

На правах рукописи



Утебеков Тимур Аскарлович

**СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Михайлов Михаил Михайлович

Официальные оппоненты: **Коханенко Андрей Павлович**, доктор
физико-математических наук,
старший научный сотрудник
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
профессор кафедры «Квантовая
электроника и фотоника»

Гордиенко Павел Сергеевич, доктор
технических наук, профессор,
Институт химии ДВО РАН,
заведующий лабораторией защитных
покрытий и морской коррозии

Ведущая организация: ОАО «Информационные спутниковые системы»
имени академика М.Ф. Решетнёва
г. Железногорск, Красноярского края

Защита диссертации состоится 6 ноября 2013 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «__» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время ни одна область исследований не вызывает большего интереса, чем «умные» покрытия, реагирующие на малейшие изменения окружающей среды. Рынок ждут новые «умные» защитные покрытия и краски. К интеллектуальным лакокрасочным материалам принято причислять такие, которые претерпевают определенную трансформацию в ответ на воздействия со стороны окружающего мира, в частности, свет, температуру, давление, вибрации, заряженные частицы.

Для космической техники разрабатываются интеллектуальные покрытия, способные изменять излучательную способность и излучаемую мощность в ответ на изменение температуры окружающего пространства или поглощаемой энергии. Их основой являются твердые растворы (ТР), обладающие фазовыми переходами (ФП), расположенными в области рабочих температур систем терморегулирования (СТР) космических аппаратов (КА). Например, манганиты редкоземельных элементов, рассматриваются для применения в качестве поглощающих покрытий для стабилизации температуры КА.

В качестве отражающих интеллектуальных покрытий могут применяться покрытия на основе твердых растворов титанатов бария с частично замещенными катионами бария или титана атомами других элементов. Величина смещения и характеристики ФП определяются типом замещающего элемента (ЗЭ) и его концентрацией.

Такие покрытия могут использоваться для стабилизации температуры технологических процессов, происходящих в химических и ядерных реакторах пищевой, легкой, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также для тепло- и энергосбережения в жилых и производственных зданиях. Но наиболее примечательной областью применения термостабилизирующих покрытий (ТСП) являются КА, поскольку из трех видов передачи тепла (теплопроводность, конвекция и излучение) в космосе возможен только один – излучение.

На такие покрытия в процессе эксплуатации действуют различные виды излучений, приводящее к деградации рабочих характеристик, которую можно уменьшить осаждением наночастиц на поверхности зерен и гранул микропорошков. Поэтому актуальной является задача создания ТСП на основе порошков - пигментов титаната бария, обладающих фазовыми переходами в заданной температурной области и высокой фото - и радиационной стойкостью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант «Создание научных основ получения термостабилизирующих покрытий с управляемыми фазовыми переходами», проект 07-08-13558 ОФИ_Ц) и Министерства образования и науки (Государственный контракт в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы" на тему «Проведение исследований, направленных на создание основ технологий изготовления термостабилизирующих покрытий», проект № 02.513.11.3333; грант ФЦП по мероприятию 1.1 на тему «Создание научных основ и технологических

принципов изготовления теплосберегающих покрытий для жилых домов и производственных зданий на основе соединений с фазовыми переходами, модифицированных наночастицами», проект №14.В37.21.0330).

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является создание термостабилизирующих покрытий на основе порошков титаната бария с фазовыми переходами, способных поддерживать температуру объектов, на которые они нанесены в заданной области, обладающих высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра, высокой фото- и радиационной стойкостью.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику измерений в вакууме в диапазоне температур от -70 до $+130^{\circ}\text{C}$ температурной зависимости излучательной способности $\varepsilon=f(T)$ и изготовить высоковакуумную установку для проведения таких измерений на порошках и покрытиях.
2. Осуществить модифицирование порошков титаната бария промышленного производства и синтез с применением микро- и нанопорошков диоксида циркония.
3. Исследовать влияние условий синтеза и модифицирования на структуру, гранулометрический и фазовый состав, характеристики фазовых переходов и спектры диффузного отражения и радиационную стойкость порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.
4. Изготовить ТСП на основе порошков титанатов бария с частично замещенными катионами, синтезированных и модифицированных в оптимальных условиях, исследовать их спектры диффузного отражения, фото- и радиационную стойкость.

Научная новизна

1. Установлены оптимальные режимы синтеза и модифицирования порошков титаната бария с частично замещенными катионами, полученных с использованием наночастиц диоксида циркония различной концентрации. При модифицировании в режиме 1200°C х 5ч концентрация соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ не превышает 10 мас.%, при синтезе в режиме последовательного прогрева 800°C х 2ч $\rightarrow$ 1200°C х 2ч она достигает 99%.
2. В температурных зависимостях излучательной способности в диапазоне от -70 до $+130^{\circ}\text{C}$, установлено наличие фазовых переходов, характеристики которых (крутизна, рабочая температура, диапазон изменения излучательной способности, эффективность термостабилизации) изменяются в зависимости от условий синтеза и модифицирования порошков с использованием микро- и наночастиц диоксида циркония.
3. Установлены зависимости спектров диффузного отражения, полученных в вакууме в области $0,35 - 2,1$ мкм, порошков титаната бария с частично замещенными катионами от фазового и гранулометрического составов, определяемых типом и концентрацией порошков диоксида циркония,

используемых при модифицировании. Коэффициент отражения увеличивается при модифицировании микро- и нанопорошками диоксида циркония на 5-7%.

4. Установлено увеличение стабильности к облучению электронами спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения порошков титаната бария при их модифицировании микро- и наночастицами диоксида циркония. Радиационная стойкость увеличивается за счет большей стабильности к облучению порошков диоксида циркония микронных размеров по сравнению с порошками титаната бария и за счет релаксации электронных возбуждений на наночастицах.

Практическая значимость

1. Полученные в работе режимы синтеза и модифицирования могут быть использованы для отработки промышленной технологии получения пигментов титаната бария с частично замещенными катионами и создания на их основе покрытий со свойствами стабилизации температуры в необходимом диапазоне

2. Определены технологические режимы, позволяющие получать пигменты с фазовыми переходами в широком диапазоне температур с требуемыми характеристиками, что обеспечивает возможность использования покрытий на их основе в различных областях техники и промышленности.

3. Полученные результаты по повышению фото- и радиационной стойкости порошков титаната бария с частично замещенными катионами и покрытий на их основе открывают возможность их использования в условиях космического пространства, характеризуемого действием на материалы различных видов ионизирующих излучений и квантов солнечного спектра. О возможности такого применения свидетельствуют поступившие предложения от предприятий космического профиля и университетов, занимающихся созданием покрытий для космических аппаратов.

4. Разрабатываемые покрытия могут быть использованы для регулирования тепловых потоков от жилых домов, производственных зданий и сооружений, что обеспечит экономию тепловой энергии, а также для поддержания температуры технологических процессов в заданном диапазоне, обеспечивающей высокое качество выпускаемой продукции.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Повышение температуры прогрева в диапазоне 800-1200°C при синтезе или модифицировании порошков титаната бария приводит к смещению функции распределения частиц по размерам в сторону больших значений и увеличению среднего размера от 1,9 до 3 мкм.

2. Выход основной фазы порошков соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ увеличивается и достигает 100 % при двойном последовательном прогреве смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ по схеме 800°C x 2 час $\rightarrow$ 1200°C x 2 час по сравнению с разовым прогревом в тех же режимах и при применении нанопорошка ZrO_2 вместо порошка микронных размеров.

3. Фазовые переходы в температурных зависимостях излучательной способности прогретых смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ или $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ регистрируются при любых значениях концентрации основной

фазы - соединения $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, их характеристики определяются концентрацией атомов циркония, замещающих катионы титана.

