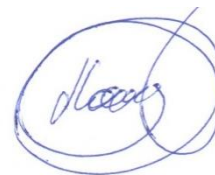


На правах рукописи



Павлов Александр Викторович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕРИЛЛИЕВОЙ
КЕРАМИКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ
ДИОКСИДА ТИТАНА**

Специальность: 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Красноярск - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Квеглис Людмила Иосифовна

Официальные оппоненты:

Порозова Светлана Евгеньевна, доктор технических наук, доцент; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра механики композиционных материалов и конструкций», профессор.

Крутский Юрий Леонидович, кандидат технических наук, доцент; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», кафедра химии и химической технологии, доцент.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Защита состоится «17» мая 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.404.02, созданного на базе Сибирского федерального университета, по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26, УЛК 112.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» и на официальном сайте университета <https://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 масс. % (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 $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -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 $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики с добавкой наночастиц TiO_2 от 0,1 до 2,0 масс. %.
3. Исследование влияния добавок наночастиц TiO_2 на структуру, физико-механические и электрофизические свойства $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -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 масс. % приводит к изменению физических свойств шихты и реологических свойств термопластичных шликеров состава $\text{BeO}_{(\text{МКМ})} + \text{TiO}_{2(\text{МКМ})} + \text{TiO}_{2(\text{нано})}$.
2. Изучены закономерности массопереноса и формирования микроструктуры в ходе спекания системы $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ модифицированной наночастицами TiO_2 от 0,1 до 2,0 масс. %.
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 $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -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 + TiO₂)-керамики с добавкой наночастиц TiO₂, 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 «ПФ «BEST»».

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 + TiO₂)-керамики, включающее равномерное распределение наночастиц TiO₂ в микронной матрице порошков BeO – TiO₂ и их влияние на свойства шихты и шликерной массы.

2. Исследование закономерностей массопереноса и формирования микроструктуры в ходе спекания системы (BeO +TiO₂) модифицированной наночастицами TiO₂ в количестве 0,1 – 2,0 масс. %.

3. Повышение диффузионной подвижности TiO₂ по межфазным границам микрокристаллов, частичное заполнение микропор, снижение пористости и повышение физико-механических свойств керамики, модифицированной нанчастицами TiO₂.

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 $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -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 20 публикаций, в том числе 8 публикаций в периодических изданиях, рекомендованных ВАК, 6 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.

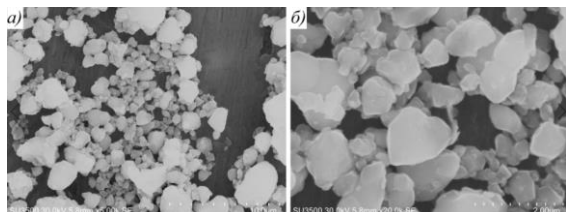
Структура и объем диссертации: Содержание диссертационной работы включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы. Диссертационная работа состоит из 148 страниц, включает 69 рисунков, 24 таблицы и содержит 2 приложения, список литературы включает 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы исследования, сформулированы цели и основные задачи, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, изложены основные положения, представленные к защите.

В первой главе «**Основные свойства и перспективы развития поглотителей электромагнитной энергии**» дан подробный аналитический обзор актуальной литературы по теме исследования, в котором приведена технологическая схема производства оксидно-бериллиевой керамики, основные свойства поглотительных керамических материалов СВЧ-диапазона.

Описано кристаллическое строение и структурные превращения TiO_2 в процессе термической обработки в восстановительной среде, приведены основные физико-химические свойства nano-частиц TiO_2 . Дано описание механизмов поглощения и физико-химическим свойствам $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики. Показаны перспективы развития и область применения СВЧ-керамики. Первая глава заканчивается постановкой цели и задач диссертационного исследования, приведена рабочая гипотеза.



a – увеличение 5к; *б* – увеличение 20к.

Рисунок 1 – Микрофотографии микронных порошков диоксида титана

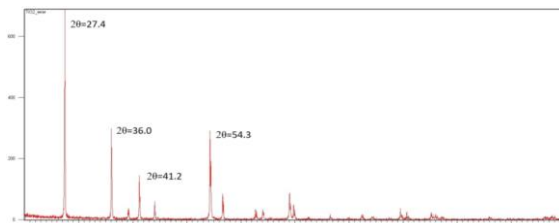


Рисунок 2 – Рентгенограмма от образца диоксида титана для значений 2θ в интервале от 0 до 120°

Во второй главе «Материалы, оборудование и методы исследования» описана методология и структурно-методологическая схема работы. Приведены результаты исследований структуры и основных свойств исходных порошковых материалов BeO , микро и нанопорошков TiO_2 . Дано описание применяемых методов введения наночастиц в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2 , приготовления литейного шликера и формования заготовки.

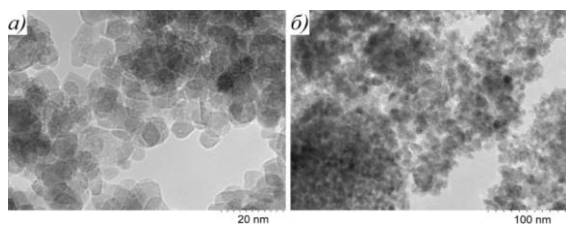


Рисунок 3 – Электронное изображение наночастиц TiO_2 , полученных методом электрического взрыва проводника

Описаны применяемые методы исследования основных свойств порошковых материалов: микроструктуры, гранулометрического состава, реологических свойств литейного шликера; методы исследования физико-механических характеристик; измерение частотной зависимости импеданса и магнитных свойств.

РФА; реологических свойств литейного шликера; методы исследования физико-механических характеристик; измерение частотной зависимости импеданса и магнитных свойств.

Исследуемые микропорошки TiO_2 с удельной поверхностью не менее $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ и средним размером частиц $5 - 10 \text{ мкм}$, показаны на рисунке 1*a, б*. Рентгенограмма микропорошка TiO_2 показана на рисунке 2, мелкие пики указывают на наличие допустимых примесей (Fe_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2). Расшифровка значений углов ($2\theta = 27,4$; $2\theta = 36,0$; $2\theta = 39,1$ и т.д.) и интенсивностей пиков в программе «Quantax 70» указывает на полное соответствие образца рутильной модификации TiO_2 .

