

SUMMARY

The problem about owner H_{ps0} -types of oscillations T-of ramifying of rectangular wave guides with crossly - magnetized ferrite stratum and the resonator is solved. The dispersion equations for a determination of resonance frequencies of oscillations as a system of the bound homogeneous simple equations for the chosen cases are obtained. The approximate dispersion equations in an analytical aspect for an onewave case in a ferrite medium are found. Their numerical calculation and the physical analysis for various relations between a resonant wave length, geometrical sizes of waveguides and the material parameters of a gyrotropic medium carried out.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. V. N. Mizernik, N. I. Pyatak. Resonance dissipation electromagnetic wave in T-shaped branching of rectangular waveguides with a transversely magnetized ferrite //Telecommunications and Radio Engineering.- 2003.-V.58, N11-12.- P.44-55.
2. Ермак Г.П., Мизерник В.Н., Шматько А.А. Определение материальных параметров промышленных тонкопленочных ферритовых образцов /Труды 12-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (КрыМиКо'2002).- Севастополь, 2002.
3. Мизерник В.Н., Пятак Н.И. Собственные электромагнитные колебания поперечно-намагниченного ферритового резонатора в прямоугольном волноводе //Вісник ХНУ. Серія Радіофізика та електроніка.- 2004.- №646, Вип. 2. - С. 218-223.

Поступила в редакцію 28 апреля 2006 г.

УДК 621.793.4.

ФАЗОВИЙ, ЕЛЕМЕНТНИЙ ТА ГРАНУЛОМЕТРИЧНИЙ СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТИЧНО ОТРИМАНИХ ПОРОШКОПОДІБНИХ ПРОДУКТІВ НА ОСНОВІ БОРИДІВ ТИТАНУ

В.В. Бугаєнко, доцент; З.М. Проценко**, доцент; Н.І. Шумакова,*
доцент**

**Сумський державний університет*

***Сумський державний педагогічний університет*

На основі електрохімічних досліджень встановлено механізм процесу електровідновлення бору та титану із комплексних хлоридно-фторидних розплавів на індиферентних електродах. Встановлено фазовий і елементний склад порошкоподібного продукту електролізу, а також гранулометричний на основі мікроскопічних досліджень.

ВСТУП

Нові речовини і матеріали є основою практично всіх галузей народного господарства, що постійно розвиваються, але в першу чергу хімічної промисловості, машинобудування та приладобудування. Серед сучасних актуальних проблем напрямку є радикальне зниження матеріалоемності та енергоемності виробництва, забезпечення господарства країни новими інтерметалевими, керамічними, порошковими матеріалами, які могли б працювати у жорстких специфічних умовах.

Сполуки металів з бором (бориди) складають важливий і широкий клас неорганічних сполук, що відрізняються тугоплавкістю, високою хімічною стійкістю в різних агресивних середовищах, особливими магнітними властивостями, що пояснюється їх специфічною електронною структурою. Висока жаростійкість деяких боридів робить їх

перспективними компонентами жаростійких сплавів, особливо композиційних матеріалів, армованих боридними волокнами чи дисперснозміцненими боридами.

Всі сполуки бору, крім характерних особливостей електронної будови і кристалічної структури, поєднуються також властивістю бору поглинати нейтрони (ізоотоп ^{10}B і меншою мірою природна суміш ізоотопів). Це обумовлює використання сполук бору для виготовлення регулюючих стрижнів реакторів, а також біологічного захисту від нейтронного випромінювання. Особливе значення в цьому мають карбід і нітрид бору, а також деякі бориди металів. Важливу роль відіграють бориди металів при утворенні поверхневих покриттів на сталях, при цьому одержані покриття відрізняються високою зносостійкістю, корозійною та термо- стійкістю в агресивних середовищах.

Широко відомі вогнетривкі властивості деяких боридів, особливо дибориду титану, цирконію і керметів на їх основі, що відрізняються високою стійкістю проти дії розплавлених сталей, чавунів та інших металів і сплавів, що дозволяє виготовляти з боридів захисні чохла термодар, а також різноманітні футерувальні, електродні та інші подібні матеріали і деталі металургійних печей. Діелектричні властивості неметалічних тугоплавких сполук бору використовуються у техніці високих температур, плазмових пристроях, в електротехніці тощо [1-4].