4. Отражательная способность в солнечном диапазоне спектра и радиационная стойкость прогретых смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ и $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$, содержащих соединение $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ увеличиваются при использовании нанопорошка вместо микропорошка диоксида циркония. Коэффициент отражения увеличивается за счет большего рассеяния нанопорошка ZrO_2 , радиационная стойкость – за счет осаждения наночастиц на поверхности зерен и гранул $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, являющихся центрами релаксации электронных возбуждений.

Апробация работы

Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на XVII-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции «Микроэлектроника и информатика - 2010» (г. Москва, 2010); VII-ой Международной научно-практической конференции «Актуальные научные достижения» (г. Прага, 2010); II-ой Международной научно-практической конференции «Наука. Технологии. Инновации» (г. Киев, 2011); XIV-й научной молодежной школе «Физика и технология микро- и наносистем» (г. Санкт-Петербург, 2011); XIII-ом международном российско-китайском симпозиуме «Современные материалы и технологии обработки» (г. Харбин, 2012), V-й Международной научно-практической конференции «Современная наука: Тенденции Развития. Материалы» (г. Краснодар, 2013), X-й Международной научно-практической конференции «Техника и технология: новые перспективы развития» (г. Москва, 2013).

Публикации По материалам диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в материалах конференций и тезисы 5-и докладов.

Объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит 127 страниц машинописного текста, иллюстрируется 56 рисунками, 25 таблицами. Список цитированной литературы включает 175 работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложена цель работы, научная новизна, практическая значимость полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по структуре и оптическим свойствам титаната бария и диоксида циркония. Рассмотрены способы повышения радиационной стойкости отражающих порошков, а также свойства нанопорошков и методы их получения

Проведен анализ теоретических и экспериментальных исследований по определению концентрации атомов циркония, замещающих катионы титана в титанате бария, необходимых для смещения ФП в необходимую температурную область.

Из изложенного литературного обзора следует, что температурная зависимость излучательной способности, спектры диффузного отражения и их стабильность при облучении зависят от размеров частиц порошков, фазового состава модифицированных или синтезированных твердых растворов, типа и концентрации смесей порошков. Поэтому совместное изучение этих свойств позволяет получать твердые растворы титанатов бария с необходимыми оптическими характеристиками.

Во второй главе описаны объекты исследования, методика приготовления образцов, а также используемое экспериментальное оборудование.

Объектами исследований были микропорошки: BaTiO_3 производства КНР высокочистого, ZrO_2 квалификации ОСЧ 9-2 и BaCO_3 квалификации ЧДА, нанопорошки ZrO_2 , полученные плазмохимическим методом.

Соединения $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ получали двумя способами: модифицированием и синтезом. При модифицировании порошки титаната бария смешивали с микро- и наночастицами ZrO_2 , диспергировали в дистиллированной воде. Масса порошка ZrO_2 была выбрана такой, чтобы получились соединения $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с $x=0,1-0,9$ в расчете на 100 % выход основной фазы. При синтезе соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ использовали порошки BaCO_3 , TiO_2 и ZrO_2 . Готовили четыре типа смесей с разным соотношением массовых частей $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$, которое отвечало брутто формулам $\text{BaTi}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$, $\text{BaTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ и $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$.

Полученные растворы выпаривали 6 час в сушильном шкафу при 150°C , смесь перетирали в агатовой ступке и прогревали 2-5 час при 800°C - 1200°C . После прогрева полученный порошок повторно перетирали. Образцы для исследований получали смешиванием пигментов с лаком КО-859 в количестве 40-60 мас.%, нанесением смеси на алюминиевые подложки и высушиванием в течение 24 часов при комнатной температуре.

Микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометрах ДРОН-4-07 и Shimadzu XRD 6000 LabX. Спектры диффузного отражения регистрировали в установке «Спектр-1», имитирующей высокий вакуум, температуру, электромагнитное излучение Солнца и потоки электронов с энергией 5-150 кэВ.

Для регистрации температурных зависимостей излучательной способности порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и ТСП, изготовленных на их основе была разработана методика и изготовлена установка, позволяющая проводить измерения калориметрическим методом в вакууме в диапазоне температур от -70 до $+150^\circ\text{C}$.

В третьей главе представлены результаты исследования гранулометрического состава, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа прогретых смесей порошков при синтезе и модифицировании соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

1. Гранулометрический состав

Исследование гранулометрического состава (ГМС), функций распределения частиц по размерам и их разложение на гауссианы (рис. 1) после

прогрева (2 часа 800 °С) и перетирания (5 мин) порошков титаната бария показало наличие частиц четырех типов-размеров в диапазоне до 10 мкм с максимумами распределения 1.1 и 1.71 (зерна), 2,8 и 5,2 мкм - гранулы, состоящими из таких зерен. После прогрева происходит не значительное, а после перетирания существенное разрушение гранул и увеличения числа зерен.

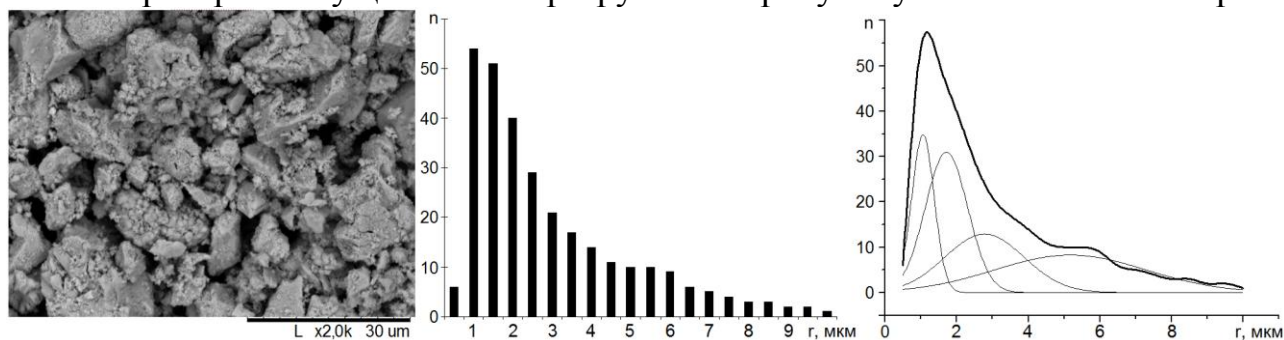


Рис. 1. Фотография, гистограмма, функция распределения и её разложение на гауссианы исходного порошка BaTiO₃.

В смесях порошков BaTiO₃ и ZrO₂ в диапазоне размеров до 5 мкм существуют четыре типа – размеров частиц (рис. 2). Модифицирование приводит к увеличению количества мелких частиц размеров 1,1 и 1,7 мкм и к уменьшению количества крупных частиц размером 2,8 и 5,2 мкм. Средний размер частиц при модифицировании уменьшается с увеличением концентрации порошка ZrO₂ в смеси. Увеличение числа мелких частиц происходит за счет распада крупных частиц при прогреве и перетирании, являющимися необходимыми стадиями процесса модифицирования. Причем, при добавлении наночастиц ZrO₂ распад частиц BaTiO₃ размером 2,8 мкм происходят более интенсивно, а распад частиц размером 5,2 мкм менее интенсивно, чем при добавлении микрочастиц ZrO₂. И чем больше концентрация модифицирующих добавок, тем больше распадается частиц.

