

Сверхбыстрый твердофазный химический синтез BaTiO_3 , инициированный миллиметровым излучением

© С.В. Синцов, Н.В. Чекмарев, К.И. Рыбаков, А.А. Сорокин, Е.И. Преображенский, А.В. Водопьянов

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: sins@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 22 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 6 ноября 2025 г.

Принято к публикации 27 ноября 2025 г.

Представлены результаты исследования твердофазного синтеза титаната бария под воздействием непрерывного микроволнового излучения технологического гиротрона с частотой 24 GHz в многомодовом реакторе. Показано, что в локализованных областях развития мелкомасштабных перегревных неустойчивостей, инициируемых миллиметровым излучением в исходной стехиометрической реакционной смеси ультрадисперсных порошков карбоната бария и диоксида титана насыпной плотности, процесс синтеза может протекать за 5–7 min, обеспечивая при этом выход целевого продукта на уровне 90 %. На основании разработанной реалистичной численной модели многомодового реактора, основанной на итерационном решении стационарных уравнений Максвелла и теплопроводности, показано, что удельный энерговклад в областях развития мелкомасштабных перегревных неустойчивостей может достигать 670 W/cm^3 при вводимой мощности 400 W.

Ключевые слова: титанат бария, химический синтез, гиротрон, компьютерное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2026.04.62662.273-25

Введение

Высокотемпературный твердофазный химический синтез является одним из ключевых процессов получения широкого спектра функциональных неорганических материалов [1]. Методы, основанные на конвекционном нагреве реакционных смесей, характеризуются значительной инерционностью, высокими энергозатратами и длительными временами синтеза, нередко исчисляемыми многими часами. Эти факторы не только увеличивают издержки производства, но и могут приводить к снижению качества из-за интенсивного роста зерен и образования примесных фаз при продолжительном высокотемпературном воздействии [2,3].

Продолжительность твердофазных физико-химических процессов существенно уменьшается при переходе к нагреву в сверхвысокочастотном (СВЧ) электромагнитном поле [4–6]. Основное преимущество заключается в механизме объемного воздействия, при котором энергия электромагнитного поля напрямую поглощается материалом, преобразуясь в тепло. Такой подход способен обеспечивать экстремально высокие скорости нагрева, существенно снижать общее энергопотребление по сравнению с конвекционными методами и в ряде случаев позволяет достигать целевых фаз при более низких температурах. Потенциально он также может приводить к получению продуктов с улучшенными характеристиками, например, с меньшим размером зерна или более высокой чистотой фазы [4–14]. Однако практическая реализация и промышленное масштабирование этих преимуществ для твердофазных процессов

в распространенных СВЧ системах, работающих на базе магнетронов с частотой излучения 2.45 GHz, сталкивается с серьезными вызовами. Фундаментальное ограничение связано с неоднородным распределением греющего электромагнитного поля в порошковых средах, что с учетом вариации электродинамических и термодинамических параметров реакционной смеси в зависимости от температуры может приводить к возникновению неконтролируемых локальных перегревов („горячие точки“), ухудшая однородность синтеза и затрудняя как управление процессом, так и его масштабирование.

В настоящей работе рассматривается новый подход к СВЧ твердофазному синтезу, основанный на целенаправленном инициировании и использовании мелкомасштабных перегревных неустойчивостей. Его суть заключается в использовании более коротковолнового (миллиметрового) электромагнитного излучения для создания в реакционной смеси высококонтрастных температурных полей — сильно локализованных областей экстремального перегрева. При этом возможно создание условий, в которых эти области изолированы от основной массы материала благодаря низкой теплопроводности среды, достигаемой в реакционной смеси дисперсных порошков насыпной плотности. Возникающий на границах таких мелкомасштабных перегревных неустойчивостей резкий температурный градиент позволяет пространственно разделить прореагировавший продукт (в зоне высокой температуры) и непрореагировавшее исходное вещество, обеспечивая высокую скорость и селективность реакции без общего перегрева всего объема. В настоящей работе этот механизм экспериментально

продемонстрирован на примере реакции твердофазного синтеза титаната бария (BaTiO_3) при нагреве исходной стехиометрической реакционной смеси дисперсных порошков карбоната бария (BaCO_3) и диоксида титана (TiO_2) непрерывным миллиметровым излучением с частотой 24 GHz. С одной стороны, высокodieлектрические свойства титаната бария в сочетании с малой длиной волны миллиметрового излучения создают условия для сильной локализации энерговыделения, необходимой для управления перегревными неустойчивостями. С другой стороны, выбор данного процесса обусловлен практической ценностью этого сегнетоэлектрического материала в современной микроэлектронике. Для исследования пространственного распределения температуры в среде с развитыми мелкомасштабными перегревными неустойчивостями разработана реалистичная численная модель многомодового СВЧ реактора, использованного в эксперименте.