Одним із багатьох методів одержання боридів металів є високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) в розплавлених сольових електролітах, який є перспективним методом одержання порошкоподібних боридів металів та неметалів [5-7] з високою дисперсністю та специфічними фізико-хімічними характеристиками. При електролізі розплавлених середовищ на катоді можливо виділення як елементарних речовин, так і їх сполук, тому електроліз сольових розплавів є одним із перспективних методів отримання тугоплавких, перехідних металів, інтерметалевих сполук тощо, які не виділяються із водних розчинів. Бориди титану різного фазового складу можна отримати тільки електролізом із розплавлених сольових сумішей, у водних розчинах електролітів вони не утворюються [8].

Фазовий, елементний та гранулометричний склад катодного продукту залежить як від складу розплаву, так і від багатьох електрохімічних факторів. Так, залежно від параметрів процесу електролізу (густини струму, температури, матеріалу підкладки, ін.) катодний продукт може утворюватись як у вигляді покриття, так і порошкоподібного продукту різного фазового складу та дисперсності.

Для встановлення технологічних параметрів процесу електрохімічного синтезу боридів титану велике значення має не тільки дослідження механізму електровідновлення бору та титану, а також встановлення взаємозв'язку між параметрами процесу електролізу і фазовим (елементним) складом та дисперсністю порошкоподібного продукту. Проблемі електровідновлення бору, титану та різних сполук бору присвячена доволі велика кількість робіт [9-14], але в літературних джерелах існують різні схеми електровідновлення електроактивних частинок, що можна пояснити як використанням індикаторних електродів із різних матеріалів (графіт, скловуглець, платина, вольфрам тощо), так і різними умовами електролізу (склад електроліту, параметри процесу). До того ж електрохімічні дослідження не завжди підкріплюються мікроскопічними і рентгенофазовими даними, тому дана робота є актуальною і має певне теоретичне та прикладне значення.

Метою даної роботи було дослідження фазового, елементного, гранулометричного складу та мікроструктури порошкоподібних продуктів електролізу, а також встановлення взаємозв'язку між складом продукту і параметрами процесу електросинтезу.

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як електроліт для електролізу ми використовували оксидно-сольові суміші такого складу: $KCl - KBF_4 - K_2TiF_6$, $(KCl - KBF_4 - K_2TiF_6)_{евт.} + (4-10)$ мол. % TiO_2 . Матеріалом підкладки (катодом) слугували пластини із титану та нікелю. Зразки підлягали механічній та хімічній обробці: шліфуванню, поліруванню, знежиренню, травленню. Як анод використовували графіт. Електроліз проводили у тиглі із скловуглецю, температуру задавали в інтервалі 773–873 К, а густину катодного струму в межах $(0,01 - 0,20) \cdot 10^4$ А/м².

При електросинтезі боридів металів різного фазового складу катодний осад на підкладці утворюється у вигляді твердої металосольової структури „груші”, яка містить, крім основних компонентів (бору, титану, їх сполук), домішки компонентів електроліту. Для очищення катодного продукту від домішкових фаз проводили такі операції: охолодження до кімнатної температури, механічне зчищення, зважування та відмивання у підкисленій хлоридною кислотою киплячій дистильованій воді декілька разів методом декантації за відомою методикою [15], сушка та повторне зважували. У деяких випадках для поліпшення очищення основного продукту від летких компонентів сольового розплаву використовували вакуум-термічну дистиляцію, яку проводили в установці, яка складалась із камери з електронагрівачем, системи відкачування, охолоджувального елемента, на який завдяки сублимації осідав конденсат (сольові домішки), та допоміжних приладів для контролю температури та параметрів тиску. Вакуум-термічну дистиляцію проводили при температурі 973-1023 К, тиску $(2,5-3,8) \cdot 10^{-3}$ Па протягом 3-4 годин. Після відмивання і очищення продукту електролізу від сольових домішок ми отримали готовий продукт, який становив (30-40) мас. % від вихідного зразку. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-2.0 в K_{α} - випромінюванні Cu . Дослідження дисперсності (гранулометричного складу) відмитого та очищеного порошкоподібного продукту електросинтезу з одночасним визначенням його якісного та кількісного елементного складу проводили методом рентгенівського мікроаналізу за допомогою растрового електронного мікроскопа – мікроаналізатора РЕММА-102-02.