Для изготовления экспериментальных образцов было применено два вида нанопорошков TiO_2 , полученных методом электрического взрыва проводника рисунок 3*a, б*, и золь-гель методом рисунок 4*a, б*. Основная масса наночастиц, полученных методом электрического взрыва проводника имеет размеры $\geq 10 \text{ нм}$, однако, встречаются агломераты размером до $15 - 20 \text{ нм}$. Все наночастицы TiO_2 имеют преимущественно округлую форму. Средний размер частиц составляет – 10 нм , с отклонением не более 20% . На рисунке 4*a, б* представлено электронное изображение

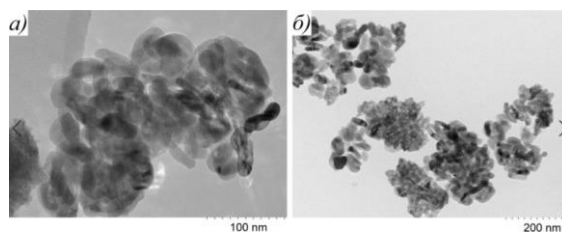
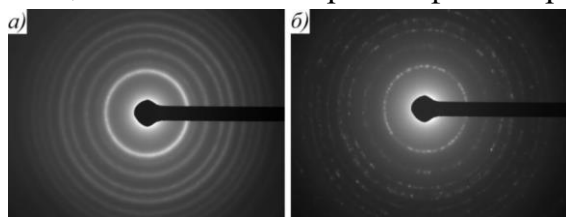


Рисунок 4 – Микрофотография наночастиц TiO_2 , полученных золь-гель методом

наночастиц TiO_2 , метод получения которых основан на низко температурном сжигании очищенного TiCl_4 в паровой фазе в присутствии катализатора.



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

Рисунок 5 – Дифракция электронов нанопорошков, полученных разными методами

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.

На электронном изображении дифракции электронов в выбранной области видны затемненные локальные участки и четкие контура колец. Данное явление указывает на то, что исследуемый наноматериал имеет кристаллическое строение.

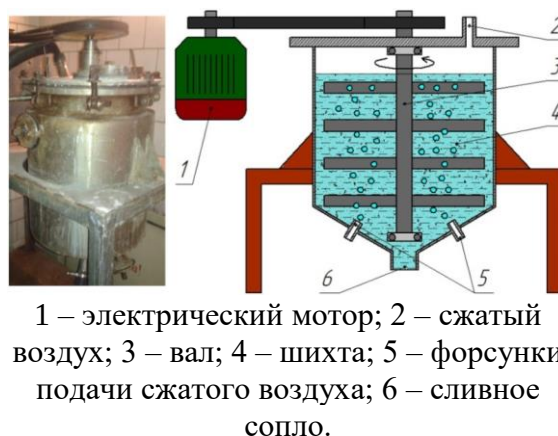
Кристаллографические индексы указывают на расположение атомных плоскостей в кристалле для анатазной и рутильной модификации TiO_2 . Технология получения нанопорошков в обоих случаях не предусматривает высокотемпературного воздействия свыше 915 °С, что объясняет наличие структуры анатаза.

Результаты исследования методов введения наночастиц TiO_2 в микронную матрицу порошков BeO и TiO_2 показали, что наиболее эффективным способом, является метод, при котором, перемешивание компонентов шихты производится в специально разработанном реакторе импеллерного типа, в жидкой среде с непрерывной подачей сжатого воздуха (барботированием), рисунок 6. 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.

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.

В третьей главе «Исследование влияния наночастиц TiO_2 на механизмы структурообразования и свойства $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики в процессе спекания» описана технология изготовления керамики, показано влияние наночастиц TiO_2 на основные реологические свойства литейного шликера. Значения удельной поверхности и насыпной плотности шихты в зависимости от концентрации наночастиц TiO_2 приведены в таблице 1.



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

Рисунок 6 – Фотография и принцип действия реактора для введения наночастиц TiO_2

Таблица 1 – Значения параметров шихты с добавкой (0,10 – 2,0) % $TiO_2^{нано}$

№ партии	Содержание компонентов, масс. %			$S_{уд.}, \text{см}^2/\text{г}$	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
	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 BeO, применяемого в данном исследовании, составляла $11000 \text{ см}^2/\text{г}$, а площадь удельной поверхности порошка диоксида титана $10000 \text{ см}^2/\text{г}$. 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 2.

Таблица 2 – Реологические свойства 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

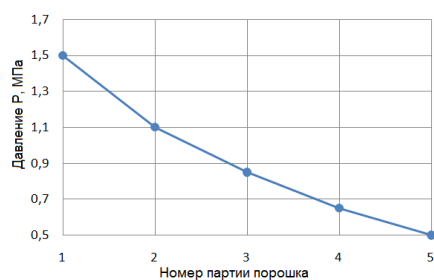


Рисунок 7 – Зависимость изменения давления на шликер от концентрации наночастиц в пределах от 0,1 до 2,0%, партии 1 – 5

Вследствие увеличения литейной способности, давление на шликер уменьшали пропорционально увеличению концентрации наночастиц согласно графику, представленному на рисунке 7.

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. С целью исследования возможности повышения температуры спекания нанокompозитной керамики до 1550°C , вследствие повышения диффузионной подвижности

TiO_2 по межфазным границам микрочастиц и трансформации кристаллической структуры TiO_2 в более проводящую Ti_3O_5 , была проведена серия экспериментов по спеканию в интервале температур 1520 до 1550°C .

Значение кажущейся плотности для серийного изделия должно быть не менее $3,18 \text{ г}/\text{см}^3$, на образцах с добавкой наночастиц TiO_2 свыше температуры спекания 1530°C этот показатель в среднем составляет $3,22 \text{ г}/\text{см}^3$.

Оптимальная температура спекания серийной керамики составляет $1520 - 1530^\circ\text{C}$. Свыше этой температуры образец теряет плотность, геометрические параметры, вздувается, как показано на рисунке 8.



Рисунок 8 – Внешний вид спеченной при 1550 °С заготовки из серийной керамики и керамики с добавкой наночастиц TiO_2 (1,0%)

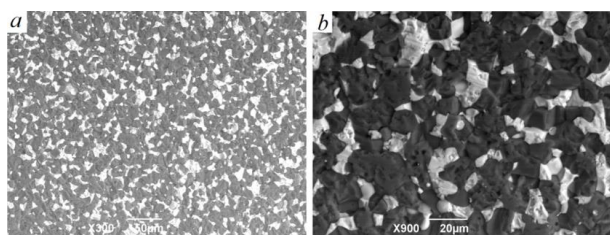
показаны на рисунке 9.

Значение микротвёрдости керамики изготовленной из микропорошков составляет 9,33 ГПа. При введении наночастиц в количестве 0,10 % микротвёрдость материала повышается до 9,60 ГПа, при увеличении концентрации наночастиц до 0,5 – 1,0 % микротвёрдость фиксируется на 9,56 ГПа и снижается до 9,40 ГПа при концентрации TiO_2^{nano} – 2,0 %.

