

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Описания задач спецпрактикума
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

СПЕКАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

к.х.н. Ванецев А.С.

Под редакцией профессора кафедры
неорганической химии Кауля А.Р.

**Москва
2011**

1. Введение	3
1.1. Постановка задачи	4
1.2. План-схема работы	4
2. Теоретическая часть	
2.1. Теоретические основы микроволнового нагрева	5
2.2. Конструкция устройств для микроволновой обработки	16
2.3. Измерение температуры образца в микроволновом поле	20
2.4. Спекание порошков с использованием микроволновой обработки	22
3. Экспериментальная часть	
3.1. Синтез прекурсоров	26
3.2. Характеризация прекурсоров	28
3.3. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом и обычном термическом воздействии	29
3.4. Характеризация спеченных образцов	30
4. Контрольные вопросы	31
5. Рекомендуемая литература	32

1. Введение

Одной из важнейших задач современной неорганической химии и неорганического материаловедения является разработка новых методов синтеза и спекания материалов, позволяющих снизить энергозатраты и увеличить скорость образования конечных продуктов. Основная причина низкой скорости твердофазных процессов заключается в том, что их лимитирующей стадией является диффузия. В связи с этим для повышения скорости твердофазного взаимодействия часто используют исходные вещества, находящиеся в активном состоянии (соосаждение солей и гидроксидов, криохимическая кристаллизация, распылительная сушка, гидротермальная обработка и т.д.).

Другим способом ускорения твердофазных процессов является дополнительная (помимо термической, например, механохимическая или ультразвуковая) обработка реакционных смесей, позволяющая интенсифицировать диффузию *in situ*. Следует отметить, что физико-химические свойства материалов, синтезированных с использованием этих подходов, не только не уступают характеристикам веществ, синтезированных при помощи традиционных методик, но и зачастую превосходят их.

К числу перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов относится микроволновая обработка реакционных смесей. Применение микроволновой обработки позволяет проводить такие важнейшие физико-химические процессы как дегидратация, разложение солевых и гидроксидных прекурсоров, синтез многокомпонентных соединений и спекание керамики, существенно снижая временные и энергетические затраты по сравнению с традиционными методиками реализации этих процессов. Более того, в ряде случаев использование микроволнового воздействия позволяет добиться результатов, которые невозможно достичь при помощи других методов.

Целью данной задачи спецпрактикума является ознакомление с методикой спекания оксидных порошков (Cr_2O_3 , многокомпонентные

кобальтиты и манганиты РЗЭ-ЩЗЭ) с использованием микроволнового воздействия.

1.1. Постановка задачи

Провести спекание оксидных порошков

А. Cr_2O_3 с различной химической предысторией;

Б. $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$, где Ln – La, Nd или Pr, синтезированных разложением смеси соответствующих нитратов;

В. $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, где Ln – La, Nd или Pr, синтезированных разложением смеси соответствующих нитратов;

с использованием микроволнового и обычного термического воздействия.

Охарактеризовать полученные керамические образцы с использованием геометрических измерений и растровой электронной микроскопии.

1.2. План-схема работы

- Знакомство с литературой. Предварительные расчеты.
 - А. синтез порошка оксида хрома (III) термическим разложением додекагидрата сульфата хрома (III)
 - Б. синтез $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$, где Ln – La, Nd, Pr, разложением смеси соответствующих нитратов
 - В. синтез $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, где Ln – La, Nd, Pr, разложением смеси соответствующих нитратов
- Характеризация полученных оксидных порошков методами рентгенофазового анализа и динамического светорассеяния.
- Приготовление таблетированных образцов, измерение их плотности. Выжигание пластификатора.
- Проведение спекания образцов при температурах
 - А. 1400, 1500 и 1600°C
 - Б. 1100, 1200 и 1300°C
 - В. 1100, 1200 и 1300°C

при микроволновом и обычном термическом воздействии.

- Измерение геометрической плотности спеченных образцов. Подготовка шлифов и характеристика полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.
- Обсуждение результатов. Составление и оформление отчета по проделанной работе.

2. Теоретическая часть

2.1. Теоретические основы микроволнового нагрева

Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Данный диапазон подразделяется на три полосы: ультравысокочастотное излучение (300 МГц - 3 ГГц), сверхвысокочастотное излучение (3 ГГц - 30 ГГц) и крайне высокочастотное излучение (30 ГГц - 300 ГГц). От других видов электромагнитного излучения, таких как видимый свет, ИК и УФ-излучения, микроволны отличаются большей длиной волны и более низкой энергией квантов излучения (Рис. 1). В промышленности и для научных исследований используют четыре частоты: 915 ± 25 и 2450 ± 13 МГц. Эти частоты были установлены для применения в промышленности науке и медицине Федеральной комиссией по связи (АСС) и соответствуют Международным правилам радио связи, принятым в 1959 г. в Женеве. Из этих частот наиболее часто используется частота 2450 МГц, и именно на этой частоте работают домашние микроволновые установки. Выходная мощность домашней микроволновой системы обычно составляет 600 – 700 Вт. Таким образом, в течение 5 мин в резонатор печи поступает энергия в 43000 кал (180 кДж), расходуемая на нагрев образца.



Рис. 1. Шкала электромагнитных излучений.

В настоящее время теория микроволнового нагрева достаточно хорошо разработана, при этом показано, что существует два основных механизма трансформации веществом микроволнового поля в тепловую энергию: выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и выделение Джоулевской теплоты при протекании в веществе наведенных токов. Рассмотрим вкратце оба этих механизма.

Хорошо известно, что при наложении внешнего электромагнитного поля в веществе происходит поляризация зарядов. Общую величину поляризации (P) можно выразить как сумму вкладов электронной (P_e), атомной (P_a), дипольной (P_d) и поверхностной поляризации (P_i), связанной с возникновением зарядов на поверхностях раздела:

$$P = P_e + P_a + P_d + P_i \quad (1)$$

Поляризация определяет величины и действительной (ϵ'), и мнимой (ϵ'') составляющей диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2)$$

где ϵ – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества.

При этом мерой способности вещества трансформировать поглощенную за счет поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую является величина тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}(\delta)$), представляющая собой тангенс угла между действительной и мнимой составляющими диэлектрической проницаемости. Фактически данная величина характеризует разность фаз между изменением напряженности прикладываемого электромагнитного поля и величиной поляризации вещества. Следует отметить, что величина диэлектрических потерь зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры.

Электронная и атомная поляризация происходят с частотой, соответствующей видимой и инфракрасной части спектра, соответственно. Таким образом, электроны атомы реагируют слишком быстро и находятся в фазе с налагаемым микроволновым полем. В результате $\operatorname{tg}(\delta)$ равен нулю и выделения теплоты вследствие поляризации атомов и ионов микроволновым полем не происходит.