Исследования ГМС смесей порошков после прогрева в режимах 1200°С x 2ч и 1200°С x 5ч показали, что число частиц размером 2,0 мкм с увеличением времени и температуры прогрева уменьшается. Дополнительно по сравнению с режимом прогрева 800°С x 2ч образуются более крупные частицы с максимумами распределения при 7,3 и 9,1 мкм (1200°С x 2ч) и при 8,3 мкм (1200°С x 5ч), что приводит к увеличению среднего размера частиц. Использование при модифицировании нанопорошка вместо микропорошка ZrO₂ приводит к увеличению числа самых мелких ($r_{\max} = 1$ мкм) и самых крупных ($r_{\max} = 3,6-3,9$ мкм) частиц и к уменьшению числа частиц средних

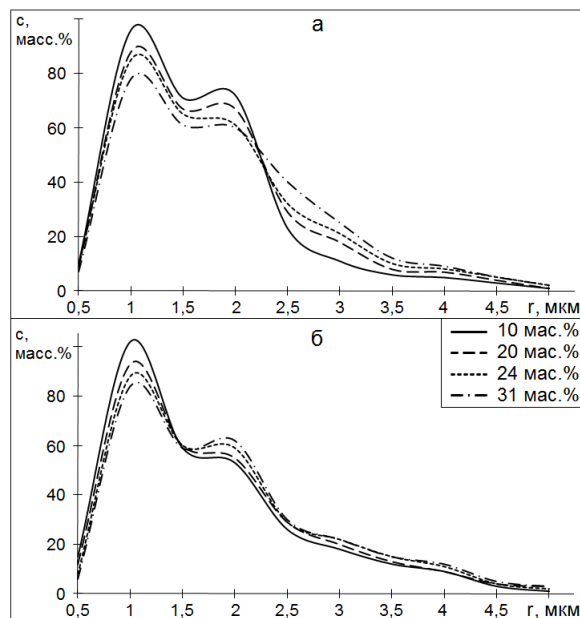


Рис. 2. Функции распределения частиц по размерам в смесях порошка BaTiO₃ с микро(а) - или нано(б) порошками ZrO₂ при их различной концентрации

размеров ($r_{\max} = 1,7-1,9$ мкм и $r_{\max} = 2,8-3,0$ мкм). При этом средний размер частиц не изменяется. В табл. 1 приведены зависимости характеристик гауссианов от режимов прогрева смесей порошков.

Таблица 1. Влияние температуры и времени прогрева на ГМС смесей порошков $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ ($C_{\text{ZrO}_2} = 20$ мас.%).

Номер гауссиана	№1		№2		№3		№4		№5		№6		$R_{\text{ср}}$, мкм
	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	$r_{\max}$, мкм	S, ч·мкм	
800°C х 2ч	1.0	51.9	1.9	80.1	3.0	8.6	3.9	13.7	-	-	-	-	1.9
1200°C х 2ч	1.1	38.3	2.0	44.4	3.8	54.0	5.9	6.7	7.3	1.6	9.1	1.5	3.0
1200°C х 5ч	1.0	34.0	2.0	28.6	3.3	78.5	6.2	6.0	8.3	3.0	-	-	2.7

Выполненные исследования показали увеличение среднего размера частиц смесей порошков, прогретых при 1200°C по сравнению с прогревом при 800°C, что может привести к изменению спектров диффузного отражения и повышению радиационной стойкости соединений, полученных при модифицировании или синтезе.

2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ соединений

Твердые растворы титанатов бария могут использоваться для создания ТСП, так как в них существуют ФП в зависимости излучательной способности (ϵ) от температуры, смещение которых осуществляется при частичном замещении катионов титана или бария атомами других элементов. Технологии синтеза или модифицирования отражающих порошков титанатов бария с частично замещенными катионами к настоящему времени не разработаны. Для их получения нет необходимости прогрева смесей при температуре и времени, требуемых для получения керамик.

С учетом того, что в области рабочих температур ТСП в земных условиях или в космическом пространстве излучательная способность других фаз, образованных при синтезе и связующих материалов, используемых в покрытиях, не зависят или не значительно изменяются по линейному закону с изменением температуры, в температурных зависимостях суммарной (приведенной) излучательной способности $\epsilon_{\text{пр}} = f(T)$ также будут регистрироваться ФП. Поэтому пигменты для ТСП могут выполнять свою функцию при любом количестве основной фазы.

а) Модифицирование прогревом смесей порошков $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ при температуре (800 - 1200)°C

При модифицировании порошков BaTiO_3 использовали диоксид циркония с размером частиц в микро (М) - и нано (Н) диапазонах. Результаты РФА показали, что модифицирование при температуре 800°C и времени прогрева 2, 3 и 5 ч не приводит к образованию фазы BaZrTiO_3 .

При температуре прогрева 1000, 1100 и 1200°C в течение 2 часов смесей порошков $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ в соотношении 76:24 образуется соединение $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ и титанат циркония. С ростом температуры прогрева параметры

кристаллической решетки $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ не изменяются, концентрация увеличивается. Она увеличивается и при использовании в смесях нанопорошка вместо микропорошка ZrO_2 (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость состава соединений от температуры прогрева в течение 5 час смесей порошков $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ в соотношении 76:24.

T, °C	1000		1100		1200	
Соединение	М	Н	М	Н	М	Н
BaTiO_3	64,7	58,6	64,2	55,7	61,6	55,1
$\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	2,5	4,5	2,5	5	6,6	10,3
ZrTiO_4	4,5	5,9	3,3	5,4	3,1	5,0
ZrO_2	28,3	30,9	30,1	33,8	28,7	29,6

Эти результаты показывают, что концентрация фазообразующего соединения BaTiO_3 при всех режимах модифицирования всегда меньшая, если в смесях использованы нанопорошки ZrO_2 вместо микропорошков ZrO_2 . Уменьшение обусловлено тем, что при использовании нанопорошка ZrO_2 из-за большей концентрации в нем ненасыщенных связей, из-за большей концентрации атомов на поверхности по сравнению с микропорошком, большее количество BaTiO_3 вступает в реакцию и меньшее его количество остается в свободном состоянии.

Соотношение концентрации не прореагировавших молекул BaTiO_3 с микро - или нанопорошком ZrO_2 будет определяться не только отношением их удельных поверхностей, зависящих от размеров частиц, но и отличием энергии связи поверхностных атомов в зернах микропорошков и нанопорошков. Поэтому, всегда следует ожидать большего числа не прореагировавших молекул BaTiO_3 , если реакция идет с участием микропорошком ZrO_2 по сравнению с реакцией с нанопорошком ZrO_2 .

б) Синтез прогревом 5 час при температуре (800 - 1200)°C смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$

Синтез осуществляли прогревом в течение 5 час смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ в соотношении 65,06:10,57:24,37, которое соответствовало соединению $\text{BaZr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ при его 100% выходе (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость состава синтезированных соединений от температуры прогрева в течение 2 час смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ в соотношении 65,06:10,57:24,37.

Соединение	800°C, 5ч		1000°C, 5ч		1200°C, 5ч	
	М	Н	М	Н	М	Н
BaTiO_3	17,7	20,4	63,8	46,0	57,1	36,9
$\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$	1,6	0	0,8	0	33,3	44,3
ZrTiO_4	0	0	29,9	42,0	1	6,3
ZrO_2	28,6	22,8	5,2	12	8,5	12,5

Использование при синтезе нанопорошка вместо микропорошка ZrO_2 приводит к существенному увеличению выхода образующихся фаз: при температуре синтеза 800 и 1000°C такой фазой является соединение с двумя катионами ZrTiO_4 на базе оксидов с высокой температурой разложения; при температуре 1200°C такой фазой является соединение с тремя катионами $\text{BaZr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$ на базе всех исходных компонентов.