1. Экспериментальная установка

На рис. 1 представлены схема и фотография СВЧ многомодового реактора, представляющего собой замкнутую электродинамическую структуру, присоединяемую к круглому волноводному тракту технологического гиротрона с частотой излучения 24 GHz и выходной мощностью до 5 kW в непрерывном режиме [15–17]. Окно для ввода СВЧ излучения представляет собой круглую кварцевую пластинку просветленной толщины,

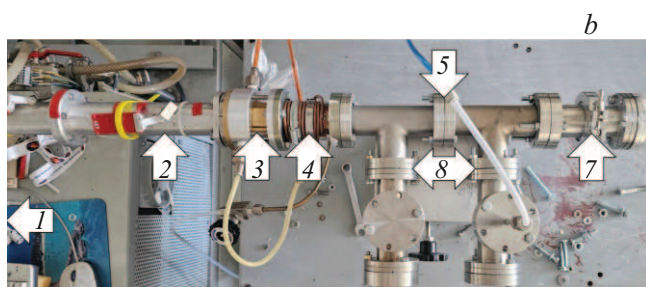
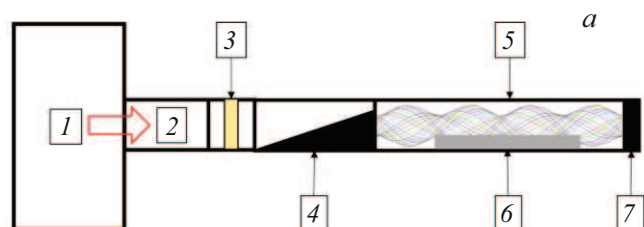


Рис. 1. Схема (a) и фотография (b) многомодового СВЧ реактора: 1 — технологический гиротрон с частотой излучения 24 GHz; 2 — круглый волноводный тракт с диаметром 32.6 mm; 3 — просветленное кварцевое СВЧ окно; 4 — микроволновый фильтр; 5 — многомодовый микроволновый реактор; 6 — реакционная порошковая смесь, размещенная на двутавровой алюминиевой подложке; 7 — быстроразъемный фланцевый порт для загрузки/выгрузки порошка; 8 — функциональные фланцевые порты.

встроенную в корпус волноводного тракта. Оно выполняет функцию защиты источника при возникновении в реакторе газового разряда, распространяющегося навстречу СВЧ излучению. Важным элементом установки, электродинамически ограничивающим реакторный объем, является СВЧ фильтр, представляющий собой сужающуюся секцию круглого волновода и предназначенный для предотвращения распространения СВЧ излучения обратно в источник. Дополнительному снижению отражения способствует ориентация выходной прорези фильтра перпендикулярно плоскости поляризации возбуждаемой моды. Реакторная зона сконструирована из двух тройников вакуумной арматуры с фланцевыми портами стандарта CF 40. В описываемой конфигурации свободные порты были использованы для установки узлов ввода и вывода продувочного воздуха, а также для визуального контроля процесса нагрева и измерения температуры с помощью двучетного инфракрасного пирометра через окно с металлической сеткой. Загрузка и выгрузка реакционной смеси осуществлялась через быстроразъемный фланцевый порт, представляющий собой два соединенных друг с другом переходника CF 40—KF 40.

В настоящей работе использовались следующие реагенты: карбонат бария (BaCO_3 , марка „чистый для анализа“, ГОСТ 4158-80, производитель ООО „Вектон“, Россия) с размером частиц 1.5–2.0 μm и диоксид титана (TiO_2 , марка „чистый“, ТУ 301-10-020-90, производитель ООО „Крымский Титан“, Россия) в модификации анатаз с размером частиц 0.1–0.3 μm . Реакционная среда представляет собой стехиометрическую смесь этих порошков, приготовленную путем ручного перемешивания компонентов в течении 10 min. Смесь порошков без утрямбовки размещали на алюминиевой двутавровой подложке с размерами 24 × 50 mm в виде тонкого слоя толщиной 3–4 mm. После взвешивания ее размещали в реакторном объеме для дальнейшего нагрева СВЧ излучением.

2. Описание модели реакционной среды

Процесс твердофазного химического синтеза при СВЧ нагреве может быть описан в рамках математической модели, включающей самосогласованные электродинамическую и тепловую задачи на основе уравнений Максвелла и уравнения теплопроводности соответственно. В рамках электродинамической задачи рассчитывается распределение электромагнитного поля в объеме используемого реактора. Полученное распределение интенсивности поля в нагреваемом образце используется для вычисления плотности мощности источника тепла, входящих в уравнение теплопроводности.

Существенным для проведения расчетов является корректное задание электродинамических и теплофизиче-

ческих свойств веществ, участвующих в реакции синтеза. Используемые материалы, представляющие собой на всех стадиях процесса дисперсные порошки, могут быть описаны как многофазные системы, содержащие одну или несколько различных твердых фаз и газовую фазу, соответствующую пространству между порошковыми частицами. В случае, когда характерный масштаб неоднородности микроструктуры системы много меньше длины электромагнитной волны в веществе, для описания взаимодействия электромагнитного поля с такими материалами применяются методы, основанные на введении усредненных характеристик среды. Поскольку в рассматриваемых здесь процессах соотношение между объемными долями фаз в ходе процесса может меняться в широких пределах, усредненные свойства материалов удобно описывать в приближении эффективной среды [18], которое предполагает, что сферические включения каждой фазы помещены в среду с искомыми свойствами. Для комплексной диэлектрической проницаемости порошковой среды данный подход приводит к уравнению

$$\sum_i C_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_i} = 0, \quad (1)$$

где ε_i — комплексная диэлектрическая проницаемость i -го компонента смеси (включая пустоту), C_i — относительная объемная доля i -го компонента. Это алгебраическое уравнение, степень которого равна количеству различных компонентов смеси, может быть разрешено относительно искомой эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} . Аналогичным уравнением определяется эффективный коэффициент теплопроводности порошковой среды λ_{eff} .