2 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Фазовий склад порошкоподібного продукту електросинтезу

Для вибору оптимальних умов електросинтезу з метою одержання порошкоподібного продукту на основі боридів титану спочатку проводили електрохімічні дослідження, а саме: хроновольтамперометричні та кінетичні, із яких ми встановили потенціали електровідновлення титану, бору, бориду титану і оптимальні параметри густини струму при заданих постійних температурі та складу електроліту. Дані електрохімічних досліджень використовували для підбору параметрів електролізу. Для встановлення взаємозв'язку між параметрами процесу і складом продукту проведені комплексні дослідження фазового, елементного складу та дисперсності порошкоподібного продукту залежно від параметрів процесу електролізу (складу електроліту, густини струму, температури, матеріалу підкладки).

На основі експериментальних даних встановлено, що при відносно невеликій густині катодного струму $(0,01-0,03) \cdot 10^4$ А/м² і відповідно напрузі (1,8-2,2) В, на підкладках із нікелю та титану осаджуються тонкі покриття з відносно низькою адгезією, а при збільшенні густини струму до $(0,05-0,2) \cdot 10^4$ А/м² утворюються порошкоподібні осади, які легко знімаються механічно.

Під час встановлення фазового складу продуктів електролізу в процесі розшифрування рентгенограм враховували можливість утворення різних сполук згідно з діаграмами стану відповідних систем [16] та довідкових даних [17]. На основі експериментальних досліджень встановлено, що фазовий склад продукту електролізу здебільшого залежить від густини струму електролізу, матеріалу підкладки і температури, і меншою мірою – складу електроліту (вмісту оксиду титану).

Так, на рис.1 зображена штрихрентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу, отриманого при густині струму $0,06 \cdot 10^4 \text{A/m}^2$ на титановому електроді. Рефлекси на рентгенограмі, як підтверджують результати її розшифрування, відповідають боридам титану Ti_2B , TiB_2 , фазі $\beta\text{-Ti}$ та TiO_2 . Як свідчать дані рентгенофазового аналізу (рис.1), основними фазами в порошкоподібному продукті є бориди титану, а оксид титану міститься як домішкі фази (на штрих - рентгенограмі ця фаза не позначена), які, ймовірно, перейшли в продукт із розплаву внаслідок дуже малої розчинності оксиду у воді.

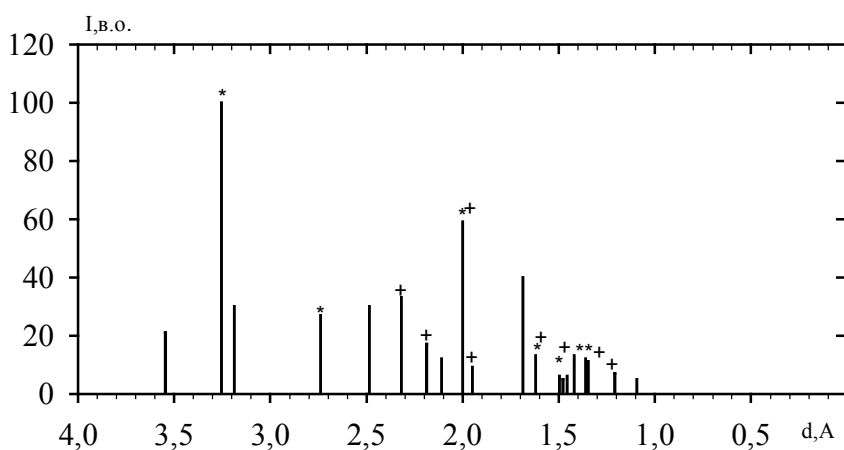


Рисунок 1 – Штрихрентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу на титановому електроді: + - фаза Ti_2B , * - фаза TiB_2

На наступному рисунку (рис.2) зображена штрихрентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу, отриманого на нікелевому електроді при густині струму $0,1 \cdot 10^4 \text{A/m}^2$, температурі 820 К, вмісту TiO_2 10 мол. % і напрузі на електролітичній ванні 2,9 В.