в) Синтез прогревом смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ при последовательном режиме: $800^\circ\text{C} \times 2\text{ч} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \times 2\text{ч}$

Прогрев смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ в последовательном режиме 2 час при $800^\circ\text{C} \rightarrow 2$ час при $T = 1200^\circ\text{C}$ приводит к значительному увеличению выхода фазы BaZrTiO_3 по сравнению с прогревом при постоянной температуре. При использовании микропорошка ZrO_2 выход основной фазы BaTiZrO_3 достигает 97,9 мас.%, а при использовании нанопорошка ZrO_2 - 99,0 мас.% (табл. 4).

Характерной особенностью синтеза по двойной технологии является уменьшение выхода основной фазы с увеличением концентрации ZrO_2 в смесях порошков. Других фаз при такой технологии синтеза не образуется, регистрируется только не прореагировавшая часть порошка ZrO_2 , что позволяет считать оптимальными такие режимы синтеза соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Таблица 4. Зависимость состава соединений, образованных при двойном прогреве в режиме $800^\circ\text{C} \times 2 \text{ ч} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ ч}$ смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ от их концентрации, рассчитанной для получения соединений $\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ при 100 % выходе основной фазы.

Соединение	$\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$		$\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3$		$\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$
	М	Н	М	Н	Н
$\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$	97,9	99,0	90,1	99,0	93,4
ZrO_2	2,1	-	7,2	-	6,6

Наибольший выход основной фазы достигается с использованием н- ZrO_2 , когда его концентрация в смесях порошков составляет от 2,62 до 5,24 мас.%. Но такие режимы не могут быть оптимальными для получения порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, используемых для приготовления ТСП, поскольку помимо высокого выхода основной фазы необходимо осаждение наночастиц ZrO_2 на поверхности полученных при синтезе микрочастиц, которые выступают в качестве центров релаксации электронных возбуждений, возникающих при облучении покрытий. Поэтому оптимальным является режим синтеза с образованием соединения $\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ в количестве 93,4 мас.% и наличием непрореагировавшей фазы в количестве 6,6 мас.% в виде наночастиц ZrO_2 , находящихся на поверхности и между зернами и гранулами.

Таким образом, экспериментально установлен оптимальный режим получения соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с высоким содержанием в смесях порошков и наличием слоя наночастиц на поверхности.

В четвертой главе представлены результаты исследования температурных зависимостей излучательной способности покрытий на основе соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, а также методика расчета температурных зависимостей излучательной способности термостабилизирующих порошков и покрытий.

1. Температурные зависимости излучательной способности покрытий на основе модифицированных порошков титаната бария

Характеристики ФП, рассчитанные по температурным зависимостям излучательной способности покрытий, на основе соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных модифицированием титаната бария (рис. 3).

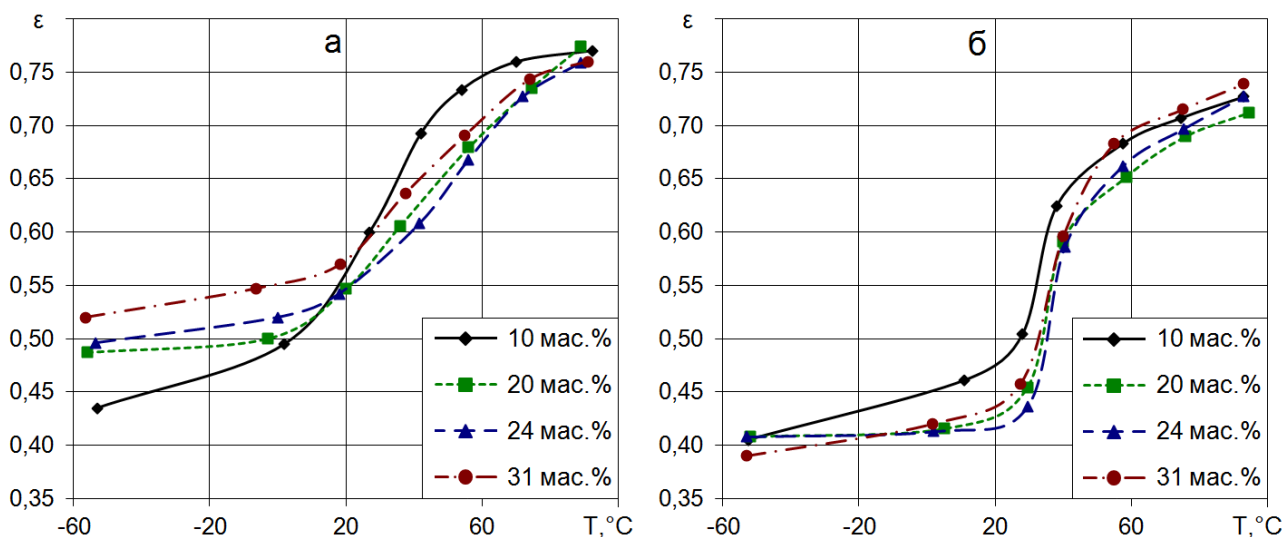


Рис. 3. Сравнение зависимостей излучательной способности от температуры покрытий на основе соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (40 мас.%), полученных модифицированием при температуре 800°C в течение 2 час порошка BaTiO_3 микро - (а) и нанопорошками (б) ZrO_2 при их различной концентрации и лака КО-859 (60 мас.%).

Для анализа характеристик ФП приняты обозначения: $\varepsilon_{\min}$, $\varepsilon_{\max}$, $\Delta\varepsilon$ - минимальное и максимальное значение и диапазон изменения излучательной способности в исследуемом диапазоне температур; $T_{\text{ф}}$, $T_{\text{р}}$ - температура ФП и рабочая температура покрытия; $\varepsilon_{\text{р min}}$, $\varepsilon_{\text{р max}}$, $\varepsilon_{\text{р}}$ - минимальное, максимальное и рабочее значения излучательной способности в рабочем диапазоне температур; $\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\varepsilon_{\text{р}}$ - эффективность термостабилизации; $\Delta T_{\text{р}}$ - диапазон изменения рабочей температуры в области ФП; $\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\Delta T_{\text{р}}$ - крутизна ФП.

Если выбирать конкретное покрытие по набору всех характеристик, то лучшим является покрытие на основе порошка BaTiO_3 , модифицированного микропорошком диоксида циркония с концентрацией ZrO_2 24%. Оно обладает наибольшим диапазоном изменения излучательной способности в области ФП ($\Delta\varepsilon = 0,29$), наибольшей эффективностью термостабилизации ($\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\varepsilon_{\text{р}} = 45\%$), относительно большей крутизной ФП ($\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\Delta T_{\text{р}} = 3,110^{-3}\text{C}^{-1}$). Температура ФП такого покрытия составляет 90°C , диапазон рабочих температур ФП находится в пределах от -2°C до 90°C , рекомендуемая рабочая температура равна 46°C .

На основе порошков BaTiO_3 , модифицированных нанопорошками ZrO_2 при $T = 800^\circ\text{C}$, $t = 2$ час, $C = 10\text{-}31$ мас.% можно получить ТСП с ФП в области температур от 14 до 71°C с шириной диапазона $27\text{-}57^\circ\text{C}$ и рабочей температурой от 42 до 56°C . Излучательная способность таких покрытий изменяется от $0,38$ до $0,74$, а в области ФП составляет $0,42\text{-}0,71$, крутизна фазовых переходов - $4,4 \cdot 10^{-3} - 10,0 \cdot 10^{-3}\text{C}^{-1}$, эффективность термостабилизации - $43\text{-}50\%$. Лучшим является покрытие при концентрации нанопорошка ZrO_2 31 мас.%. Оно обладает наибольшим диапазоном изменения излучательной способности в области ФП ($\Delta\varepsilon = 0,36$), наибольшей эффективностью термостабилизации ($\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\varepsilon_{\text{р}} = 50\%$), относительно большей крутизной ФП или скоростью изменения излучательной способности ($\Delta\varepsilon_{\text{р}}/\Delta T_{\text{р}} = 5,6 \cdot 10^{-3}\text{C}^{-1}$). Температура ФП такого покрытия составляет 68°C , диапазон рабочих температур находится в области от 28°C до 69°C .