Результаты исследования значений водопоглощения и пористости такой керамики представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Водопоглощение, открытая общая и закрытая пористость ВеО-керамики в зависимости от содержания TiO_2^{nano} (0,10 – 2,0) %

№ партии	Механическая прочность, МПа	Водопоглощение, %	Пористость, %		
			Открытая	Общая	Закрытая
БТ-30	280	0,03	0,100	7,076	6,977
П1 (1520 °С)	290	0,06	0,187	5,920	5,730
П2 (1530 °С)	295	0,05	0,165	5,329	5,164
П3 (1540 °С)	300	0,04	0,111	5,329	5,118
П4 (1550 °С)	290	0,06	0,186	5,031	4,845



а – увеличение 300; б – увеличение 900

Рисунок 10 – Микроструктура образца керамики БТ-30 ($BeO + 30\% TiO_2$), полученного из микропорошков ВеО и TiO_2

она представляет собой двухфазную механическую смесь, как показано на рисунке 10.

Установлено, что при термической обработке образцов с содержанием наночастиц TiO_2 при 1530 °С значение кажущейся плотности стабилизируется на уровне 3,22 г/см³, и не изменяется при увеличении температуры спекания до 1550 °С.

Результаты измерения значений микро твёрдости образцов с содержанием TiO_2^{nano} в сравнении с образцом, изготовленным из микро порошков,

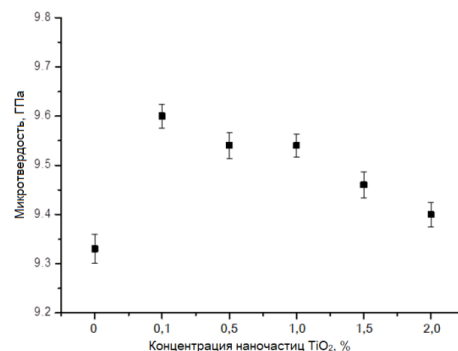


Рисунок 9 – Зависимость изменения микротвёрдости образцов от содержания наночастиц TiO_2 , $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$

В сравнении с серийным образцом, керамика, модифицированная наночастицами в количестве (0,1 – 2,0) % имеет слегка повышенное фотопоглощение, вследствие чего, обладает более выраженной открытой пористостью, общая и закрытая пористости, наоборот, имеют меньшие значения.

В результате исследования микроструктуры керамики, изготовленной из микропорошков ВеО и TiO_2 , установлено, что

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

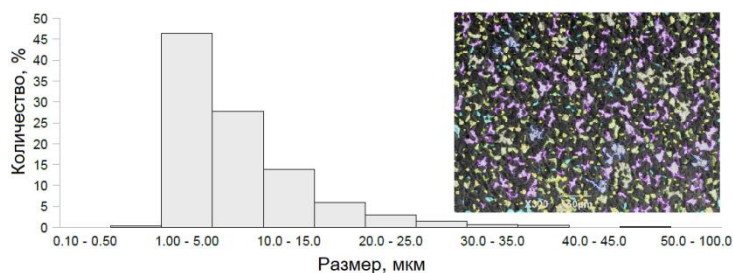


Рисунок 11 – Распределение частиц по размеру и количеству. Микроструктура керамики БТ-30, $T = 1530^\circ\text{C}$

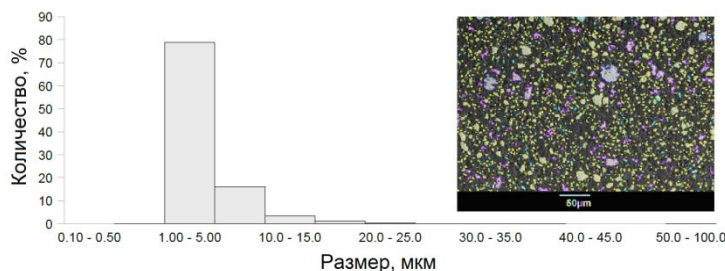
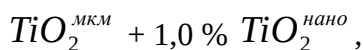


Рисунок 12 – Распределение частиц по размеру и количеству.

Микроструктура керамики $\text{BeO} + 29,0\%$



$T = 1550^\circ\text{C}$

межфазным границам. Результаты измерения размеров зерен керамики, спеченной при $T = 1550^\circ\text{C}$ приведены на рисунке 12.

Общее количество измеренных частиц на площади $0,137 \text{ мм}^2$ составило 1594 шт. Наименьший размер $0,5 - 1,0 \text{ мкм}$ имеет всего 1 частица, наибольшее количество частиц – 1257 шт., имеют размер от $1,0$ до $5,0 \text{ мкм}$, затем от $5,0$ до $10,0$ – 257 частиц, от $10,0$ до $15,0 \text{ мкм}$ – 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 увеличении температуры спекания до 1550°C сохраняется тенденция к уменьшению размера более крупных зерен TiO_2 , значительно увеличивается количество мелких зерен. Таким образом, при введении наночастиц TiO_2 в количестве $0,1 - 2,0\%$ изменяются механизмы массопереноса и формирования микроструктуры. Происходит повышение диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам микрокристаллов, рисунок 13. По-видимому, так называемый диффузионный барьер, сдерживающий рост кристалла, возникает на начальной стадии процесса спекания.

Полученные дифрактограммы исследуемых образцов, рисунок 14 свидетельствуют о высокой степени структурных упорядочений, а также о поликристаллической структуре образцов.

Результаты измерения размеров зерен в керамике БТ-30, на площади $0,137 \text{ мм}^2$ приведены на рисунке 11. Общее количество измеренных частиц составило 719 шт.