Основной вклад в микроволновой нагревание диэлектрических материалов вносят потери при поляризации диполей. Взаимодействие микроволнового поля с диполями диэлектрических материалов протекает по трем основным механизмам:

- искажение электронного облака отдельных атомов. В общем случае электронная оболочка атомов с большим количеством электронов (с высоким атомным номером) легче деформируется (атомы легче поляризуются).
- выстраивание вдоль силовых линий поля молекул или элементов структуры, имеющих постоянный дипольный момент.
- деформация (изменение углов и длин связей) молекулах как обладающих, так и не обладающих дипольным моментом под воздействием микроволнового поля.

В отсутствии внешнего электромагнитного поля диполи полностью разупорядочены и поляризация решетки равна нулю. В постоянном поле диполи выстраиваются вдоль его силовых линий и в идеальном случае

достигается максимальная поляризация. В реальном веществе при наложении постоянного или переменного электромагнитного поля диполи могут вращаться, однако их вращение затруднено взаимодействием с соседними элементами структуры и тепловым движением. С ростом частоты электромагнитного поля вращение диполей перестает успевать за сменой направления силовых линий и процесс поляризации вещества перестает находиться в фазе с электромагнитным полем. В подобном случае поляризация дает вклад и в мнимую составляющую диэлектрической проницаемости вещества. Зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от произведения частоты электромагнитного поля на время релаксации диэлектрика представлены на рис. 2. Время релаксации (τ) представляет собой промежуток времени, за который система возвращается в равновесное состояние после снятия электромагнитного поля. Время релаксации определяется прежде всего химической природой вещества и от него существенно зависят частотные и температурные зависимости мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости. Для воды при комнатной температуре τ составляет $5 \cdot 10^{-11}$ с, таким образом, максимальную поглощающую способность (максимум функции $\varepsilon''/(P_0/E)$ на рис. 1) вода проявляет на длине волны микроволнового излучения равной 1 см. Полоса поглощения воды весьма широка. Характерной особенностью описанной выше модели является то, что интенсивность поглощения электромагнитного излучения полярными жидкостями (например, водой) падает как в области высоких, так и в области низких частот, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

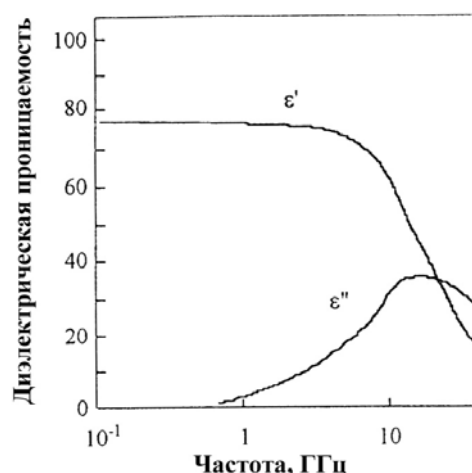


Рис. 2. Характерные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости вещества от частоты излучения.

В гетерогенных системах, состоящих из фаз с различными диэлектрическими свойствами при приложении электромагнитного поля возможно возникновение зарядов на границах раздела фаз (эффект Максвелла-Вагнера). В работах Вагнера показано, что простейшим способом корректного описания данного типа поляризации является модель равномерно распределенных в диэлектрическом веществе сфер фазы, обладающей хорошей проводимостью. Реактивная составляющая диэлектрической проницаемости в объеме V подобной системы может быть в этом случае выражена следующим образом:

$$\varepsilon''_i = \frac{(9V\varepsilon\omega_{\max})\omega\tau}{1.8 \cdot 10^{10} \sigma (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3)$$

где σ — проводимость распределенной фазы, ω_{\max} — частота электромагнитного поля, отвечающая максимальному значению потерь для диэлектрической фазы.

К сожалению до сих пор не удастся количественно оценить вклад эффекта Максвелла-Вагнера в процессы твердофазных и жидкофазных реакций, протекающих при микроволновом воздействии. Тем не менее, в некоторых работах высказываются предположение что именно с поверхностной

поляризацией связаны так называемые "нетермические" эффекты микроволнового воздействия, заключающиеся в увеличении скорости процессов в микроволновом поле (рис. 3).

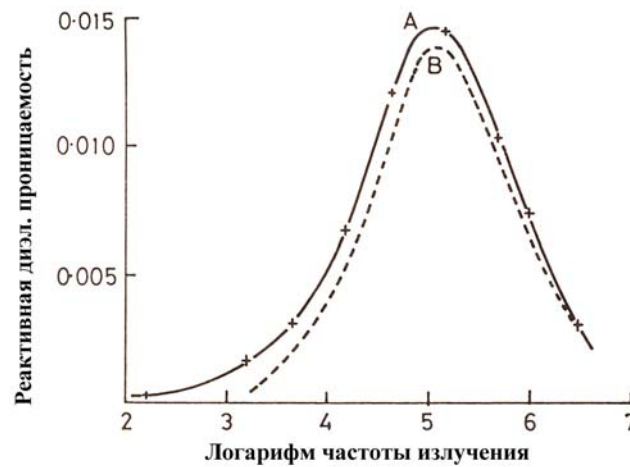


Рис. 3. Частотная зависимость реактивной составляющей диэлектрической проницаемости системы фталоцианин меди – парафин (А – экспериментальные данные, В – расчет по модели Максвелла-Вагнера).

Вторым основным механизмом трансформации энергии микроволнового поля в тепловую энергию является выделение в веществе теплоты при протекании наведенных токов по закону Джоуля-Ленца. Рассмотрим вещество, характеризующееся электронной проводимостью σ_e , ионной проводимостью σ_i и комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon' + i\varepsilon''$. При наложении внешнего электромагнитного поля E в веществе возникает ток:

$$E = e^{i\omega t} \quad (4)$$

В соответствии с уравнениями Максвелла плотность тока равна:

$$j = [\sigma_e + \sigma_i + i\omega\varepsilon_o(\varepsilon' + i\varepsilon'')]E = i\omega\varepsilon_o\varepsilon'E + \omega\varepsilon_o\varepsilon'tg(\delta)E \quad (5)$$

где,

$$tg\delta = \frac{(\sigma_e + \sigma_i) / \omega\varepsilon_o + \varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

Угол сдвига фаз δ соответствует времени, необходимому для поляризации вещества. Первое слагаемое в правой части уравнения (4) соответствует электрическому току, фаза которого сдвинута относительно наложенного