2. Температурные зависимости излучательной способности покрытий на основе порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных синтезом из смесей $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$

Зависимости излучательной способности от температуры покрытий, изготовленных на основе порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (40 мас.%), синтезированных прогревом в режиме ($800^\circ\text{C} \times 2\text{ч} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \times 2\text{ч}$) смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ показаны на рис. 4.

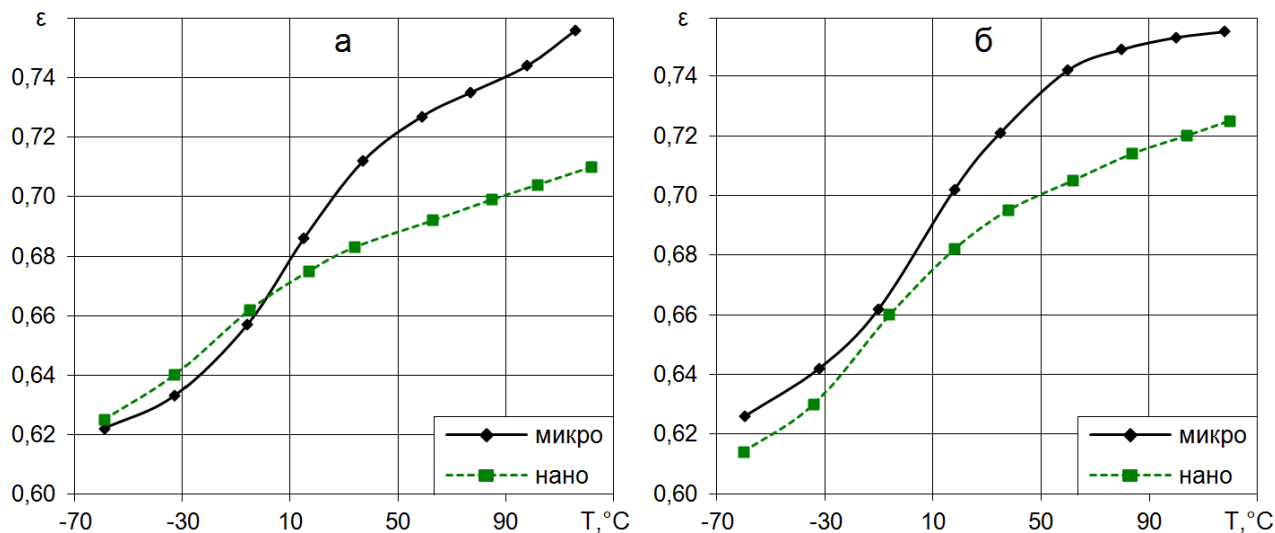


Рис. 4. Зависимости излучательной способности от температуры покрытий, изготовленных на основе порошков $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (40 мас.%), синтезированных последовательным прогревом ($800^\circ\text{C} \times 2\text{ч} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \times 2\text{ч}$) смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ с применением микро - и наночастиц ZrO_2 при их концентрации 7 (а) и 14 (б) мас.%, и лака КО-859 (60 мас.%).

Зависимости $\epsilon = f(t)$ покрытий 2 и 4 имеют вид S-образных кривых, в них регистрируются участки наибольшей скорости изменения ϵ , по которым можно рассчитать крутизну ФП $\Delta\epsilon/\Delta t$. Диапазон рабочих температур находится от -20 до $+40^\circ\text{C}$, рабочая температура составляет $+10^\circ\text{C}$. В покрытиях 1 и 3 зависимости $\epsilon = f(t)$ имеют вид экспоненты и такой участок выделить сложно, поэтому сложно выбрать значения характерных точек. Эффективность термостабилизации не большая, лучшие значения у покрытий с микропорошком по сравнению с нанопорошком ZrO_2 .

Характеристики ФП покрытий на основе синтезированных порошков определяются объемными долями составляющих с различными кристаллическими решетками. Согласно теоретическим и экспериментальным данным в беспримесных кристаллах ФП происходят при 120°C , 20°C , и -70°C . При $T \geq 120^\circ\text{C}$ соединение имеет кубическую решетку, при $t \geq 20^\circ\text{C}$ тетрагональную, при $t \geq -70^\circ\text{C}$ орторомбическую и при $t \leq -70^\circ\text{C}$ - ромбоэдрическую. В областях между ФП существуют одновременно две фазы, определяемые двумя типами кристаллических решеток. Объем каждой из этих фаз зависит от температуры. Можно принять, по аналогии с манганитами редкоземельных элементов, что излучательная способность будет определяться суммой этих объемов, а её температурная зависимость будет иметь S - образную форму.

При температуре $T \geq 120^\circ\text{C}$ характеристики ФП будут определяться свойствами кубической решетки, в областях: $120 \div 20^\circ\text{C}$ объемными долями

кубической и тетрагональной составляющих, $20 \div -70^\circ\text{C}$ - тетрагональной и орторомбической, выше -70°C орторомбической и ромбоэдрической составляющими. На температуру ФП кристаллов и их характеристики могут оказывать влияние отклонение от стехиометрии и наличие примесей. В поликристаллических образцах на ФП будут воздействовать также размеры зерен, в т. ч. наночастицы.

Сравнение температурных зависимостей излучательной способности и характеристик ФП модифицированных порошков BaTiO_3 и порошков, полученных при синтезе соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ показало в первом приближении, необходимые закономерности. Они заключаются в том, что при модифицировании в условиях 800°C и 2 час прогрева с концентрацией ZrO_2 10, 20, 24 и 31 мас.% выход основной фазы $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ничтожно мал, а в некоторых случаях равен нулю. В то же время синтез по технологии двойного прогрева при концентрации ZrO_2 7 и 14 мас.% дает выход основной фазы более 90%, что казалось бы, должна обеспечить значительное смещение ФП и качественные его характеристики.

Экспериментальные результаты показывают несколько другую от предполагаемой картину. Например, в соединениях $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных модифицированием, $\Delta\varepsilon$ достигает 0,3 и больших величин, эффективность термостабилизации $\varepsilon_p/\varepsilon_r$ составляет 50%, крутизна ФП $\Delta\varepsilon_p/\Delta T_p = 4 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{C}^{-1}$. В соединениях $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных синтезом при максимальном выходе основной фазы, эти характеристики значительно отличаются: $\Delta\varepsilon = 0.09 - 0.14$, $\Delta\varepsilon_p/\varepsilon_r = 2.9 - 7.7\%$, $\Delta\varepsilon_p/\Delta T_p = 0.33 - 1.25 \cdot 10^{-3} \text{C}^{-1}$. Получаем, что при небольшом количестве или даже при отсутствии фазы $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ФП имеют характеристики более высокого качества, чем при наличии 100% содержания фазы $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Ответ на такое кажущееся несоответствие заключается в том, что в первом случае характеристики ФП определяются титанатом бария и в очень незначительной мере соединением $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Во втором случае они определяются только соединением $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Причем, если для титаната бария в диапазоне температур от $+120^\circ\text{C}$ до $+5^\circ\text{C}$ характерна только тетрагональная решетка, а в диапазоне от $+5^\circ\text{C}$ до -70°C только орторомбическая, то в $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при концентрации диоксида циркония 7-14 % в диапазоне температур $+120^\circ\text{C} \div +20^\circ\text{C}$ существуют одновременно эти два типа решеток, а при переходе к диапазону $+20^\circ\text{C} \div -70^\circ\text{C}$ – все три типа решеток. Эти решетки $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и определяют ФП с менее качественными характеристиками, но смещенными в область низких температур по отношению к ФП в BaTiO_3 .