Наименьший размер $0,5 - 1,0 \text{ мкм}$ имеют всего 2 частицы, наибольшее количество частиц – 334 шт., имеют размер от $1,0$ до $5,0 \text{ мкм}$, затем от $5,0$ до $10,0$ – 199 частиц, от $10,0$ до $15,0 \text{ мкм}$ – 100 частиц и далее на уменьшение. Самые крупные частицы имеют размер 50 мкм . При введении наночастиц TiO_2 и увеличении температуры спекания до 1550°C вследствие дальнейшего уплотнения структуры зерна крупных ($20 - 25 \text{ мкм}$) фрагментов TiO_2 становятся не много меньше, а шаровидные поры частично заживают, вследствие повышения диффузионной подвижности TiO_2 по

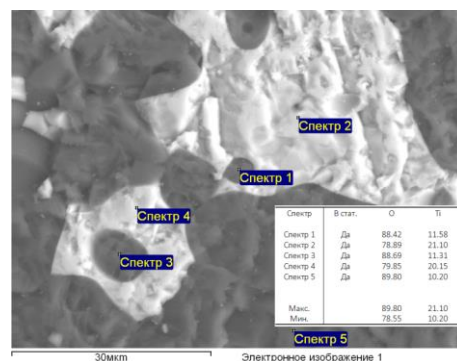
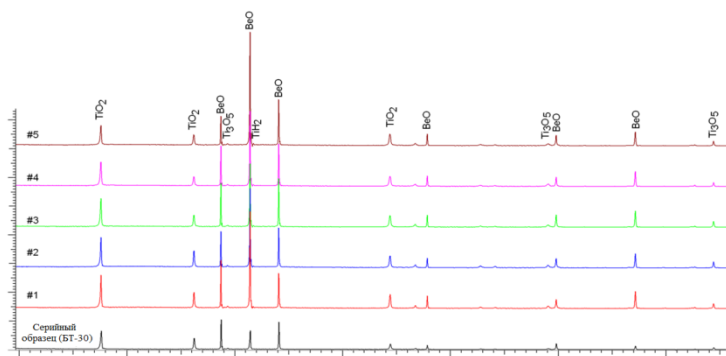


Рисунок 13 – Фазовый электронно-микроскопический анализ керамики состава $\text{BeO} + 28,5\% \text{TiO}_2^{\text{мкм}} + 1,5\% \text{TiO}_2^{\text{нано}}$, $T = 1550^\circ\text{C}$



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

Рисунок 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 включения, характерные для фаз тетрагональной TiH_2 и орторомбической Ti_3O_5 содержание которых изменяется в зависимости от количества введенных нанодобавок, таблица 4. 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 4 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки керамики $\text{BeO} + 29,0\% \text{TiO}_2^{\text{МКМ}} + 1,0\% \text{TiO}_2^{\text{нано}}$ (ПЗ) в сравнении с серийным образцом $\text{BeO} + 30,0\% \text{TiO}_2^{\text{МКМ}}$ (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

Основной фазой, поглощающей СВЧ-излучение в материале БТ-30 является полупроводниковое нестехиометрическое соединение Ti_3O_5 , образующееся при восстановлении TiO_2 в процессе термообработки керамики в среде водорода либо при спекании в вакууме. Таким образом, введение наночастиц TiO_2 в количестве (0,10 – 1,5) %, использование графитовой футеровки и нагревателя при температуре спекания 1550°С способствуют созданию восстановительной атмосферы и особым условиям для более эффективного восстановления TiO_2 в проводящие соединения Ti_3O_5 и TiH_2 . Рассматривая механизм припекания взаимно нерастворимых твердых тел с классической точки зрения, очевидно, что процесс спекания возможен при выполнении следующего условия: $\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$, где σ_{AB} – межфазное поверхностное натяжение, σ_A и σ_B – поверхностное натяжение фаз А и В. Оксид бериллия по отношению к TiO_2 является инертным соединением, то есть между ними отсутствует химический потенциал взаимодействия, как показано на фазовой диаграмме, рисунок 15.

Как видно из рисунка 15, при содержании диоксида титана от 10 до 70 мол. % масс., выше температуры 1670 °С, диоксид титана переходит в жидкую фазу. Поэтому, чтобы не «потерять» механические свойства, вследствие роста кристалла, температура спекания (BeO + TiO₂)-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. При классическом представлении, поверхность фазы с большей поверхностной энергией энергетически не выгодна, и она будет покрываться или обволакиваться в ходе спекания поверхностью фазы с меньшей поверхностной энергией.

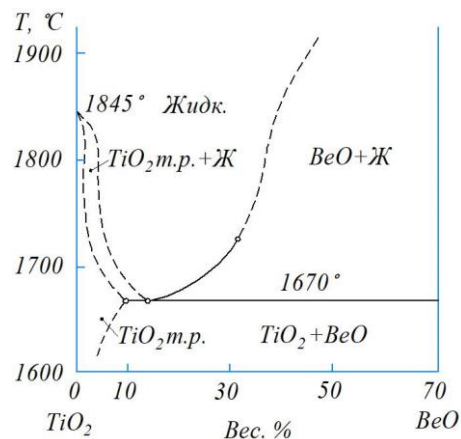


Рисунок 15 – Фазовая диаграмма состояния TiO₂ – BeO

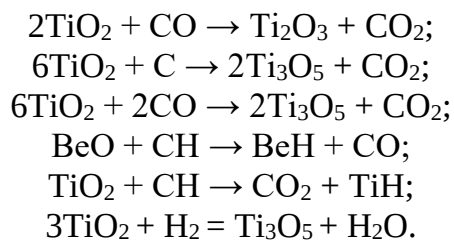
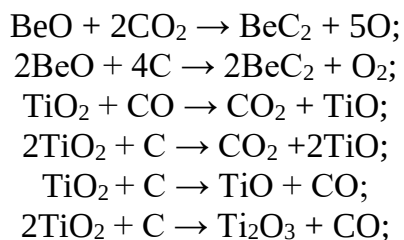
Температура плавления BeO составляет 2530 °С, а температура плавления TiO₂ составляет 1843 °С и при температуре спекания (BeO + TiO₂^{мкм} + TiO₂^{нано})-керамики 1550 °С, обволакивание может происходить веществом с большей поверхностной энергией по механизму поверхностной гетеродиффузии, представленному четырьмя стадиями процесса, включающими обволакивание, припекание и формирование зонально-оболочечной структуры. Таким образом, ведение наночастиц TiO₂ приводит к повышению диффузионной подвижности фазы TiO₂ по межфазным границам и частичному заполнению пор, как показано на рисунке 13.

С целью выявления основной и вспомогательных проводящих фаз, самопроизвольно протекающих в керамике при спекании, были проанализированы термодинамические величины химических элементов и соединений, участвующих в технологическом процессе изготовления керамики состава BeO + TiO₂, составлена таблица 5.

Таблица 5 – Способность химических элементов проводить электрический ток в керамике состава (BeO + TiO₂)

Проводник	Диэлектрик
Be, C, Ti, BeH, BeC ₂ , TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , TiH	BeO, Be ₂ C, TiO ₂ , Be(OH) ₂ , TiC

По данным таблицы 5 единственное соединение, которое дает максимально три свободных электрона (Ti⁺³), это TiH. Реакции, дающие чистый бериллий не найдены. Для определения возможности взаимодействия BeO и TiO₂ использовали энтропийный метод расчета констант равновесия, основанный на уравнении Гиббса-Гельмгольца. Таким образом, при спекании керамики в слабо восстановительной среде монооксида углерода самопроизвольно могут протекать следующие химические реакции:



Данные энтропийного расчета позволяют выделить четыре основные химические реакции, которые могут происходить при температуре 1550 °С, таблица 6.