электрического поля на 90° . Этот член уравнения показывает, какая часть энергии электромагнитного поля запасается веществом в форме электрического тока. Средняя энергия этого тока, запасаемая единицей объема вещества равна:

$$W_{cp.} = 1/2 \varepsilon_0 \varepsilon' E^2 \quad (7)$$

Второе слагаемое в уравнении (4) соответствует величине электрического тока, который находится в фазе с внешним электрическим полем. Это слагаемое показывает, какая часть энергии электромагнитного поля выделяется в веществе в виде теплоты. Средняя мощность нагревания на единицу объема вещества выражается уравнением:

$$P_{cp.} = 1/2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta) E^2 \quad (8)$$

Важно подчеркнуть, что электронная проводимость может играть ключевую роль при микроволновом нагревании металлоподобных материалов и полупроводников. Эффективность нагревания вещества за счет электронной проводимости слабо зависит от частоты прикладываемого электромагнитного поля. Вид температурной зависимости эффективности нагревания вещества за счет электронной проводимости определяется его химической природой. Как показано в табл. 1, материалы со средними значениями проводимости (полупроводники, оксиды со смешенными степенями окисления, некоторые порошкообразные металлы) нагреваются микроволновым полем более эффективно, чем хорошие проводники (некоторые металлы) и диэлектрики (оксиды и галогениды).

Связано это прежде всего с тем, что значение фактора диэлектрических потерь при комнатной температуре у изоляторов низко, поэтому их эффективного нагревания не происходит, несмотря на то, что микроволновое поле проникает в их объем на большую глубину. Значение фактора диэлектрических потерь многих оксидных веществ резко возрастает с повышением температуры. Как уже отмечалось ранее, это зачастую приводит к заметной неоднородности температурного поля в объеме образца и к появлению так называемых “горячих точек”. С другой стороны, вещества со значительной электронной проводимостью слабо поглощают микроволновое

излучение в связи с крайне малой глубиной проникновения последнего в объем образца.

Таблица 1. Эффективность микроволнового нагрева веществ с различной проводимостью (частота излучения – 2.45 ГГц, мощность – 800 Вт).

Вещество	Удельное сопротивление, Ом*м	Температура, °С/ Время обработки, мин.
Порошки металлов Al Co Cu Fe Mg Mo	$10^{-8}-10^{-6}$	577/6 697/3 228/7 768/7 120/7 660/4
Полупроводник и FeS ₂ PbS CuFeS ₂	$10^{-5}-10^{-3}$	1019/7 956/7 920/1
Оксиды со смешанными степенями окисления Fe ₃ O ₄ Co ₃ O ₄ NiO _x	$10^{-4}-10^{-2}$	1258/3 1290/4 1305/6
Графит	~10	1300/4
Галогениды щелочных металлов KCl KBr NaCl NaBr LiCl	10^4-10^5	31/3 46/1 83/7 40/4 35/1
Оксиды SiO ₂ Al ₂ O ₃ KAlSi ₃ O ₈ CaCO ₃	10^4-10^{14}	79/7 78/4 67/7 74/4

Глубиной проникновения (d_s) принято называть толщину слоя вещества, в котором происходит ослабление микроволнового излучения в e раз:

$$d_s = \frac{l}{(1/2 \omega \mu_0 \mu' \sigma)^{1/2}} \quad (9)$$

Глубина проникновения микроволнового поля в материал может варьироваться от нескольких микрон до нескольких метров, например, при 25°C глубина проникновения излучения с частотой 2.45 ГГц в медь и графит составляет 2.6 и 38 мкм, а в эпоксидную смолу и оксид алюминия – 0.73 и 187 м, соответственно. В том случае, когда геометрические размеры образца существенно больше глубины проникновения в него микроволнового излучения, нагревание образца становится неравномерным.

Особый интерес представляет взаимодействие микроволнового поля с веществами, обладающими ионной проводимостью. Несмотря на то, что ионы на несколько порядков тяжелее электронов и, из-за этого значительно менее подвижны, нагревание вещества за счет протекания ионных токов играет существенную роль при микроволновой обработке таких материалов, как например силикатные стекла. При наложении электромагнитного поля низкой частоты происходит перемещение ионов по вакантным позициям, что приводит к возникновению объемного заряда в веществе. Облучение полем с более высокой частотой приводит к возбуждению колебаний, например, колебанию ионов щелочных металлов в решетке силикатов. Эффективность нагревания вещества за счет ионной проводимости практически не зависит от частоты микроволнового излучения, однако сильно зависит от температуры, поскольку с ее повышением подвижность ионов сильно возрастает.

Помимо описанных выше закономерностей распространения микроволнового излучения и взаимодействия последнего с веществом существенную роль в процессе микроволнового нагревания играют и теплофизические свойства обрабатываемого образца, поскольку эффективность и равномерность нагревания зависит не только от диэлектрических свойств образца, но и от его способности распределять выделившееся тепло по

своему объему. Так, основной причиной неравномерного нагревания образцов является резкое увеличение значения фактора диэлектрических потерь с ростом температуры. При этом скорость диссипации теплоты в объеме образца оказывается недостаточной и в нем образуются зоны с более высокой температурой, в которых, поглощение микроволнового излучения происходит более интенсивно. Таким образом, несмотря на то, что в соответствии с широко распространенным мнением одним из главных преимуществ микроволнового нагревания является равномерность распределения теплоты по объему образца, условия эксперимента, позволяющие избежать возникновения резких перепадов температуры по объему нагреваемого образца, следует подбирать более тщательно.

Таким образом, эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем определяют три основные характеристики:

1. Электронная и ионная проводимость.

Существует оптимальный диапазон электронной проводимости, при котором обеспечивается наиболее эффективное взаимодействие вещества с микроволновым полем: хорошие *изоляторы прозрачны* для микроволнового поля, а вещества с высокой электронной проводимостью (*металлы*) из-за возникновения на их поверхности замкнутых токов *отражают* микроволновое излучение.

Литературные данные о микроволновой обработке веществ с высокой ионной проводимостью позволяют утверждать, что подобные вещества обладают весьма высокой поглощающей способностью. Отсутствие веществ, отражающих микроволновое поле вследствие высокой ионной проводимости, объясняется недостаточной концентрацией свободных ионных носителей заряда и их относительно малой подвижностью даже в лучших ионных проводниках.

2. Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь.

В данном случае также существует некий оптимальный диапазон значений фактора диэлектрических потерь, определяющего поглощающую способность

вещества, поскольку его увеличение влечет за собой уменьшение глубины проникновения микроволнового поля в образец. Таким образом, чем лучше вещество поглощает, тем меньший по размеру образец можно равномерно нагревать в микроволновом поле.