С точки зрения практического применения тех и других соединений следует рассматривать конкретно условия и задачи работы ТСП. Если рабочая температура находится в области $40 \div 50^\circ\text{C}$, тогда достаточно модифицированного порошка BaTiO_3 . Если же $T_{\text{раб}}$ находится в области $-10 \div +20^\circ\text{C}$, тогда необходимо иметь соединение $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Казалось бы, что для рабочей температуры примерно 50°C , можно использовать не модифицированный BaTiO_3 . Такой вариант может быть, если

ФП покрытия на основе BaTiO_3 должен располагаться в области температур от 120°C . Но для практических целей необходимы покрытия, работающие при более низких значениях температуры. С учетом низкой фото- и радиационной стойкости титанатов бария по отношению к широко применяемым пигментам TiO_2 , ZnO , ZrO_2 в земных условиях (действия только квантов солнечного спектра) и в космическом пространстве (дополнительное действие заряженных частиц) необходимо осуществлять его синтез или модифицирование.

Синтез или модифицирование может быть как микро- так и нанопорошками ZrO_2 . Микropорошок ZrO_2 выполняет роль более стойкого к облучению поглотителя радиации и с увеличением его концентрации стойкость прогретых смесей порошков будет увеличиваться, что приведет к увеличению стойкости покрытий, изготовленных на их основе. Эффективность применения наночастиц будет существенно выше, поскольку радиационная стойкость самих нанопорошков ZrO_2 выше радиационной стойкости микropорошков. Наночастицы выполняют также роль мест стоков электронных возбуждения, возникающих под действием излучений, что приводит к уменьшению концентрации фото- и радиационных дефектов.

3. Методика расчета температурных зависимостей излучательной способности термостабилизирующих порошков и покрытий

Для определения температурных зависимостей излучательной способности порошков, обладающих фазовыми переходами, по экспериментальным результатам, полученным для термостабилизирующих покрытий, изготовленных на их основе с добавлением связующего и содержанием стабилизирующей добавки в составе порошков нами разработана методика расчетов. Она позволяет проводить обратные расчеты - температурные зависимости излучательной способности покрытий по экспериментальным данным, полученным для порошков.

Для проверки методики на титанатах бария были выполнены экспериментальные исследования температурной зависимости $\varepsilon_{\text{покр}} = f(T)$ покрытия, состоящего из порошка $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ и связующего лака КО-859 при соотношении их концентрации 0,4:0,6. Результаты расчетов такой зависимости для порошка по полученным экспериментальным данным для покрытия (табл. 5) показывают, что минимальное значение излучательной способности порошка значительно больше по сравнению с покрытием, их отношение составляет 1,5 раза.. Отличие обусловлено тем, что в области отрицательных температур $\varepsilon_{\text{пиг}}$ определяется типом кристаллической решетки титаната бария, соответствующей полупроводниковому состоянию и по величине она меньше излучательной способности этого же соединения в диэлектрическом состоянии. В $\varepsilon_{\text{покр}}$ вносит свой значительный вклад связующее - лак КО-859, излучательная способность которого равна 0,9.

Основным выводом такого сравнения является то, что даже при столь большом содержании связующего лака в покрытии, составляющем 60 мас.%, фазовые переходы регистрируются. Они обладают достаточно большим диапазоном изменения излучательной способности, крутизной и

эффективностью термостабилизации, что имеет существенное значение при их практическом применении.

Таблица 5. Температурные зависимости излучательной способности: покрытия на основе пигмента $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ и связующего лака КО-859 при соотношении их концентрации 0.4:0.6, полученная экспериментально и пигмента $\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, полученная расчетами с использованием экспериментальных результатов для покрытия.

T, °C	-62,5	-36	-10,5	15	34	55	73,5	93,5	113,5
$\epsilon_{\text{покр}}$	0,535	0,538	0,549	0,589	0,653	0,726	0,764	0,779	0,785
$\epsilon_{\text{пиг}}$	0,355	0,36	0,376	0,436	0,531	0,64	0,697	0,719	0,728

В пятой главе представлены результаты исследования оптических свойств и радиационной стойкости модифицированных и синтезированных порошков титаната бария и ТСП, изготовленных на их основе.

1. Покрытия на основе модифицированных порошков

Количественное сравнение значений коэффициента отражения необлученных покрытий показывает, что для всех концентраций порошка и всех областей спектра значения ρ покрытий с нанопорошком выше по сравнению с покрытиями с микropорошком (рис. 5).

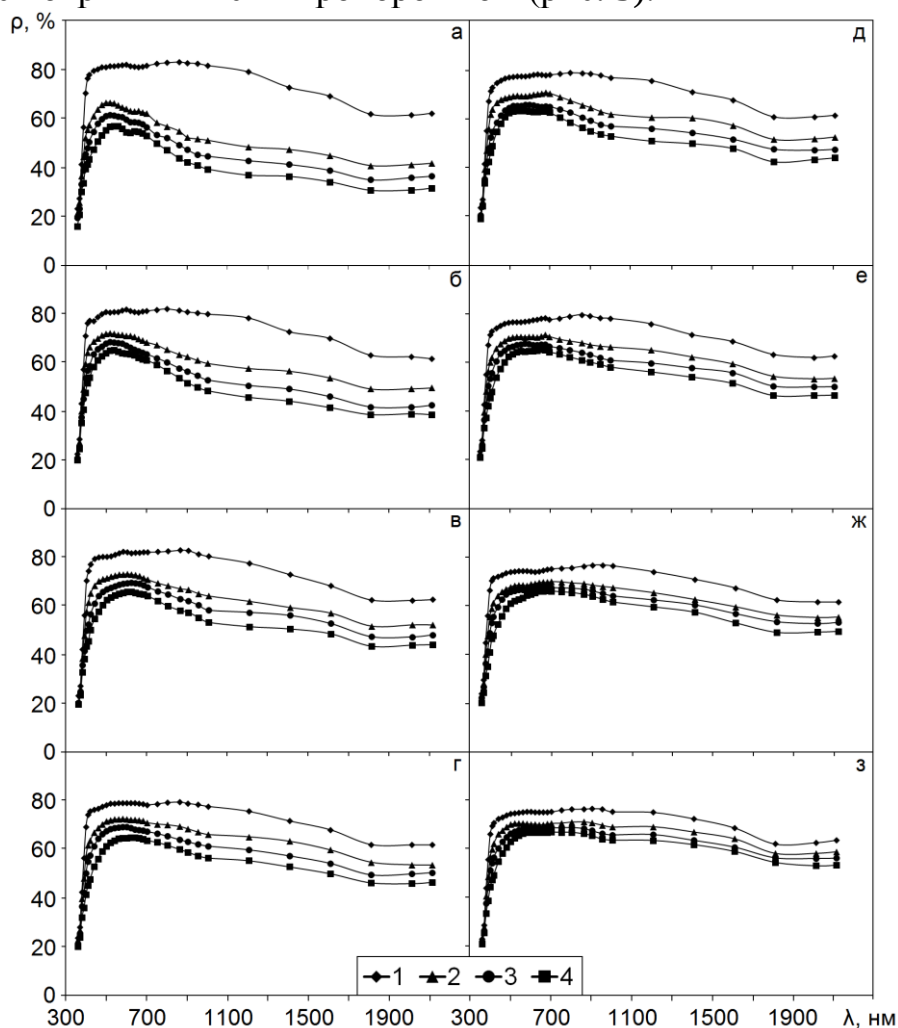


Рис. 5. Спектры диффузного отражения покрытий, состоящих из смеси порошков $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ (а, б, в, г - микро, д, е, ж, з - нанопорошок) при концентрации диоксида циркония 10 (а, д), 20 (б, е), 24 (в, ж), 31 (г, з) мас.% до (1) и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $0,5 \cdot 10^{16}$ (2), $1 \cdot 10^{16}$ (3) и $2 \cdot 10^{16}$ (4) см^{-2} .

