группе «изоляционных оксидов» получаемых из металлов левой и правой частей таблицы Д.И. Менделеева. Диоксид титана относится к полупроводникам или металлическим оксидам, расположенным в середине таблицы. Спеченная механическая смесь (керамика) таких оксидов с добавкой наночастиц может проявлять аномальные физико-химические свойства.

С целью выявления основной и вспомогательных проводящих фаз, самопроизвольно протекающих в исследуемой керамике при спекании, были проанализированы термодинамические величины химических элементов и соединений, участвующих в технологическом процессе изготовления керамики состава $BeO + TiO_2$, составлена таблица 3.6.

Таблица 3.6 – Способность химических элементов проводить электрический ток в керамике состава ($BeO + TiO_2$)

Проводник	**Диэлектрик**
Be *C* *Ti* *BeH* BeC_2 *TiO* Ti_2O_3 Ti_3O_5 *TiH*	*BeO* Be_2C TiO_2 $Be(OH)_2$ *TiC*

При нагреве TiO_2 до 750 – 1000 °С в среде водорода образуется соединение Ti_2O_3; при давлении водорода 13 – 15 МПа и температуре 2000 °С – TiO_2 восстанавливается до TiO. По данным таблицы 3.11 единственное соединение, которое дает максимально три свободных электрона (Ti^{+3}), это TiH. Реакции, дающие чистый бериллий Be не найдены. Для определения возможности взаимодействия BeO и TiO_2 можно использовать энтропийный метод расчета констант равновесия, основанный на уравнении Гиббса-

Гельмгольца, одной из форм которого для стандартных условий, является уравнение:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ ,$$

где $\Delta H_{298}^\circ(\textit{реакция}) = \sum_{n_i} \cdot \Delta H_{298}^\circ(\textit{продуктов реакции}) - \sum_{n_i} \Delta H_{298}^\circ(\textit{исходное вещество})$

$\sum_{n_i}$ - стехиометрические коэффициенты. Константу равновесия химической реакции подсчитывали с помощью таблиц стандартных величин.

При спекании такой керамики в слабо восстановительной среде моно оксида углерода самопроизвольно могут протекать следующие химические реакции:

$BeO + 2CO_2 \rightarrow BeC_2 + 5O$;
$2BeO + 4C \rightarrow 2BeC_2 + O_2$;
$TiO_2 + CO \rightarrow CO_2 + TiO$;
$2TiO_2 + C \rightarrow CO_2 + 2TiO$;
$TiO_2 + C \rightarrow TiO + CO$;
$2TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$;
$2TiO_2 + CO \rightarrow Ti_2O_3 + CO_2$;
$6TiO_2 + C \rightarrow 2Ti_3O_5 + CO_2$;
$6TiO_2 + 2CO \rightarrow 2Ti_3O_5 + CO_2$;
$BeO + CH \rightarrow BeH + CO$;
$TiO_2 + CH \rightarrow CO_2 + TiH$;
$3TiO_2 + H_2 = Ti_3O_5 + H_2O$.

Данные энтропийного расчета констант равновесия, позволяют выделить четыре основные химические реакции, которые могут происходить при температуре 1550 °С, таблица 3.7.

Таблица 3.7 – Расчет изменения энергии Гиббса, определяющей возможность самопроизвольного протекания реакции при Т = 1550 °С

Химическая реакция	**ΔG, кДж/моль**
$TiO_2 + C \rightarrow \mathbf{TiO} + CO$	$\Delta G_T^\circ < 0$
$2TiO_2 + C \rightarrow \mathbf{Ti_2O_3} + CO$	
$3TiO_2 + H_2 \rightarrow \mathbf{Ti_3O_5} + H_2O$	
$TiO_2 + CH \rightarrow CO_2 + \mathbf{TiH}$	

По результатам расчета возможных электропроводящих фаз отвечающих за проводимость керамики состава (BeO + $TiO_2^{мкм}$ + $TiO_2^{нано}$), спеченной при Т =

1550 °C, основными электропроводящими фазами являются TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5 и TiH.

Известно, что соединение Ti_2O_3 при сплавлении с TiO_2 под действием температуры (по разным данным, при 1600 – 2000 °C) образует фазу на основе Ti_3O_5, которая является двойным оксидом трех- и четырехвалентного титана:

$$Ti_2^{III}O_3 + Ti^{IV}O_2 \rightarrow Ti_3^{10/3}O_5$$

Это окислительно-восстановительная реакция $Ti^{IV} + 2/3e^- \rightarrow Ti^{10/3}$ (восстановление), а $2Ti^{III} - 2/3e^- \rightarrow 2Ti^{10/3}$ (окисление), то есть TiO_2 является окислителем, Ti_2O_3 является восстановителем.

Таким образом, повышение температуры спекания и химическая активность наночастиц TiO_2 приводит к повышению процентного содержания фазы Ti_3O_5 в структуре керамики.

Из анализа электронных формул титана $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^2$ и водорода $1s^1$ заключаем, что при соединении Ti с H на внешней электронной оболочке TiH формируется три электронных состояния $3d^2 + 3d^1$, то есть три свободных электрона, два от титана и один от водорода. Возможно, именно это соединение фиксируется при РФЭС-анализе как Ti^{+3}, соединение TiH как раз имеет три свободных электрона.

Эффект проводимости и поглощения электромагнитных волн достигается за счет регулирования свойств керамики путем термодиффузии в нее ионов переменной валентности и создания второй фазы с повышенной проводимостью. Количественным изменением соотношения BeO и титансодержащих фаз, а также регулированием степени не стехиометрии оксидов титана, когда степень окисления изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, удается эффективно управлять свойствами такой керамики.

3.7 Влияние наночастиц TiO_2 на механизмы поглощения энергии в образцах (BeO + TiO_2)-керамики

Наночастицы TiO_2 в процессе спекания (BeO + TiO_2)-керамики при температуре 1550 °C способствуют образованию фазы Ti_3O_5 за счет повышенной химической активности и снижения температуры взаимодействия при протекании реакции $Ti_2O_3 + TiO_2 \xrightarrow{T^\circ C} Ti_3O_5$. В свою очередь, присутствие наночастиц TiO_2 позволяет повысить температуру спекания керамики на 30 °C. Происходит сдерживание роста микронных кристаллов BeO и TiO_2 под действием процессов массопереноса, поверхностной и объемной диффузии. При твердофазном спекании, вследствие разных механизмов массопереноса для микро- и наночастиц происходит разрыв связей между частицами разных фракций. Диффузионные процессы взаимодействия между микрочастицами, наночастицами, микро- и наночастицами протекают с различной скоростью массопереноса. Данный эффект приводит к образованию и развитию межчастичных границ и, следовательно, увеличению плотности, прочности и электропроводности порошкового тела. В результате удалось получить образцы с высокой плотностью (до 3,33 г/см^3), при сохранении однородной мелкозернистой структуры с размером зерна TiO_2 1 – 5 мкм. Основные физико-механические характеристики керамики состоящей из микропорошков и керамики модифицированной наночастицами TiO_2 показаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства керамики модифицированной наночастицами TiO_2 в сравнение с образцом, состоящим только из микро- порошков

Параметр	$BeO + 30\% TiO_2^{мкм}$	$BeO + 28{,}5\% TiO_2^{мкм} + 1{,}5\% TiO_2^{нано}$
Количество зерен с размером 1 - 5 мкм на площади 0,137 мм^2, шт	334	1257
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,2	3,23
Твердость, ГПа	9,33	9,6
Механическая прочность, МПа	280	300
Содержание фазы Ti_3O_5, %	10,2	22,4

Кроме того, наночастицы TiO_2 оказывают сильное влияние на процессы кристаллизации, изменяя скорость образования и рост зародышей новых фаз, распределение по размерам и форму кристаллов. Высокое значение удельной поверхности порошков состоящих из наночастиц TiO_2 способствует увеличению скорости диффузии и скорости протекания реакций восстановления.

Таблица 3.9 – Параметры шихты состоящей из микро- и нано порошков

№ партии	Содержание компонентов, мас. %			$S_{уд.}$, см^2/г	Насыпная плотность, г/см^3
	BeO	$TiO_2^{мкм}$	$TiO_2^{нано}$		
БТ-30	70	30	0	9000	0,7
П1	70	29,9	0,1	12700	1,07
П2	70	29,5	0,5	13800	1,03
П3	70	29,0	1,0	14600	0,97
П4	70	28,5	1,5	15700	0,93
П5	70	28,0	2,0	16200	0,90

Так, в таблице 3.9 приведены значения удельной поверхности и насыпного веса шихты состоящей из микропорошков и шихты с добавкой нано порошков.

Наночастицы в составе микропорошков обладают высокой химической активностью. Очень мелкие частицы (размером > 1 нм) не затрачивая энергию активации, могут вступать в процессы агрегации в следствие чего такие вещества могут обладать новыми электрофизическими свойствами. С

уменьшением размера наночастиц повышается концентрация вакансий, снижается температура полиморфных превращений, изменяются параметры кристаллической решетки, изменяются другие физические свойства. В таблице 3.10 представлены изменения свойств нано материалов в зависимости от размера структурных элементов [132].

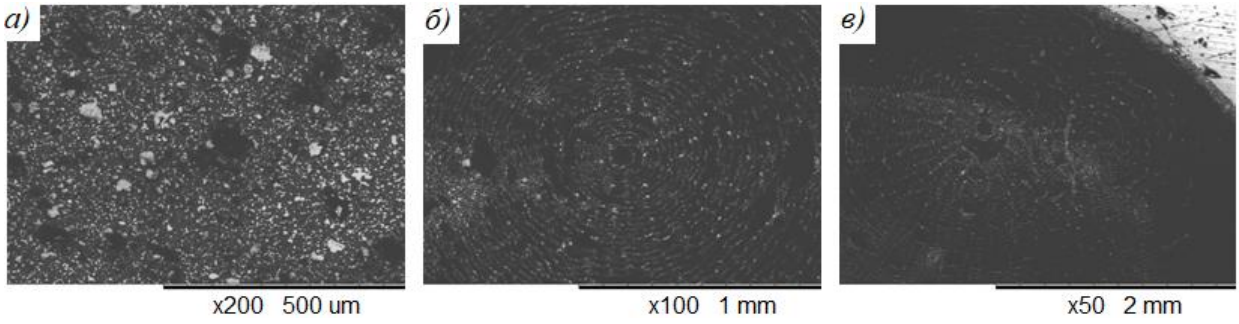
Таблица 3.10 – Изменения свойств нано материалов в зависимости от размера их структурных элементов [132]

Параметр	Отклик материала на уменьшение размера структурного элемента
Фазовые превращения	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, повышение/понижение теплоемкости, теплопроводности
Электрические	Повышение/понижение электросопротивления, возрастание диэлектрической проницаемости
Магнитные	Возрастание коэрцитивной силы, магнитосопротивления, появление супер магнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверх пластичности при высоких температурах

Температура фазового перехода в нано материалах вследствие увеличения поверхностной энергии снижается. Вследствие снижения температуры предпочтительным становится появление фаз с более плотной упаковкой, определяемой их кристаллическим строением. Примерами образования фаз с более плотными упаковками могут быть трансформации из ОЦК - решетки в более плотную ГЦК-решетку. Вследствие высокой поверхностной энергии в объеме кристалла возникают сильные сжимающие напряжения, приводящие к сдвигу фазовых равновесий.

В частице размером ~ 1 мкм разбиение ферромагнитной структуры на домены становится энергетически невыгодным, тогда частица переходит в однодоменное состояние и намагничивается [140]. На экспериментальных образцах с содержанием наночастиц (0,1 – 2,0) %, при исследовании структуры с помощью электронного микроскопа обнаружены поля рассеяния образцом в режиме расфокусировки внешней объективной линзы (рисунок 3.20). Данное

явление указывает на то, что магнитное поле образца больше чем магнитное поле объективной линзы микроскопа (несколько кЭ), наблюдается проявление ферромагнетизма в группе немагнитных атомов: бериллия, титана и кислорода. То есть коэрцитивная сила ферро магнитных фаз (темных областей, размером несколько микрометров (рисунок 3.20)) превышает коэрцитивную силу железа.



а – анализ макроструктуры; *б, в* – концентрические кольца.

Рисунок 3.20 – Электронные изображения керамики состоящей из микро- и нано порошков BeO и TiO_2

Вероятнее всего, на рисунке 3.20 мы наблюдаем циклотронное резонанс-резонансное поглощение электромагнитной энергии полупроводниками и металлами, помещенными в постоянное магнитное поле на частоте, равной или кратной циклотронной частоте носителей заряда (электронов и дырок) [141].

На всех рисунках 3.20, *а – в* приведена микрофотография одного и того же участка, но при разных увеличениях, т.е. с разным фокусным расстоянием. На рисунке 3.20, *б* приведено изображение магнитного контраста от участка, при увеличении 200, на котором можно наблюдать так называемые кольца Ландау, указывающие на неколлинеарную доменную структуру ферромагнетика. На рисунке 3.20, *в* приведен магнитный контраст, включая изображение предметного стола.

На рисунке 3.21 схематично показано изменение доменной структуры ферромагнетика в присутствии внешнего магнитного поля.

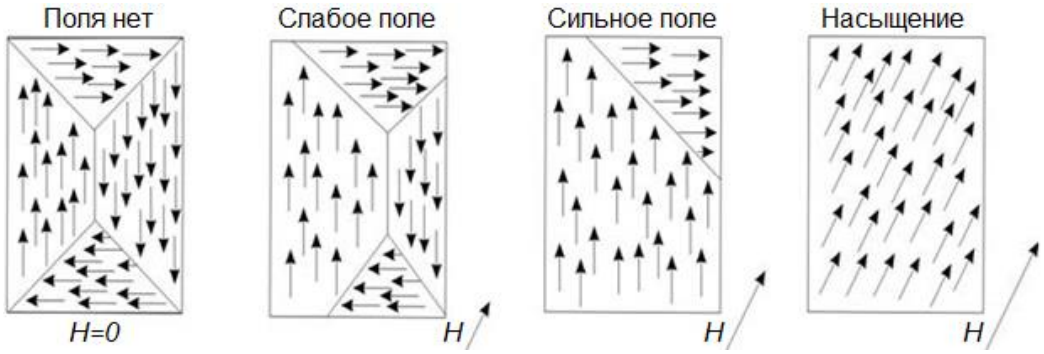
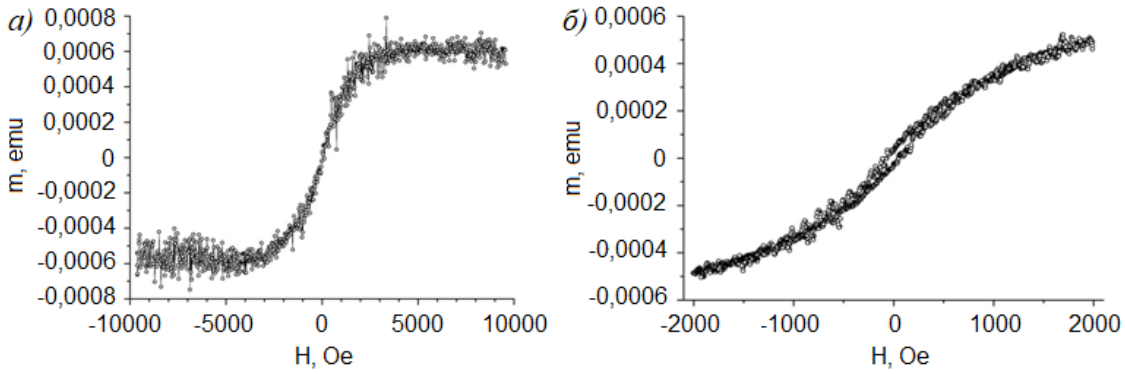


Рисунок 3.21 – Схемы ориентации спинов в доменах при намагничивании ферромагнетика

В случае со слабыми ферро магнитными свойствами немагнитных наночастиц TiO_2, наблюдается схема доменной структуры, показанная на рисунке 3.21 (слабое поле), которая имеет место при отсутствии внешнего магнитного поля, проявляется эффект слабого ферромагнетизма [142]. На рисунке 3.22 показан магнитный гистерезис от спеченного при 1550 °С образца керамики состава (BeO + TiO_2) с добавкой наночастиц TiO_2 – 1,0 %.



Значения магнитного поля Н: *а* – Н = 10 кЭ; *б* – Н = 2 кЭ.

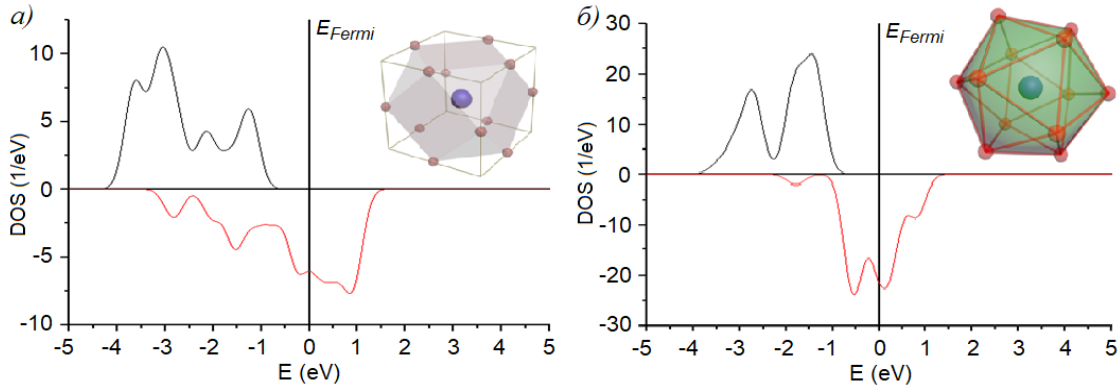
Рисунок 3.22 – Петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре [143]

Как видно из рисунка 3.22, *а* при наложении магнитного поля 10 кЭ, образец проявляет парамагнитные свойства, с проявлением полевой зависимости намагниченности приобретает нелинейный характер с тенденцией к насыщению при высоких значениях магнитного поля.

