

ВЛИЯНИЕ ВЧ-ПОЛЯ НА ПРОТЕКАНИЕ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Показано, что электрическое поле высокой частоты оказывает существенное воздействие на протекание твердофазовых реакций синтеза керамических материалов, снижает температуру синтеза и сокращает длительность протекания реакций.

Ключевые слова: ВЧ-поле, твердофазовые реакции, спекание.

Как показывает термодинамический анализ, твердофазные реакции образования основных кристаллических фаз технической керамики (силикатов, алюминатов, титанатов, цирконатов, станнатов и т.д.) из оксидов возможны уже при комнатной температуре ($\Delta G < 0$). Так, изменение энергии Гиббса в результате реакции синтеза из оксидов титаната свинца при 298 К составляет 60,17 кДж/моль, а при 1273 К — 60,41 кДж/моль, т.е. практически не зависит от температуры. Такие реакции, как правило, экзотермичны, их тепловой эффект весьма значителен и мало зависит от температуры. В случае инициирования этих реакций при относительно низких температурах они сопровождаются большим выделением теплоты, что способствует их дальнейшему развитию.

Константа скорости химической реакции, как и химическое средство, является скалярной величиной. В соответствии с принципом симметрии Кюри макроскопическое явление в какой-либо системе не может иметь элементов симметрии больше, чем вызвавшая его причина, т.е. непосредственная взаимосвязь возможна только между явлениями, имеющими одинаковую тензорную размерность. Это следует учитывать при анализе методов интенсификации твердофазных химических реакций. Так, трудно ожидать непосредственного увеличения константы скорости реакций вследствие действия таких векторных величин, как напряженность электрического, магнитного поля, векториальный тепловой поток и т.д. Однако пристального внимания заслуживает действие высокочастотных (ВЧ) электрических полей.

Термодинамический анализ показывает, что химический потенциал вещества μ изменяется при наложении электрического поля с напряженностью E вследствие работы, производимой полем при поляризации вещества:

$$\mu(T, E) = \mu(T, 0) - M(\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E^2 / 2\rho. \quad (1)$$

Здесь T — абсолютная температура; M — молярная масса вещества; ε — его диэлектрическая проницаемость; ε_0 — электрическая постоянная; ρ — плотность вещества.

В соответствии с (1) изменение энергии Гиббса ΔG в случае протекания реакции при действии электрического поля можно представить в виде:

$$\Delta G(T, E) = \Delta G(T, 0) - \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\rho_i}. \quad (2)$$

Здесь ν_i — стехиометрические коэффициенты веществ, принимающих участие в химической реакции.

Рассчитанное по формуле (2) изменение энергии Гиббса при воздействии электрического поля на протекание реакции образования, например, титаната свинца из оксидов составляет $7 \cdot 10^{-5}$ Дж/моль, т.е. пренебрежимо мало. Таким образом, следует ожидать воздействия электрического поля не на термодинамические характеристики веществ, а на кинетику химических реакций.

Высокочастотное поле, вследствие механизма диэлектрических потерь, вызывает активацию прежде всего дефектных участков структуры вещества. В то же время именно эти области твердого тела являются наиболее реакционноспособными.

Авторами экспериментально исследовано воздействие электрического поля с частотой 40,68 МГц и максимальной выходной мощностью 70 Вт на синтез титаната свинца, цирконата свинца, пьезоэлектрического твердого раствора цирконат-титанат свинца (ЦТС), сверхпроводящих фаз, клинкерных минералов, на термическое разложение твердых веществ.

При исследовании синтеза титаната свинца степень протекания реакции α рассчитывали по количеству непрореагировавшего свободного оксида свинца. Зависимость степени превращения от времени при действии ВЧ-поля и без него определяли при различных температурах. Во всех случаях образец разогревали до требуемой температуры в течение 30 мин, выдерживали при ней 15 мин, затем подавали ВЧ-поле на различное время.

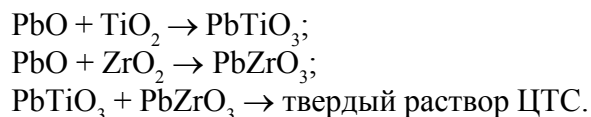
В случае термического нагрева (без действия ВЧ-поля) образование титаната свинца начинается при 500 °С, однако реакция при этой температуре протекает медленно. При изотермической выдержке в течение 1 ч только 8 % оксида свинца вступает во взаимодействие. При температуре 600 °С реакция протекает более интенсивно. Степень превращения изменяется от 0,17 при изотермической выдержке в течение 5 мин до 0,79 при выдержке образца в течение 1 ч. При увеличении температуры до 700 °С и изотермической выдержке в течение 1 ч реакция заканчивается практически полностью ($\alpha = 0,93$). Наименьший разброс значений константы скорости реакции получен при расчете по уравнению анти-Яндера. Расчетное значение энергии активации составило 197 кДж/моль, что близко к литературным данным.