Сравнение значений $\Delta\rho$ облученных в одинаковых условиях покрытий на основе смесей порошков титаната бария с микро - или нанопорошками ZrO_2 показывает (табл. 6), что для всех концентраций порошка и всех областей спектра радиационная стойкость покрытий с нанопорошком выше по сравнению с покрытиями с микропорошком.

Таблица 6. Зависимости $\Delta\rho$ в максимумах полос поглощения при 420, 600, 1000, 1600 нм облученных электронами покрытий ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на основе смесей порошков титаната бария от концентрации (С) микро- (м) и нанопорошков (н) ZrO_2 .

λ , нм	С, мас. %	$\Delta\rho$, %			
		10	20	24	31
420	м	33,5	28,2	26,2	27,0
	н	23,3	24,1	22,9	19,8
600	м	26,7	17,5	15,7	14,0
	н	14,3	13,4	8,9	8,2
1000	м	41	30,7	26,4	20,5
	н	23,3	19,4	14,4	11,3
1600	м	33,9	27,7	19,1	17,5
	н	19,3	16,6	13,9	9,4

Рабочей характеристикой ТРП является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s), рассчитываемый по спектрам диффузного отражения. Его изменения после облучения ($\Delta a_s = a_{s\phi} - a_{s0}$), полученные вычитанием коэффициента поглощения до облучения (a_{s0}) из коэффициента поглощения после облучения ($a_{s\phi}$), зависят от типа порошка и флюенса электронов (рис. 6, табл. 7.).

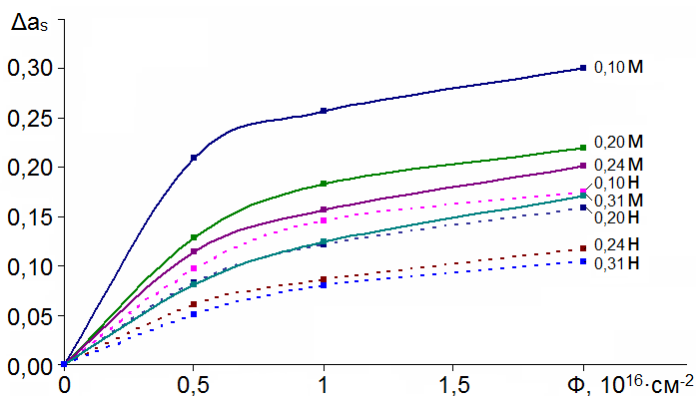


Рис. 6. Кинетика изменений интегрального коэффициента поглощения Δa_s покрытий на основе порошков титаната бария, модифицированных микро- (М) или нанопорошками (Н) ZrO_2 различной концентрации при облучении электронами ($E=30$ кэВ, $\phi=1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T=300\text{К}$, $P=10^{-5} \text{ Па}$)

Таблица. 7. Зависимости изменений интегрального коэффициента поглощения Δa_s покрытий на основе порошков титаната бария, модифицированных микро- (м) и нанопорошками (н) ZrO_2 от типа и концентрации порошков ZrO_2 и флюенса электронов.

С, мас. %	Тип порошка ZrO_2	Φ , см^{-2}		
		$0,5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
10	м	0,209	0,257	0,300
	н	0,097	0,146	0,175
20	м	0,128	0,183	0,220
	н	0,083	0,121	0,159
24	м	0,114	0,157	0,201
	н	0,061	0,086	0,117
31	м	0,081	0,124	0,171
	н	0,051	0,080	0,104

Для покрытий на основе пигментов, модифицированных наночастицами при всех значениях концентрации ZrO_2 они существенно меньше, чем для покрытий на основе пигментов, модифицированных микропорошком ZrO_2 . С увеличением флюенса электронов разность значений $\Delta\alpha_s$ покрытий на основе пигментов, модифицированных микро- и нанопорошками ZrO_2 увеличивается. Если сравнивать наиболее отличающиеся из табл. 8 значения $\Delta\alpha_s$, то окажется, что отличие достигает больших величин. Так, при $\Phi=0,5\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ $\Delta\alpha_s$ составляет 0.209 при $C=10 \text{ мас.}\%$ для м- ZrO_2 и 0.051 при $C=31 \text{ мас.}\%$ для н- ZrO_2 . Отличие достигает почти 4 раза при таком значении флюенса электронов. При $\Phi=2\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ оно составляет около 3 раз.

При отсутствии приведенных выше количественных значений оптической деградации при облучении покрытий на основе модифицированных порошков титаната бария, основываясь только на результатах исследований температурных зависимостей электропроводности, диэлектрической проницаемости или излучательной способности от концентрации атомов циркония, необходимых для смещения фазовых переходов в требуемую область рабочих температур, можно было бы выбрать значение $C=10 \text{ мас.}\%$ при котором ФП смещается от 125 до 60°C . Наличие же этих результатов показывает, что оптимальной является концентрация 31 мас.%, при которой и ФП смещается в необходимую область температур, и радиационная стойкость покрытий на основе таких порошков увеличивается почти в 4 раза.

2. Покрытия на основе синтезированных порошков

Облучение электронами покрытий на основе смесей порошков $BaCO_3 + TiO_2$ с микро - или нанопорошками ZrO_2 приводит к различным изменениям спектров ρ_λ после облучения электронами (рис. 7).

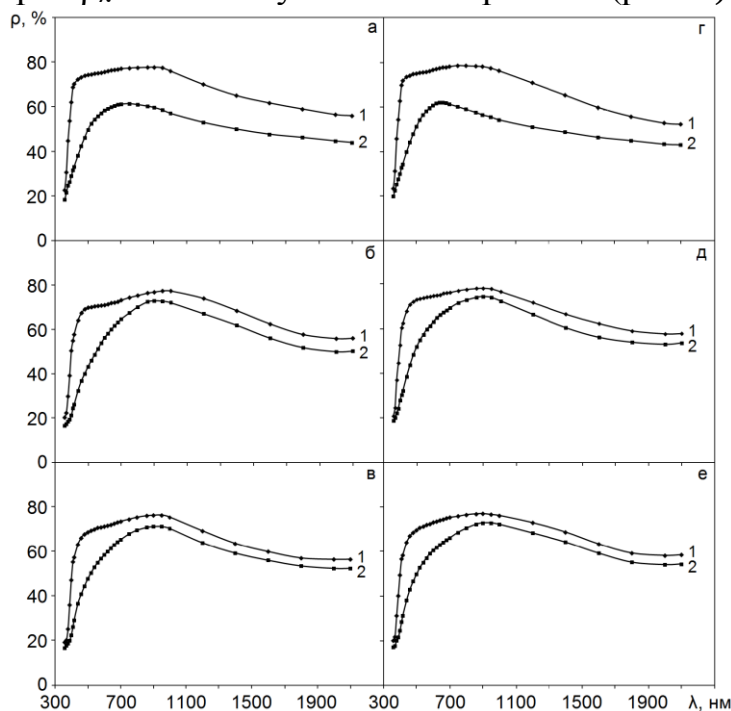


Рис. 7. Спектры диффузного отражения покрытий, состоящих из смеси порошков $BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2$ (а, б, в - микро, г, д, е - нанопорошок): $BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ до (1) и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $2\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2). Температура и время прогрева смесей составляли: $800^\circ\text{C}\times 2\text{ч}$ (а, г), $1200^\circ\text{C}\times 2\text{ч}$ (б, д), $800^\circ\text{C}\times 2\text{ч} \rightarrow 1200^\circ\text{C}\times 2\text{ч}$ (в, е).