При воздействии магнитного поля в 2 кЭ, магнитный отклик становится сильнее, наблюдается небольшое раскрытие петли гистерезиса, слабый (мягкий) ферро магнитный отклик.

Так, при изучении интенсивностей пиков рентгеновской дифрактограммы полученной от образца модифицированного наночастицами TiO_2 обнаружена новая фаза $BeTiO_3$, относящаяся к структуре перовскитов. Атом Be в такой структуре окружен 12 атомами кислорода, расположенными на разных расстояниях. Визуально можно представить, что если правильный куб отсечь плоскостью на половину ребра с каждой стороны, таким образом, вместо верхушки куба появляется треугольник (всего 8 треугольников). При такой трансформации от куб октаэдра в икосаэдр, 12 атомов кислорода будут расположены на равном расстоянии. Таким образом, за счет проявления размерной зависимости физических свойств нано материала происходит трансформация куб октаэдрической структуры в икосаэдр, за счет чего возрастает плотность вещества. Что подтверждается увеличением кажущейся плотности нано материала, микроструктурный анализ указывает на достаточно плотную упаковку кристаллов на микро- и нано- уровне, следовательно, уплотнение структуры происходит и на атомном уровне. При расположении атомов кислорода в вершинах икосаэдра структура материала становится значительно плотнее, чем при и их нахождении в вершинах куб октаэдра, меняется и объем атомов. Такое смещение атомов является результатом уплотнения структуры на атомном уровне.

Для объяснения появления магнитных свойств был проведен спин-поляризованный расчет изолированных кластеров BeO_6 и BeO_{12}, представляющие октаэдр и икосаэдр соответственно. Длины сторон для каждого кластера равны 3,24 Å. В результате расчета магнитный момент для икосаэдрического кластера (BeO_6) оказался равным 8 μ_B. Из рисунка 3.23 следует, что появление магнитного момента объясняется различным распределением плотности электронных состояний с противоположными спинами.



а – октаэдрический кластер; *б* – икосаэдрический кластер.

Рисунок 3.23 – Плотности электронных состояний [144]

Результаты расчета свидетельствуют о возрастании намагниченности при переходе из октаэдрической в икосаэдрическую фазу, что хорошо согласуется с данными работы [145]. Авторами работы [146] показано, что в такой структуре могут образовываться поляроны, которые смещают атомы за счет их поляризации и тем самым деформируют кристаллическую решетку (рисунок 3.24).

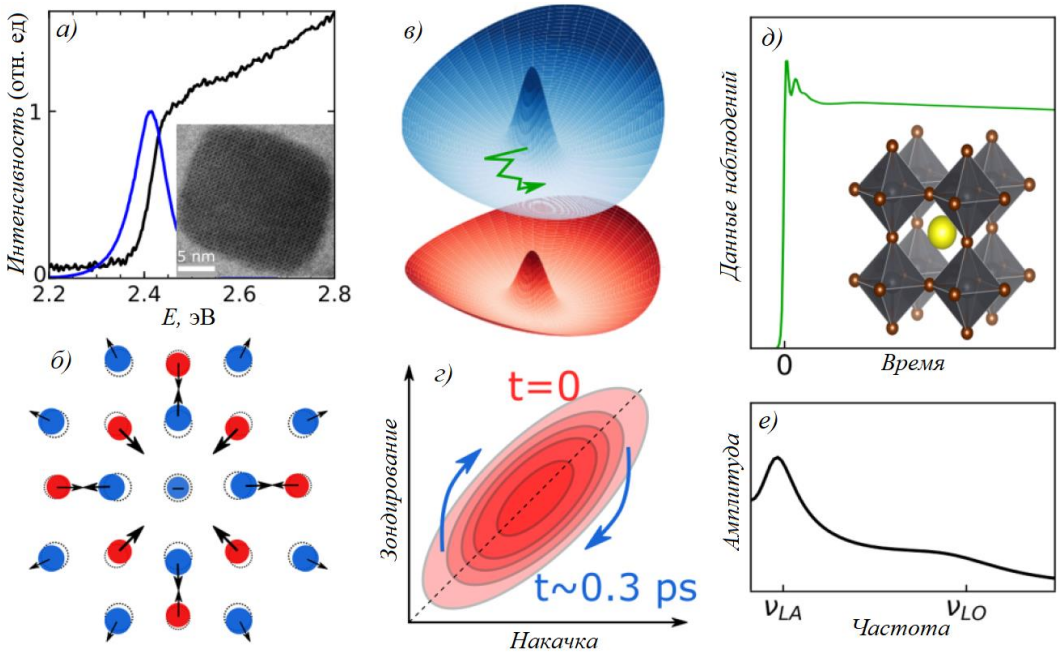


Рисунок 3.24 – Схематический обзор динамики электронной решетки в ковалентных и ионных системах [147]

На рисунке 3.24, *а* показано линейное поглощение и излучение для нано кристаллов $CsPbBr_3$, на вставке ПЭМ-изображение одиночного нано кристалла $CsPbBr_3$; *б* – схематическое изображение полярона; *в* – представление динамики электронной решетки в реальном пространстве, сверхбыстрое возбуждение создает волновой пакет в возбужденном состоянии, который может совершать диффузионное движение (ионное); *г* – время-разрешенная спектроскопия, форма линии претерпевает спектральную диффузию, поскольку волновой пакет некогерентно релаксирует к минимуму энергии; *д* – схематическое изображение наблюдений во временной области движения волновых пакетов. Врезка: кристаллическая структура $CsPbBr_3$; *е* – аналог вышеуказанного (*д*) в частотной области.

Таким образом, существенные изменения электрофизических свойств нано композиционного материала возникают при достижении такого размера частиц, при котором отношение числа поверхностных атомов к общему числу в частице N приближается к 0,5 [148]. Эффект насыщения кривой намагниченности под воздействием слабого магнитного поля (~ 1 кЭ) называется «супер парамагнетизмом» [149 - 150].

Так, в работе [151] авторы исследований наблюдали проявление аномального магнетизма поверхности нано кристаллических оксидов TiO_2. Дефектное состояние поверхности нано кристаллических оксидов оказывает доминирующее влияние на формирование магнитных свойств наночастиц TiO_2.

Одной из важнейших характеристик ферро магнитных наночастиц является их магнитная восприимчивость, т.е. частотная характеристика ферромагнетика, позволяющая предсказать его отклик, при воздействии переменным СВЧ-полем [152]. Как показали исследования резонансного поглощения микроволн образцами нано структурных материалов на основе 3D-решеток углеродных нано трубок с магнитными наночастицами в волноводе, введение наночастиц приводит к поглощению СВЧ-излучения [153].

Установленные структурные параметры наночастиц, обеспечивающих высокое микроволновое поглощение [152], позволяют предположить, что в

таких материалах имеют место многократные пере отражения и поглощения рисунок 3.25, когда происходит уменьшение результирующей электрической составляющей.

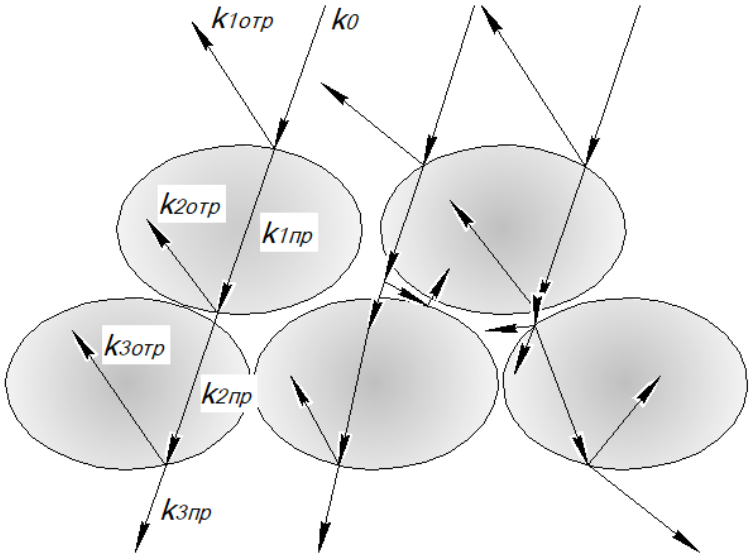


Рисунок 3.25 – Схема рассеяния электромагнитного излучения на порошковых образцах, содержащих углеродные нано трубки, капсулированные ферро магнитными наночастицами [152]

Таким образом, ослабление микроволновой энергии может быть вызвано не только диэлектрическими потерями, но и многократным переотражением электромагнитных волн внутри и на поверхности наночастиц. Активными источниками отражения излучения при наличии ферро магнитных наночастиц являются поверхностные токи.

Многократное пере отражение в такой системе зависит от расстояния между наночастицами, их радиуса, толщины скин-слоя. Также поглощение электромагнитной энергии в материалах, содержащих ферроматнитные наночастицы, может происходить возникновением в среде токов проводимости и поверхностных токов.

Выводы по главе 3

1. Разработанный способ введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков на основе BeO и TiO_2, заключающийся в использовании реактора импеллерного типа, в котором, пузырьки воздуха, поднимаясь вверх, осуществляют движение потоков в жидкости в горизонтальном и вертикальном направлении, обеспечивает эффективное распределение наночастиц TiO_2 по всему объему шихты.

2. В предложенном составе шихты с добавкой $TiO_2^{нано}$ в количестве (0,1 – 2,0) % частицами более мелких фракций происходит заполнение пустот между крупными частицами, в результате чего увеличивается плотность шихты, а переориентация крупных зерен способствует уменьшению трения о стенки оснастки. Данный эффект позволяет повысить литейную способность шликерной массы с 63 мм, при 0,1 мас. % до 83 мм, при 2,0 мас. % $TiO_2^{нано}$.

3. Полученный нано композит с добавкой $TiO_2^{нано}$ - 0,1 – 1,5 мас. % при температуре обжига 1550 °С обладает оптимальным набором физико-механических свойств. Так, в сравнение с образцом, изготовленным из микропорошков, значение его кажущейся плотности увеличивается с 3,18 до 3,23 г/см^3, микро твёрдость возрастает от 9,33 до 9,6 ГПа, механическая прочность возрастает с 280 до 300 МПа, уменьшается общая и закрытая пористость.

4. Установлен механизм частичного залечивания микропор синтезированного материала с добавкой 0,1 – 1,5 мас. % $TiO_2^{нано}$, заключающийся в проникновении фазы TiO_2 в пустоты и поры структурных элементов BeO в процессе усадки керамики при спекании.

5. Микроструктура модифицированного образца характеризуется большим количеством зерен размером от 1 до 5 мкм – 1257 шт, на площади 0,137 мм^2 в образце, состоящем из микропорошков, таких зерен – 334 шт, что обусловлено сдерживанием роста кристалла при спекании керамики с нано добавками.

6. Повышение температуры спекания керамики с содержанием 0,1 – 2,0 мас. % $TiO_2^{нано}$ до 1550 ºС сопровождается превращением кристаллической структуры соединения TiO_2 в электропроводящее соединение Ti_3O_5. В процентном фазовом соотношении относительно исходного образца, содержание Ti_3O_5 возрастает на ~ 12 %.

7. Выявлены основные электропроводящие фазы: TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5 и TiH, образующиеся в результате самопроизвольно протекающих химических реакций в (BeO + $TiO_2^{мкм}$ + $TiO_2^{нано}$)-керамике при температуре спекания, Т = 1550 °С., что позволит определить вклад каждой из фаз в электропроводность образца.

8. При воздействии на синтезированный нано композит состава (BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$) магнитным полем в 2 кЭ, наблюдается раскрытие петли гистерезиса в результате воздействия магнитного поля. Спин-поляризованный расчет изолированных кластеров BeO_6 и BeO_{12} объясняет причину проявления магнитных свойств, переходом структуры материала из октаэдрической в икосаидрическую структуру. На основе этих данных предложена модель поглощения СВЧ-электромагнитного излучения на образцах, содержащих наночастицы TiO_2 многократным пере отражением излучения внутри и на плоскости частиц в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ($BeO + TiO_2$)-КЕРАМИКИ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

Современный уровень развития порошковой металлургии не предполагает единой технологии создания объемных поглотителей СВЧ-энергии. Идеальные диэлектрики (в том числе BeO), прозрачны для СВЧ электромагнитных волн. В реальных же диэлектриках поглощение энергии эквивалентно диэлектрическим потерям, которые обусловлены целым рядом эффектов: сквозной электропроводимостью, совокупностью различных механизмов поляризации, резонансным поглощением, неоднородностью структуры, наличием чужеродных атомов, пор и т.п. Как было показано, наиболее приемлемым является получение материалов с заданной структурой методами порошковой металлургии.

Необходимый фазовый состав в одних случаях может быть заложен уже в исходных компонентах, например фаза BeO является прекрасным тепло проводником, в других, – приобретен в процессе изготовления поглотителя за счет диффузии и химических реакций, протекающих при спекании, например восстановлении соединения $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5$. Таким образом, одним из путей повышения эффективности поглощающих материалов является использование для их изготовления диэлектриков с высокой теплопроводностью. По результатам настоящего исследования, [155 – 156] показано, что наночастицы TiO_2 в составе микронных порошков BeO и TiO_2 позволяют улучшить поглощающие свойства спеченных образцов керамики, повысить ее электропроводность, изменить механизм электропереноса и поляризации.

4.1 Исследование частотной зависимости модуля импеданса и угла сдвига фазы от количества введенных наночастиц TiO_2

Как известно, электрический импеданс возникает тогда, когда участок электрической цепи помимо активного сопротивления содержит и реактивное,

так называемое «емкостное» сопротивление. В этом случае говорят о том, что напряжение этого участка сдвинуто по фазе в пределах от π/2 до –π/2. Таким образом, электрический импеданс – это комплексное сопротивление в системе, по которой протекает переменный ток.

Импедансная спектроскопия исходного образца без добавки наночастиц, (рисунок 4.1) полученного из порошков микронных размеров, показывает, что такой материал представляет собой проводящий композит.

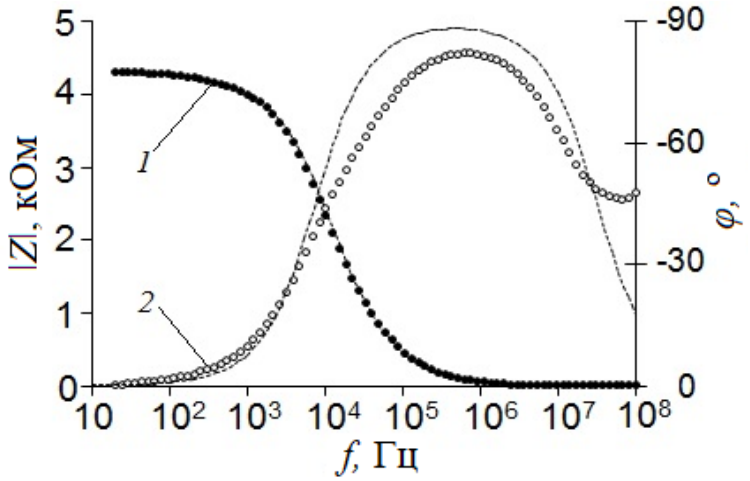
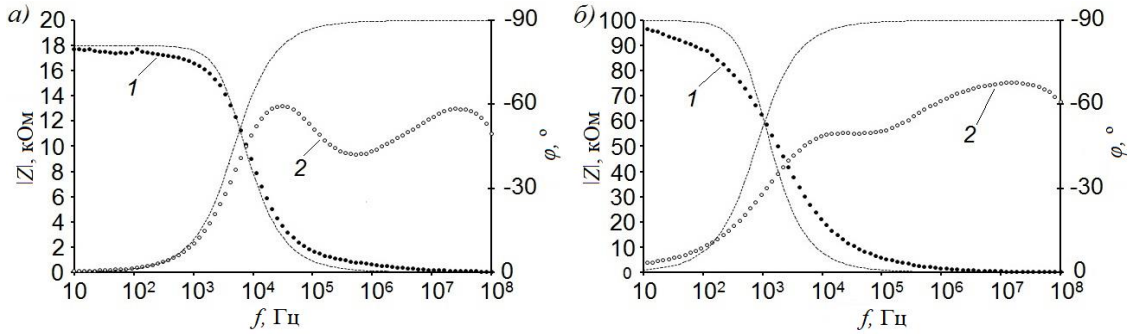


Рисунок 4.1 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса |*Z*| (*1*) (●) и угла сдвига фазы φ (*2*) (○) для серийных образцов керамики состава BeO+30%$TiO_2^{мкм}$ (БТ-30) без добавки наночастиц TiO_2, T = 1530 °C

На низких частотах, до 100 Гц, модуль импеданса имеет значение 4,2 кОм, далее, с увеличением частоты электрического поля происходит резкое падение модуля импеданса до 2,5 Ом на максимальной частоте 10^8Гц. Фазовый угол композитной керамики начинается почти с нуля, с увеличением частоты электрического поля имеет максимум -82° на частоте 10^6 Гц, далее, происходит его резкое падение до 46° на частоте $4{,}5\cdot10^7$ Гц.

С дальнейшим увеличением частоты электрического поля наблюдается начальная стадия релаксации значения фазового угла, т.е. он начинает расти, 57° на максимальной частоте 10^8 Гц.