Таблица 6 – Расчет изменения энергии Гиббса, определяющей возможность самопроизвольного протекания реакции при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

По результатам расчета возможных электропроводящих фаз отвечающих за проводимость керамики состава $(BeO + TiO_2^{мкм} + TiO_2^{нано})$, спеченной при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, основными электропроводящими фазами являются TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и TiH . Таким образом, количественным изменением соотношения BeO и титансодержащих фаз, а также регулированием степени не стехиометрии оксидов титана, когда степень окисления изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, удастся эффективно управлять свойствами такой керамики. Наночастицы TiO_2 в процессе спекания $(BeO + TiO_2)$ -керамики при температуре $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствуют образованию фазы Ti_3O_5 за счет повышенной химической активности

и снижения температуры взаимодействия при протекании реакции $Ti_2O_3 + TiO_2 \xrightarrow{T^{\circ}\text{C}} Ti_3O_5$.

В свою очередь, присутствие наночастиц TiO_2 позволяет повысить температуру спекания керамики на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом происходит сдерживание роста микронных кристаллов BeO и TiO_2 под действием механизмов массопереноса и диффузионной подвижности TiO_2 по межфазным границам.

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 $3,33\text{ г/см}^3$), при сохранении однородной мелкозернистой структуры с размером зерна TiO_2 $1 - 5\text{ мкм}$. Основные физико-механические характеристики керамики, состоящей из микропорошков и керамики модифицированной наночастицами TiO_2 показаны в таблице 7

Таблица 7 – Свойства керамики модифицированной наночастицами TiO_2 в сравнение с образцом, состоящим только из микропорошков

Параметр	$BeO + 30\%TiO_2^{мкм}$	$BeO + 28,5\%TiO_2^{мкм} + 1,5\%TiO_2^{нано}$
Количество зерен с размером $1 - 5\text{ мкм}$ на площади $0,137\text{ мм}^2$, шт	334	1257
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,18	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 форме кристаллов. Высокое значение удельной поверхности порошков,

состоящих из наночастиц TiO_2 способствует увеличению скорости диффузии и скорости протекания реакций восстановления.

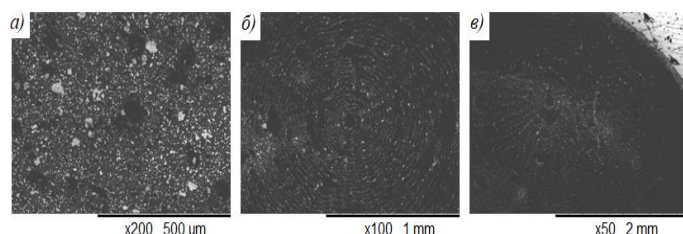
Наночастицы в составе микропорошков обладают высокой химической активностью. Очень мелкие частицы (размером >1 нм), не затрачивая энергию активации, могут вступать в процессы агрегации, вследствие чего такие вещества могут обладать новыми электрофизическими свойствами. С уменьшением размера наночастиц повышается концентрация вакансий, снижается температура полиморфных превращений, изменяются параметры кристаллической решетки, изменяются другие физические свойства. В таблице 8 представлены изменения свойств наноматериалов в зависимости от размера структурных элементов.

Таблица 8 – Изменения свойств наноматериалов в зависимости от размера их структурных элементов

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 супермагнетизма
Механические	Повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах

Температура фазового перехода в наноматериалах вследствие увеличения поверхностной энергии снижается, в связи с чем, 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.

На экспериментальных образцах при исследовании структуры с помощью электронного микроскопа обнаружены поля рассеяния образцом в режиме расфокусировки объективной линзы (рисунок 16). Данное явление указывает на то, что магнитное поле в

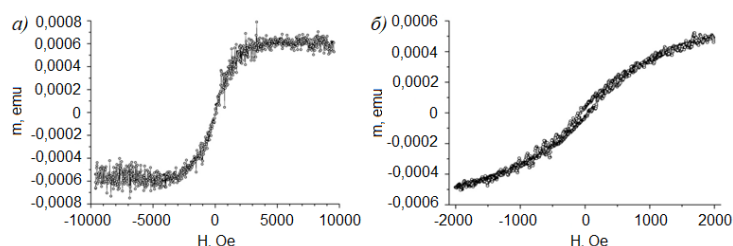


а – анализ макроструктуры; *б, в* – концентрические кольца вокруг темных кристаллитов свидетельствуют о рассеивании электронов магнитными полями.

Рисунок 16 – Электронные изображения керамики состоящей из микро- и нанопорошков BeO и TiO_2

локализованных участках образца больше, чем магнитное поле объективной линзы микроскопа, наблюдали проявление ферромагнетизма в образцах из немагнитных атомов: бериллия, титана и кислорода. Вероятнее всего, на рисунке 16 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).

На всех рисунках 16 *а – в* приведена микрофотография одного и того же участка, но при разных увеличениях, т.е. с разным фокусным расстоянием. На рисунке 16, *б* приведено

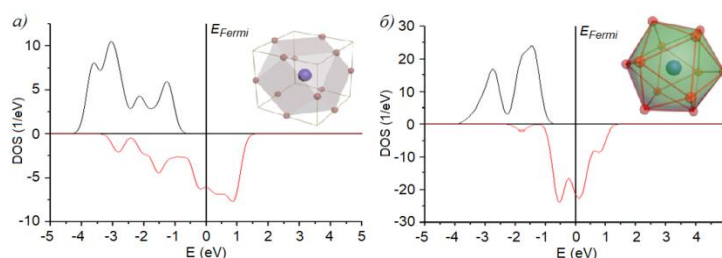


Значения магнитного поля H : *а*– $H = 10$ кЭ; *б*– $H = 2$ кЭ.

Рисунок 17 – Петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре

изображение колец Ландау не является артефактом. На рисунке 17 приведены петли магнитного гистерезиса от спеченного при 1550°C образца керамики состава $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ с добавкой наночастиц $\text{TiO}_2 - 1,0\%$.

Как видно из рисунка 17 *а, б* 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.



а – для октаэдрического кластера; *б* – для икосаэдрического кластер.