В видимой области изменения коэффициента отражения обусловлено образованием полосы поглощения с максимумом 420 нм, в ближней ИК-области – широкой размытой полосой в диапазоне 800-2100 нм, состоящей вероятно из нескольких элементарных полос, обусловленных образованными центрами окраски. Зависимость интенсивности этих полос от режима прогрева смесей порошков и от типа порошка ZrO_2 представлены в таблице 8, из которой можно сделать следующие выводы:

- изменение коэффициента отражения в покрытиях с нанопорошком меньше по сравнению с покрытиями с микропорошком ZrO_2 ;
- с увеличением температуры прогрева смесей порошков деградация оптических свойств при облучении уменьшается;
- применение технологии двойного последовательного прогрева смесей порошков приводит к существенному повышению радиационной стойкости по сравнению с режимами одинарного прогрева;
- значения $\Delta\rho$ полосы при 420 нм существенно больше по сравнению со значениями других полос в более длинноволновой области спектра.

Таблица 8. Сравнение значений $\Delta\rho$ покрытий на основе смесей порошков $BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2$ (микропорошок - м, нанопорошок - н) при различных режимах прогрева в максимумах полос поглощения при 420, 600, 900 и 1600 нм.

λ , нм	$\Delta\rho$, %			
	С, мас. %	800°Cx2ч	1200°Cx2ч	800°Cx2ч → 1200°Cx2ч
420	м	37,5	31,6	28,2
	н	36,9	30,3	27,3
600	м	17,5	14,8	13
	н	16	11,8	12,7
1000	м	19	5,5	5,3
	н	18	4,2	4,1
1600	м	14	6,4	4,2
	н	12,4	6,2	3,8

Из зависимостей интегрального коэффициента поглощения после облучения от режимов прогрева порошков и типа порошка ZrO_2 следуют такие же выводы, как и для спектров диффузного отражения (табл. 9): коэффициент поглощения уменьшается при использовании нанопорошка вместо микропорошка ZrO_2 и при переходе от прогрева в одиночном режиме к двойному прогреву.

Таблица 9. Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами (30 кэВ, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) покрытий на основе смесей порошков $BaCO_3 + TiO_2 + ZrO_2$ от режима прогрева

Тип порошка	Режим синтеза		
	800°Cx2ч	1200°Cx2ч	800°Cx2ч → 1200°C x2ч
М	0.220	0.168	0.129
Н	0.173	0.138	0.104

Если сравнивать радиационную стойкость исследуемых в настоящей работе покрытий с радиационной стойкостью покрытий, изготовленных на

основе других пигментов, не обладающих фазовыми переходами и свойствами термостабилизации, например пигментов ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , облученных в таких же условиях, то получим следующие соотношения. Радиационная стойкость покрытий на основе пигментов BaTiO_3 , модифицированных различными оксидными микропорошками (ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2) с целью смещения ФП в низкотемпературную от 125°C область, существенно ниже радиационной стойкости таких широко применяемых в бытовых целях и в космическом пространстве пигментов как ZnO , TiO_2 , ZrO_2 . Если же синтез или модифицирование BaTiO_3 осуществлять не микро-, а нанопорошками ZrO_2 , то при выполнении той же функции стабилизации температуры в необходимой области, радиационная стойкость оптических свойств покрытий существенно больше. Она в этом случае близка или не значительно ниже радиационной стойкости покрытий на основе пигментов TiO_2 и выше радиационной стойкости покрытий на основе пигментов ZrO_2 .

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Модифицирование порошков титаната бария катионами циркония при $T=800^\circ\text{C}$ оказывает существенное влияние на гранулометрический состав порошков, средний размер частиц при этом не изменяется. Повышение температуры прогрева до 1200°C приводит к увеличению числа крупных частиц, к появлению гранул больших размеров и увеличению среднего размера частиц.
2. При модифицировании порошков титаната бария концентрация соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ не превышает 44,3 мас.%, при синтезе в режиме последовательного прогрева при двух значительных температурах с использованием наночастиц диоксида циркония она достигает 99%.
3. Экспериментально получены в условиях высокого вакуума в области отрицательных и положительных температур и изучены температурные зависимости излучательной способности покрытий, на основе синтезированных и модифицированных порошков титаната бария с частично замещенными катионами с применением микро - и нанопорошков диоксида циркония. Рассчитаны характеристики фазовых переходов таких покрытий.
4. Исследованы изменения спектров диффузного отражения, интегрального коэффициента поглощения и радиационная стойкость модифицированных и синтезированных в различных режимах (температура, время, концентрация) порошков титаната бария с частично замещенными катионами и термостабилизирующих покрытий, изготовленных на их основе.
5. Использование нанопорошка диоксида циркония вместо порошка микронных размеров при синтезе или модифицировании приводит к увеличению выхода основной фазы, отражательной способности, фото- и радиационной стойкости соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.
6. Применение технологии последовательного прогрева при двух значительных температурах по сравнению с разовым прогревом в тех же временных и температурных режимах дает существенное увеличение выхода основной фазы соединений $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Михайлов, М.М. Изменение гранулометрического состава порошков титаната бария при прогреве и перетирании / М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, Е.Н. Саврук, С.А. Юрьев, Э.О. Поморцева, И.В. Серебренникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 8. – С. 98-100.
2. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, А.Н. Лапин. Влияние прогрева и перетирания на гранулометрический состав смеси порошков титаната бария и диоксида циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 10. – С. 103-104.
3. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, Т.А. Бурцева. Сравнение функций распределения частиц порошка титаната бария, модифицированного микро - и нанопорошками диоксида циркония различной концентрации // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 21-28.
4. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, А.Н. Соколовский. Сравнительный анализ фазового и гранулометрического составов и оптических свойств смесей порошков BaTiO_3 (микро - или нанопорошок) различной концентрации // Материаловедение. – 2011. – № 7. – С. 24-30.
5. Михайлов, М.М. Особенности образования новых фаз при прогреве порошков титаната бария с микро- и нанопорошками диоксида циркония / М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, А.Н. Соколовский, В.А. Власов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 7. – С. 94-95.
6. Михайлов, М.М. Синтез порошков из смесей $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ / М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, А.Н. Соколовский, В.А. Власов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 102-103.
7. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**. Влияние соотношения концентраций пигмента $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ и лака КО-859 на спектры диффузного отражения и радиационную стойкость покрытий, изготовленных на их основе // Перспективные материалы. – 2012. – № 1. – С. 24-29.
8. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**. Качественные и количественные отличия спектров поглощения облученных электронами отражающих покрытий на основе смесей порошка BaTiO_3 с микро - или нанопорошком ZrO_2 различной концентрации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 11. – С. 61-68.
9. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**. Температурные зависимости излучательной способности покрытий из смесей порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (микронные и наноразмерные частицы) // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 11. – С. 1252-1258.
10. М.М. Mikhailov, **T.A. Utebekov**, V.V. Neshchimenko. Radiation stability of powders in mixtures with Al_2O_3 nanoparticles / // Radiation Effects & Defects in Solids. – 2012. – Vol. 168, № 7. – P. 106–114.
11. М.М. Михайлов, **Т.А. Утебеков**, С.А. Юрьев. Оптические свойства и радиационная стойкость покрытий на основе порошков BaTiO_3 , модифицированных порошками ZrO_2 микронных размеров различной концентрации // Известия высших учебных заведений. Физика / – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 30-37.