На рисунке 4.2 показаны кривые изменения модуля импеданса $|Z|(f)$ и угла сдвига фазы $\varphi(f)$в зависимости от частоты электрического тока, для образцов, спеченных при температуре 1490 °С с содержанием наночастиц TiO_2 0,5 и 1,5%.



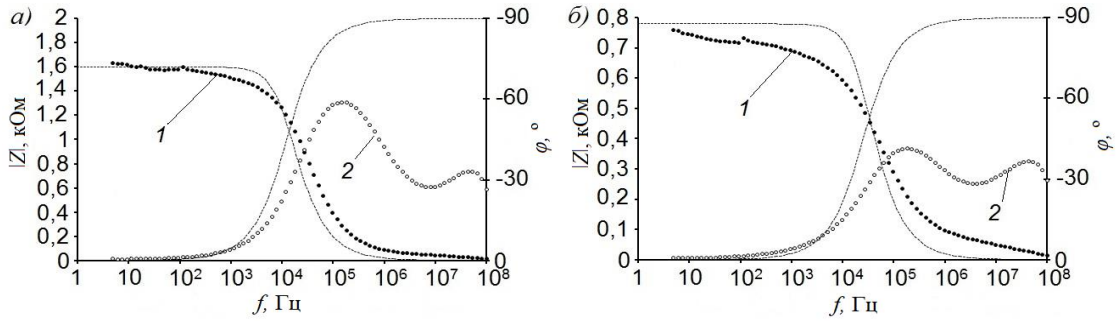
а –BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.2 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (*1*) (●) и угла сдвига фазы φ (*2*) (○), Т = 1490 °С

На графиках видно, что картина изменилась не в лучшую сторону. При дальнейшем увеличении температуры спекания 1500, 1510, 1520 °С кривые импеданса ведут себя примерно одинаково.

С увеличением температуры спекания керамики с добавкой наночастиц TiO_2 (0,1 – 1,5) %, до температуры 1530 °С (рисунок 4.3) происходит резкое падения ее комплексного электрического сопротивления.



а – BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5% $TiO_2^{нано}$;

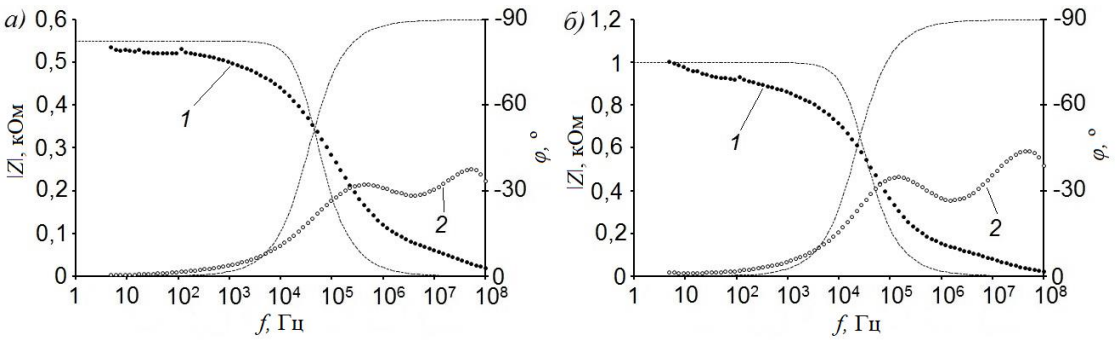
б – BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.3 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса |*Z*|(*1*) (●) и угла сдвига фазы *φ*(*2*) (○),Т = 1530 °С

Сопротивление такой керамики на низких частотах при содержании наночастиц 0,5 % (рисунок 4.3,*а*) составляет 1,6 кОм и уменьшается с увеличением частоты до 1,4 Ом. Фазочастотная характеристика показывает два пика: на частоте $1{,}5\cdot10^5$Гц, - 59°; $5{,}3\cdot10^7$Гц, -33°.

При увеличении содержания наночастиц TiO_2 до 1,5 % (рисунок 4.3, *б*) сопротивление образца на низких частотах падает до значения 0,76 кОм и на максимальной частоте 10^8 Гц имеет значение 1,45 Ом. Фазовый угол имеет два пика: на частоте $1{,}8\cdot10^5$ Гц, фазовый угол - 41°; -36° на частоте $4{,}3\cdot10^7$ Гц.

С увеличением температуры спекания до 1540 °С (рисунок 4.4) значения модуля импеданса остаются примерно на том же уровне.

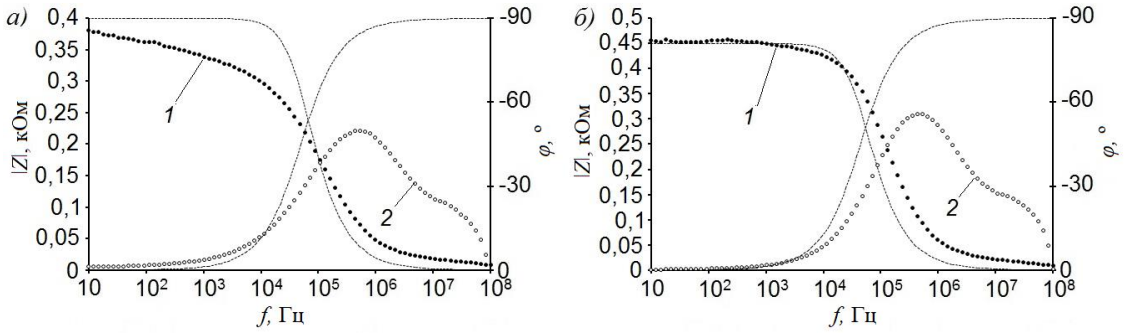


а – BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1% $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.4 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса $|Z|(1)$ (●) и угла сдвига фазы $\varphi(2)$ (○), T = 1540 °C

Образец с содержанием 0,1% наночастиц TiO_2 (рисунок 4.4, *а*), спеченный при указанной температуре обладает сопротивлением 0,53 кОм на низких частотах и 1,82 Ом на максимальной частоте. Фазовый угол при этом имеет также два пика, на частоте $4{,}2 \cdot 10^5$Гц, - 32°; $5{,}3 \cdot 10^7$Гц, -37°.



а – BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5% $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.5– Типичные частотные зависимости модуля импеданса $|Z|(1)$ (●) и угла сдвига фазы $\varphi(2)$ (○), T = 1550 °C

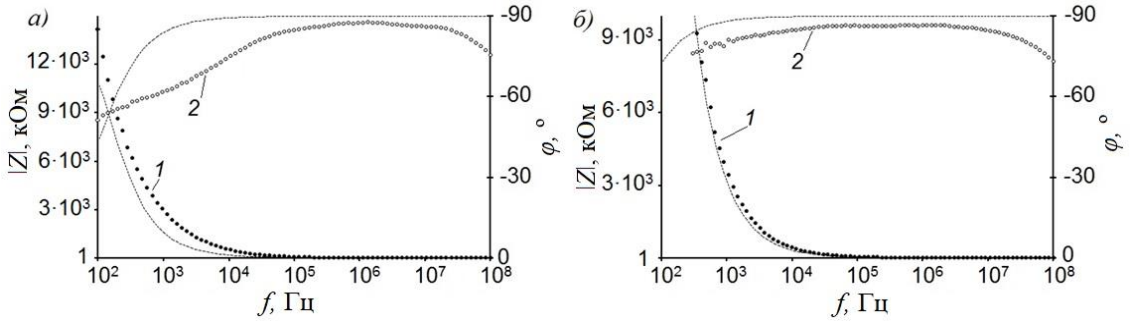
С увеличением концентрации наночастиц до 1,5 % существенных изменений не наблюдается (рисунок 4.4, *б*). Модуль импеданса на низких частотах показывает значение 1,0 кОм, на максимальной частоте, 2,0 Ом. Фазовый угол по-прежнему представлен в виде двух пиков: -35° на частоте $1{,}5 \cdot 10^5$ Гц; -44° на частоте $5{,}3 \cdot 10^7$ Гц.

Значения модуля импеданса и угла сдвига фазы для образца, спеченного при температуре 1550 °C, приведены на рисунке 4.5.

Образец с содержанием наночастиц 0,5 % (рисунок 4.5, *а*) показывает наименьшее сопротивление на низких частотах, 0,38 кОм; на максимальной частоте 10^8 Гц – 7,7 Ом. Фазовый угол, в отличие от других образцов, имеет один пик - 50° на частоте $5{,}3 \cdot 10^5$ Гц: далее, постепенно уменьшается с

увеличением частоты до -3° на максимальной частоте. С увеличением концентрации наночастиц TiO_2 до 1,5% (рисунок 4.5, *б*) наблюдается сопротивление образца на низких частотах 0,45 кОм, на максимальной частоте 8,3 Ом. Фазовый угол точно так же имеет один пик, который проявляет себя на частоте $4{,}3 \cdot 10^5$ Гц и составляет -56°, постепенно уменьшается с увеличением частоты до -4° на максимальной частоте.

Необходимо отметить аномальное поведение значений модуля импеданса $|Z|$ и угла сдвига фазы φ, наблюдаемое на всех образцах, с концентрацией наночастиц TiO_2 2,0 % (рисунок 4.6).



а – BeO + 28,0% $TiO_2^{мкм}$ + 2,0% $TiO_2^{нано}$, T = 1520 °C;

б – BeO + 28,0% $TiO_2^{мкм}$ + 2,0% $TiO_2^{нано}$, T = 1540 °C.

Рисунок 4.6 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (*1*) (●) и угла сдвига фазы φ (*2*) (○)

При содержании наночастиц 2,0 % на низких частотах керамика практически становится диэлектриком, сопротивление на низких частотах составляет $12 \cdot 10^3$ кОм. Модуль импеданса на максимальной частоте 10^8 Гц, составляет 70 Ом. Фазовый угол в измеряемом диапазоне частот ведет себя дугообразно, 60 – 70° на низких частотах и ~ 75° на максимальной частоте.

Результаты измерения $|Z|(f)$ и $\varphi(f)$ показывают, что при достижении температуры спекания образцов с добавкой наночастиц TiO_2 1520 °C наблюдается резкое падение сопротивления. Таким образом, на низких частотах концентрация наночастиц TiO_2 стабильно обеспечивающая

минимальное значение модуля импеданса, (0,5 – 1,0) %; на высоких частотах, (1,0 – 1,5) %, температура спекания, обеспечивающая стабильность показателя модуля импеданса, составляет 1530 – 1550 °С.

4.2 Измерения частотной зависимости удельной проводимости от количества введенных наночастиц TiO_2

Согласно литературным данным [157 - 158] об электропроводности композитов на переменном токе известно, что при изучении композиционных материалов полагают, что бесконечный токопроводящий кластер возникает только при концентрациях наполнителя, больших порога перколяции и состоит из частиц электропроводящей фазы, которой в нашем случае выступает фаза TiO_2.

Таким образом, участие диэлектрической фазы в переносе зарядов при постоянном токе обычно предполагается до порога перколяции, что соответствует основному положению теории перколяции. Согласно данному положению после порога перколяции обязательно возникает бесконечный кластер из частиц электропроводящей фазы.

При описании электропроводности композиционных материалов предпочтительнее говорить о токопроводящем кластере, а не о бесконечном кластере из частиц какой-либо фазы. После порога перколяции токопроводящий кластер можно называть перколяционным, учитывая при этом его ограниченные размеры и возможность связывания кластеров электропроводящей фазы слоями диэлектрика, имеющими локальные сопротивления, соизмеримые с сопротивлением частиц в кластерах.

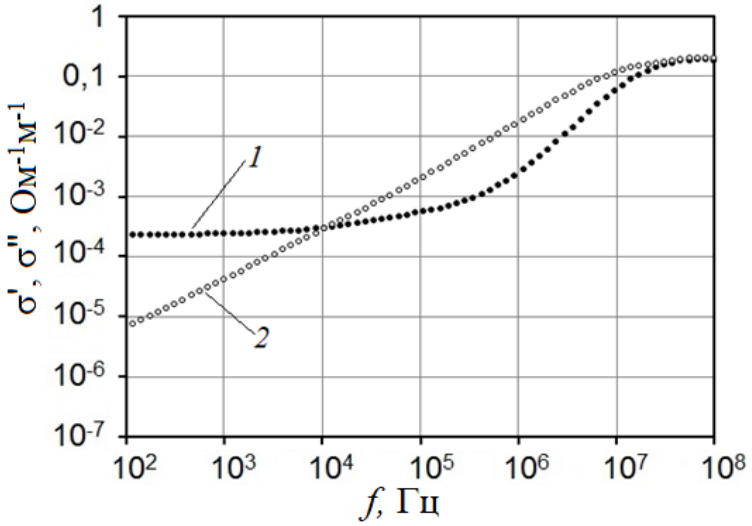


Рисунок 4.7 – Частотная зависимость действительной σ' (1) и мнимой σ" (2) компонент удельной проводимости серийной керамики состава BeO + 30 % $TiO_2^{мкм}$, T = 1530 °C

Действительная компонента удельной проводимости серийной керамики, рисунок 4.7, на низких частотах (до 10^4 Гц) сохраняется на уровне $2{,}4\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}м^{-1}$, при дальнейшем увеличении частоты проводимость скачкообразно возрастает до значения 0,15 $Ом^{-1}м^{-1}$. Мнимая компонента удельной проводимости линейно возрастает по всему исследуемому диапазону частот, совпадая с действительной компонентой на частотах выше $3\cdot10^7$ Гц.

Исследования частотной зависимости действительной компоненты удельной проводимости σ′ от концентрации наночастиц TiO_2 проводили в интервале температур спекания керамики от 1490 до 1550 °C (рисунки 4.8 – 4.11). Изменения значения удельной проводимости от концентрации наночастиц при температуре спекания 1490 °C приведены на рисунке 4.8.

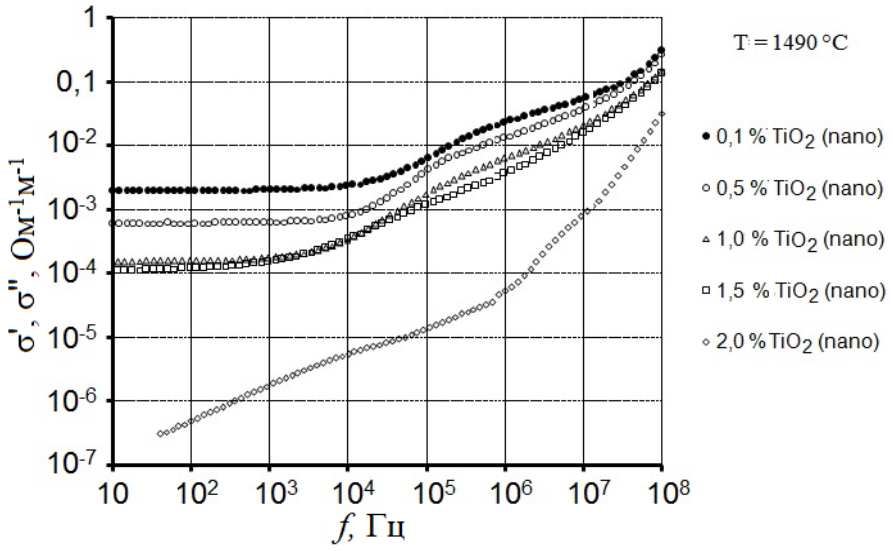


Рисунок 4.8 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости от содержания наночастиц TiO_2, T = 1490 °C

Необходимо отметить, что температура спекания керамики (BeO + TiO_2) с микронными размерами исходных порошков составляет 1530 °C. Температуры спекания 1490 °C явно не достаточно, что так же подтверждается результатами подкрашивания раствором родамина. На низких частотах (до 10^3 Гц) удельная проводимость для всех образцов не меняется и имеет значения от 10^{-4} $Ом^{-1}м^{-1}$ (1,5% TiO_2) до $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ $Ом^{-1}м^{-1}$ (0,1% TiO_2) (рисунок 4.8). С увеличением частоты электрического поля происходит равномерное увеличение удельной проводимости σ': на максимальной частоте 10^8 Гц, $\sigma'_{(0,1\%)}$= 0,3 $Ом^{-1}м^{-1}$, минимальное значение $\sigma'_{(1,5\%)}$ = 0,133 $Ом^{-1}м^{-1}$.

При содержании наночастиц TiO_2, – 2,0 % при всех температурах спекания керамика становится диэлектриком, поэтому здесь и далее на рисунках 4.8 – 4.11, мы не учитываем кривую $\sigma'_{(2,0\%)}$.

С увеличением температуры спекания на 10 °C σ' для всех образцов, параболически плавно возрастает по мере увеличения частоты электрического поля.

На рисунке 4.9 представлен график изменения удельной проводимости от концентрации наночастиц TiO_2 при температуре спекания керамики 1530 °C.