Рисунок 18 – Спектр плотности электронных состояний

Для объяснения причины появления ферромагнетизма в образце, не содержащем атомы ферромагнетика, был проведен спин-поляризованный расчет для кластеров BeO_6 и BeO_{12} , представляющих октаэдр и икосаэдр соответственно. Длины сторон для каждого кластера определены рентгенографическим методом и равны $3,24 \text{ \AA}$. Из рисунка 18 следует,

что появление магнитного момента объясняется различным распределением плотности электронных состояний на уровне Ферми с противоположными спинами. Результаты расчета свидетельствуют о возрастании намагниченности при переходе из октаэдрической в икосаэдрическую форму.

Одной из важнейших характеристик ферро магнитных материалов является их магнитная восприимчивость, т.е. частотная характеристика ферромагнетика, позволяющая предсказать его отклик, при воздействии переменным СВЧ-полем. Установленные структурные и магнитные параметры синтезированного материала, позволяют предположить, что в таких материалах может происходить отражение и рассеяние электромагнитного излучения согласно схеме, описанной в диссертации Родионова В.В. «Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с нано структурированными углеродсодержащими материалами», рисунок 19. Активными

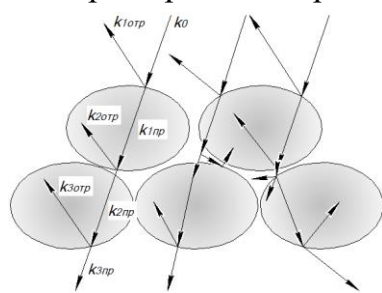


Рисунок 19 – Схема рассеяния

электромагнитного излучения на порошковых образцах, содержащих углеродные нанотрубки, капсулированные ферро магнитными наночастицами

источниками отражения и рассеяния излучения при наличии ферро магнитных областей с различным распределением плотности электронных состояний являются поверхностные токи.

Четвертая глава «Исследование электрофизических свойств (BeO + TiO₂)-керамики с содержанием наночастиц TiO₂» посвящена исследованиям электрических и диэлектрических характеристик методом импедансной спектроскопии. Впервые проведены

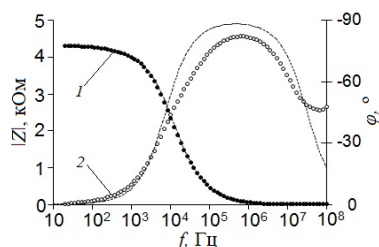


Рисунок 20 – Частотные зависимости модуля импеданса, для образцов керамики

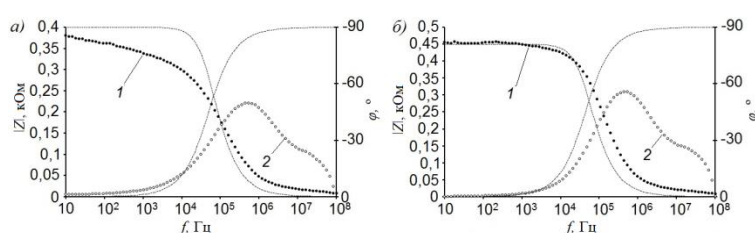
BeO + 30 % TiO₂^{МКМ},

T = 1530 °C

исследования такой керамики в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц. Импедансная спектроскопия исходного образца без добавки наночастиц, полученного из порошков микронных размеров, показывает, что такой материал представляет собой проводящий композит, рисунок 20. Значения модуля импеданса и угла сдвига фазы для образца, спеченного при температуре 1550 °C, приведены на рисунке 21. Образец с содержанием наночастиц 0,5 % (рисунок 21, а) показывает наименьшее сопротивление на низких частотах, 0,38 кОм; на максимальной частоте 10⁸ Гц – 7,7Ом. Фазовый угол, в отличие от других образцов, имеет один пик - 50° на частоте 5,3·10⁵Гц: далее, постепенно уменьшается с увеличением частоты до -3° на максимальной частоте. С увеличением концентрации наночастиц TiO₂ до 1,5% (рисунок 21, б) наблюдается сопротивление образца на низких частотах 0,45 кОм, на максимальной частоте 8,3Ом. Фазовый угол точно так же имеет один пик, который проявляет себя на частоте 4,3·10⁵Гц и составляет -56°, постепенно уменьшается с увеличением частоты до -4° на максимальной частоте.

Действительная компонента удельной проводимости серийной керамики, рисунок 20, на низких частотах (до 10⁴ Гц) сохраняется на уровне 2,4·10⁻⁴ Ом⁻¹м⁻¹. При дальнейшем увеличении частоты проводимость скачкообразно возрастает до значения 0,15 Ом⁻¹м⁻¹.

Мнимая компонента удельной проводимости линейно возрастает по всему исследуемому диапазону частот, совпадая с действительной компонентой на частотах выше 3·10⁷ Гц. При увеличении температуры спекания до 1550 °C, кривые проводимости в зависимости от содержания наночастиц TiO₂ расположены параллельно друг к другу в диапазоне частот от 10 до 10⁵Гц. Минимальное значение проводимости на этом участке σ'(_{1,0%}) = 5,5·10⁻³, максимальное σ'(_{0,1%}) = 4,8·10⁻² Ом⁻¹м⁻¹. Частотная зависимость действительной и мнимой компонент удельной проводимости серийной керамики представлена на рисунке 22. С увеличением частоты электрического поля (рисунок 22) удельная проводимость на всех модифицированных образцах резко возрастает, на максимальной частоте 10⁸ Гц кривые проводимости практически совпадают, здесь максимальное значение σ'(_{0,5%}) = 1,36 Ом⁻¹м⁻¹, рисунок 23. Температура спекания, обеспечивающая стабильно высокие показатели проводимости в интервале частот электрического поля от 10 до 10⁸ Гц, составляет 1530 – 1550 °C. Механизм проводимости можно объяснить тем, что при спекании керамики наночастицы TiO₂ выталкиваются на



а – BeO + 29,5 % TiO₂^{МКМ} + 0,5% TiO₂^{нано} ;

б – BeO + 28,5 % TiO₂^{МКМ} + 1,5 % TiO₂^{нано} .

Рисунок 21 – Типичные частотные зависимости модуля импеданса, T = 1550 °C

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.

На рисунке 24 приведены кривые изменения значений действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты электрического тока в образце серийной керамики.