3. Теплопроводность

Для эффективного и, главное, равномерного нагревания вещества необходимо, чтобы оно обладало достаточно высокой теплопроводностью. В связи с увеличением поглощающей способности вещества с ростом температуры, при обработке веществ с низким значением теплопроводности обычно возникают локальные перегревы и образуются уже упоминавшиеся «горячие точки», поскольку выделившаяся теплота не успевает равномерно распределиться по объему обрабатываемого вещества. Для равномерного нагревания вещества микроволновым излучением необходимо, чтобы данное вещество обладало достаточно высокой теплопроводностью. При этом чем лучше поглощает вещество и чем сильнее его поглощающая способность зависит от температуры, тем большей теплопроводностью оно должно обладать для того, чтобы равномерно прогреваться в микроволновом поле.

Описанная выше совокупность особенностей поведения обрабатываемых в микроволновом поле веществ позволяет сформулировать основные критерии подбора химических систем, которые будут эффективно взаимодействовать с микроволновым полем, а также определить круг задач, которые могут быть решены с использованием этого способа подвода теплоты к конденсированным средам:

1. Для того, чтобы избежать неравномерного распределения температуры в объеме нагреваемого тела, обрабатываемые в микроволновом поле вещества должны обладать достаточно высокой теплопроводностью. При этом в каждом конкретном случае необходимо экспериментально определить максимальный размер образца исследуемого вещества (или смеси веществ), который можно равномерно нагреть по всему объему.

2. Вещества, которые можно нагревать при помощи микроволнового излучения, должны обладать либо высоким значением фактора диэлектрических потерь (то есть в их структуре должны содержаться *подвижные* диполи с достаточно *большим* дипольным моментом), либо высокой электронной, дырочной или ионной проводимостью. Следует учитывать, что при значениях удельного сопротивления менее $\sim 10^{-5}$ Ом*м обрабатываемое вещество начинает активно отражать микроволновое излучение. Необходимо также отметить, что проводимость и диэлектрические свойства обрабатываемых веществ зависят от температуры, и, таким образом, в процессе нагревания механизм поглощения может измениться не только за счет химических превращений в веществе, но и за счет изменения параметров поглощения веществом микроволнового излучения.

2.2. Конструкция устройств для микроволновой обработки

Типичное микроволновое устройство, используемое для нагревания образцов, состоит из четырех основных элементов: магнетрона, микроволнового резонатора, смесителя и волновода (рис. 4). Микроволновое излучение генерируется магнетроном, передается в рабочее пространство (в резонатор), в котором смеситель распределяет поступающее излучение по различным направлениям. При этом доля поступающей в резонатор энергии, поглощаемая веществом, зависит от размера образца и его диэлектрических характеристик.

Магнетрон представляет собой цилиндрический диод. На диод налагается магнитное поле, которое направлено вдоль катода. В аноде находится кольцо из взаимосвязанных объемных резонаторов, так что потенциал между анодом и катодом достигает нескольких тысяч вольт. Генерируемые электроны в магнитном поле резонируют и передают энергию антенне, заключенной в вакуумированную трубку, и генерирующей микроволновое поле.

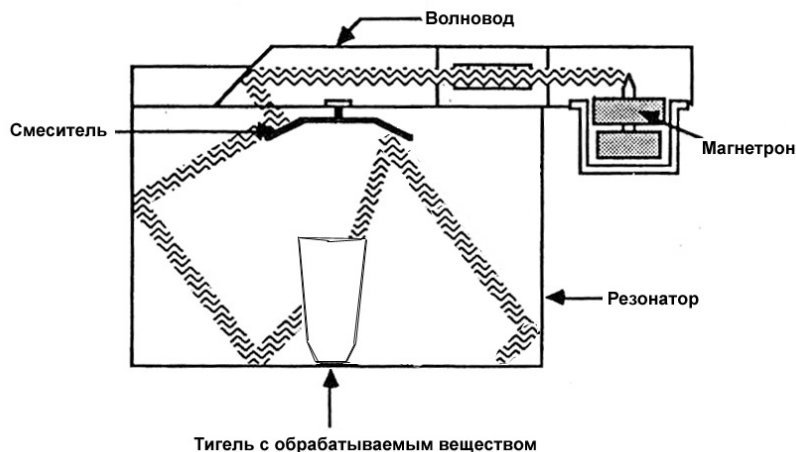


Рис. 4. Основные элементы системы для микроволнового нагрева

В неперестраиваемом магнетроне осцилляторы сконструированы таким образом, что излучают энергию определенной частоты. В большинстве бытовых микроволновых устройств используется неперестраиваемый магнетрон с выходной частотой 2450 ± 13 МГц. Такой магнетрон потребляет из сети мощность примерно 1200 Вт, которые преобразуются в 600 Вт электромагнитной энергии. Остальная энергия превращается в теплоту, которая рассеивается с помощью воздушного охлаждения.

При оценке мощности бытовых микроволновых систем используется не полная выходная мощность магнетрона, а усредненная величина, которая реализуется в результате цикличности его работы. При этом используется понятие коэффициента заполнения магнетрона – отношение времени, в течение которого магнетрон включен (t_1), ко времени его развертки (t_p). Например, если $t_1 = 5$ с, а $t_p = 10$ с, коэффициент заполнения составляет 0,5. Таким образом, чтобы получить среднюю мощность излучения 300 Вт (половина выходной мощности магнетрона), магнетрон бытовой микроволновой печи должен быть включен в течение некоторого промежутка времени t_1 и выключен в течение того же промежутка t_2 . Бытовые микроволновые печи обычно имеют время развертки, равное $t_p = t_1 + t_2 = 10$ с. Столь продолжительное время развертки нежелательно при микроволновой обработке веществ и материалов, поскольку

при длительном отключении магнетрона (5 с при коэффициенте заполнения 0,5) потери теплоты могут быть достаточно велики.

Полная выходная мощность магнетронов бытовых микроволновых печей, как правило, составляет 600-700 Вт. Ее можно оценить косвенно, определяя температуру фиксированной массы воды, способной поглотить практически всю энергию, поступающую в резонатор. Обычно кажущуюся выходную мощность определяют, измеряя температуру 1 л воды, нагреваемого в течение 2 мин при полной мощности магнетрона.