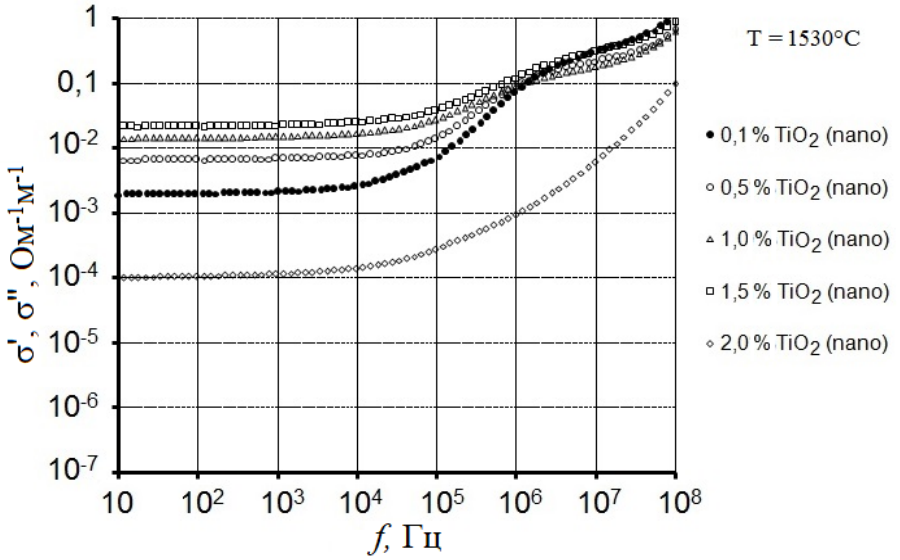


Рисунок 4.9 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости от содержания наночастиц TiO_2, Т = 1530 °С

При этой температуре, на низких частотах (от 10 до 10^4 Гц) наблюдается четкий спектр значений σ', показывающий возрастание проводимости с увеличением концентрации наночастиц от $\sigma'_{(0,1\%)} = 1,93 \cdot 10^{-3}$ до $\sigma'_{(1,5\%)} = 0,02$ $Ом^{-1}м^{-1}$.

С увеличением частоты электрического поля в интервале 10^4 – 10^6 Гц происходит скачок проводимости до ~ 0,2 $Ом^{-1}м^{-1}$ и с дальнейшим ростом частоты σ' для всех образцов равномерно увеличивается до максимального значения $\sigma'_{(1,5\%)} = 1,02$ $Ом^{-1}м^{-1}$ на частоте 10^8 Гц.

На рисунке 4.10 показана зависимость удельной проводимости от концентрации наночастиц TiO_2 при температуре спекания керамики 1540 °С.

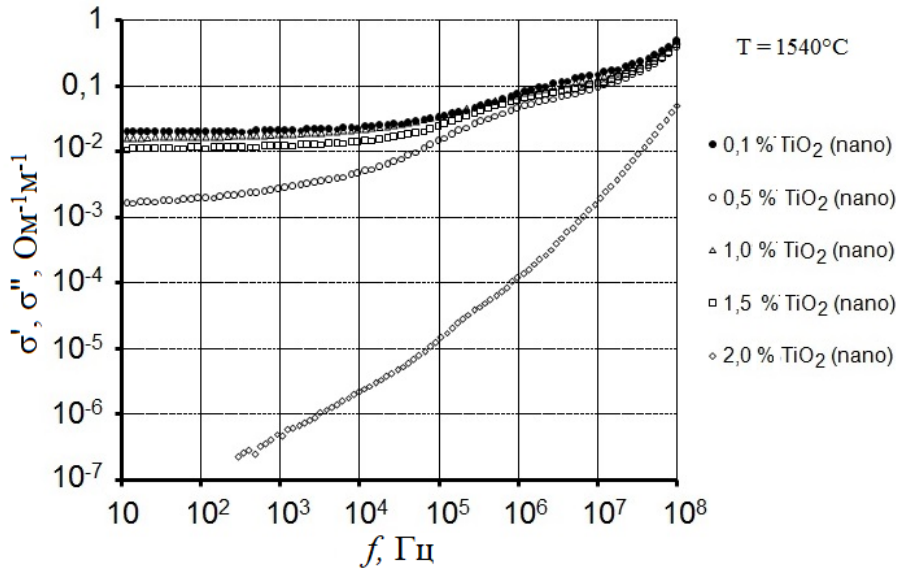


Рисунок 4.10 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости от содержания наночастиц TiO_2, T = 1540 °C

Однако на низких частотах удельная проводимость имеет значения на порядок выше, за исключением $\sigma'_{(0,5\%)}$. В интервале частот 10 – 10^4 Гц, величины $\sigma'_{(0,1\%)}$, $\sigma'_{(1,0\%)}$ и $\sigma'_{(1,5\%)}$ сохраняют свои значения в интервале 0,015 – 0,03 $Ом^{-1}м^{-1}$. Далее происходит равномерное увеличение удельной проводимости для всех образцов, кривые которых практически совпадают на частоте 10^8 Гц, максимальное значение $\sigma'_{(1,0\%)} = 0,5$ $Ом^{-1}м^{-1}$.

Увеличение температуры спекания до 1550 °C, приводит к росту проводимости (рисунок 4.11).

Кривые проводимости в зависимости от содержания наночастиц TiO_2 расположены параллельно друг к другу в диапазоне частот от 10 до 10^5 Гц. Минимальное значение проводимости на этом участке $\sigma'_{(1,0\%)} = 5,5 \cdot 10^{-3}$, максимальное $\sigma'_{(0,1\%)} = 4,8 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1}м^{-1}$. С увеличением частоты электрического поля удельная проводимость на всех образцах резко возрастает, на максимальной частоте 10^8 Гц кривые проводимости практически совпадают, здесь максимальное значение $\sigma'_{(0,5\%)} = 1,36$ $Ом^{-1}м^{-1}$.

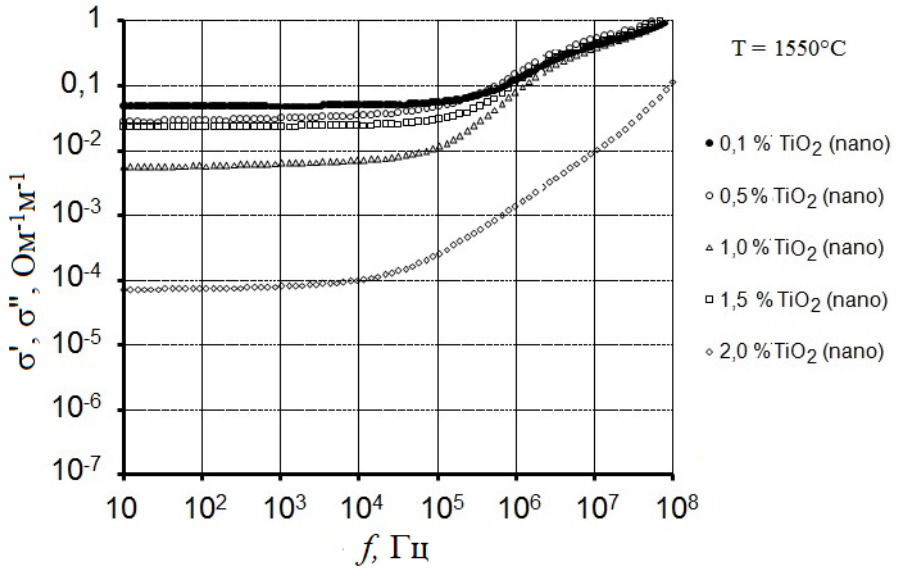


Рисунок 4.11 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости от содержания наночастиц TiO_2, T = 1550 °C

Температура спекания, обеспечивающая стабильно высокие показатели проводимости в интервале частот электрического поля от 10 до 10^8 Гц, составляет 1530 – 1550 °C.

Механизм проводимости можно объяснить тем, что при спекании керамики наночастицы TiO_2 выталкиваются на поверхность микронных гранул (т.е. в межкристаллитные прослойки). Таким образом, проводимость идёт по случайной сетке из прослоек между кристаллами. Некоторые прослойки соседних кристаллов могут и не взаимодействовать, отсюда появляется конечное сопротивление и прыжковый механизм проводимости от одной прослойки к другой (между прослойками). С ростом концентрации наночастиц диоксида титана до 2,0 % они начинают слипаться между собой или с микрочастицами оксида титана уже внутри кристалла и не выходят в межкристаллитные прослойки, вследствие чего материал становится диэлектриком.

4.3 Исследование зависимости диэлектрических характеристик (BeO + TiO_2)-керамики от количества введенных наночастиц TiO_2 в диапазоне частот 100 Гц – 100 МГц

Мера относительных потерь в материале – это отношение потерь энергии к запасенной энергии, а тангенс угла диэлектрических потерь *tg*δ определяется как отношение мнимой части диэлектрической проницаемости к ее действительной части. На рисунке 4.12 приведены кривые изменения значений действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты электрического тока в образце серийной керамики.

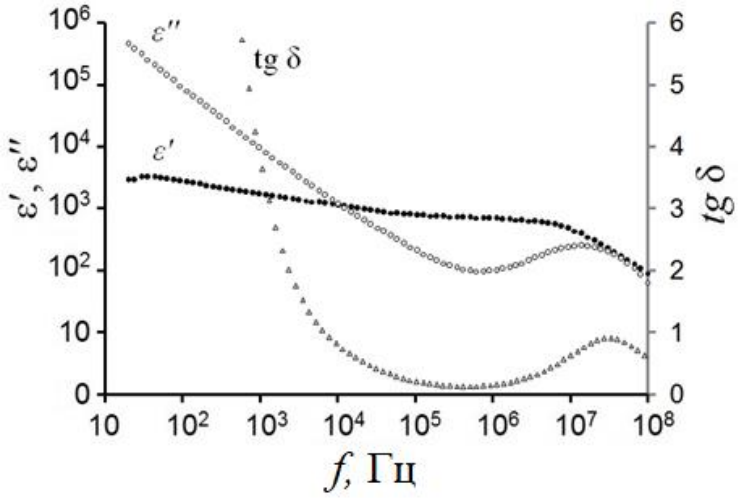


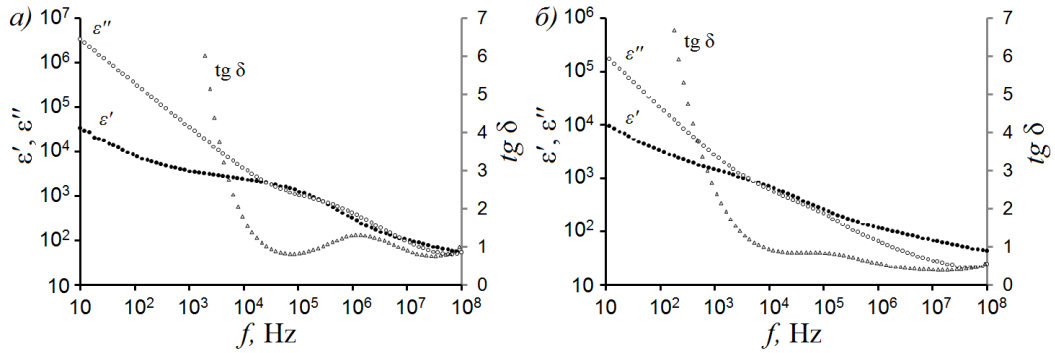
Рисунок 4.12 – Кривые изменения значений действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерьдля заводского образца состава: BeO + 30 % $TiO_2^{мкм}$, T = 1530 °C

Для данного образца на низких частотах обе компоненты диэлектрической проницаемости имеют аномально высокие значения. С увеличением частоты электрического поля наблюдаем равномерное падение значений ε' и ε''. Для ε' после 10^7 Гц происходит более резкое падение значения до ~ 80 при 10^8 Гц. Мнимая компонента ε'' уменьшается более стремительно с

увеличением частоты, на частоте $8 \cdot 10^5$ Гц наблюдается некоторый подъем и снова падение значения ε'' ~ 40 на максимальной частоте.

Тангенс угла диэлектрических потерь так же имеет аномально высокие значения на низких частотах и резко уменьшается с увеличением частоты. На частоте 10^4 Гц $tg\delta$ = 1,0, минимальное значение $tg\delta$ = 0,1 наблюдается на частоте $9 \cdot 10^5$ Гц, которое возрастает с увеличением частоты и имеет пик $tg\delta$ =1,0 на частоте $5{,}5 \cdot 10^7$ Гц. На максимальной частоте 10^8 Гц $tg\delta = 0{,}63$.

Рассмотрим изменения значений диэлектрической проницаемости и $tg\delta$ в зависимости от количества введенных наночастиц TiO_2 в пределах (0,1 – 2,0) % и температуры спекания такой керамики (рисунки 4.13 – 4.16).



а – BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5 % $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

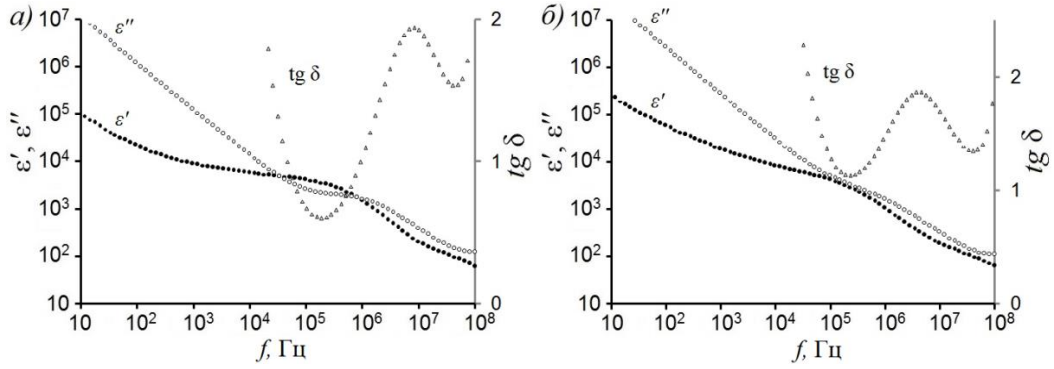
Рисунок 4.13 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$, действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости, Т = 1490 °С

При температуре спекания 1490 °С действительная ε' и мнимая ε'' составляющие диэлектрической проницаемости равномерно уменьшаются и могут пересекаться с увеличением частоты электрического поля (рисунок 4.13). На низких частотах диэлектрическая проницаемость имеет аномально большие значения, ε' изменяется в пределах $10^4 – 5 \cdot 10^4$, ε'' в пределах $2 \cdot 10^5 – 5 \cdot 10^6$ в зависимости от содержания наночастиц. Такое аномально высокое значение

компонент диэлектрической проницаемости наблюдается на всех образцах настоящего исследования, поэтому будем рассматривать диэлектрическую проницаемость и *tg*δ только на высоких частотах (свыше 10^4 Гц).

Так, при температуре спекания 1490 °С на максимальной частоте 10^8 Гц для образца с содержанием наночастиц 0,5 % (рисунок 4.13, *а*) $\varepsilon'_{(0,5)} = 56,2$, $\varepsilon''_{(0,5)} = 48,21$, $tg\delta_{(0,5)} = 0,85$и для образца с содержанием наночастиц 1,5%, $-\varepsilon'_{(1,5)} = 42,95$, $\varepsilon''_{(1,5)} = 23,92$, $tg\delta_{(1,5)} = 0,55$ (рисунок 4.13, *б*). С увеличением температуры спекания керамики 1500 – 1520 °С картина остается примерно такой же.

При температуре спекания 1530 °С наблюдается скачок диэлектрических характеристик (рисунок 4.14).



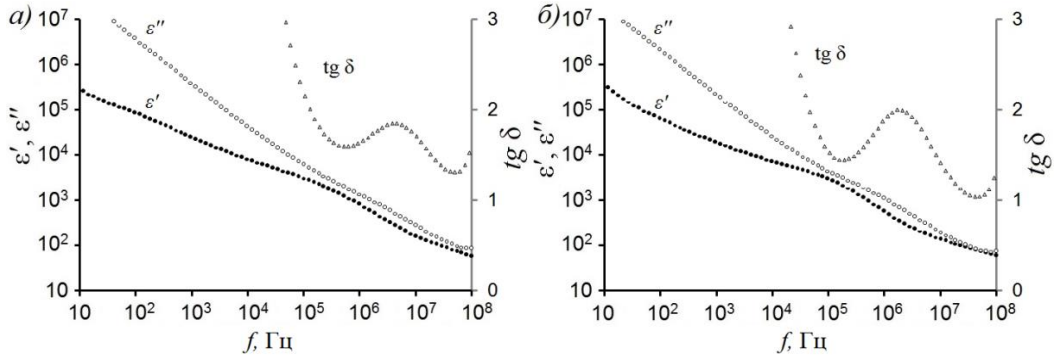
а – BeO + 29,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,5% $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 29,0 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,0 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.14 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь *tg*δ, действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости, Т = 1530 °С

При содержании наночастиц 0,5%, на частоте 10^8 Гц (рисунок 4.14, *а*) $\varepsilon'_{(0,5)} = 60,5$, $\varepsilon''_{(0,5)} = 121,4$ и $tg\delta_{(0,5)} = 1,76$; для образца с содержанием наночастиц 1,0% (рисунок 4.14, *б*) $\varepsilon'_{(1,0)} = 64,5$, $\varepsilon''_{(1,0)} = 114,2$ и $tg\delta_{(1,0)} = 1,77$. Наблюдается та же зависимость кривой *tg*δ, его пик сместился на частоту 10^7 Гц.

Дальнейшее увеличение температуры спекания приводит к небольшому падению диэлектрических показателей (рисунок 4.15).