Для данного образца на низких частотах обе компоненты диэлектрической проницаемости имеют аномально высокие значения. С увеличением частоты электрического поля наблюдаем

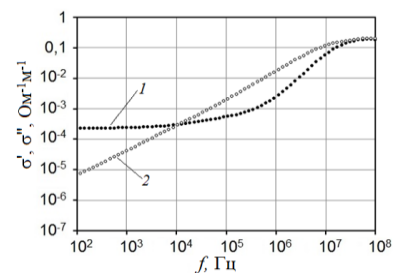


Рисунок 22 – Частотная зависимость действительной σ' (1) и мнимой σ'' (2) компонент удельной проводимости серийной керамики состава $\text{BeO} + 30\% \text{TiO}_2^{\text{МКМ}}$, $T = 1530^\circ\text{C}$

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 $\varepsilon'' \sim 40$ 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 $\text{tg}\delta = 1,0$, минимальное значение $\text{tg}\delta = 0,1$ наблюдается на частоте $9 \cdot 10^5$ Гц, которое возрастает с увеличением частоты и имеет пик $\text{tg}\delta = 1,0$ на частоте $5,5 \cdot 10^7$ Гц. На максимальной

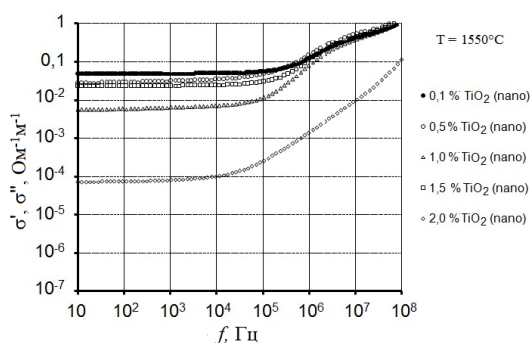


Рисунок 23 – Частотная зависимость действительной σ' компоненты удельной проводимости от содержания наночастиц TiO_2 , $T = 1550^\circ\text{C}$

частоте 10^8 Гц $\text{tg}\delta = 0,63$. В образце нанокомпозитной керамики, спеченном при температуре 1550°C наблюдаются максимальные диэлектрические потери (рисунок 25).

Таким образом, увеличение температуры спекания керамики с содержанием наночастиц в пределах (0,10 – 1,5) % приводит к увеличению проводимости, диэлектрической проницаемости и, что самое важное, увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь. Исследования зависимости диэлектрических свойств керамики от температуры спекания и концентрации наночастиц TiO_2 показали оптимальное содержание наночастиц TiO_2 , обеспечивающее стабильно высокие показатели (0,50 – 1,5) %. Температура спекания керамики при этом составляет $1530 - 1550^\circ\text{C}$. 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.

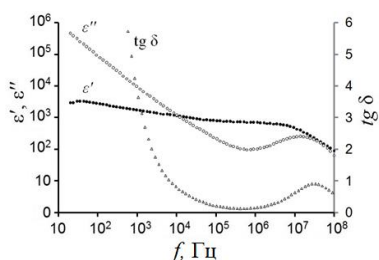


Рисунок 24 – Кривые изменения значений действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь для заводского образца состава: $\text{BeO} + 30\% \text{TiO}_2^{\text{МКМ}}$, $T = 1530^\circ\text{C}$

Проведенные исследования электрических и физических свойств нанокompозитных образцов позволяют составить таблицу исследуемых значений с оптимальными технологическими режимами получения и управления электрофизическими свойствами, в которой приведены наиболее существенные режимы, демонстрирующие возможность управления электрическими свойствами. При необходимости изменение концентрации наночастиц TiO_2 в составе ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики и выбор правильного режима позволяют значительно изменять электрические параметры такой керамики в широком частотном диапазоне.

Таким образом, приведенные данные замеров показывают, что в сравнении с серийным образцом, введение наночастиц $\text{TiO}_2^{\text{нано}}$ в количестве (0,10 – 1,5) % позволяет значительно менять электрофизические свойства такой керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем диссертационном исследовании изложены выявленные закономерности и технологические решения, способствующие получению керамики на основе микропорошка 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 нанокompозит с добавкой (0,1 – 1,5) % $\text{TiO}_2^{\text{нано}}$ при температуре обжига 1550°C 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/см³, микротвёрдости от 9,33 до 9,60 ГПа, механической прочности от 280 до 300 МПа, уменьшается общая и закрытая пористость.

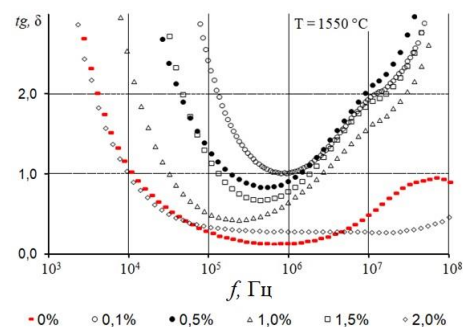


Рисунок 25 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания наночастиц TiO_2 , $T = 1550^\circ\text{C}$

3. По результатам микроструктурного анализа установлено, что в образцах с содержанием наночастиц $(0,1 - 1,5) \% \text{TiO}_2^{\text{нано}}$, содержится значительно меньше пор. Данный эффект достигается за счет повышения диффузионной подвижности $\text{TiO}_{2(\text{нано})}$ по межфазным границам BeO и $\text{TiO}_{2(\text{мкм})}$. Микроструктура модифицированного образца характеризуется большим количеством зерен размером от 1 до 5 мкм – 1257 шт на площади $0,137 \text{ мм}^2$, что на 75 % больше чем в образце, состоящем из микропорошков.

4. Установлено, что при спекании $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики с добавкой наночастиц в вакууме и слабо восстановительной среде CO , в атмосфере печи создаются условия недостатка кислорода, при которых предпочтительна реакция $2\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}$. 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 $\text{Ti}_2^{\text{III}}\text{O}_3 + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_3^{10/3}\text{O}_5$. 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 нанокompозите. Выявлен слабый ферромагнетизм под воздействием на образцы нанокompозита магнитного поля в 2 кЭ.