Фазовий склад цього зразка, як свідчать рентгенівські дані (рис. 2), відрізняється від попереднього і відповідає боридам TiB з орторомбічною та кубічною решіткою, а також бориду $\text{Ti}_{1,9}\text{B}_2$. Як домішкова фаза також ідентифікується оксид титану TiO_2 (ці рефлекси на рентгенограмі не позначені).

А на рис. 3 зображена штрихрентгенограма від зразка, отриманого при інших параметрах електролізу, вищій густині струму ($0,15 \cdot 10^4 \text{A/m}^2$).

Температура процесу становила 850 К, матеріалом підкладки слугував титан. Фазовий склад порошкоподібного продукту дещо подібний до такого на титановому електроді при меншій густині струму (рис.1), в даному випадку в продукті також фіксується основна фаза TiB_2 . Але при більшій густині струму (рис.3) в матеріалі електросинтезу другою боридною фазою є TiB з орторомбічною решіткою на відміну від бориду Ti_2B , який фіксується в продукті при дещо меншій густині струму і температурі (рис.1). Необхідно відмітити, що розшифрування

рентгенограм багатоконпонентного порошкоподібного продукту дуже складна. Крім того, наш продукт перебуває в дуже дрібнодисперсному стані з включенням ймовірно аморфних фаз, на що вказують відносно широкі з низькою інтенсивністю рефлекси. Слід також додати, що на кожній з цих рентгенограм міститься по декілька рефлексів невстановленої фази, які важко ідентифікувати. Можливо невстановлена фаза відповідає аморфному бору, який має декілька модифікацій. Колір готового порошкоподібного продукту електролізу може бути різний і змінюється від сіро-голубого до сірого і темно-сірого залежно від фазового та елементного складу.

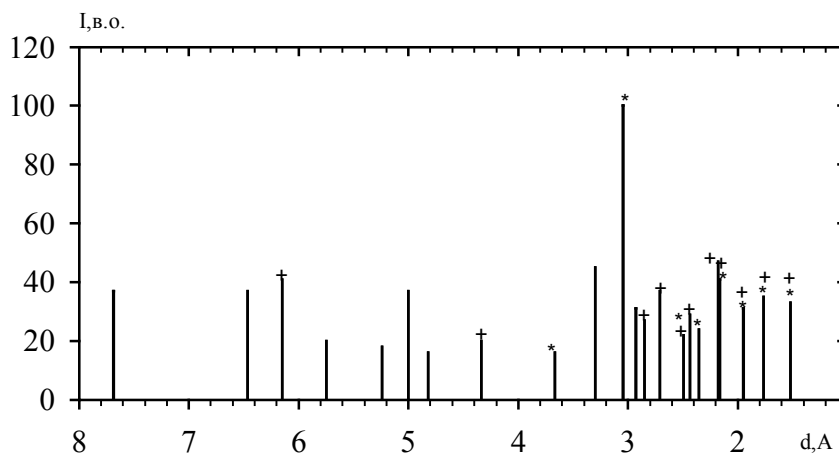


Рисунок 2 – Штрихрентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу на нікелевому електроді: * - фаза TiB ; + - фаза $Ti_{1,9}B_2$