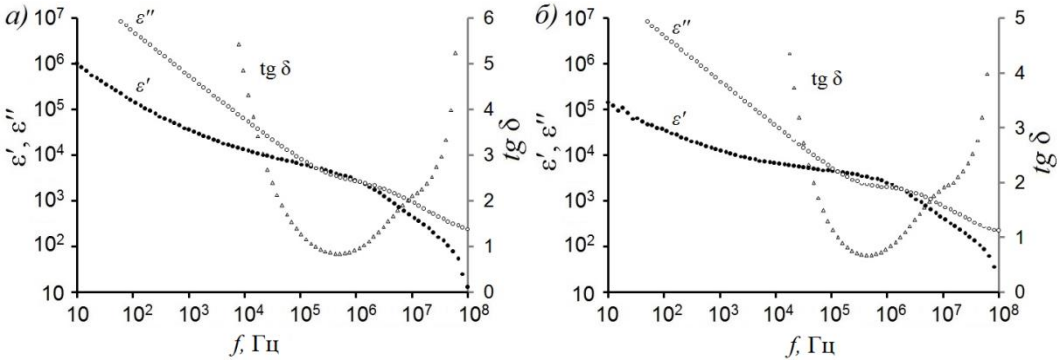
а – BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1% $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.15 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь *tg*δ, действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости, Т = 1540 °С

Диэлектрическая проницаемость, при содержании наночастиц 0,1 % (рисунок 4.15, *а*) $\varepsilon'_{(0,1)}$ = 57,3, $\varepsilon''_{(0,1)}$ = 87,5 и $tg\delta_{(0,1)}$ = 1,52; для образца с содержанием наночастиц 1,5 % (рисунок 4.15, *б*) $\varepsilon'_{(1,5)}$ = 60,5, $\varepsilon''_{(1,5)}$ = 75,5 и $tg\delta_{(1,5)}$= 1,24.

При температуре спекания 1550 °С кривые диэлектрических характеристик ведут себя еще более интересно (рисунок 4.16).



а – BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1% $TiO_2^{нано}$;

б – BeO + 28,5 % $TiO_2^{мкм}$ + 1,5 % $TiO_2^{нано}$.

Рисунок 4.16 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь *tg*δ, действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости, T = 1550 °C

По результатам исследований установлено в области высоких частот $f \geq 10^6$ Гц наблюдается эффект диэлектрической релаксации, который приводит к росту угла *tg* δ (рисунок 4.17).

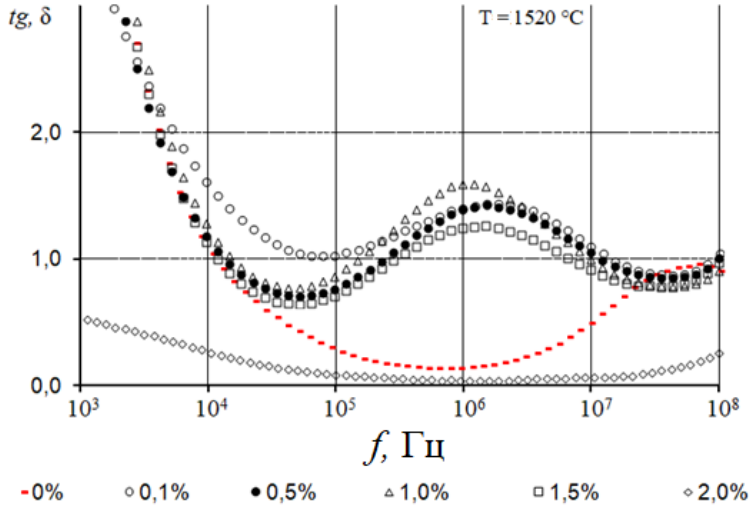


Рисунок 4.17 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания наночастиц TiO_2, T = 1520 °C

Как видно из рисунка 4.17, в сравнении с серийным образцом диэлектрические потери имеют примерно одинаковую волнообразную кривую не зависимо от содержания наночастиц TiO_2. С ростом температуры спекания керамики ее поглощающие характеристики в зависимости от частоты электромагнитного поля и содержания наночастиц раскладываются в дисперсию (рисунок 4.18).

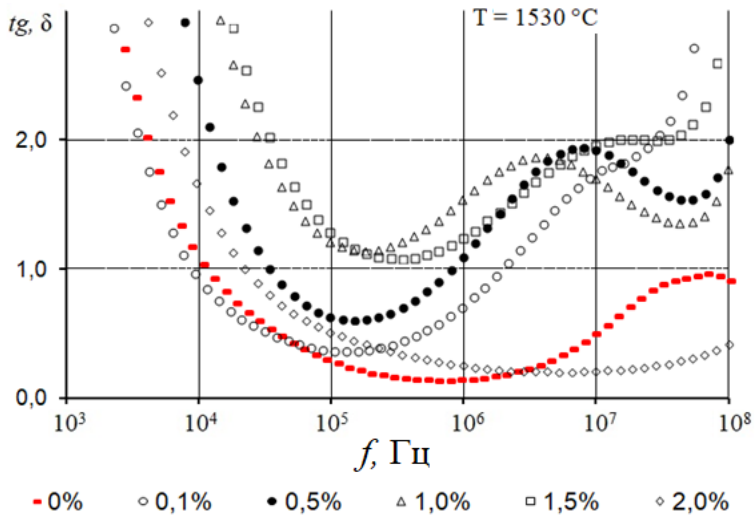


Рисунок 4.18 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания наночастиц TiO_2, T = 1530 °C

При температуре спекания 1530 °C наблюдается четкая линейная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания наночастиц TiO_2. При температуре спекания керамики 1550 °C наблюдаются максимальные диэлектрические потери (рисунок 4.19).

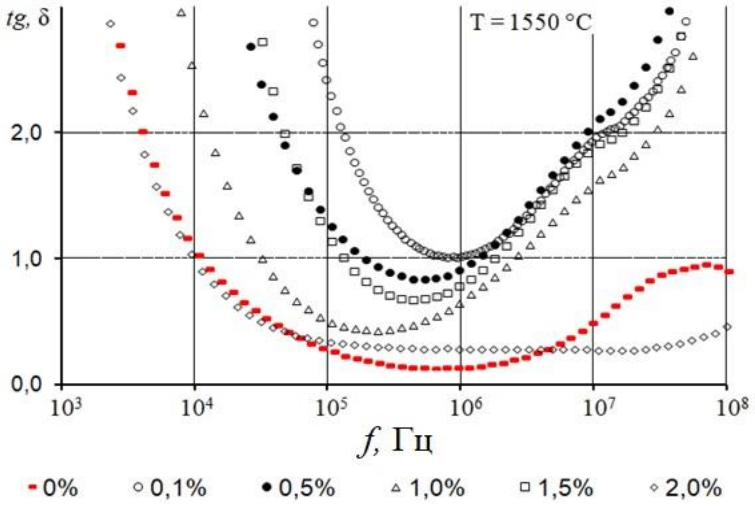


Рисунок 4.19 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания наночастиц TiO_2, T = 1550 °C

Таким образом, увеличение температуры спекания керамики с содержанием наночастиц в пределах (0,1 – 1,5) % приводит к увеличению проводимости, диэлектрической проницаемости и, что самое важное, увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь. Если предположить, что с дальнейшим увеличением частоты электромагнитного поля такие увеличения будут происходить по релаксационному принципу, как показано на рисунок 4.19, то, в сравнении с серийным образцом, диэлектрические потери, как и в исследуемом диапазоне, так и при его увеличении будут иметь более значительный вклад.

Исследования зависимости диэлектрических свойств керамики от температуры спекания и концентрации наночастиц TiO_2 показали оптимальное содержание наночастиц TiO_2, обеспечивающее стабильно высокие показатели (0,5 – 1,5) %. Температура спекания керамики при этом составляет 1530 – 1550 °C.

Наночастицы в составе исследуемых керамик находятся на поверхности кристалла, где также может происходить смещение зарядов к противоположным границам кристалла, что может приводить к возникновению внутри кластерного тока. Такое смещение зарядов может сопровождаться появлением дополнительной поляризуемости керамики в ее объеме и росту диэлектрической проницаемости преимущественно в области низких частот. Но по мере возрастания частоты электрического поля заряды не успевают сместиться к границе кластеров, отстают по фазе от внешнего поля, что и является причиной диэлектрических потерь.

4.4 Технология восстановительного обжига в среде водорода и его влияние на электрические свойства (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2

Экспериментально установлено, что оптимальным режимом термообработки композиционных образцов с добавкой наночастиц TiO_2 в

восстановительной среде водорода является: температура 800°С, длительность термообработки 1,0 – 1,5 ч. При этом расход водорода не менее 1200 ± 50 л/час, давление 30 – 50 мм. вод. ст. как было показано выше. После восстановления в водороде образцы, спеченные при температуре свыше 1530 °С, становятся сильно проводящими, и измерить их импедансные либо диэлектрические характеристики не представляется возможным в связи с ограничением возможностей прибора.

Ниже, на рисунке 4.20 приведена технологическая схема восстановления керамикисдобавкой наночастиц в среде водорода.

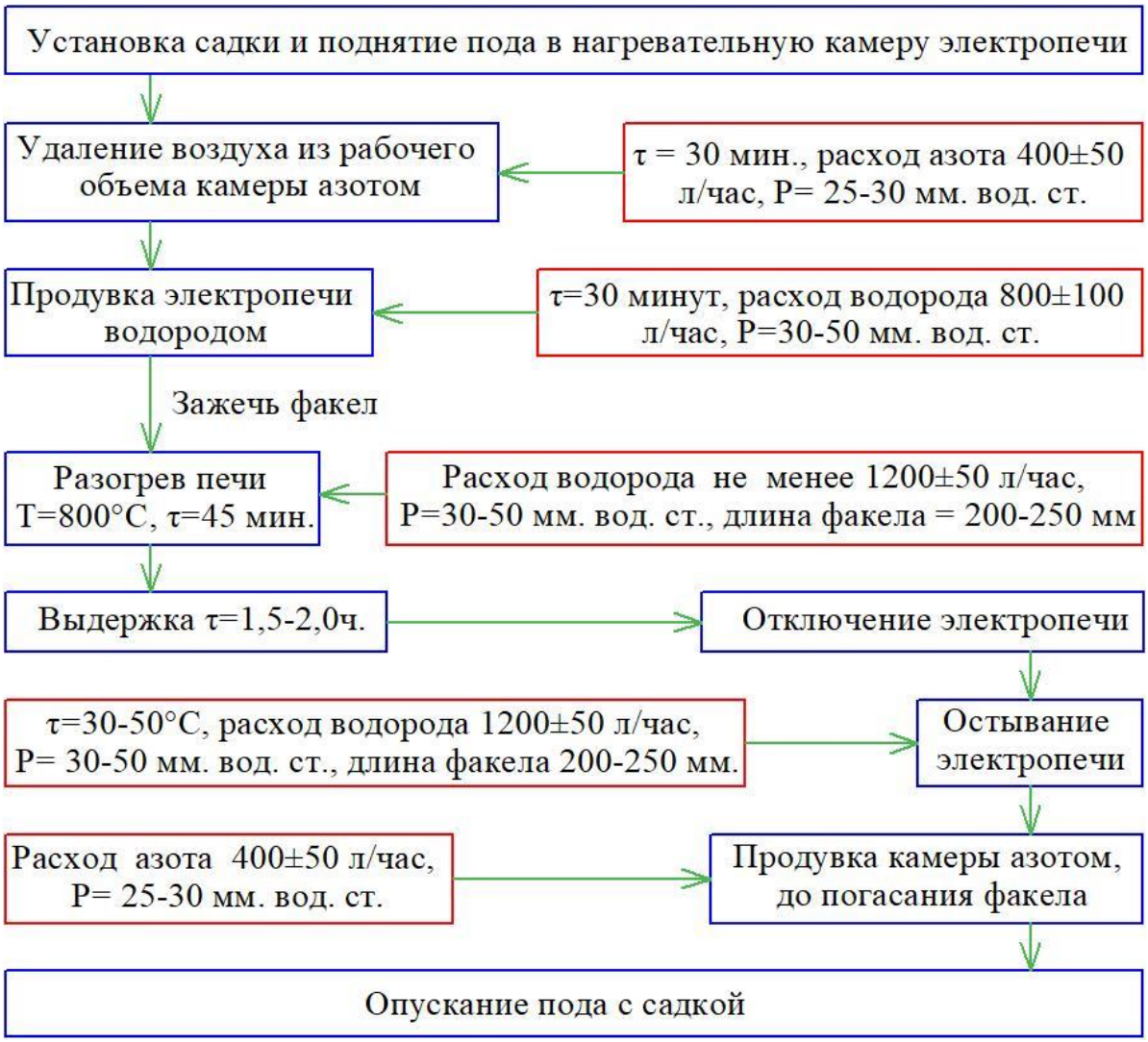
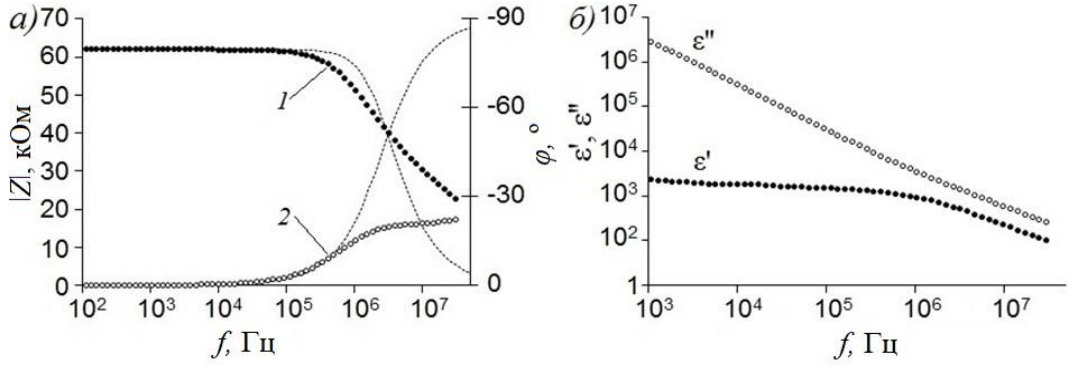


Рисунок 4.20 – Технологическая схема восстановления ($BeO + TiO_2$)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 в среде водорода

Модуль импеданса и диэлектрические характеристики образцов с добавкой 0,1 % наночастиц TiO_2, восстановленных в среде водорода, при T = 800 °C показаны на рисунке 4.21.



а – типичные частотные зависимости модуля импеданса |*Z*| (*1*) (●) и угла сдвига фазы φ (*2*) (○);

б – частотная зависимость действительной ε' и мнимой ε'' компонент диэлектрической проницаемости.

Рисунок 4.21 – Диэлектрические характеристики образца керамики состава BeO + 29,9 % $TiO_2^{мкм}$ + 0,1 % $TiO_2^{нано}$ температура спекания T = 1530 °C, восстановленного в водороде при T = 800 °C

Для данных образцов на частоте свыше $5 \cdot 10^7$ Гц также возникает нежелательная индуктивность, вследствие чего технические характеристики прибора не позволяют проводить измерения свыше указанной частоты.

Как видно из рисунка 4.20, *а,* кривые модуля импеданса и фазового угла идут параллельно друг другу |Z| ≈ 62 Ом, $-\varphi$=0°, до частоты $5 \cdot 10^4$ Гц. При дальнейшем увеличении частоты указанные характеристики стремятся встретиться |Z| ≈ 22 Ом, $-\varphi$ = 22° на частоте $5 \cdot 10^7$ Гц.

Действительная компонента диэлектрической проницаемости при этом (рисунок 4.20, *б*) ε' остается постоянной ε' ≈ 1200 до частоты 10^6 Гц, с дальнейшим увеличением частоты ε' равномерно уменьшается до ε' ≈ 120.

Мнимая компонента ε" имеет более высокое значение на низких частотах и равномерно уменьшается до ε" ≈ 260 на частоте $5 \cdot 10^7$ Гц.

Снижение значения модуля импеданса |Z| и стабильность диэлектрических характеристик нано композитной керамики в широком интервале частот 100 – $5 \cdot 10^4$ Гц и их резкое изменение на частоте свыше $5 \cdot 10^4$ Гц позволят расширить спектр использования такой керамики в СВЧ-приборах. В свою очередь, релаксация исследуемых значений, по видимому, происходит в области более высоких частот. Характерной особенностью кривых модуля импеданса и фазочастотной характеристики является их пересечение с увеличением частоты электрического поля с последующим падением сопротивления, следовательно, и с увеличением проводимости, диэлектрической проницаемости и пр.

Исследование частотной зависимости действительной компоненты удельной проводимости σ′ от концентрации наночастиц TiO_2 в образцах, восстановленных в водороде при T = 800 °C, приведены на рисунок 4.22.

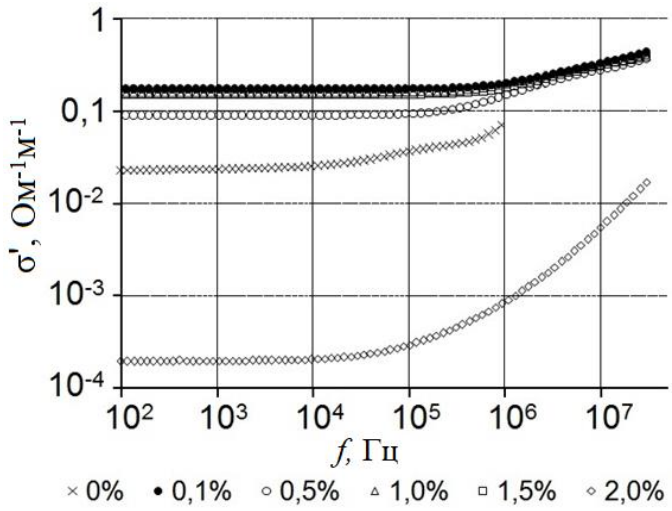


Рисунок 4.22 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости образцов восстановленных в водороде, от содержания наночастиц TiO_2, T = 1530 °C

На образцах с содержанием наночастиц (0,1 – 1,5) % TiO_2 на низких частотах 100 – $5 \cdot 10^5$ Гц значение удельной проводимости σ′ остается

постоянным, σ′ ≈ 0,15 $Ом^{-1}м^{-1}$. С увеличением частоты электрического поля удельная проводимость для всех образцов совпадает и равномерно возрастает до σ′ ≈ 0,4 $Ом^{-1}м^{-1}$.