В качестве исходных веществ для процесса синтеза в настоящей работе использовали эквимольную смесь насыпных порошков $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$. При моделировании полагали, что процесс происходит в две стадии: вначале при температуре 800 К происходит разложение BaCO_3 :



а затем при температуре 1073 К происходит синтез BaTiO_3 :



Выбор температуры 800 К в качестве порогового значения для начала реакции разложения карбоната бария в модели основан на установленном в литературе факте существенно более низкого значения температуры реакции в системе $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2$ по сравнению с температурой термического разложения индивидуального карбоната бария. В то время как чистая субстанция BaCO_3 демонстрирует начало разложения при температурах выше 1700 К, в реакционной смеси с TiO_2 образование фазы титаната бария начинается

при существенно более низких температурах. В работе [19] методом рентгенофазового анализа показано, что в условиях СВЧ нагрева образование кристаллической фазы BaTiO_3 становится заметным уже при 1073 К, что свидетельствует о протекании реакции разложения карбоната в смеси при меньших температурах. Таким образом, исходная система является трехфазной (BaCO_3 , TiO_2 и воздух в порах); также трехфазной является промежуточная система, для которой расчеты выполняли в интервале температур 800–1073 К (BaO , TiO_2 и воздух в порах), а конечная система является двухфазной (BaTiO_3 и воздух).

Данные об объемных долях компонентов смеси вычисляли на основе измерений плотности насыпного порошка. Данные об объемной доле (относительной плотности) уплотняющегося BaTiO_3 были взяты из экспериментов по его СВЧ спеканию при различных температурах [20].

Данные о температурно-зависимых высокочастотных диэлектрических свойствах различных веществ в литературе зачастую достаточно скудны. Данные о диэлектрической проницаемости BaCO_3 были взяты из [21], о действительной части высокочастотной диэлектрической проницаемости TiO_2 — из [22], а о высокочастотных диэлектрических потерях TiO_2 — из [23]. Данные о высокочастотной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерях BaO были взяты из [24]. Для BaTiO_3 использовались температурно-зависимые данные о высокочастотной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерях из [25], полученные в процессах СВЧ нагрева свободно насыпанного порошка и учитывающие изменение плотности при спекании. В необходимых случаях использовали экстраполяцию имеющихся зависимостей в область более высоких частот.

Вместо данных о коэффициенте теплопроводности BaCO_3 использовали температурно-зависимые данные для CaCO_3 из [26]. Возможные искажения результатов, связанные с этой заменой, не слишком существенны, поскольку они могут влиять на расчет поля температур лишь на начальной стадии нагрева. Данные о коэффициентах теплопроводности BaO и TiO_2 в зависимости от температуры были взяты из [22]. Для BaTiO_3 использовали данные из [27], экстраполированные в область высоких температур с учетом изменения относительной плотности при спекании. Температурно-зависимые данные о коэффициенте теплопроводности воздуха были взяты из [25].

Удельную теплоемкость смесей рассчитывали аддитивным методом с учетом молярных соотношений между компонентами смеси. Данные о значениях удельной теплоемкости компонентов в зависимости от температуры были взяты из [22,28].

Вид полученных температурных зависимостей эффективных параметров порошковых сред, использованных при моделировании, приведен на рис. 2.

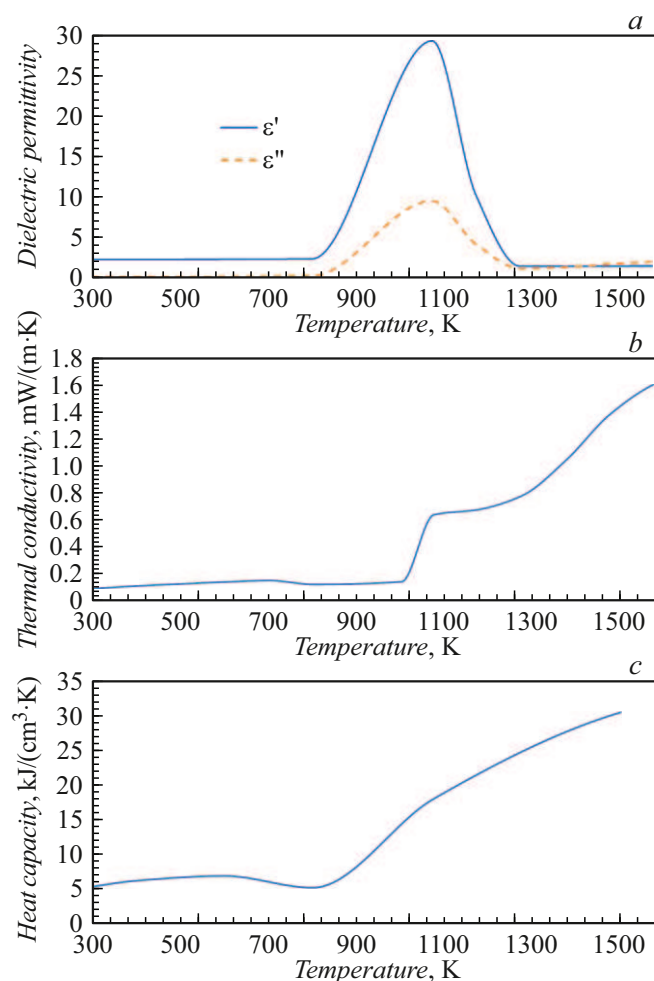


Рис. 2. Температурные зависимости эффективных параметров порошковых сред, использованные при моделировании: *a* — комплексная диэлектрическая проницаемость, *b* — коэффициент теплопроводности; *c* — удельная теплоемкость на единицу объема.

3. Численное моделирование

Для исследования механизмов формирования мелкомасштабных перегревных неустойчивостей при нагреве порошковой реакционной смеси электромагнитным излучением миллиметрового диапазона длин волн была разработана реалистичная трехмерная конечно-элементная модель СВЧ многомодового реактора (рис. 3), использованного в экспериментах. Кроме основных конструктивных элементов модель включает круглый волноводный порт на правой границе, возбуждаемый модой TE_{11} с частотой 24 GHz и линейной поляризацией.

Самосогласованная стационарная задача, объединяющая расчет распространения и поглощения электромагнитного излучения с моделированием теплопереноса, была решена с помощью итерационной процедуры вычисления плотности мощности источников тепла, входящих в уравнение теплопроводности, и обусловливаемого

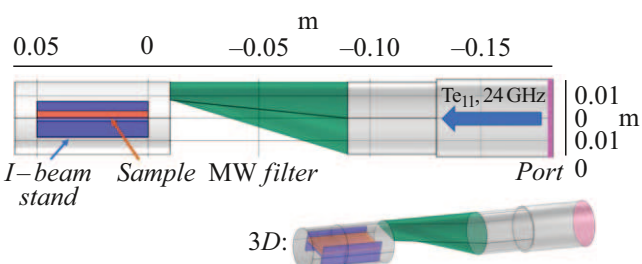


Рис. 3. Реалистичная трехмерная конечно-элементная модель СВЧ многомодового реактора.

ими распределения температуры в среде. На внешних границах расчетного объема и поверхности металлической подложки задано импедансное граничное условие, задаваемое уравнением (4):

$$\mathbf{n}(\mathbf{E} - Z_s \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{H})) = 0, \quad (4)$$

где Z_s — поверхностный импеданс материала, $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к поверхности материала, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ — напряженности электрического и магнитного поля СВЧ волны соответственно. Это условие позволяет адекватно учесть поглощение энергии в тонком скин-слое металлических элементов без необходимости его детального разрешения в сетке. Отраженное из реактора излучение поглощается на границе входного порта, где также анализируется его модовый состав для определения коэффициентов отражения (*S*-параметров).

Теплоперенос моделируется совместно в объеме порошкового образца и алюминиевой двутавровой подложки. Источники тепла включают объемные джоулевы потери, рассчитанные на основе распределения поглощенной СВЧ мощности в диэлектрическом образце, а также потери в металлических стенках реактора, обусловленные скин-эффектом. На внешних границах образца и подложки заданы комбинированные условия лучистого теплообмена и свободной конвекции в окружающую среду, моделирующие отвод тепла от системы.

Результаты моделирования для входной мощности 400 W демонстрируют следующие ключевые особенности. Распределение напряженности электрического поля (рис. 4) демонстрирует квазипериодическую стоячую волновую структуру над образцом. Положение максимумов напряженности электрического поля непосредственно соответствует зонам максимального поглощения СВЧ энергии и, следовательно, наиболее интенсивного тепловыделения. Баланс мощности показал качественное соответствие эксперименту: из 400 W введенной мощности 303 W поглощается в самом порошковом образце, 3 W теряется в стенках, а 94 W отражается обратно.

Анализ распределений температуры (рис. 5, *a*) и плотности поглощенной мощности (рис. 5, *b*) выявил их сильную пространственную корреляцию. На поверхности образца формируются ярко выраженные локализованные области, температура в которых достаточна

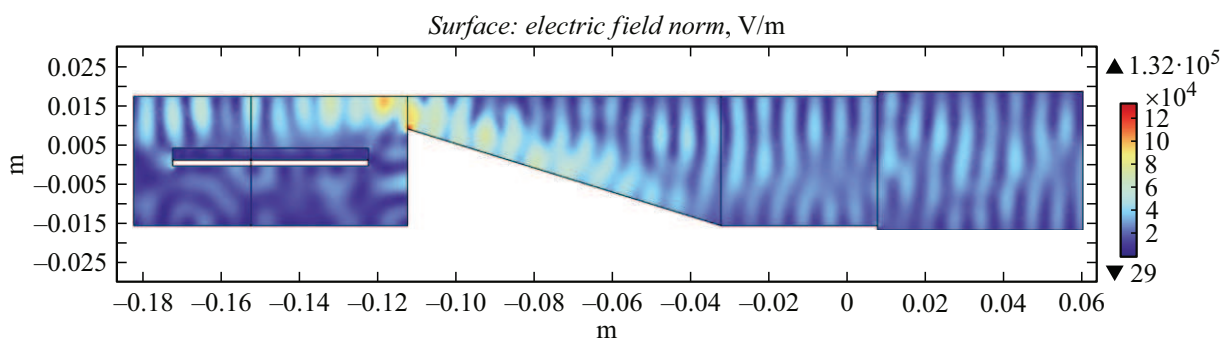


Рис. 4. Распределение напряженности электрического поля в модели СВЧ многомодового реактора.

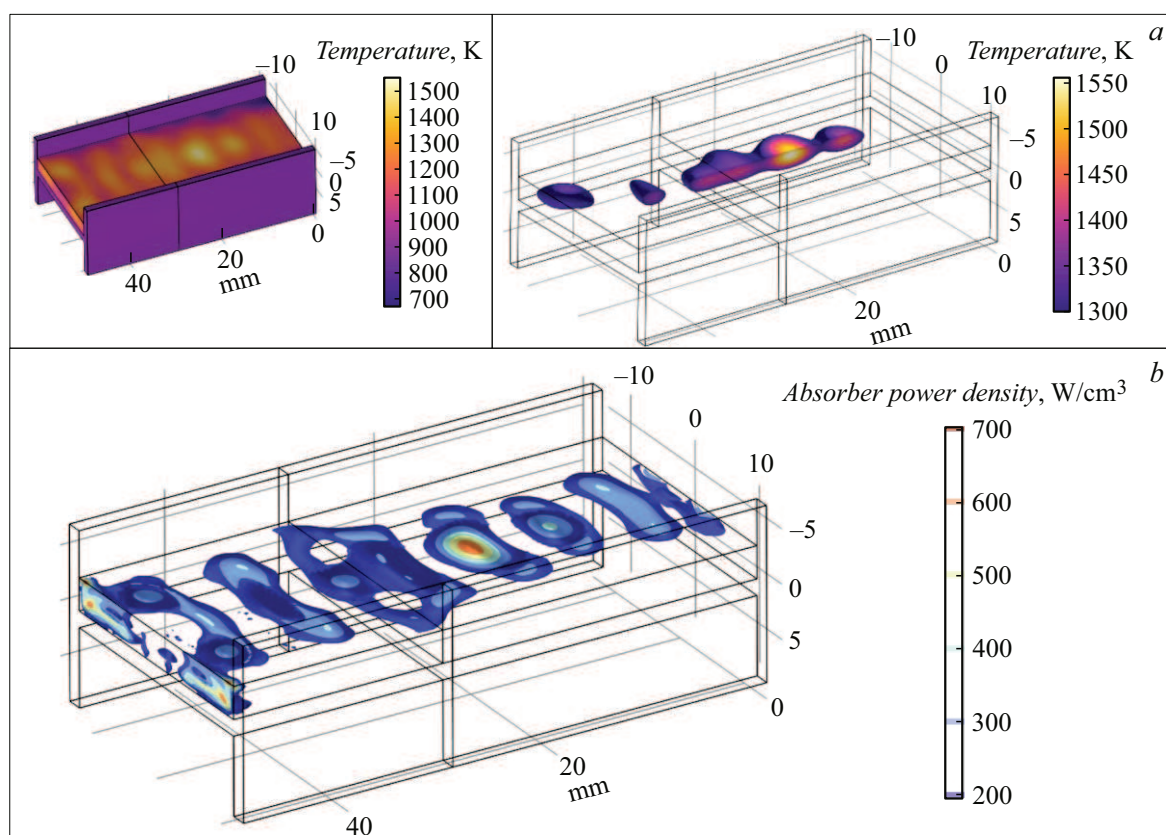


Рис. 5. Распределение температуры (a) и плотности мощности (b) в образце, размещенном в СВЧ многомодовом реакторе. Введенная мощность 400 W.

для протекания твердофазных процессов. Эти высокотемпературные зоны ($T > 1300$ K) с различным по величине удельным энергокладом расположены квазипериодически с характерным расстоянием между соседними максимумами около 7 mm, что близко половине длины волны излучения в свободном пространстве ($\lambda = 12.5$ mm). В зависимости от величины удельного энергоклада характерный размер высокотемпературных областей меняется в пределах 3–8 mm. Перемещение образца качественно не изменяет картину распределения напряженности электрического поля в объеме реактора, а области формирования перегревных неустойчивостей

смещаются относительно образца. Максимальный удельный энергоклад по результатам расчетов достигает 670 W/cm^3 при введенной мощности 400 W. На границе высокотемпературных областей характерный градиент температуры составляет 60 K/mm.

При увеличении введенной мощности максимальный удельный энергоклад в областях с развитой перегревной неустойчивостью нелинейно увеличивается (рис. 6). Вместе с этим увеличивается и характерный размер перегревных неустойчивостей вплоть до состояния, когда соседние высокотемпературные области соединяются, образуя единый слой целевого продукта реакции. Для

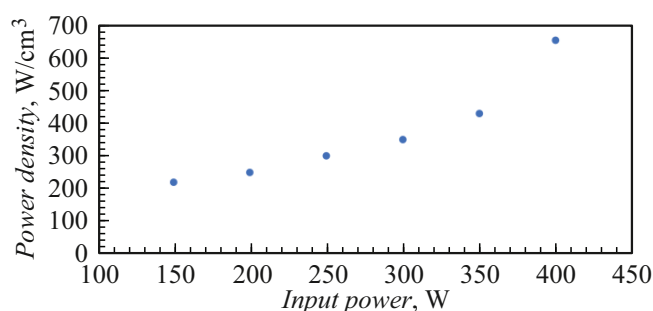


Рис. 6. Зависимость максимальной объемной плотности СВЧ мощности в области с развитой перегретой неустойчивостью от величины введенной СВЧ мощности.

всех протестированных режимов с различными значениями введенной СВЧ мощности максимальная достигаемая температура превышает 1300 К, что означает переход через особенности температурных зависимостей диэлектрической проницаемости среды, заданной в модели (рис. 2, а). При большей введенной СВЧ мощности температура в области максимального энерговклада превышает 1500 К, что соответствует расплавлению титаната бария и не описывается в рамках модели характеристик среды.

4. Экспериментальная часть

Процесс твердофазного синтеза начинали с ввода СВЧ излучения, мощность которого в проведенных экспериментах варьировали в пределах 200–400 Вт. Через 30–80 с на поверхности порошкового слоя появлялись пятна красного свечения, что свидетельствует о развитии в этих областях перегретых неустойчивостей. Продолжительность процесса составляла 1.5–7 мин. В ходе нагрева в области появления красных пятен температура поверхности составляла 600 °С–800 °С в зависимости от мощности нагрева и не изменялась в течении всего процесса.

В результате проведенных процессов под поверхностью порошкового слоя формировались агломерированные структуры, имеющие размеры порядка 3–6 мм, расположенные в областях возникновения красных пятен в ходе нагрева. Увеличение мощности и времени нагрева приводит к слиянию этих структур и формированию более крупных агломератов. На рис. 7 представлены характерные фотографии порошкового слоя и извлеченных из него агломератов после нагрева в СВЧ многомодовом реакторе. Взвешивание образца и отобранных из него агломератов позволило оценить убыль массы, которая составляла 13 %–15 % (здесь и далее приводятся массовые проценты). Она обусловлена потерей углекислого газа при разложении карбоната бария и косвенно свидетельствует о достижении температуры, достаточной для протекания твердофазной реакции синтеза титаната бария.

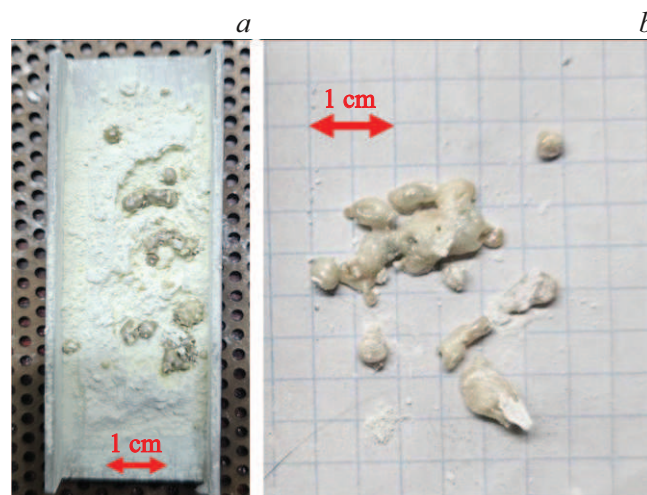


Рис. 7. Фотографии порошкового слоя на двухтавровой алюминиевой подложке (а) и извлеченных из него агломератов (б) после нагрева в СВЧ многомодовом реакторе. Введенная СВЧ мощность 400 Вт, время нагрева 7 мин.

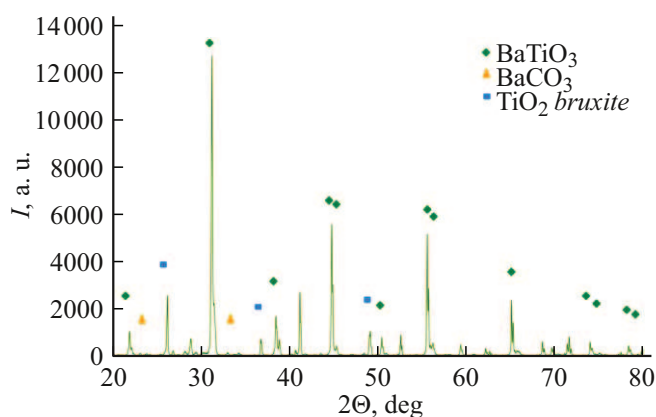


Рис. 8. Характерные рентгенограммы измельченных агломератов, синтезированных в многомодовом СВЧ реакторе. Режим синтеза: 400 Вт, 7 мин.

Полученные агломераты механически измельчали для проведения рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония), использующем излучение линии $\text{CuK}\alpha$. Идентификация фаз и количественный анализ выполнялись методом Ритвелда с использованием программного обеспечения PDXL 2.0 и базы данных ICDD. В качестве внутреннего стандарта применялся корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), добавляемый к образцам в количестве 20 % по массе. Погрешность определения массовых долей кристаллических фаз не превышала $\pm 3\%$. На рис. 8 представлена характерная рентгенограмма измельченных агломератов, синтезированных в многомодовом СВЧ реакторе.

Детальный анализ выявил существенную зависимость фазового состава от режимов обработки. При мощности СВЧ излучения 200–300 Вт и времени синтеза 1.5–4 мин формировался сложный многокомпонентный состав с

преобладанием различных полиморфных модификаций BaTiO_3 . Присутствие моноклинной фазы $\text{BaO}(\text{TiO}_2)_2$ в количестве 6%–7%, по всей видимости, указывает на локальную бариевую недостаточность, обусловленную кинетическими ограничениями диффузии в условиях сверхбыстрого синтеза. При увеличении мощности до 300–400 W и времени обработки до 5–7 min происходило существенное изменение фазового состава. В этих условиях доминировала тетрагональная модификация BaTiO_3 (до 68%–72%), что свидетельствует о более полном протекании реакции и приближении к термодинамически равновесному состоянию. Присутствие гексагональной фазы (18%–23%), стабильной при температурах выше 1430 °C, свидетельствует о локальном перегреве зон реакции до температур, существенно превышающих среднюю по образцу. При максимальной мощности нагрева наблюдалось также образование небольшого количества (до 3% при длительности процесса 5 min) нестехиометрических соединений типа Ba_2TiO_4 и $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, характеризующихся дефицитом бария и кислорода по отношению к титану. Наблюдаемые в некоторых случаях остаточные количества карбоната бария (до 5%–7%) могут быть связаны с особенностями кинетики декарбонизации в условиях сверхбыстрого нагрева.

Микроструктурный анализ синтезированных образцов был проведен с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. Для каждого образца было получено 3–5 СЭМ изображений при различных увеличениях, что позволило провести визуальный анализ микроструктуры. В синтезированных образцах преимущественно происходило формирование плотных спеченных агломератов частиц размером 0.5–8 μm без признаков аномального роста зерен или образования протяженных поровых структур. В то же время отсутствие признаков наноразмерных областей когерентного рассеяния или аморфных фаз во всех образцах свидетельствует о полной кристаллизации продуктов синтеза даже в условиях сверхбыстрого нагрева.

Интерес представляет пространственное соответствие между экспериментально наблюдаемыми размерами агломератов (3–6 μm) и расчетными размерами зон перегревных неустойчивостей, полученных при численном моделировании. Данное соответствие не только подтверждает адекватность разработанной численной модели, но и свидетельствует о детерминированном характере процесса формирования перегревных неустойчивостей. Рентгенофазовый анализ показал, что именно в этих зонах происходит наиболее полное протекание реакции синтеза с образованием целевых фаз. Характерный градиент температур на границах зон неустойчивости на уровне 60 K/mm создает условия для пространственного разделения областей реакции и исходных реагентов, что обеспечивает высокую селективность процесса.

5. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные и расчетные данные демонстрируют фундаментальное отличие предложенного подхода от традиционных методов микроволнового синтеза. В то время как большинство исследований в области СВЧ обработки материалов направлено на подавление неоднородностей температурного поля [4,6,12], настоящая работа предлагает парадигму целенаправленного создания и использования контролируемых мелко-масштабных перегревных неустойчивостей. Это стало возможным благодаря использованию миллиметрового излучения, что обеспечивает сильную пространственную и энергетическую локализацию зон перегрева.

Ключевым преимуществом метода является достижение экстремально высоких скоростей нагрева в локализованных областях при сохранении основной массы материала при существенно более низких температурах. Это создает условия, при которых кинетика твердофазной реакции определяется не классическими уравнениями диффузионного баланса (Яндера, Гинстлинга–Броунштейна), а процессами, инициируемыми в условиях резких градиентов температуры (до 60 K/mm). Полученные значения удельного энергозатрата (до 670 W/cm³) на порядок превышают характерные значения для традиционных СВЧ систем на 2.45 GHz [6,12], где типичная плотность мощности не превышает 50–100 W/cm³ даже в „горячих точках“. Это позволяет достичь сокращения времени синтеза до нескольких минут, когда в работах по СВЧ синтезу титаната бария на частоте 2.45 GHz оно почти на порядок выше [6].

Рентгенофазовый анализ показал образование высококристаллического титаната бария с содержанием основной фазы 88%–96%, что сопоставимо с лучшими литературными данными для традиционных методов синтеза [4]. Однако в отличие от конвекционных методов, приводящих к образованию крупнокристаллических агрегатов [2,3], и классического СВЧ нагрева, часто вызывающего неравномерный рост зерен [12], описанный метод обеспечивает формирование локализованных агломератов размером 3–6 μm без признаков аномального роста зерен. Такая микроструктура объясняется кратковременностью термического воздействия и наличием резких температурных градиентов, препятствующих процессам коалесценции частиц.

Необходимо отметить, что разработанный подход имеет определенные ограничения, связанные с температурной стабильностью синтезируемых материалов. При превышении мощности 700 W наблюдается плавление титаната бария ($T > 1500$ K), что требует дальнейшего усовершенствования масштабируемых моделей описанного метода. Одним из масштабируемых подходов может быть использование систем квазиоптического преобразования пучков миллиметрового излучения, что позволит совместно варьировать плотность мощности СВЧ излучения и размер реакционной зоны при ее перемещении вдоль линии фокусировки пучка.

Перспективы разработанного подхода связаны с возможностью управления не только кинетикой химических реакций, но и микроструктурой получаемых материалов за счет варьирования параметров излучения. Дальнейшее развитие метода может включать использование управляемых микроволновых фазовращателей для создания заданных пространственных распределений температурных полей, что позволит реализовать принципы аддитивного производства в микроволновом синтезе функциональных материалов.

Заключение

В результате выполненных исследований разработан новый подход к СВЧ твердофазному химическому синтезу, основанный на целенаправленном иницировании и использовании мелкомасштабных перегревных неустойчивостей. Экспериментально продемонстрирована высокая (более 90 %) степень конверсии исходных реагентов в целевой продукт в областях с развитой перегрешной неустойчивостью. На основании реалистичной численной модели многомодового СВЧ реактора получены характерные величины удельного энерговклада в локализованных областях развития неустойчивости и температурного градиента, достигаемого на их границах. Показано, что варьирование параметров СВЧ нагрева позволяет целенаправленно управлять фазовым составом получаемого продукта. При оптимальных режимах обработки достигается преимущественное образование тетрагональной модификации BaTiO_3 (до 70 %–75 %), представляющей наибольший практический интерес для сегнетоэлектрических применений. Микроструктурный анализ подтвердил формирование мелкодисперсных агломератов размером 0.5–8 μm без признаков аномального роста зерен, что обусловлено подавлением процессов коалесценции благодаря кратковременности термического воздействия и наличию резких температурных градиентов на границе реакционной зоны. Реализация потенциала разработанного метода для создания энергоэффективных и высокоскоростных технологий твердофазного химического синтеза требует дальнейшего изучения кинетики реакций в условиях экстремально быстрого локального нагрева и оптимизации реакторных СВЧ систем.

Благодарности

Исследования твердофазного химического синтеза при СВЧ нагреве выполнены при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 5242ГС1/101612 от 07.11.2024.

Финансирование работы

Моделирование эффективных свойств уплотняющихся реакционных сред в условиях СВЧ нагрева поддержано

грантом Российского научного фонда № 23-19-00363, <https://rscf.ru/project/23-19-00363/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.R. Chamorro, T.M. McQueen. *Accounts Chem. Res.*, **51** (11), 2918 (2018). DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00382
- [2] A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, S.A. Kornev, M.A. Sinaiskii, Yu.V. Blagoveschenskiy, A.V. Kolesnikov. *Plasma Chem. Plasma Process*, **33**, 605 (2013). DOI: 10.1007/s11090-013-9445-9
- [3] A.C.H. Barreto, V.R. Santiago, R.M. Freire, S.E. Mazzetto, J.M. Sasaki, I.F. Vasconcelos, J.C. Denardin, G. Mele, L. Carbone, P.B.A. Fachine. *J. Mater. Eng. Performance*, **22**, 2073 (2013). DOI: 10.1007/s11665-013-0480-8
- [4] H.J. Kitchen, S.R. Vallance, J.L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A.G. Whittaker, T.D. Drysdale, S.W. Kingman, D.H. Gregory. *Chem. Rev.*, **114** (2), 1170 (2014). DOI: 10.1021/cr4002353
- [5] Y. Makino. *ISIJ Int.*, **47** (4), 539 (2007). DOI: 10.2355/isijinternational.47.539
- [6] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan. *Chem. Mater.*, **11** (4), 882 (1999). DOI: 10.1021/cm9803859
- [7] C.O. Kappe. *Amer. Labor.*, **33**, 13 (2001). DOI: 10.1002/chin.200222256
- [8] S. Dabrowska, T. Chudoba, J. Wojnarowicz, W. Łojkowski. *Crystals*, **8** (10), 379 (2018). DOI: 10.3390/cryst8100379
- [9] C. Leonelli, W. Łojkowski. *Chem. Today*, **25** (3), 34 (2007).
- [10] C. Leonelli, S. Komarneni. *Inorganics*, **3**, 388 (2015). DOI: 10.3390/inorganics3040388
- [11] M.A. Imam, D. Lewis, R.W. Bruce, A.W. Fliflet, L.K. Kurihara. *Mater. Sci. Forum*, **426–432** (5), 4111 (2003). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.4111
- [12] K. Essaki, E.J. Rees, G.T. Burstein. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **93** (3), 692 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03462.x
- [13] A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, M.A. Sinayskiy, A.G. Astashov, A.V. Vodopyanov, A.A. Sorokin, S.V. Sintsov. *Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **100**, 105618 (2021). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105618
- [14] A. Karimzadeh, B. Arman, H. Masoud, S. Email, M.Sh. Bafghi, K. Yanagisawa. *Int. J. Min. Metall. Mater.*, **24** (2), 202 (2017). DOI: 10.1007/s12613-017-1396-3
- [15] Yu. Bykov, A. Ereemeev, M. Glyavin, V. Kholoptsev, A. Luchinin, I. Plotnikov. *IEEE Transactions Plasma Sci.*, **32** (1), 67 (2004). DOI: 10.1109/TPS.2004.823904
- [16] Yu.V. Bykov, A.G. Ereemeev, M.Yu. Glyavin, G.G. Denisov, G.I. Kalynova, E.A. Kopelovich, A.G. Luchinin, I.V. Plotnikov, M.D. Proyavin, M.M. Troitskiy, V.V. Kholoptsev. *Radiophys Quantum El.*, **61**, 752 (2019). DOI: 10.1007/s11141-019-09933-6
- [17] A.G. Litvak, G.G. Denisov, M.Y. Glyavin. *IEEE J. Microwaves*, **1** (1), 260 (2021). DOI: 10.1109/JMW.2020.3030917
- [18] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys.*, **416**, 636 (1935). DOI: 10.1002/andp.19354160705

- [19] H. Liu, L. Guo, L. Zou, M. Cao, J. Zhou, S. Ouyang. Mater. Sci. Eng. B, **113** (2), 161 (2004). DOI: 10.1016/j.mseb.2004.07.082
- [20] S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, V.V. Kholoptsev, I.V. Plotnikov, K.I. Rybakov, A.A. Sorokin, S.S. Balabanov, E.Ye. Rostokina. Materialia, **24**, 101513 (2022). DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101513
- [21] P. Schupp. Z. Physik, **75**, 84 (1932). DOI: 10.1007/BF01340516
- [22] Г.В. Самсонов. *Физико-химические свойства окислов* (Металлургия, М., 1978)
- [23] Z. Weng, C. Wu, Z. Xiong, Y. Feng, H. Amini Rastabi, C. Song, H. Xue. J. Eur. Ceram. Soc., **37**, 4667 (2017). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.039
- [24] R.S. Bever, R.L. Sproull. Phys. Rev., **83**, 801 (1951). DOI: 10.1103/PhysRev.83.801
- [25] K. Kashimura, H. Sugawara, M. Hayashi, T. Mitani, N. Shinohara. AIP Adv., **6**, 065001 (2016). DOI: 10.1063/1.4953325
- [26] L. Momenzadeh, B. Moghtaderi, O. Buzzi, X. Liu, S.W. Sloan, G.E. Murch. Comp. Mater. Sci., **141**, 170 (2018). DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.09.033
- [27] M. Tachibana, C. Bourgès, T. Mori. Appl. Phys. Express, **15**, 121003 (2022). DOI: 10.35848/1882-0786/ac9d21
- [28] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. *Физические величины, справочник* (Энергоатомиздат, М., 1991)