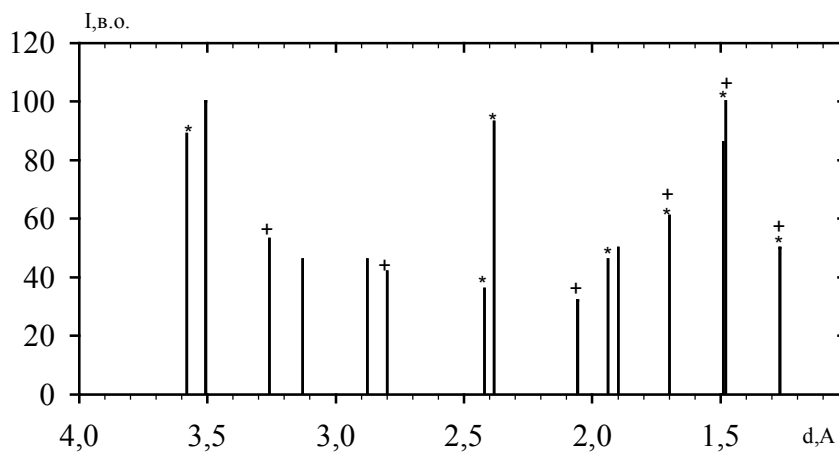


Рисунок 3 – Штрихрентгенограма від порошкоподібного продукту електролізу на нікелевому електроді: * - фаза TiB ; + - фаза TiB_2

Оптимальні параметри процесу електролізу із розплаву $KCl-KBF_4-K_2TiF_6-TiO_2$ такі: густина струму – $(0,06 - 0,17) \cdot 10^4$ А/м², $T = 770-830$ К, напруга (2,6-3,2) В. Аналізуючи рентгенівські дані, можна констатувати, що при електролізі із даного розплаву відновлюються в основному бориди титану різного фазового складу з незначною домішкою титану та бору (аморфне гало на початку рентгенограми), а домішкова фаза TiO_2 потрапляє до готового продукту із сольового розплаву внаслідок дуже низької розчинності у воді.

2.2 Елементний, гранулометричний склад та мікроструктура порошкоподібного продукту електросинтезу

Елементний та гранулометричний склад порошкоподібного осаду визначали методом рентгенівського мікроаналізу і електронної мікроскопії. Порошкоподібний продукт для аналізу наносили на спеціальний струмопровідний матеріал (розмір зразка становив $\approx 4 \times 4$ мм). На рис. 4 зображені спектри від порошкоподібного продукту електролізу, фазовий склад якого наведено на рис.3, знятих спектрометром хвильової дисперсності.