Для образца с содержанием 2,0% наночастиц TiO_2 удельная проводимость на низких частотах 100 – 10^4 Гц, составляет σ′ ≈ 0,0002 $Ом^{-1}м^{-1}$, затем равномерно возрастает до 0,02 на максимальной частоте $5 \cdot 10^7$ Гц. На частоте свыше 10^6 Гц возникает нежелательная индуктивность, и технические характеристики прибора не позволяют проводить дальнейшие измерения.

Исследование частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь *tg*δ от концентрации наночастиц TiO_2 в образцах, восстановленных в водороде при T = 800 °C, приведены на рисунке 4.23.

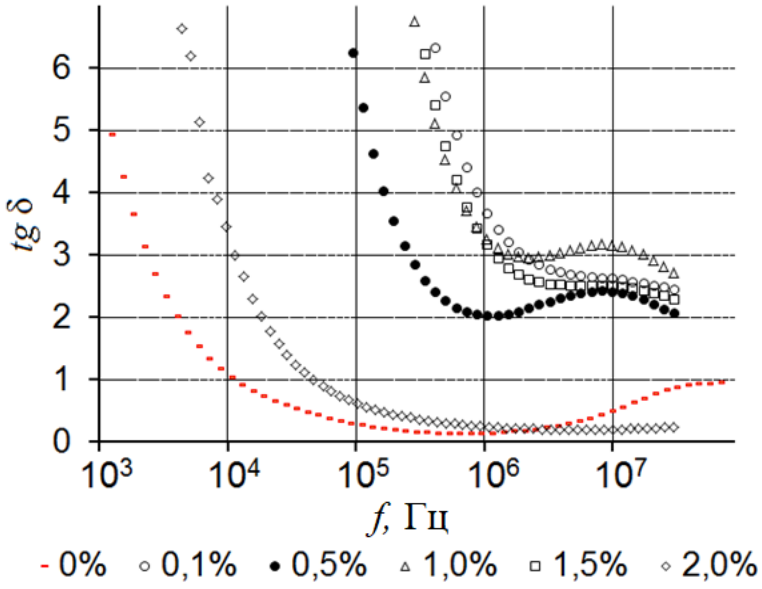


Рисунок 4.23 – Частотная зависимость *tg*δ от концентрации наночастиц TiO_2 в образцах, восстановленных в водороде при T = 800 °C

Как показано на рисунке 4.23, значения тангенса угла диэлектрических потерь на низких (10^3) и высоких ($5 \cdot 10^5$ Гц) частотах аномально высокие для всех образцов. На высоких частотах(свыше 10^6 Гц) образцы с добавкой наночастиц (0,1 – 1,5) % TiO_2 показывают хорошие диэлектрические потери *tg*δ = 2÷3.

Образец с содержанием 2,0 % наночастиц показывает незначительные потери в области высоких частот $tg\delta = 0{,}2$. Значение $tg\delta$ для серийного образца на частоте 10^7 Гц составляет $tg\delta = 0{,}5$, затем увеличивается с ростом частоты до $tg\delta = 0{,}9$ при 10^8 Гц данное увеличение $tg\delta$ возможно так же связано с появлением нежелательной индуктивности.

По сравнению с предыдущими исследованиями нано композитных образцов (BeO + TiO_2)-керамики, спеченных в среде моно оксида углерода, восстановление в водороде позволяет значительно улучшить диэлектрические и поглощающие характеристики исследуемых керамик. Наночастицы TiO_2 за счет их мелко дисперсности более эффективно восстанавливаются в водороде.

4.5 Получение (BeO + TiO_2)-керамики с заданной структурой и управление ее электрофизическими свойствами

Проведенные исследования электрических и физических свойств нано композитных образцов позволяют составить таблицу исследуемых значений (таблица 4.1) с оптимальными технологическими режимами получения и управления электрофизическими свойствами. В данной таблице приведены наиболее существенные режимы, демонстрирующие возможность управления электрическими свойствами. При необходимости изменение концентрации наночастиц TiO_2 в составе (BeO + TiO_2)-керамики и выбор правильного режима позволяют значительно изменять электрические параметры такой керамики в широком частотном диапазоне.

Таблица 4.1 – Технологические режимы обеспечения максимально высоких поглощающих характеристик керамики состава ($BeO+TiO_2$) с добавкой наночастиц TiO_2

Температура спекания, °С	Концентрация наночастиц TiO_2, %	Кажущаяся плотность, г/см^3	Модуль импеданса $\|Z\|$, кОм		Удельная проводимость σ′, Ом$^{-1}$м$^{-1}$		Диэлектрическая проницаемость на частоте ≤10^8 Гц		Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ, на частоте ≤ 10^8Гц
			≤100 Гц	≤10^7 Гц	≤100 Гц	≤10^7 Гц	ε′	ε″	
Серийный образец, спеченный в атмосфере моно оксида углерода (БТ - 30)									
1530	0	3,2	4,3	0,036	$5{,}1\cdot10^{-3}$	0,68	60	40	0,6
Нано композитные образцы, спеченные в атмосфере моно оксида углерода									
1520	0,5	3,11	4,8	0,022	$1{,}4\cdot10^{-3}$	0,33	59	59	1,0
	1,0	3,15	5,9	0,024	$1{,}6\cdot10^{-3}$	0,30	58	52	0,9
	1,5	3,15	8,7	0,022	$1{,}2\cdot10^{-3}$	0,33	61	59	0,9
1530	0,5	3,23	1,6	0,014	$6{,}5\cdot10^{-3}$	0,67	60	121	2,0
	1,0	3,23	0,76	0,014	$14\cdot10^{-3}$	0,63	64	114	1,7
	1,5	3,22	0,53	0,011	$21\cdot10^{-3}$	0,90	77	173	2,2
1540	0,5	3,22	0,67	0,020	$1{,}5\cdot10^{-3}$	0,39	62	71	1,1
	1,0	3,22	0,66	0,017	$15\cdot10^{-3}$	0,49	61	88	1,4
	1,5	3,22	1,0	0,019	$1\cdot10^{-4}$	0,42	60	75	1,2
1550	0,5	3,22	0,36	0,008	$2{,}9\cdot10^{-2}$	1,4	78	314	3,3
	1,0	3,22	1,8	0,011	$5{,}7\cdot10^{-3}$	1,2	120	284	2,3
	1,5	3,22	0,4	0,012	$2{,}3\cdot10^{-2}$	1,3	110	307	2,7
Нано композитные образцы, восстановленные в атмосфере водорода, при Т=800°С									
1530	0,1	3,20	0,062	0,023	0,17	0,43	104	258	2,5
	0,5	3,19	0,12	0,026	0,09	0,36	105	216	2,0
	1,0	3,21	0,067	0,025	0,16	0,4	85	231	2,7
	1,5	3,22	0,072	0,024	0,15	0,4	104	241	2,3
	2,0	3,10	54,0	0,145	0,0002	0,01	42	10	0,2

Таким образом, приведенные данные замеров показывают, что в сравнении с серийным образцом, введение наночастиц $TiO_2^{нано}$ в количестве (0,1 – 2,0) % позволяет значительно менять электрофизические свойства такой керамики. Плотность керамики, модифицированной наночастицами TiO_2, свыше температуры спекания 1530 °С стабилизируется на уровне 3,22 г/см^3 и не меняется с увеличением температуры спекания вплоть 1550 °С.

Модуль импеданса |*Z*| или комплексное электрическое сопротивление, на низких частотах, до 100 Гц, для серийного образца составляет значение, 4,3 кОм. Добавка наночастиц TiO_2 позволяет снизить значение |*Z*| до 360 Ом, при их концентрации 0,5 % и температуре спекания керамики 1550 °С. Применяя разработанную технологию восстановления в водороде образцов, модифицированных наночастицами TiO_2, возможно снизить электрическое сопротивление на низких частотах до 62 Ом, при температуре спекания 1530 °С. Электрическое сопротивление на высоких частотах 10^7 Гц для серийного образца составляет 36 Ом. Разработанная технология получения образцов с нано добавками позволяет получать значения электрического сопротивления от 8 Ом при содержании наночастиц 0,5 %, спеченных при Т = 1550 °С и до 145 Ом при содержании наночастиц 2,0 % и температуре спекания 1530 °С, восстановленных в водороде.

Удельная проводимость серийной керамики состава BeO + 30 % $TiO_2^{мкм}$ на высоких частотах (до 10^8 Гц) составляет значение 0,68 $Ом^{-1}м^{-1}$. Добавка наночастиц TiO_2 и подобранные режимы спекания и восстановления позволяют получать изделия с удельной проводимостью от 0,01 до 1,4 $Ом^{-1}м^{-1}$ на высоких частотах ($\leq 10^8$ Гц).

Значение диэлектрической проницаемости на частоте $>10^7$ Гц для серийного образца $\varepsilon' = 60$, $\varepsilon'' = 40$. Полученные в настоящем исследовании керамические изделия с нано добавками, на той же частоте позволяют регулировать диэлектрическую проницаемость в интервале $\varepsilon' = 42 \div 120$, $\varepsilon'' = 10 \div 314$.

Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ на частоте $\leq 10^8$ Гц для серийного образца составляет 0,6. Модифицированные наночастицами TiO_2 керамические изделия в том же частотном диапазоне позволяют регулировать диэлектрические потери в интервале $tg\delta = 0,2 \div 3,3$.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что введение в состав (BeO + TiO_2)-керамики наночастиц TiO_2 в количестве (0,5 – 1,5) мас. %, существенно снижает ее статическое электросопротивление в сравнении с серийным образцом. Так на высоких частотах, ~ 10^7 Гц, сопротивление снижается в три раза (от 0,024 до 0,008 кОм), при введении наночастиц (0,5 – 1,5) мас. % и температуре спекания керамики 1530 - 1550 °С. Образец, изготовленный из микропорошков, на той же частоте имеет электросопротивление 0,036 кОм.

2. Установлено, что удельная проводимость керамики, модифицированной наночастицами TiO_2 (0,5 - 1,5) мас. %, на высоких частотах ~ 10^7 Гц возрастает от 0,3 до 1,4 Ом $^{-1}$м$^{-1}$ в образцах полученных в интервале температур спекания керамики 1530 – 1550 °С. Проводимость образца изготовленного из микропорошков, на той же частоте составляет 0,68 Ом $^{-1}$м$^{-1}$. Возрастание температуры спекания связано с образованием новых фаз.

3. Добавка наночастиц TiO_2 (0,5 - 1,5) мас. %, в состав (BeO + TiO_2)-керамики существенно увеличивает диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С. Значения действительной и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости такой керамики $\varepsilon' = 58 - 120$, $\varepsilon'' = 52 – 314$. Для образца, изготовленного из микропорошков, на той же частоте $\varepsilon' = 60$, $\varepsilon'' = 40$. Тангенс угла диэлектрических потерь в нано композитной керамике выше в два раза.

4. Выявлено снижение значения модуля импеданса и стабильность диэлектрических характеристик нано композитной керамики после восстановительного обжига в атмосфере водорода, в следствии образования фазы TiH в интервале частот 100 –$5\cdot10^4$ Гц, что позволит расширить спектр использования такой керамики в СВЧ-приборах.

5. Составлена таблица зависимости кажущейся плотности, модуля импеданса, удельной проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры спекания и

концентрации наночастиц TiO_2 данные которой демонстрируют возможности управления электрофизическими свойствами синтезированного материала.

Общие выводы

1. Разработан способ введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков на основе BeO и TiO_2, заключающийся в использовании реактора импеллерного типа. Устройство реактора позволяет производить перемешивание компонентов шихты в горизонтальном направлении за счет вращения лопастей, а движение потоков в жидкости в вертикальном направлении происходит под действием давления сжатого воздуха, обеспечивая эффективное распределение наночастиц TiO_2 по всему объему шихты.

2. В предложенном составе шихты с добавкой наночастиц TiO_2 в количестве (0,1 – 2,0) % происходит заполнение ими межзеренных пространств между микрочастицами. В результате увеличивается плотность шихты, а переориентация крупных зерен способствует уменьшению трения о стенки оснастки. Данный эффект позволяет повысить литейную способность шликерной массы с 63 мм, при 0,1 % до 83 мм, при 2,0 % $TiO_2^{нано}$.

3. Установлено, что в результате физико-химических процессов, протекающих при спекании керамики с нанодобавкамиTiO_2,происходит повышение диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам и частичное заполнение пор, вследствие чего снижается пористость и повышается плотность, микротвердость, механическая прочность керамики.

4. Микроструктура модифицированного образца характеризуется большим количеством зерен размером от 1 до 5 мкм на площади 0,137 мм^2, – что на 75 % больше чем в образце, состоящем из микропорошков.

5. В структуре (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 присутствуют включения, характерные для фаз тетрагональной TiH_2 и орторомбической Ti_3O_5, содержание которых изменяется в зависимости от количества введенных нанодобавок.

6. Повышение температуры спекания керамики до 1550 ºС сопровождается процессами превращения кристаллической структуры TiO_2 в электропроводящее соединение Ti_3O_5. В процентном фазовом соотношении относительно образца состоящего из микропорошков, содержание Ti_3O_5 возрастает на ~ 12 %.

7. Установленные структурные и магнитные параметры синтезированного материала позволяют предположить, что в таких материалах может происходить отражение и рассеяние электромагнитного излучения.

8. Полученный нанокомпозит с добавкой $TiO_2^{нано}$ - 0,1 – 1,5 % при температуре обжига 1550 °С обладает оптимальным набором физико-механических свойств. Так, в сравнение с образцом, изготовленным из микропорошков, значение его кажущейся плотности увеличивается с 3,18 до 3,23 г/см^3, микротвёрдость возрастает от 9,33 до 9,60 ГПа, механическая прочность возрастает с 280 до 300 МПа, уменьшается общая и закрытая пористость.

9. Введение в состав (BeO + TiO_2)-керамики наночастиц TiO_2 в количестве 0,10 – 1,5 %, существенно снижает ее статическое сопротивление в сравнении с серийным образцом. Так на высоких частотах, ~ 10^7 Гц, сопротивление снижается в три раза (от 0,024 до 0,008 кОм), при введении наночастиц (0,10 – 1,5) % и температуре спекания керамики 1530 - 1550 °С. Образец, изготовленный из микропорошков, на той же частоте имеет сопротивление 0,036 кОм.

10. Удельная проводимость керамики, модифицированной наночастицами TiO_2 (0,10 - 1,5) %, на высоких частотах ~ 10^7 Гц возрастает от 0,3 до 1,4 Ом$^{-1}$м$^{-1}$, в интервале температур спекания керамики 1530 – 1550 °С. Проводимость образца изготовленного из микропорошков, на той же частоте – 0,68 Ом$^{-1}$м$^{-1}$.

11. Добавка наночастиц TiO_2 (0,5 – 1,5) %, в состав (BeO + TiO_2)-керамики существенно увеличивает диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С. Значения действительной и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости такой керамики $\varepsilon' = 60$ -

120, ε″ = 50 – 300, для образца, изготовленного из микропорошков, на той же частоте ε′ = 60, ε″ = 40. Тангенс угла диэлектрических потерь в нанокомпозитной керамике выше в два раза.

12. После восстановительного обжига в атмосфере водорода, происходит снижение значения модуля импеданса, стабилизируются диэлектрические характеристики нанокомпозитной керамики в диапазоне частот 100 – $5 \cdot 10^4$ Гц, что позволяет расширить область применения такой керамики в СВЧ-приборах.

13. Разработана технологическая схема процесса изготовления (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2.

14. Составлена таблица зависимости кажущейся плотности, модуля импеданса, удельной проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры спекания и концентрации наночастиц TiO_2 с оптимальными технологическими режимами получения и возможностями управления электрофизическими свойствами синтезированного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем диссертационном исследовании изложены выявленные закономерности и технологические решения, способствующие получению керамики на основе микро- порошка оксида бериллия с добавками микро- и нанопорошка диоксида титана, обладающей повышенной твердостью, плотностью, механической прочностью, электропроводностью и способностью поглощать электромагнитное излучение. Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработанный способ введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2, при помощи реактора импеллерного типа, в котором, движение потоков в жидкости осуществляется как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении, что позволяет равномерно распределять наночастицы TiO_2 по всему объему шихты.

2. Полученный нанокомпозит с добавкой (0,1 – 1,5) % $TiO_2^{нано}$ при температуре обжига 1550 °С обладает оптимальным набором физико-механических свойств. В сравнении с образцом, изготовленным из микропорошков, значение его кажущейся плотности увеличивается с 3,18 до 3,23 г/см^3, микро твёрдости от 9,33 до 9,60 ГПа, механической прочности от 280 до 300 МПа, уменьшается общая и закрытая пористость.

3. По результатам микроструктурного анализа установлено, что в образцах с содержанием наночастиц (0,1 – 1,5) % $TiO_2^{нано}$, содержится значительно меньше пор. Данный эффект достигается за счет повышения диффузионной подвижности $TiO_{2(нано)}$ по межфазным границам BeO и $TiO_{2(мкм)}$. Микроструктура модифицированного образца характеризуется большим количеством зерен размером от 1 до 5 мкм – 1257 штна площади 0,137 мм^2, что на 75 % больше чем в образце, состоящем из микропорошков.

4. Установлено, что при спекании (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц в вакууме и слабо восстановительной среде CO, в атмосфере печи

создаются условия недостатка кислорода, при которых предпочтительна реакция $2TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3 + CO$. В свою очередь Ti_2O_3 при сплавлении с TiO_2 под действием температуры образует фазу на основе Ti_3O_5, которая является двойным оксидом трех- и четырехвалентного титана $Ti_2^{III}O_3 + Ti^{IV}O_2 \rightarrow Ti_3^{10/3}O_5$. Таким образом, повышение температуры спекания и химическая активность наночастиц TiO_2 приводит к повышению содержания фазы Ti_3O_5 на 12 % относительно исходного образца.