В общем виде уравнение, используемое для расчета кажущейся выходной мощности, имеет вид:

$$P = Kc_p \Delta Tm / t \quad (10)$$

где P – кажущаяся мощность, поглощенная веществом, Вт; K – коэффициент пересчета термодинамических калорий/мин в Вт, c_p – удельная теплоемкость (в кал/град); $\Delta T = T_k - T_n$ (разность конечной и начальной температур, °C), m – масса образца, г, t – время, с. Если нагреваемым объектом является вода, уравнение (10) можно упростить:

$$P = 35\Delta Tm / t \quad (11)$$

где числовой коэффициент включает коэффициент пересчета и теплоемкость воды. Правильность определения мощности зависит от местоположения образца внутри резонатора и от идентичности используемых контейнеров. Поскольку коэффициент рассеяния диэлектрика и потери в виде излучения зависят от температуры, следует использовать одну и ту же начальную температуру и приблизительно одинаковые ΔT . Определение мощности проводится наиболее точно, если в качестве начальной выбрана температура воды $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

На выходную мощность магнетрона заметно влияет перегрев, возникающий вследствие отражения части излучения обратно в магнетрон. Режимы, при которых обеспечивается передача энергии из одной среды в другую без отражения, называют согласованием волновых сопряжений. Таким образом, если микроволновое излучение от магнетрона попадает на образец и не

отражается, значит, система хорошо согласована. Если же имеет место отражение, систему называют рассогласованной. Несогласованность может привести к перегреву магнетрона, потерям в энергии выхода или даже к выходу магнетрона из строя.

Для защиты магнетрона в случае рассогласования и для достижения необходимой выходной мощности созданы устройства, устраняющие отражение микроволнового излучения. В бытовых микроволновых печах такие устройства обычно отсутствуют, но в производственных микроволновых системах они предусмотрены. Наиболее часто в таких системах используется выходной циркулятор (ферритовый вентиль, или, так называемая, развязка Фарадея), позволяющий микроволновому излучению распространяться в прямом направлении, но направляющие отраженное излучение к нагрузке (массивный ферритовый стержень), находящейся за пределами резонатора, где энергия рассеивается в виде тепла, не причиняя вреда микроволновому устройству.

Микроволновое излучение, генерируемое магнетроном, передается в приемник (резонатор) с помощью волновода. Волноводы конструируют из отражающих материалов, например из листового металла, причем так, что они направляют микроволновое излучение в резонатор, не вызывая рассогласования.

При попадании в резонатор микроволновое излучение, многократно отражается от стенок. Чтобы добиться равномерного нагревания, при конструировании микроволновой системы необходимо учитывать направление отраженного излучения и возможность возникновения в резонаторе стоячих волн. Кроме того, равномерность нагревания можно значительно увеличить, если помещать образцы на вращающийся держатель. Существуют вращающиеся держатели, непрерывно поворачивающиеся на 360° или циклически в обе стороны на 180° . Попеременное вращение в двух любых направлениях используют, если к обрабатываемым образцам подсоединены различные датчики.

2.3. Измерение температуры образца в микроволновом поле

Корректное измерение температуры процесса при использовании микроволнового нагрева представляет собой чрезвычайно сложную проблему. Неудачный способ ввода датчика, обеспечивающего измерение температуры, и помехи, наводимые микроволновым полем на измерительное устройство, могут привести к большим ошибкам в оценке температуры и, соответственно, эффективности микроволнового нагрева. Рассмотрим основные сложности, возникающие при измерении температуры в процессе микроволнового нагрева.

Применение обычных биметаллических термопар в процессе микроволнового нагрева невозможно, поскольку высокочастотное электромагнитное поле генерирует дополнительные токи в термопаре и наводит помехи на измерительные устройства. Кроме того, внесение металлического объекта в резонатор изменяет распределение мощности микроволнового поля и может привести к возникновению локальных перегревов. Единственным решением этой проблемы является использование экранированной термопары, заземленной на стенку резонатора. При этом необходимо заранее определить положение, при котором термопара не нарушит равномерное распределение микроволновой энергии по объему резонатора. В настоящее время экспериментально и с использованием расчетов установлен вид распределения электромагнитного поля по резонаторам, имеющим различную геометрию.

В том случае, когда образец обладает достаточно большими размерами, создающиеся в ходе микроволнового нагрева градиенты не позволяют точно охарактеризовать температуру образца с использованием одного пробника.

Помимо этого, для точного измерения температуры необходимо создать хороший контакт между образцом и пробником измерительного устройства, что может быть затруднено, если образец изменяет свой объем или перемещается в ходе эксперимента.

Использование других контактных методов измерения температуры сильно затруднено такими эффектами, как нагревание датчика, экранировка и образование локальных перегревов в районе контакта пробника с нагреваемым телом.

При использовании оптических приборов для измерения температуры необходимо установить точную корреляцию между излучательной способностью образца в данном диапазоне длин волн и его температурой. Помимо температуры интенсивность излучения зависит от состояния поверхности образца и его гомогенности. Погрешность измерения температуры образца с реальной излучательной способностью ε_r при использовании для расчетов табличного значения излучательной способностью ε_0 определяется из следующего уравнения:

$$dT = \frac{2(\varepsilon_r - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_r + \varepsilon_0)C_2} \lambda T^2 \quad (12)$$

где C_2 – константа, равная $1.4387 \cdot 10^4$ мкм*К, λ - длина волны излучения, на которой производится измерение температуры.

В том случае, если между оптическим устройством для измерения температуры и нагреваемым объектом расположена преграда (в микроволновых печах рабочая камера обычно экранирована металлической сеткой) необходимо учитывать ослабление излучения нагреваемого объекта при его прохождении сквозь преграду. При этом необходимо учитывать, что коэффициент ослабления существенно зависит от длины волны излучения. Преодолеть вышеуказанные сложности возможно с использованием пирометра, измеряющего температуру по соотношению интенсивностей излучения исследуемого объекта на двух разных длинах волн.

2.4. Спекание порошков с использованием микроволновой обработки

Одна из самых развитых областей применения микроволнового излучения – сушка, обжиг, спекание, плавления и другие энергоемкие процессы, сопутствующие получению керамических материалов. В табл. 2 приведены основные стадии обработки различных керамических материалов, реализуемые в настоящее время с использованием микроволнового излучения в промышленных и полупромышленных масштабах.

Таблица 2. Использование микроволнового излучения для реализации энергоемких процессов, сопутствующих получению различных керамических материалов

Материалы	Процессы									
	Термообработка	Выжигание связи	Обжиг	Сушка	Рост волокон	Сращивание	Плавление	Спекание	Получение	Залечивание макродефектов
Конструкционная керамика		X		X		X		X	X	
Композитная керамика						X		X		
Ферроэлектрики	X	X	X					X		
Ферриты		X						X		
Огнеупорные материалы			X	X			X	X		
Сверхпроводники		X		X				X	X	
Стекла					X		X		X	
Цементы										X
Минералы			X	X				X		

Начиная с 70-х годов XX века появилось большое число работ, посвященных использованию микроволнового нагрева для спекания различных веществ: от слабопоглощающих (Al_2O_3 , TiO_2) до активно взаимодействующих с микроволновым полем уже при комнатной температуре

(SiC, TiB₂, B₄C). Основными достоинствами микроволнового спекания являются высокая скорость и большая равномерность нагрева.

Большое значение при спекании в микроволновой печи имеет конструкция камеры, в частности теплоизоляция образца и подвод устройства для измерения температуры. Оптимальная конструкция камеры для проведения микроволновой обработки компактированных образцов приведена на рис. 5. Подобное устройство рабочей камеры позволит обеспечить равномерное нагревание образцов, а также с достаточно высокой точностью проводить измерения их температуры.

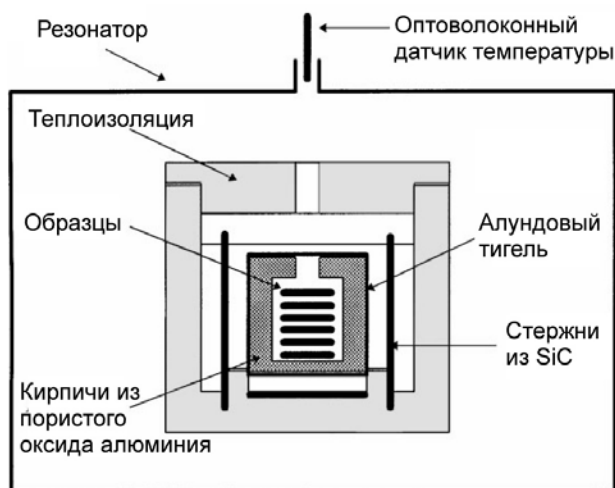


Рис. 5. Конструкция камеры для проведения микроволновой обработки компактированных образцов.

Эксперименты по спеканию индивидуальных оксидов, в частности оксидов алюминия и циркония в микроволновой установке с частотой излучения 2.45 ГГц впервые были проведены еще в 1976 году. При этом довольно быстро были установлены как преимущества (высокая скорость спекания, равномерное нагревание всего объема образца), так и специфические недостатки микроволновой обработки (сложность измерения температуры и опасность возникновения локальных перегревов). Дальнейшее развитие работ в области спекания порошков в микроволновом поле позволило выявить весьма

интересные закономерности этого процесса, проявляющиеся практически независимо от химической природы спекаемого порошка:

1. При рассмотрении температурной и временной зависимости изменения плотности образцов при спекании в микроволновой печи и печи электросопротивления (рис. 6а и 6б – на рисунках приведены данные для керамики на основе диоксида циркония, однако похожие результаты получаются и при спекании в микроволновом поле практически любых порошков) видно, что при низкотемпературной выдержке значительно более высокой плотностью характеризуются образцы, спеченные в микроволновом поле. Тем не менее плотности, близкие к рентгеновской, достигаются в обоих случаях лишь при температурах порядка 1500°C. В целом вид кривых зависимости плотности образцов от продолжительности процесса

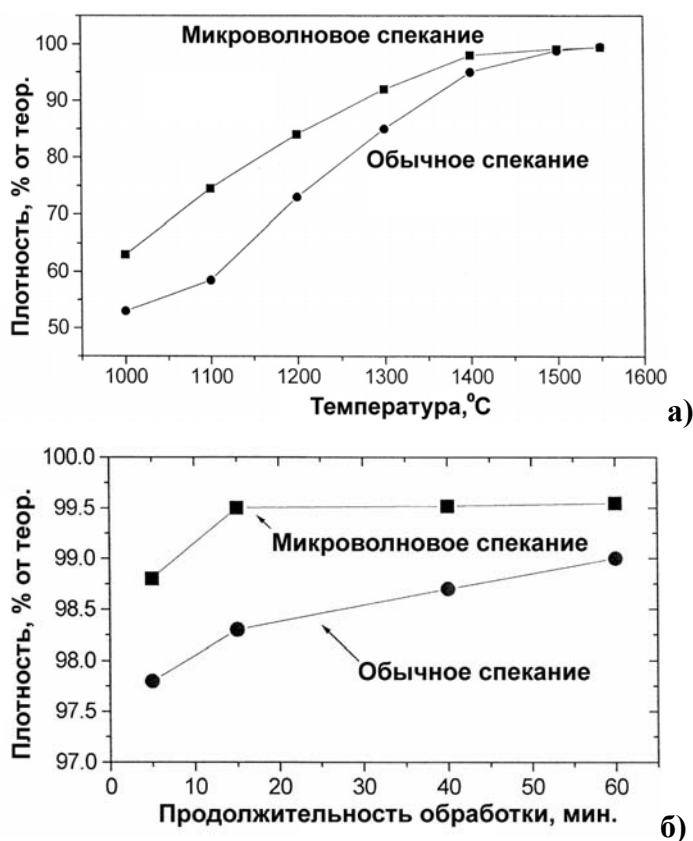


Рис. 6. Зависимости плотности образцов ZrO_2 от температуры (продолжительность обработки – 60 мин.) (а) и продолжительности спекания (температура обработки – 1500°C) (б).

свидетельствуют о том, что при микроволновом воздействии спекание протекает с существенно более высокой скоростью.

2. При одинаковой плотности образцы, спеченные в микроволновом поле, характеризуются значительно меньшими размерами кристаллитов (рис. 7). Данная особенность микроволнового спекания связана с интенсификацией зернограничной диффузии, что приводит к превалированию процессов уплотнения за счет удаления открытой пористости над процессами роста зерна керамики.

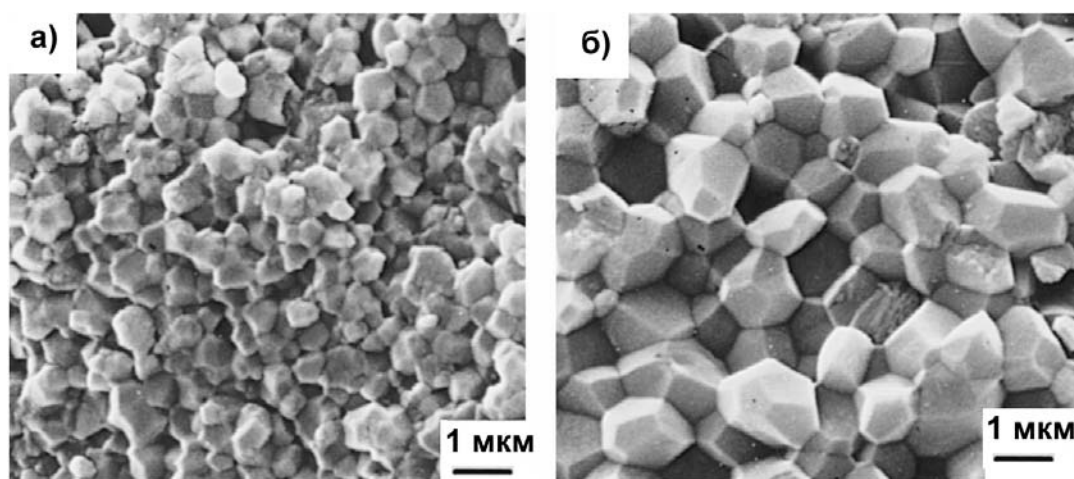


Рис. 7. Микроструктура образцов ZrO_2 , спеченных в микроволновой (а) и обычной (б) печах.

3. Сопоставление многочисленных экспериментальных данных позволяет высказать предположение о том, что влияние микроволновой обработки на процессы усадки и роста зерен при спекании сильнее проявляется в веществах, обладающих ионной проводимостью, чем в диэлектриках. По-видимому, это можно связать с интенсификацией диффузионных процессов за счет возбуждения микроволновым полем ионных токов в обрабатываемых веществах с ионной проводимостью.

В последнее время появилось значительное количество работ по спеканию оксидных порошков сложного состава, таких как цирконат-титанат свинца и смешанный цирконат ниобия и магния (PZT и PMNT), используемые в

качестве пьезоэлектриков. С использованием мощной (3 кВт) микроволновой системы, характеризующейся частотой излучения 2.45 ГГц, было проведено спекание порошков марганец-никелевых, никель-цинковых и никель-медь-цинковых ферритов. Деграция керамики с «микроволновой» предысторией при обжиге протекает с существенно более низкой скоростью, что связано как раз с малым размером зерна. Полученная керамика была использована для создания многослойных чипов. Показано, что магнитные свойства устройств, изготовленных из керамики с «микроволновой» предысторией не уступают свойствам чипов, изготовленным по стандартным промышленным технологиям, в то время как продолжительность процесса изготовления существенно сокращается.

Микроволновая обработка также с успехом применяется для проведения такого технологически сложного процесса как спекание нанокристаллических порошков. В работах, посвященных спеканию нанопорошков гидроксилпатита, было установлено, что за 5 минут обработки компактированные образцы достигают плотности 95%, а за 15 минут – 98% от теоретической. Величина микротвердости керамических образцов гидроксилпатита при этом достигает рекордного значения 5.9 ± 0.8 ГПа.

В настоящее время одной из основных фундаментальных проблем исследования спекания в микроволновом поле является выявление эффектов специфического "нетермического" воздействия микроволнового поля на процессы уплотнения образцов. Данную задачу спецпрактикума можно рассматривать как один из возможных подходов к решению этой проблемы.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез прекурсоров

А. В качестве прекурсоров для получения керамики на основе оксида хрома в данной задаче следует использовать продажный реактив оксида хрома (Cr_2O_3 ч.д.а.), а также оксид хрома, полученный разложением сульфата хрома

($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, х.ч.) при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 12 часов в муфельной печи. Для контроля полноты протекания процесса разложения проводится рентгенофазовый анализ образцов (см. п. 3.2).

Б. Синтез порошков кобальтитов производится разложением смеси соответствующих нитратов ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – все реактивы марки х.ч.) , взятых в стехиометрических количествах. Смесь нитратов, помещенную в тигель, аккуратно плавят и разлагают на пламени газовой горелки до окончания выделения газообразных продуктов (ВНИМАНИЕ! – Данную процедуру следует проводить только под тягой!). Затем полученный порошок перетирают в ступке и подвергают отжигу в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 12 часов с промежуточным (после 6 часов отжига) помолом в планетарной мельнице.

В. Синтез порошков манганитов производится разложением смеси соответствующих нитратов, взятых в стехиометрических количествах. ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – все реактивы марки х.ч.) , взятых в стехиометрических количествах. Смесь нитратов, помещенную в тигель, аккуратно плавят и разлагают на пламени газовой горелки до окончания выделения газообразных продуктов (ВНИМАНИЕ! – Данную процедуру следует проводить только под тягой!). Затем полученный порошок перетирают в ступке и подвергают отжигу в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 12 часов с промежуточным (после 6 часов отжига) помолом в планетарной мельнице.

Подготовка образцов для спекания проводится по следующей методике: порошки подвергают механическому помолу в планетарной мельнице в течение 30 мин с целью измельчения частиц для увеличения спекаемости. Помолотые порошки характеризуют с использованием метода динамического светорассеяния (см. п. 3.2).

Из полученных порошков прессуют таблетки ($d = 0.8$ см) при давлении $P = 5$ т/см² (с добавлением пластификатора (1 масс.% насыщенного водного

раствора поливинилового спирта). После прессования определяют геометрическую плотность неспеченных образцов (см. п. 3.4.1). Для достижения высокой конечной плотности спеченных образцов необходимо, чтобы относительная плотность "сырых" образцов составляла не менее 55% от теоретической. Выжигание пластификатора проводят выдержкой таблетированных образцов при температуре 600°C в течение 5 часов в муфельной печи (скорость нагрева 3°/мин.).

3.2. Характеризация прекурсоров

3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенографические исследования проводят на дифрактометре ДРОН-3М (НПО «Буревестник», СССР) в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Co K_α излучения (ср. длина волны $\lambda=1.79021 \text{ \AA}$, никелевый β -фильтр). Съемку проводят в кварцевых кюветах с использованием держателя образца для текстурных исследований без усредняющего вращения. Регистрация ведется в пошаговом режиме на интервале углов $2\theta = 25 - 60^\circ$ с шагом по $2\theta \ 0.1^\circ$ при экспозиции в точке 2с - для фазового анализа. Данные РФА приводят в отчете.

3.2.2. Определение распределения агрегатов частиц порошка по размерам методом динамического светорассеяния

Распределение агрегатов частиц по размерам в образцах анализируют методом динамического светорассеяния в водной среде с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22. Измерения проводятся в диапазонах размеров частиц 0.2-100 мкм с предварительным суспендированием образца ультразвуком малой интенсивности в течение 30 секунд. Результаты измерений в виде гистограмм приводят в отчете. на основании результатов измерений делается вывод о влиянии химической предыстории порошка на его микроморфологию.

3.3. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом и обычном термическом воздействии

3.3.1. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом воздействии

Спекание при микроволновом воздействии проводят в печи MultiLab 2.5 (выходная мощность - 2,4 кВт, частота – 2,45 ГГц) по следующей методике: таблетированные образцы помещают в теплоизоляционный бокс из пористого оксида алюминия в засыпке из крупнокристаллического MgO.

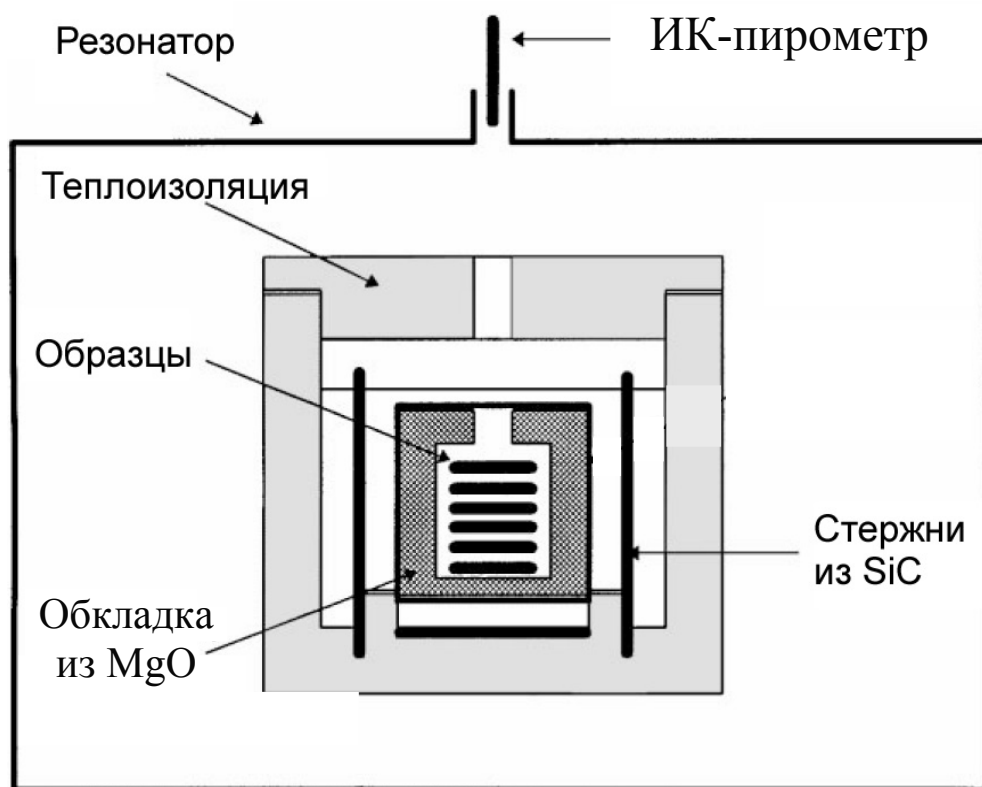


Рис. 8. Схема бокса для проведения спекания при микроволновом воздействии.

В качестве поглотителя микроволнового излучения для предварительного нагрева образцов, не поглощающих микроволновое излучение при комнатной температуре, используют стержни из SiC (рис. 8). Контроль температуры поверхности образцов при спекании осуществляют при помощи оптического пирометра (точность измерения температуры $\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Первоначально образцы быстро нагревают до температуры 800°C , после чего нагрев до температуры спекания

А. 1400, 1500 и 1600°C,

Б. 1100, 1200 и 1300°C,

В. 1100, 1200 и 1300°C,

производится со скоростью 5 град/мин с последующей изотермической выдержкой в течение 2 часов и охлаждением 5 град/мин до 800°C, после чего образец охлаждают с печью.

3.3.2. Спекание таблетированных образцов оксида хрома (III) при обычном термическом воздействии

Контрольные эксперименты по обычному термическому спеканию проводят в муфельной печи. Режим нагревания аналогичен приведенному выше.

3.4. Характеризация спеченных образцов

3.4.1. Определение геометрической плотности образцов.

Для определения геометрической плотности керамических образцов таблетки шлифуют для устранения неровностей поверхности, после чего измеряют их линейные размеры с точностью 0.01 мм и массу с точностью 0.001г. Плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{отн.}} = \frac{m_{\text{возд.}}}{\pi(d/2)^2 h \cdot \rho_{\text{теор.}}}$$

где m – вес таблетки на воздухе, d – ее диаметр, а h – толщина, $\rho_{\text{теор.}}$ – теоретическая плотность вещества (плотность идеального монокристалла).

Результаты измерения относительных плотностей таблеток до и после проведения отжигов приводят в отчете в виде таблицы или графика.

3.4.2. Растровая электронная микроскопия шлифов спеченных образцов.

Микроструктуру спеченных образцов исследуют с помощью электронного микроскопа Supra 50VP (Leo, Германия) с ускоряющим напряжением $U = 1-10$ кВ, работающего в режиме сканирования. Для

исследования микроструктуры образцов необходимо приготовить шлифы по следующей методике: от образца откалывают кусок размером от 1/3 до 1/4 таблетки. Далее одну из поверхностей скола обрабатывают наждачной бумагой различной зернистости (сначала более грубой, а затем более мелкой), после этого шлифуют полученную поверхность при помощи куска ткани, а затем полученный шлиф подвергают термическому травлению при 1000-1300°C. Микрофотографии образцов, спеченных при микроволновом и термическом воздействии приводят в отчете.

На основании результатов растровой электронной микроскопии и измерений геометрической плотности спеченных образцов делается вывод о целесообразности использования микроволнового воздействия для получения высокоплотной керамики на основе данных оксидных соединений.

4. Контрольные вопросы

1. Что такое микроволновое излучение?
2. Назовите основные особенности микроволнового нагрева по сравнению с обычным термическим нагреванием.
3. Каковы основные механизмы трансформации веществом энергии микроволнового поля в тепловую энергию?
4. Почему электронная и ионная поляризации не вносят вклада в нагревание вещества микроволновым излучением?
5. Что такое глубина проникновения микроволнового поля в вещество? От чего она зависит?
6. От каких параметров зависит средняя мощность нагрева микроволновым полем?
7. Чем определяется эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем?
8. Перечислите принципиальные элементы конструкции устройства для микроволнового нагрева.
9. Как устроен магнетрон?

- 10.Каким образом можно определить кажущуюся выходную мощность устройства для микроволнового нагрева?
- 11.Каким образом можно защитить магнетрон от попадания отраженного излучения?
- 12.Почему затруднительно использовать контактные методы измерения температуры образца при микроволновом нагревании?
- 13.Каким образом возможно измерение температуры образца в процессе микроволнового нагрева?
- 14.С какой целью производится помол порошков перед проведением спекания?
- 15.Опишите конструкцию бокса для проведения спекания при микроволновом воздействии.
16. Каковы особенности процессов спекания при микроволновом воздействии?

5. Рекомендуемая литература

1. Microwave processing of materials (под ред. D.E. Stein) – Washington D.C.: National Academy Press. 1994. 150 p.
2. Thostenson E.T., Chou T.-W. Microwave processing: Fundamentals and Applications // Composites: Part A 30, 1999, P. 1055-1071.
3. Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах – М.: Мир. 1991. 333 с.
4. Ванецев А.С. Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров // Канд. Дисс. Москва. 2004. 142 с.
5. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High-temperature microwave processing of materials // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 34. 2001. P. R55-R75.