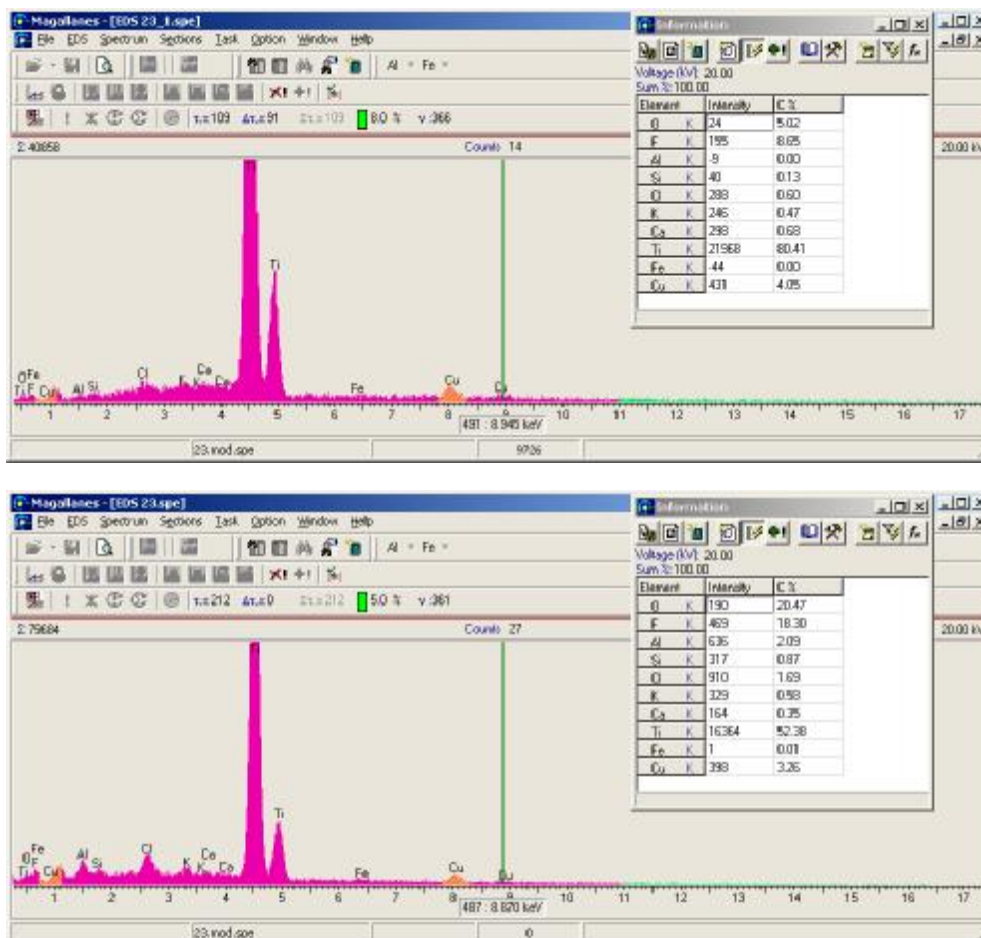


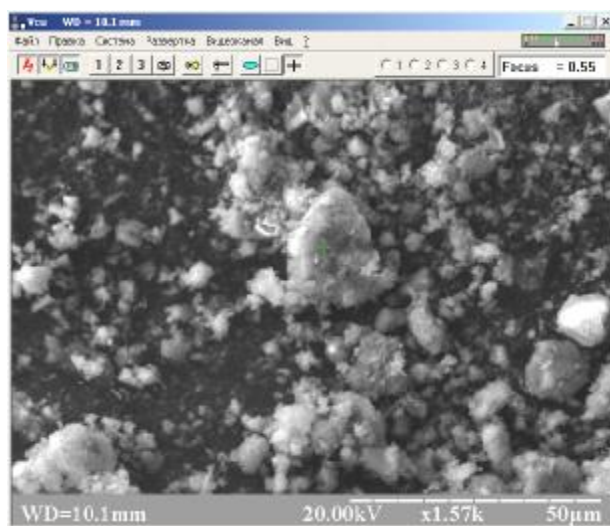
Рисунок 4 - Спектри від порошкоподібного продукту електролізу, отриманого із розплаву при густині струму $0,15 \cdot 10^4$ А/м² (різні локальні ділянки)

Слід відмітити, що ці зображені два спектри зняті від одного і того ж зразка тільки з різних локальних ділянок. На вставці наведено розрахунок елементного складу порошкоподібного продукту в мас. %. Оскільки наш матеріал являє собою дрібнодисперсну суміш речовин різного фазового складу (в основному боридів титану), то відповідно й різні локальні ділянки будуть мати різний елементний склад. На жаль, цим прикладом неможливо проаналізувати бор внаслідок його малої атомної маси.

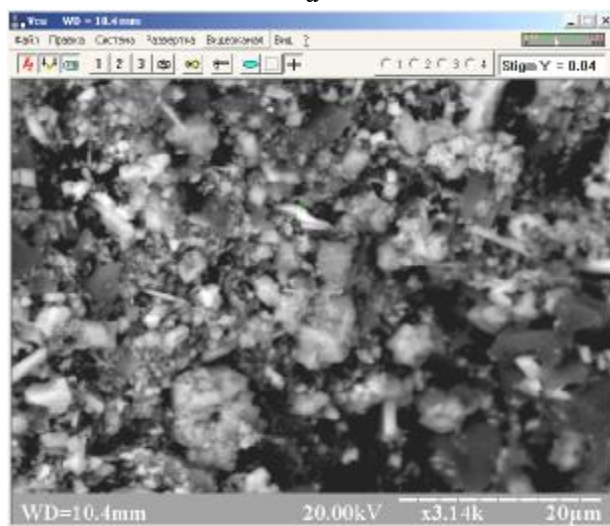
Таким чином, елементний склад продукту електролізу відповідає титану, бору (за даними рентгенофазового аналізу) та домішковим елементам (К, Сl, F, ін.), які вказують на ще недостатнє очищення

катодного осаду. Тому проблема виділення і очищення продукту електролізу від компонентів сольового розплаву потребує подальшого розроблення і вдосконалення. У цьому напрямку планується проведення додаткових досліджень із залученням нових методів розчинення компонентів і очищення катодного осаду.

На основі мікроскопічних досліджень визначено гранулометричний склад продукту електролізу. На рис. 5 а, б наведено мікроснімки від зразка, отриманого із розплаву $KCl-KBF_4-K_2TiF_6-TiO_2$ при різних параметрах електролізу, і вони дещо відрізняються між собою. На рис. 5 а зображено мікроснімок від порошку, отриманого на титановій підкладці при меншій густині струму і температурі ($0,06 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$, 790 K) з фазовим складом, наведеним на рис.1. На мікроснімках чітко видно, що частинки (порошинки) не мають чіткої кристалічної будови, а складаються з декількох частинок неправильної форми, їх розмір має величину приблизно (2 – 15) мкм.



a



б

Рисунок 5 - Мікроструктура порошків у режимі вторинних електронів:
 а - $0,06 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$, 820 K ; б - $0,15 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$, 850 K

Продукт електролізу, отриманий із розплаву при більшій густині струму і температурі ($0,15 \cdot 10^4 \text{A/m}^2$, 850 К), також має дрібнодисперсну структуру (рис.5 б), розмір частинок має величину 2 – 10 мкм. Але в цьому випадку іноді бувають частинки голкоподібної, шестикутної та прямокутної форми, що пояснюється різним фазовим складом зразків, обумовленим їх різними умовами одержання.

ВИСНОВКИ

Встановлено оптимальні умови електросинтезу катодного осаду на основі боридів титану. Фазовий склад матеріалу, отриманого із розплаву $\text{KCl} - \text{KBF}_4 - \text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{TiO}_2$ при різних умовах електролізу на титановому і нікелевому катоді, відповідає боридам титану різного фазового складу (TiB , TiB_2 , Ti_2B , $\text{Ti}_{1,9}\text{B}_2$), $\beta\text{-Ti}$, В, TiO_2 , домішковим фазам невстановленого складу. На основі рентгеноспектральних досліджень визначено елементний склад одержаного матеріалу. За допомогою мікроскопічних досліджень встановлено, що при даних умовах електролізу порошкоподібний продукт має високу ступінь дисперсності з розміром частинок 2– 15 мкм.

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетної теми 2004X (№ 0104 U 000635).

SUMMARY

On basis of electrical and chemical investigations mechanism of processes electroreduction of boron and titanium from complex chloride-fluoride melts on indifferent electrode is determined. Phase, elemental composition and microstructure of powder-like product on basis of titanium and boron which obtained by electrolysis are established.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач и др. – Киев: АН УССР, 1960.-360с.
2. Кугай Л.Н., Назарчук Т.Н. Химическая устойчивость боридов переходных металлов //Порошковая металлургия. – 1971. - №3. - С. 51-56.
3. Марковский Л.Я. Химическая стойкость и структура боридов // Порошковая металлургия. - 1962. - №4. - С. 39–44.
4. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под ред. Л.С.Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
5. Lugovoi V.P., Deviatkin S.V., Kapray G., Kuznetsov S.A. // Melting abstracts. Los Angeles, California: Electrochem. Soc. Inc., 1996. – V. 96 – 1. – P. 1444.
6. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Белявский А.Т. и др. Высокотемпературный электрохимический синтез порошков диборида циркония из хлоридно-фторидных расплавов // ЖПХ. – 1997. – Т.70, Вып. 10. – С. 1646 – 1649.
7. Кушков Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. Термодинамическое обоснование электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений. – Деп. ВИНТИ 11.10.86, № 7147 – Б – 86.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухожина. – Л.: Химия. – 1981. – 488 с.
9. Полякова Л.П., Букашова Г.А., Поляков Е.Г. и др. Электрохимия оксифторидных комплексов бора во фторидном расплаве // Электрохимия. - 1997. - Т. 33, № 6. - С. 674- 679.
10. Проценко З.М. Особливості процесу розрядження бору із хлоридно-фторидних розплавів // Збірник наукових праць СумДПУ. - Суми: СумДПУ, 2003. – С. 87-92.
11. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И. Влияние состава электролита на процесс электровосстановления металлов // Укр. хим. ж. – 1990. - Т.56, № 11. – С. 1123 – 1128.
12. Елизарова И.Р., Полякова Л.П., Поляков Е.Г. Электрохимическое поведение ионов титана в расплаве $\text{CsCl} - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{NaF} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 407 – 414.
13. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Получение бора электролизом хлоридно-фторидных расплавов // Расплавы. – 2001. – Т. 1. – С. 70 – 80.
14. Бугаенко В.В., Проценко З.М., Гудакова Г.О., Шумакова Н.І. Фазовий, елементний склад та мікроструктура електролітично отриманих порошкоподібних продуктів на основі силіцію, титану, бору та їх сполук //Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.-2004.-№10(69).-С.196-205.
15. Чемезов О.В., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Получение бора электролизом хлоридно-фторидных расплавов // Расплавы. – 2001. – Т. 1. – С. 70 – 80.
16. Ганина И.И., Захаров А.М., Оленичева В.Г., Петрова Л.А. Диаграммы состояния металлических систем. - М.: ВИНТИ, 1987.- Вып. XXXI. - 646 с.

УДК 621.375.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВХОДНЫХ ЦЕПЕЙ МАЛОШУМЯЩЕГО УСИЛИТЕЛЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

О.И. Белоус, канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр.; Л.А. Рудь, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; О.Н. Сухоручко, канд. физ.-мат. наук, научн. сотр.; А.И. Фисун, д-р физ.-мат. наук, вед. научн. сотр. Институт радиопизики и электроники им. А.Я. Усикова НАН Украины

Работа посвящена решению проблемы создания качественных фильтрующих элементов высокочувствительных входных усилительных устройств параметрического типа для современных телекоммуникационных систем КВЧ-диапазона. В качестве альтернативы традиционным частотно-селективным системам для параметрических усилителей предлагается использовать полосно-пропускающий фильтр, полоса пропускания которого совпадает с полосой перестройки сигнального контура, а в полосах запирания обеспечивается достаточно высокий уровень подавления холостой частоты и частоты накачки.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем создания высокочувствительных приемных устройств широкополосных систем связи КВЧ-диапазона является разработка неохлаждаемых входных цепей с низким уровнем шумов. В коротковолновой части этого диапазона параметрические усилители (ПУ), несмотря на бурное развитие транзисторов, продолжают оставаться вполне конкурентоспособными [1]. С укорочением длины волны и в особенности при переходе в коротковолновую часть КВЧ - диапазона, традиционные подходы к проектированию ПУ становятся малоэффективными: возрастает роль собственных параметров варакторов, существенно возрастают потери в резонаторах и фильтрах, возникают проблемы технологического характера, например, в изготовлении вафельных заграждающих фильтров, бескорпусных диодов и так далее. Следовательно, понадобилась качественно новая идеология построения самой схемы ПУ и выбора его компонентов. Например, анализируя работы [2, 3], можно прийти к выводу, что основной акцент в разработке и оптимизации ПУ переносится на моделирование электродинамических процессов в составных частях ПУ при условии, что параметры нелинейных элементов соответствуют поставленной задаче и предельно оптимизированы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве альтернативы традиционным частотно-селективным системам для ПУ предлагается использовать полосно-пропускающий фильтр, полоса пропускания которого совпадает с полосой перестройки сигнального контура, а в полосах запирания обеспечивается достаточно высокий уровень подавления холостой частоты и частоты накачки.