5. Рентгенографический анализ указывает на предпосылки к формированию структуры перовскита $BeTiO_3$ в синтезированном нанокомпозите. Выявлен слабый ферромагнетизм под воздействием на образцы нанокомпозита магнитного поля в 2 кЭ.

6. Установлено, что введение в состав (BeO + TiO_2)-керамики наночастиц TiO_2 в количестве 0,10 – 1,5 $TiO_2^{нано}$, существенно снижает ее статическое сопротивление. Так на высоких частотах ~ 10^7 Гц, электрическое сопротивление снижается от 0,024 до 0,008 кОм, температура спекания керамики, обеспечивающая стабильность значений 1530 - 1550 °С. Образец, изготовленный из микропорошков, на той же частоте имеет сопротивление 0,036 кОм.

7. Удельная проводимость керамики, модифицированной (0,1 - 1,5) % $TiO_2^{нано}$, на высоких частотах ~ 10^7 Гц возрастает от 0,3 до 1,4 Ом $^{-1}$м$^{-1}$, в интервале температур спекания керамики 1530 – 1550 °С. Проводимость образца изготовленного из микропорошков, на той же частоте – 0,68 Ом $^{-1}$м$^{-1}$.

8. Добавка наночастиц (0,1 - 1,5) % $TiO_2^{нано}$ в состав (BeO + TiO_2)-керамики существенно увеличивает диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С. Значения действительной и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости такой керамики $\varepsilon' = 60 – 120$, $\varepsilon'' = 50 – 300$, для образца, изготовленного из микропорошков, на той же частоте $\varepsilon' = 60$, $\varepsilon'' = 40$. Тангенс угла диэлектрических потерь в нанокомпозитной керамике превышает значения серийного образца в два раза.

Список литературы

1. Пат. 2592923 РФ, МПК C04B 35/488, C04B 35/119, B82Y 40/00. Способ получения керамического композита с нулевым коэффициентом термического линейного расширения / Кульков С.Н., Буякова С.П., Дедова Е.С., Шадрин В.С., Шутилова Е.С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». – опубл. 27.07.2016, Бюл. №21.

2. Федюкин В.К. Решение проблемы «сверхпроводимости» электрического тока и сверх диамагнетизма. Монография. – СПб.: СПбГИЭУ, 2011. – 342 с.

3. Салахов А.М. Современные керамические материалы / Салахов А.М. – Казань: КФУ, 2016. – 407 с.

4. Третьяков Ю.Д. Керамика – материал будущего. – М.: Знание, 1987. – 48 с.

5. Европейский рынок огнеупоров. Академия конъюнктуры промышленных рынков, 2008. URL:http: //www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4160.

6. Ropp R.C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds. Elsevier, 2013. 1250 p.

7. Матясова В.Е., Николаевский В.Б., Алекберов З.М. Гидролиз бериллата натрия в технологии получения гидроксида бериллия. // Журнал «Атомная энергия», том 121, вып. 3, сентябрь 2016, – С. 149 – 152.

8. Матясова В.Е., Коцарь М.Л., Алекберов З.М. Фторид бериллия – исходный материал для производства металлического бериллия и компонентов солевой композиции ядерных реакторов / Журнал «Атомная энергия», т. 115, вып. 2, август 2013. – С. 88 – 93.

9. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: изд. МХТИ им. Менделеева, 1990. – 162 с.

10. Фекличев В.Г. Берилл. Морфология, состав и структура кристаллов. – М.: Наука, 1964. – 125 с.

11. Будников П.П. [и др.]. Технология керамики и огнеупоров: учеб. пособие / М. : Госстройиздат, 1962. – 709 с.

12. Борсук А.Н., Жерин И.И., Маслов А.А. и др. Технология получения оксида бериллия повышенного качества. // Горный журнал. Специальный выпуск. «Цветные металлы», №4, 2006, – С. 56 – 57.

13. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. М.: «Энергия», 1980. – 539 с.

14. Browne A., David J.; Chang-Díaz, Franklin R.; Stanton, Kenneth T.A review of the processing, composition and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics. Springer. 2012-05. Materials Science, 47 (10): P. 4211 – 4235.

15. Beaver W.W., Theodore J.G., and Bielawski C.A. Effects of powder characteristics, additives and atmosphere on the sintering of sulfate-derived BeO. Journal of Nuclear Materials №14, 1964. P. 326 – 337.

16. Матясова В.Е. Бериллий. Технология и производство. М.: АО ВНИИХТ, «Росатом», 2020 г. С. 240 – 252.

17. Матясова В.Е., Журкова З.А., Матясов Н.Г., Самойлов В.И. Способ извлечения бериллия из бериллийсодержащих концентратов. Патент 2107742 РФ. Опубл. 1990 г.

18. Огородников И.Н., Иванов В.Ю. Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Оксид бериллия : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал.ун-та, 2019 – 320 с.

19. 9. Туганбаев Ф.С., Пестова Г.С., Сырнев Б.В. Способ получения бериллиевых порошков повышенной чистоты. Патент № 46630 РФ. Опубл. 07.06.2004 г.

20. Матясова В.Е., Борсук А.Н., Коцарь М.Л., Алекберов З.М. Ионообменные процессы переработки сульфатных растворов с получением

высокочистых соединений бериллия. Атомная энергия, Т. 119, вып. 6. декабрь 2015. С. 331 – 335.

21. Ласкорин Б.Н. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. М. : ВНИИ хим. технологии, 1980. 59 с.

22. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических мас. − М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

23. Heard H.C. and Cline C.F.. Mechanical-behavior of polycrystalline BeO, Al_2O_3 and AlN at highpressure. Journal of Materials Science, 15(8): 1980. P. 1889 – 1897.

24. Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров : учеб. пособие. М. : Интермет Инжиниринг, 2007. 752 с.

25. Кийко В.С., Дмитриев И.А., Макурин Ю.Н. Влияние газовой среды на оптическую плотность прозрачной бериллиевой керамики. Стекло и керамика. 1996. № 10. С. 18 – 20.

26. Белоус А.И., Мерданов М.К., Шведов С.В. СВЧ-электроника в системах радиолокации и связи. – Москва.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 728 с.

27. Ivakin, Y.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Topography of reaction space during induced formation of fine-crystalline corundum in scwf. – France.: Proceeding of the 14th European Meeting on Supercritical Fluids, 2014. – P. 35.

28. Ляля И., Юрган Ш.Х., Сергей В. Критерии выбора подложек для силовых модулей. Компоненты и технологии. №3, 2004. – С. 60 – 63.

29. Амелина О., Нестеров С. Вакуум-плотная корундовая керамика на основе ультрадисперсных порошков. – М.: НАНОиндустрия. НТЖ. №5, 2010. – С. 40 – 41.

30. Samain L. Structural analysis of highly porous γ-Al_2O_3. J. Solid State Chem. – № 217, 2014. – P. 1 – 8.

31. Болдырева Г.В., Козлов А.Ф., Стрыгина Н.И. Разработка технологии изготовления керамики ВК94-1 с использованием оксида кремния. Стекло и керамика. № 5, 1991. – С. 21 – 22.

32. Малюков С.П., Нелина С.Н., Стефанович В.А. Физико-технологические аспекты изготовления изделий из сапфира. – Германия, 2012. – 163 с.

33. Ляпин Л.В., Павлова М.А., Семенюк С.С. Поглотители энергии для СВЧ-приборов. Компоненты и технологии. № 11, 2009. – С. 126 – 128.

34. Полянская Т.И., Паницков В.И., Жарихин С.В. Проектирование замедляющей системы для непрерывных ЛБВ Ku диапазона с полосой рабочих частот не менее 16,5% и коэффициентом усиления не менее 30 Дб. Электроника и микроэлектроника СВЧ. – Т. 1. №1, 2019. – С. 379 – 386.

35. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств. – М.: Радиотехника – Т. 15.№11, 2014. – С. 57 – 64.

36. Коломийцева Н.М., Бакунин Г.В., Полянская Т.И., Паницков В.И., Филин Ю.Ю. Проектирование замедляющей системы тапа «петляющий волновод» для разработки промышленной базовой технологии изготовления ЛБВ в W диапазоне. Электроника и микроэлектроника СВЧ. – Т. 1, 2018. – С. 148 – 154.

37. Неганов В.А. Теория и применение устройств СВЧ. – М.: Радио и связь, 2006. – 720с.

38. Meshram M.R., Agrawal N.K., Sinha B., Misra P.S. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. J. Magn. Magn. Mater. 271 (2–3), 2004. – P. 207 – 214.

39. Wen B., Cao M.S., Hou Z.L., Song W.L., Zhang L., Lu M.M., Jin H.B., Fang X.Y., Qing Y.C., Wen Q.L., Luo F., Zhou W.C. Temperature dependence of the electromagnetic properties of grapheme nanosheet reinforced alumina ceramics in the X-band. J. Mater. Chem. C 4, 2016. – P. 4853 – 4862.

40. Liu Y., LiY Y., Luo F., Su X.L., XuJ. Electromagnetic and microwave absorption properties of SiO_2-coated Ti_3SiC_2 powders with higher oxidation resistance. J. Alloy. Compd. 715, 2017. – P. 21 – 28.

41. Meng Q.C., Li Z.H., Zhu Y.M., Feng D.D., Tan H.Y. Mechanical and X-band dielectric properties of vitrified bonded SiC composites. Mater. Des. 92, 2016. – P. 18 – 22.

42. Chen X.D., Wang G.Q., Duan Y.P., Li W.P., Liu S.H. Synthesis of compound ceramic with shell-core structure and its electromagnetic characters. J. Inorg. Mater. 22 (3), 2007. – P. 456 – 460.

43. Qing Y.C., Zhou W.C., Luo F., Zhu D.M. Titanium carbide (M Xene) nanosheets as promising microwave absorbers. Ceram. Int. 42, 2016. – P. 16412 – 16416.

44. Богданов Ю., Кочемасов В., Хасьянова Е. Фольгированные диэлектрики – как выбрать оптимальный вариант для печатных плат ВЧ/СВЧ диапазонов. – Электроника.: НТБ. №3, 2013. – С. 156 – 170.

45. Адамовский А.А., Ажажа В.М., Баглюк Г.А. Неорганическое материаловедение. Т. 2. –Киев.: Наукова думка, 2008. – 171 с.

46. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение. – М.: Наука, 1982. – 163 с.

47. Shirai T., Watanabe H., Fuji M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. Annual report of the Ceramics Research Laboratory. Nagoya Institute of Technology. № 9, 2009. – P. 23 – 31.

48. Pozdnyakov L.V., Selikhova T.Y. Energy absorbers in vacuum microwave devices. Elektronika SVCh. Iss. 3, 1978. – 72 p.

49. Дятлова Е.М., Климош Ю.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 133 – 201.

50. Ковнеристый Ю.К. Поглощение СВЧ излучений в гетерогенных сплавах. Физика и химия обработки материалов. №6, 1970. – С. 139 – 140.

51. Непочатов Ю., Бандин А., Манина И. Разработка широкополосного радиопоглощающего материала на основе карбида кремния и нитрида алюминия. Современная электроника. №2, 2019. – С. 75 – 79.

52. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. – Л.: Энергия, 1977. – 352 с.

53. Павлова М.А., Рыбкин В.Н., Немогай И.К. Поглотители СВЧ-энергии и их соединения с металлами. Сер. 1. СВЧ-техника. – Вып. 4 (503), 2009. – С. 42 – 47.

54. Куликов В.И., Мушкаренко Ю.Н., Пархоменко С.И., Прохоров Л.Н. Новый класс керамических материалов на основе теплопроводного нитрида алюминия. Сер. СВЧ-техника. –Вып. 2 (456), 1993. – С. 45 – 47.

55. Ненашева Е.А., Трубицына О.Н., Картенко Н.Ф., Усов О.А. Керамические материалы для СВЧ-электроники. ФТТ. –Том 41. – Вып. 5, 2019. – С. 882 – 884.

56. Lu G., Wancheng Z., Fa L., Dongmei Z., Jie W. Dielectric and microwave absorption properties of KNN/Al_2O_3 composite ceramics. Ceramics International.– Vol. 43, Issue15, 2017. – P. 12731 – 12735.

57. Сидоров В. Корпуса СВЧ-транзисторов на основе полиалмаза и алюмонитридной керамики. ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. №4, 2007. – С. 77 – 79.

58. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. – Екатеринбург.: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 124 с.

59. Ральченко В.Г., Конов В.И., Леонтьев И.А. Свойства и применение поликристаллических алмазных пластин. – М.: МГУ, 2001. – С. 246 – 253.

60. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. Phisical Review B.– V.51. №19,1995. – P. 13023 – 13032.

61. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports. – Vol. 48.№ 5, 2003. – P. 53 – 229.

62. Kandiel T.A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. Photochemical and Photobiological Sciences. – V.12. №4, 2013. – P. 602 – 609.

63. Liu Z., Andreev Y.G., Armstrong A.R. Nanostructured TiO_2 (B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. Prog. Nat. Sci.–Vol. 23. № 3, 2013. – P. 235 – 244.

64. Ирюшкина Л.Ф., Воробьёва Н.И. Обзоры по электронной технике. Вып.1415 : Материалы для внутривакуумных поглотителей СВЧ-энергии, 1988. – 42 с.

65. Moravis E.V., Olivera R.G.M., Castro A.J.N. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr_2CoNbO_6 and TiO_2 Mixtures. Journal of Electronic Materials. – Vol. 46, № 8, 2017. – P. 5193 – 5200.

66. Oliveira R.G.M., Morais J.E.V., Freitas D. B. The effects of TiO_2 addition on the dielectric and microwave properties in the ceramic matrix $BiVO_4$. International Conference on Intelligent Circuits and Systems,2018. – P. 461 – 464.

67. Mills A., Hunte S.L. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology. – V. 108.№1, 1997. – P. 1 – 35.

68. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства нано структурированных покрытий диоксида титана. Дис. к. х. н. ГОУВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, – М., 2014. – 159 с.

69. Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y., Kozlova E.A., Parmon, V.N. New Sulfide Photocatalysts Modified by NiS and $Ni(OH)_2$ for Photocatalytic Hydrogen Production. Mater. Today: Proceed, 2017. – P. 11331 – 11335.

70. Tachikawa M., Majima T. Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. J. Phys. Chem. C.– Vol. 111.№ 14, 2007. – P. 5259 – 5275.

71. Cozzoli P., Comparelli R., Fanizza E., Curri M., Agostiano A. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO_2 nanocrystals in homogeneous organic solutions. Mater. Sci. Eng. C, – Vol. 23, № 6-8, 2003. – P. 707 – 713.

72. Maira A.J., Yeung K.L., Lee C.Y., Yue P.L., Chan C.K. Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO_2 Catalysts. J. Catal., – Vol. 192, № 1, 2000. – P. 185 – 196.

73. Emilio C.A., Litter M.I., Kunst M., Bouchard M., Colbeau-Justin C. Phenol photodegradation on platinized-TiO_2 photocatalysts related to charge-carrier dynamics. Langmuir. – Vol. 22, № 8, 2006. – P. 3606 – 3613.

74. Serpone D., Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor.J. Phys. Chem. – Vol. 99.№ 45, 1995. – P. 16646 – 16654.

75. Lee H.S., Woo C.S., Youn B.K. Bandgap Modulation of TiO_2 and its Effect on the Activity in Photocatalytic Oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol. Topics in Catalysis. Jul. – Vol. 35, № 3,2005.– P. 255 – 260.

76. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. Phys. Rev. B 74, 2006. – P. 1298 – 1308.

77. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic Nanoparticles. Nano Today.№ 4, 2009. – P. 96 – 106.

78. Boytsova O.V., Samoilenkov S.V., Vasiliev A.V., Kaul A.R., Kalinov A.V., Voloshin I.F. MOCVD Grown thin film nanocomposites based on YBCO with columnar defects comprised of self-assembled inclusions. ECSTrans. 25 (8), 2009. – P. 1185 – 1190.

79. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействии $YBa_2Cu_3O_x$ и $Y_2Cu_2O_5$. Ж. неорган. Химии. – 48. №3, 2003. − С.357 − 362.

80. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Королев А.В., Олегов А.С., Бызов И.В., Щеголева Н.Н., Минин А.С. Аномальный ферромагнетизм поверхности нано кристаллических оксидов TiO_2. ФТТ. – Т. 59. – Вып. 3, 2017. – С. 458 – 471.

81. Wang K.F., Liu J.M., Ren Z.F. Multiferroicity: the coupling between magnetican dpolarization orders. Adv. Phys. – Vol. 58, 2009 – P. 321 – 448.

82. Cheong S.W., Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. Nat. Mater. – Vol.№ 6, 2007. – P. 13 – 20.

83. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications. Journal of Physics: Condensed Matter. – Vol. № 27, 2015. – 23 p.

84. Nel L., Dewitt C., Dewitt-Morette C., Dreyfus B., Gennes P.D. Low Temperature Physics: Lectures Delivered at Les Houches During. – New York, 1962. – 433 p.

85. Попова И.Г., Ершов И.В., Илясов В.В. Электронная структура и магнитные свойства квазидвумерных систем MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni) в ферромагнитном упорядочении. Инж. вестник Дона. №3, 2014 – 75 с.

86. Мягков В.Г. Исследование особенностей твердофазных реакций в двухслойных Al/Ni, Al/Co, Al/Mn, Al/Fe_2O_3, Pt/Co, Dx/Co, Ni_3N/SiO тонких пленках, проходящих в режиме СВС. – Красноярск, 2004. – 101 с.