В случае воздействия ВЧ-поля синтез титаната свинца начинается при нагреве смеси оксидов свинца и титана до 300 °С и приложении поля в течение 5 мин. При действии ВЧ-поля в течение 20 мин при этой температуре $\alpha = 0,8$, тогда как при термическом нагреве такая степень превращения достигается только при 600 °С и выдержке в течение 1 ч. При 600 °С для полного завершения реакции достаточно воздействия поля в течение всего 5 мин ($\alpha = 0,98$). Расчетное значение энергии активации реакции синтеза титаната свинца при воздействии ВЧ-поля составляет 57 кДж/моль.

Аналогичные результаты получены при исследовании действия ВЧ-поля на реакцию синтеза цирконата свинца. В этом случае расчетное значение энергии активации реакции составляет: без ВЧ-поля—117 кДж/моль; при действии ВЧ-поля—47 кДж/моль.

Полученные результаты показывают, что электрическое поле высокой частоты оказывает существенное воздействие на протекание твердофазных реакций синтеза титаната и цирконата свинца, снижая температуру нагрева смеси оксидов на 300–500 °С и значительно сокращая длительность протекания реакций. Расчетное значение энергии активации реакций уменьшается в 2,5–3,5 раза при действии на систему ВЧ-поля.

Эксперименты по изучению кинетики связывания PbO при образовании пьезоэлектрического твердого раствора ЦТС в процессе термического нагрева без действия ВЧ-поля показали, что взаимодействие оксидов начинается при 600 °С, интенсивно протекает при 700 °С и заканчивается полностью при 800 °С и изотермической выдержке в течение 20 мин. Однако степень превращения α , рассчитанная по количеству непрореагировавшего PbO, недостаточно полно характеризует завершенность образования твердого раствора ЦТС. Оно происходит по следующей схеме:



Отсутствие в исходной смеси свободного оксида свинца еще не свидетельствует о том, что образовался твердый раствор ЦТС. Для определения завершенности его формирования был использован рентгенофазовый анализ.

Полученные результаты показывают, что при термическом нагреве образование твердого раствора ЦТС начинается лишь при 1 000 и заканчивается при 1 200 °С. При действии ВЧ-поля оксид свинца вступает в реакцию уже при температуре нагрева смеси 300 °С. Практически весь PbO вступает во взаимодействие при 500 °С и действии поля в течение 15 мин ($\alpha = 0,98$), в то время как при термическом нагреве это происходит лишь при 800 °С.

Образование твердого раствора ЦТС из оксидов при воздействии ВЧ-поля происходит при значительно более низких температурах, чем при обычном нагреве исходной смеси. Уже при 200 °С и времени действия ВЧ-поля 20 мин продукт синтеза не содержит свободных оксидов и на 70 % состоит из твердого раствора ЦТС. При температуре 600 °С и действии поля в течение 20 мин процесс практически заканчивается — синтезированный образец на 95 % состоит из твердого раствора ЦТС. Таким образом, при действии ВЧ-поля механизм реакции оказывается измененным.

При исследовании влияния ВЧ-поля на синтез ВТСП-керамики системы BaO–CuO–Y₂O₃ установлено, что энергия ВЧ-поля интенсивно поглощается оксидами меди и бария при температуре 300–400 °С, способствуя возбуждению твердофазной реакции синтеза соединения YBa₂Cu₃O₇. Для оптимального синтеза ВТСП-керамики необходимо использовать следующий режим: температура предварительного нагрева шихты на воздухе в электрической печи 700 °С с выдержкой при этой температуре в течение 0,5 ч; воздействие ВЧ-поля в течение 0,5 ч. Эффект действия ВЧ-поля существенно уменьшается в случае протекания в системе эндотермических процессов, например, термической диссоциации BaCO₃, поэтому целесообразно использовать в качестве исходного компонента шихты BaO.

Библиографический список

1. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978. 391 с.
2. Бердов Г.И., Волкова Л.М., Волченкова Н.А., Линник С.И., Полев С.А. Влияние высокочастотного поля на термическое разложение твердых веществ // Изв. СО АН СССР. 1985. № 11. Сер. хим. наук. Вып. 4. С. 75–78.
3. Бердов Г.И., Полев С.А., Шустова З.С. Интенсификация синтеза титаната и цирконата свинца действием высокочастотного электрического поля // Изв. СО АН СССР. 1985. № 11. Сер. хим. наук. Вып. 4. С. 79–82.
4. Балакирев В.Ф., Бердов Г.И., Плетнев П.М., Фотиев В.А. Поглощение энергии ВЧ-поля при синтезе ВТСП-керамики в системе Y–Ba–Cu–O // Получение, свойства и анализ ВТСП-материалов и изделий. Свердловск: УРО АН СССР. 1990. С. 39–41.

P.M. Pletnev, I.I. Rogov. The HF Field Effect in the Process of Solid Phase Reactions in Ceramics Sintering.

The article shows that the high frequency electric field has a significant impact on the course of solid phase synthesis reactions in ceramics, reduces the synthesis temperature and shortens the course of reactions.

Key words: *HF field, solid-phase reaction, sintering.*