6. Установлено, что введение в состав $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики наночастиц TiO_2 в количестве $0,10 - 1,5 \text{ TiO}_2^{\text{нано}}$, существенно снижает ее статическое сопротивление. Так на высоких частотах $\sim 10^7$ 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 $(0,1 - 1,5) \% \text{TiO}_2^{\text{нано}}$, на высоких частотах $\sim 10^7$ Гц возрастает от 0,3 до $1,4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, в интервале температур спекания керамики 1530 – 1550 °С. Проводимость образца изготовленного из микропорошков, на той же частоте – $0,68 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

8. Добавка наночастиц $(0,1 - 1,5) \% \text{TiO}_2^{\text{нано}}$ в состав $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики существенно увеличивает диэлектрические потери образца, спеченного в интервале температур 1530 – 1550 °С. Значения действительной и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости такой керамики $\epsilon' = 60 - 120$, $\epsilon'' = 50 - 300$, для образца, изготовленного из микропорошков, на той же частоте $\epsilon' = 60$, $\epsilon'' = 40$. Тангенс угла диэлектрических потерь в нанокompозитной керамике превышает значения серийного образца в два раза.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК

1. Кийко В. С., Павлов А. В. Композиционная (BeO + TiO₂)-керамика для электронной и других областей техники // Новые огнеупоры. – 2017. - №12. – С. 64 -
2. Кийко В. С., Павлов А. В., Быков В.А. Получение и теплофизические свойства BeO-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана // Новые огнеупоры. – 2018. №11. – С. 57 – 63.
3. Лепешев А.А., Павлов А.В., Дрокин Н.А. Импедансная спектроскопия (BeO+TiO₂)-керамики с добавкой наночастиц TiO₂ // Журнал СФУ «Техника и технологии». - 2019. №12(3), С. 366-380.
4. Лепешев А.А., Павлов А.В., Дрокин Н.А., Малкин А.И., Кийко В.С. Особенности получения и исследование электрофизических характеристик (BeO+TiO₂) - керамики методом импедансной спектроскопии // Новые огнеупоры. – 2019. - №6. – С. 55 – 63.
5. Дрокин Н.А., Кийко В.С., Павлов А.В., Малкин А.И. Электрофизические свойства керамики БТ-30 // Новые огнеупоры. – 2020. - №6. – с. 56 – 63.
6. Павлов А.В., Квеглис Л.И., Сапрыкин Д.Н. Насибуллин Р.Т. и др. Появление ферромагнетизма в наночастицах керамики со структурой перовскита BeTiO₃ // Материаловедение. – 2020. - №5. – с. 15 – 20.
7. Квеглис Л.И., Павлов А.В., Джес А.В. Исследование влияния наноразмерных частиц TiO₂ на физико-механические свойства, структуру и фазовый состав (BeO + TiO₂)-керамики // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 41 – 49.
8. Павлов А.В., Квеглис Л.И., Джес А.В., Сапрыкин Д.Н., Насибуллин Р.Т., Великанов Д.А., Немцев И.В., Шалаев П.О. Магнетизм бериллиевой керамики со структурой перовскита BeTiO₃ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 115 – 124.

Статьи, опубликованные в журналах входящих в базу цитирования «Scopus, Web of Science»

9. V. S. Kiiko, A.V. Pavlov. «Ceramic for Electronic Engineering and Other Fields of Technology». Refractories and Industrial Ceramics, March 2018. Vol. 58(6), pp. 687-692.
10. V.S. Kiiko, A.V. Pavlov and V.A. Bykov. «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.
11. A.A. Lepeshev, A.V. Pavlov, N.A. Drokin, A.I. Malkin, V.S. Kiiko, and N.S. Knyazev. «Features of the preparation and study of electrophysical characteristics (BeO+TiO₂)-ceramics by impedance spectroscopy». Refractories and Industrial Ceramics. September 2019, Volume 60, Issue 3, pp 309–317.
12. 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.
13. Drokin N.A, Kiiko V.S., Pavlov A.V. and Malkin A.I. «BT-30 ceramic electrophysical properties». Refractories and Industrial Ceramics, September 2020. Volume 61, No. 3, pp 341 – 348.
14. Pavlov A., Sagdoldina Z., Kassymov A., Seitkanova A., Rakhadilov B., Kengesbekov A. Physico-mechanical properties, structure, and phase composition of (BeO + TiO₂)-ceramics containing TiO₂ nanoparticles (0.1–2.0 wt.%). Materials Science-Poland, 39(4), 2021, pp. 626-638

Патенты и Акты внедрения результатов научной деятельности

15. Павлов А.В., Лепешев А.А., Рахадиллов 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), 2019/0304.1, дата выдачи 23.10.2020 г.

16. АКТ внедрения результатов диссертационной работы, - Павлов А.В. от «15» декабря 2022 г. на предприятии ТОО «ПФ «BEST»» Казахстан, г. Усть-Каменогорск.

Статьи, опубликованные в сборниках конференций

17. Pavlov A.V., Kveglis L.I., Nasibulin R., Zakharova E.V. The appearance of ferromagnetism in nanoparticles of cerams with BeO+TiO₂ structure. Магнитные материалы. Новые технологии: тез.докл. VIII Байкальской Международной конференции. г. Иркутск, Иркутская область, Рос. Федерация, 24-28 августа 2018 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ». – Иркутск: Изд-во ООО «Репроцентр А1», 2018. – с. 17-17.

18. A.V. Pavlov., L.I. Kveglis., A.A. Jess., Z.A. Satbaeva. Structural studies of nano-compositional (BeO+TiO₂) ceramics. // Fundamental bases of mechanochemical technologies (FBMT-2018) : book of abstr. of the 5 intern. conf., Novosibirsk, 25 – 28 June 2018. – Novosibirsk : IPC NSU, 2018. – p. 217.

19. А.В. Павлов, М.Б. Лесков, Д.Н. Сапрыкин, А.А. Адилбекова, Л.А. Шеповалова, А.В. Джес. Кластерное моделирование структурного превращения BeO+TiO₂ керамики. Сборник докладов десятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы - 2018». Россия, г. Красноярск, 2018 г. с. 962-965.

20. Е.В. Захарова, Р.В. Насибуллин, А.В. Павлов Д.Н. Сапрыкин. Моделирование структурных превращений при спекании бериллиевой керамики. / Физические методы в естественных науках: Материалы 57 Междунар. науч. студ. конф. 14-19 апреля 2019 г. / Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2019. – с. 33.

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

22. Павлов А.В., Лепешев А.А., Малкин А.А., Кийко В.С./ Электропроводная керамика на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц TiO₂ // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов // Новые огнеупоры. 2019. №6. С.48-49.

23. Pavlov A.V., Kveglis L.I., Nasibulin R., Saprykin D. , Zakharova E.V. Velikanov D.A., Nemtzev I.V., Cherepanov V.N., Kantay N. The modeling of structure BeO+TiO₂ ceramic. Proceedings & abstracts book. Composite Materials Congress. The multi-inter-trans-disciplinary Research, Innovations & Technology. 10-13June 2019 / Stockholm, Sweden.

24. Pavlov A.V., Aiymkhanov E.E., SagdoldinaZh. B., Kassymov A.B., Baizhan D.R., Zharapova M.S. Research of methods for introducing TiO₂ nanoparticles into a micron matrix of BeO and TiO₂ powders and their effect on the rheological properties of a casting slip. Bulletin of the Karaganda university. Series «Physics». – 2021. - № 3. (103). – pp. 71 – 82.