87. Хайбуллин Р.И., Тигиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З. Ферромагнетизм и две магнитные фазы в рутиле (TiO_2), имплантированном ионами кобальта. – Казань. –Том 149. № 3, 2007. – С. 31 – 41.

88. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguen F., Van D., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. Phys. Rev. Letters. –V. 61. № 21, 1988. – P. 2472 – 2475.

89. Данилов Ю.А., Демидов Е.С., Ежевский А.А. Основы спинтроники. – Нижний Новгород, 2009. – 173 с.

90. Кийко В.С. Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 440 с.

91. Kiiko V.S., Pavlov A.V. and Bykov V.A. «Production and thermophysical properties of BeO ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide». Refractories and Industrial Ceramics. March, 2019. Vol. 59(6), pp. 616 – 622.

92. Кийко В.С., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н. Микроструктура и электропроводность компазиционной (BeO + TiO_2)-керамики. Новые огнеупоры. №11, 2007. – С. 68 – 74.

93. Kiiko V.S., Pavlov A.V. Composite (BeO + TiO_2)-ceramic for electronic engineering and other field sof technology. Refract. Ind. Ceram. –Vol. 57. № 6, 2018. – P.423 – 426.

94. Беляев Р.А. Окись бериллия. Атомиздат, 1980. – 221 с.

95. Rath W. Keramische Sondermassen fur die Elektrotechnik. Keram. Rdsch. № 49, 1941. – P. 137 – 179.

96. Акишин Г.П., Турнаев С.К., Вайспапир В.Я., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н., Кийко В.С., Ивановский А.Л. Теплопроводность бериллий-оксидной керамики. Новые огнеупоры. № 12,2009. – С. 43 – 47.

97. Кийко В.С., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н. Развитие технологии и перспективы применения BeO-керамики в новых областях техники и специального приборостроения. Конструкции из композиционных материалов. – М.: ФГУП ВИМИ.№4, 2006. – С. 98 – 100.

98. Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Y.N., Kiiko V.S., Ivanovskii A.L. Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations. Physica Condensed Matter, 2007. – P. 47 – 52.

99. Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Y.N., Ivanovskaya V.V., Kijko V.S., Ivanovskii A.L. Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2008. – P. 164 – 168.

100. Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Y.N., Kijko V.S., Ivanovskii A.L. Effect of Li and Na impurities on the electronic and magnetic properties of beryllium oxide. Journal of Structural Chemistry, 2010. – P. 960 – 963.

101. Pang H., Zhang S., Li F. Electronic Structures and Magnetic Couplings of B-, C-, and N-Doped BeO. Chin. Phys. B, 22:4, 2013. – P. 047504-1 – 047504-6.

102. Кийко В.С., Дмитриев И.А., Макурин Ю.Н. Получение и применение прозрачной бериллиевой керамики. Физика и химия стекла. – Т. 30. №1, 2004. – С. 149 – 151.

103. Kiiko V.S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry. Refractories and Industrial Ceramics. – Vol. 5, № 4, 2004. – P. 266 – 272.

104. Кийко В.С. Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения. Новые огнеупоры. № 5, 2004. – С. 40 – 48.

105. Drokin N.A, Kiiko V.S., Pavlov A.V. and Malkin A.I. «ВТ-30 ceramic electrophysical properties». Refractories and Industrial Ceramics, September 2020.Volume 61, No. 3, pp 341 – 348.

106. Лепешев А.А., Павлов А.В., Дрокин Н.А., Малкин А.И., Кийко В.С. Особенности получения и исследование электрофизических характеристик ($BeO+TiO_2$) - керамики методом импедансной спектроскопии // Новые огнеупоры. – 2019. - №6. – С. 55 – 63.

107. Кийко В.С., Павлов А.В. Композиционная ($BeO + TiO_2$)-керамика для электронной и других областей техники // Новые огнеупоры. – 2017. - №12. – С. 64 – 70.

108. Малкин А.И., Князев Н.С., Кийко В.С., Павлов АВ. Электродинамические свойства керамики BeO в СВЧ диапазоне / Международная конференция огнеупорщиков и металлургов // Новы огнеупоры. 2019. № 6. С. 44.

109. Павлов А.В., Лепешев А.А., Малкин А.А., Кийко В.С./ Электропроводная керамика на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц TiO_2 // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов // Новые огнеупоры. 2019. № 6. С. 48 – 49.

110. Кийко В.С. Влияние добавок диоксида титана на физико-химические и люминесцентные свойства бериллиевой керамики. Неорган. Материалы.№5. –Т. 30, 1994. – С. 688 – 693.

111. Ropp R.C., Encyclopedia of the alkaline earth compounds. British Library Cataloguing in Publication Data. Printed and bound in Spain, 2013. – P. 654 – 656.

112. Gopel W., Rocker G., Feierabend R. Intrinsic defects of TiO_2: Interaction with chemisorbed O_2, H_2, CO and CO_2. Phys. Rev. B.№ 6. – V. 28, 1983. – P. 3427 – 3438.

113. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Shelimov B.N., Kazansky V.B., Martra G., Alberto G., Coluccia S. FTIR and TPD Analysis of Surface Species on a TiO_2 Photocatalyst Exposed to NO, CO, and NO-CO Mixtures: Effect of UV−Vis Light Irradiation. J. Phys. Chem. C. № 47. –V.113, 2009. – P. 20381 – 20387.

114. Li M., Hebenstreit W., Diebold U. Morphology change of oxygen-restructured TiO_2 (110) surfaces by UHV annealing: Formation of a low-temperature (1x2) structure. Phys. Rev. B. № 7. – V. 61, 2000. – P. 4926 – 4933.

115. Sekiya T., Kamei S., Kurita S. Luminescence of anatase TiO_2 single crystals annealed in oxygen atmosphere. Journal of Luminescence. – V. 87 – 89, 2000. – P. 1140 – 1142.

116. Valentin C., Pacchioni G., Sclloni A. Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. Chem. Mater. – Vol. 17, 2005.– P. 6656 – 6665.

117. Lira E., Hansen J. O., Huo P., Bechstein R., Galliker P., Lægsgaard E., Hammer B., Wendt S., Besenbacher F. Dissociative and molecular oxygen chemisorption channels on reduced rutile TiO_2 (110): An STM and TPD study. Surf. Sci., – V. 604, 2010. – P.1945 – 1960.

118. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники. – СПб.: Изд. «Лань», 2015. – 448 с.

119. He J., Finnis M.W., Dickey E.C., Sinnott S.B. Charged Defect Formation Energiesin TiO_2 usingthe Supercell Approximation. Advances in Science and Technology. – V. 45, 2006.– P. 1 – 8.

120. Silvi B., Fourati N., Nanda R., Catlow C.R. Pseudopotential Periodic Hartree-Fock Study of Rutile TiO_2. J. Phys. Chem. Solids.№ 8. – V. 52, 1991. – P. 1005 – 1009.

121. Liao L.F., Lien C.F., Shieh D.L., Chen M.T., Lin J.L. FTIR Study of Adsorption and Photoassisted Oxygen Isotopic Exchange of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Carbonate, and Formate on TiO_2. J. of Phys Chem B. – V. 106, 2002. – P.11240 – 11246.

122. Yanagisawa Y., Ota Y. Thermal and photo-stimulated desorption of chemisorbed oxygen molecules from titanium dioxide surfaces. Surf. Sci. Lett. – V. 254, 1991. – P.433 – 436.

123. Thompson T.L., Diwald O., Yates J.T. Molecular oxygen-mediated vacancy diffusion on TiO_2(110) - new studies of the proposed mechanism. Chem. Phys. Lett., –V. 393, 2004. – P. 28 – 30.

124. Дрокин Н.А., Кийко В.С., Павлов А.В., Малкин А.И. Электрофизические свойства керамики БТ-30. Новыеогнеупоры. №6, 2020. – С. 56 – 63.

125. Мальцев П., Шахнович И. СВЧ-технологии – основа электроники будущего. Электроника наука / технология / бизнес. №8 (00148), 2015. – С. 72 – 84.

126. Daniel S. Green, Carl L. Compound Semiconductor Technology for Modern RF Modules: Statusand Future Directions. CSMANTECH Conference, 2015. – P.11–14.

127. Александров О.В. Диффузия, сегрегация и электрическая активация легирующих примесей в диффузионных и имплантированных слоях кремния. : Дис. д. ф. м. н. – Санкт-Петербург, 2003. – 322 с.

128. Гамкрелидзе С.А., Брыкин А.В. Стратегия развития электронной промышленности России на период до 2025 года, утвержденная приказом Минпромторга РФ от «7» августа № 311, 2007. – 24 с.

129. Гамкрелидзе С.А., Брыкин А.В. Стратегическая программа исследований технологической платформы «СВЧ технологии» Утверждена 17 декабря 2012 г. «СВЧ технологии» под председательством А.С. Якунина Директора Департамента радиоэлектронной промышленности Министерства промышленности и торговли РФ. – М., 2012. – 38 с.

130. Основы политики Российской Федерации в области развития электронной компонентной базы на период до 2010 года и дальнейшую перспективу, утвержденные Президентом Российской федерации «11» апреля 2002 г.

131. Брыкин А.В. Стратегическая программа исследований технологической платформы «СВЧ технологии». Утверждена Председателем правления, директором по внешним коммуникациям организации-координатора технологической платформы «СВЧ-технологии» АО «Росэлектроника» Брыкиным А.В. – Москва, 2020. – 125 с.

132. Михайлов М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокомпозитные материалы: учеб. пособие / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 67 – 70.

133. Ким П.Д., Турпанов И.А., Столяр С.В. Перпендикулярная магнитная анизотропия в монокристаллических пленках $Co_{50}Pt_{50}$/MgO(100). ЖТФ. № 4. – Т. 74, 2004. – С. 53 – 57.

134. Pavlov A.V., Aiymkhanov E.E., Sagdoldina Zh. B., Kassymov A.B., BaizhanD.R., Zharapova M.S. Research of methods for introducing TiO_2 nanoparticles into a micron matrix of BeO and TiO_2 powders and their effect on the rheological properties of acasting slip. Bulletin of the Karaganda university. Series «Physics». – 2021. - № 3. (103). – pp. 71 – 82.

135. Кийко В. С., Павлов А.В., Быков В.А. Получение и теплофизические свойства BeO-керамики с добавками нано кристаллического диоксида титана // Новые огнеупоры. – 2018. №11. – С. 57 – 63.

136. Malkin A., Korotkov A., Knyazev N., Kijko V., Pavlov A. «Approbation of the Measurement Method to Determining the Permittivity of Micro- and Nanopowders of Titanium Dioxide». International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences, SIBIRCON 2019. P. 217 – 220.

137. Квеглис Л.И., Павлов А.В., Джес А.В. Исследование влияния наноразмерных частиц TiO_2 на физико-механические свойства, структуру и

фазовый состав (Beo + TiO_2)-керамики. Фунд. пробл. совр. материаловед. 2022. Т. 19. №1. С. 41 – 49.

138. Павлов А.В., Лепешев А.А., Рахадилов Б.К., Кантай Н. Патент Республики Казахстан на изобретение «Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц диоксида титана». № 34648, НАО ВКУ им. С. Аманжолова (KZ), 201 9/0304.1, дата выдачи 23.10.2020 г.

139. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцена Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Изд. «Наука». Ленингр. Отд., Л., 1969. С. 377.

140. Гуревич А.Г. Физика твердого тела. – СПб.: Невский Диалект. БХВ-Петербург, 2004. – 320 с.

141. Боровик-Романов А.С. Лекции по низкотемпературному магнетизму. Магнитная симметрия антиферромагнетиков. Институт Проблем им. П.Л. Капицы, РАН. – М., 2010. – 56 с.

142. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R.M. QUANTUMESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter. –V. 21 – 39, 2009. – P. 395502.

143. Павлов А.В., Квеглис Л.И., Сапрыкин Д.Н. Насибуллин Р.Т. и д.р. Появление ферромагнетизма в наночастицах керамики со структурой перовскита $BeTiO_3$ // Материаловедение. – 2020. - №5. – с. 15 – 20.

144. Павлов А.В., Квеглис Л.И., Джес А.В., Сапрыкин Д.Н., Насибуллин Р.Т., Великанов Д.А., Немцев И.В., Шалаев П.О. Мегнетизм бериллиевой керамики со структурой перовскита $BeTiO_3$. Фунд. пробл. совр. материаловед. 2022. Т. 19. №1. С. 115 – 124.

145. Colin D., Sonnichsen D.P., Strandell P.J. Brosseau K., Patanjali K. Polaronic quantum confinement in bulk $CsPbBr_3$ perovskite crystals revealed by state-resolved pump/probe spectroscopy. Phys. Rev. Res. №3, 2021. – P. 1 – 11.

146. Моргунов Р.Б. Магнитные свойства нано структур. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2007. – 35 с.

147. Келлерман Д.Г. Магнетохимия. Учебное пособие. УрФУ, – Екатеринбург, 2008. –156 с.

148. Папорков В.А. Физические основы микромагнетизма.–Ярославль : ЯрГУ, 2018. – 56 с.

149. Ерамаков А.Е., Уймин М.А., Кородев А.В. Аномальный магнетизм поверхности нано кристалличеких оксидов TiO_2. ФТТ. – Т. 59, вып. 3, 2017.– С. 458 – 471.

150. Тихов В.А., Яцышен В.В. Особенности рассеяния высокочастотного электромагнитного поля нано размерной ферромагнитной сферой. Вестник ВолГУ. Серия 10. Вып. 4, 2021. – С. 116 – 120.

151. Lia Y., Chen Ch., Pan X., Ni Y., Zhang S., Huang J., Chen D., Zhang Y. Multiband micro-wave absorption films based on defective multiwalled carbon nanotubes added carbonyl-iron/acrylicresin. PhysicaB. 404, 2009. – P. 1343 – 1346.

152. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с нано структурированными углеродсодержащими материалами. : Дис. к.ф.м.н. ФГБОУ ВО. Юго-Западный гос. ун-т. – Курск, 2015. – 169 с.

153. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов. – Мн.: БГУ, 2005. – С. 83 – 90.

154. Kiiko V.S., Pavlov A.V. «Ceramic for Electronic Engineering and Other Fields of Technology». Refractories and Industrial Ceramics, March 2018. Vol. 58(6), pp. 687 – 692.

155. Лепешев А.А., Павлов А.В., Дрокин Н.А. Импедансная спектроскопия (BeO + TiO_2)-керамики с добавкой наночастиц TiO_2 // Журнал СФУ «Техника и технологии». - 2019. №12(3), С. 366 – 380.

156. Lepeshev A.A., Pavlov A.V., Drokin N.A., Malkin A.I., Kiiko V.S. and Knyazev N.S. «Features of the preparation and study of electrophysical characteristics (BeO + TiO_2)-ceramics by impedance spectroscopy». Refractories and Industrial Ceramics. September 2019, Volume 60, Issue 3, pp 309 – 317.

157. Pradhan D.K., Choudhary R.N.P., Samantaray B.K. Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. International Journal of Electrochemical Science. – Vol. 3, 2008. – P. 597 – 608.

158. Buchanan R.C. Ceramic Materials for Electronics. – New York, 2004.– 676p.

Приложение 1

«Производственная фирма «BEST» Ж Ш С - нін»
Казахстан Республикасы
070007 Өскемен қаласы
Объездное шоссе 7.
Тел/факс: 8(723-2) 23-05-70
Факс:8(723-2) 23-01-08

ТОО «Производственная фирма «BEST»
Республика Казахстан
070007 г. Усть–Каменогорск
Объездное шоссе 7.
Тел/факс: 8(723-2) 23-05-70
Факс: 8(723-2) 23-01-08

Исх. № 07 от 20.05. 2020 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы Павлова А. В.

«Структура, фазовый состав и электрофизические свойства BeO-керамики с добавкой микро- и наночастиц TiO_2»

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

В рамках выполнения диссертационной работы Павлова А. В. разработана технология получения поглотительных керамических изделий на основе $BeO+TiO_2$ с добавкой наночастиц TiO_2, - 0,1 - 2,0 мас.%. По разработанной технологии, возможно, получать материалы с повышенной плотностью, заданной структурой и эффективно управлять их электрофизическими свойствами.

Основные свойства полученной поглотительной керамики на частоте 10^8 Гц:

- электрическое сопротивление, - от 8 до 145 Ом;
- удельная проводимость, - от 0,01 до 1,4 $Ом^{-1}м^{-1}$;
- диэлектрическая проницаемость $\varepsilon' = 42 – 120$, $\varepsilon'' = 10 – 314$;
- тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta = 0,2 - 3,3$.

Директор по производству
ТОО «ПФ «BEST»» **Кайгородов С.В.**

Приложение 2

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 34648

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION

(21) 2019/0304.1

(22) 29.04.2019

(45) 23.10.2020

(54) Титан диоксидті нанобөлшектерді қосу арқылы бериллий оксиді негізінде электр өткізгіш керамиканы алу тәсілі
Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц диоксида титана
Method for obtaining beryllium oxide-based electroconductive ceramics with addition of titanium dioxide nanoparticles

(73) «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова» (KZ)
«Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University» Non-profit limited company (KZ)

(72) Павлов Александр Викторович (KZ)
Лепешев Анатолий Александрович (RU)
Рахадилов Бауыржан Корабаевич (KZ)
Кантай Нургамит (KZ)

Pavlov Alexandr Viktorovich (KZ)
Lepeshev Anatoliy Aleksandrovich (RU)
Rakhadilov Bauyrzhan Korabayevich (KZ)
Kantay Nurgamit (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE