

# Сравнение функций распределения частиц порошка титаната бария, модифицированного микро- и нанопорошками диоксида циркония различной концентрации

М. М. Михайлов, Т. А. Утебеков, Т. А. Бурцева

---

Исследовали функции распределения частиц по размерам порошков  $\text{BaTiO}_3$  при модифицировании микро- и нанопорошками  $\text{ZrO}_2$  различной концентрации. Происходящие при модифицировании изменения гранулометрического состава приводят к изменениям спектров диффузного отражения порошков таким образом, что в них проявляется влияние большей удельной поверхности и лучшей стехиометрии нанопорошков по сравнению с микропорошками диоксида циркония.

**Ключевые слова:** порошки, прогрев, перетираание, распределение частиц, гранулометрический состав, модифицирование, зерна, гранулы.

---

We have investigated the distribution functions of  $\text{BaTiO}_3$  particle sizes with modifications by different concentrations of  $\text{ZrO}_2$  micro- and nano-powders. The granulometric composition modifications lead to the change in spectrum of radiosity of the powders so that the influence of larger specific surface and better nano-powder stehiometry are more pronounced than those observed in zirconium dioxide micro-powder.

**Key words:** powders, heating, grinding, particle distribution, granulometric composition, modification, grain and pellets.

---

## Введение

С целью изменения характеристик фазовых переходов (ФП) в температурной зависимости электропроводности или диэлектрических свойств порошки титаната бария модифицируют различными элементами, замещающими катионы бария или титана [1 – 4]. Величина смещения ФП от  $125^\circ\text{C}$  в область низких температур зависит от типа замещающих катионов и их концентрации. К настоящему времени установлены эмпирические соотношения, позволяющие рассчитать положение ФП в зависимости от типа и концентрации некоторых замещающих катионов [4].

Для температурной зависимости излучательной способности такие исследования имеют важное практическое применение, поскольку титанаты бария с частично замещенными катионами способны

изменять излучаемую мощность и стабилизировать температуру объектов, на которые они нанесены. Одной из областей применения покрытий на основе модифицированных порошков титанатов бария могут быть жилые дома и производственные здания, температура внешних стен которых зависит от температуры окружающего воздуха. Если такие покрытия будут использованы для этих целей, то при отрицательных значениях температуры воздуха излучательная способность будет уменьшаться, что приведет к уменьшению излучаемой мощности и к экономии тепловой энергии.

Другой не менее важной областью применения таких покрытий являются космические аппараты, температура внешних поверхностей которых периодически изменяется при заходе в тень Земли или в тень собственного корпуса при вращении вокруг своей оси. Обеспечение необходимого теплового

режима космических аппаратов возможно при применении покрытий с ФП, которые за счет изменения излучательной способности и излучаемой мощности способны поддерживать температуру на необходимом уровне.

В обоих случаях рабочей характеристикой таких покрытий помимо излучательной способности являются спектры диффузного отражения, определяющие их цвет и способность отражать солнечную энергию в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Стабильность спектров отражения в процессе эксплуатации покрытий, то есть их фото- и радиационная стойкость зависят от гранулометрического состава, определяющего величину удельной поверхности, концентрацию ненасыщенных связей и собственных дефектов в единице объема [5, 6].

Для модифицирования титанаты бария смешивают с порошками, в состав которых входят замещающие барий или титан атомы, и нагревают при определенной температуре. При этом происходит спекание порошков, диффузия, образование твердых растворов и изменение их гранулометрического состава, что может оказать влияние на спектры диффузного отражения и их изменение под действием квантов света в земных условиях, квантов света и заряженных частиц в условиях космического пространства.

Поэтому исследование влияния условий модифицирования на гранулометрический состав порошков титаната бария представляет научный и практический интерес. Ранее такие исследования не проводили. Целью настоящей работы было исследование изменений гранулометрического состава порошков титаната бария, модифицированных микро- и нанопорошками диоксида циркония различной концентрации при различной температуре.

## Эксперимент

Модифицирование порошка  $\text{BaTiO}_3$  производства КНР порошками  $\text{ZrO}_2$  отечественного производства квалификации “Ч” с размерами зерен и гранул микронного диапазона и специально изготовленными плазмохимическим способом нанопорошками этого оксида [7, 8] осуществляли при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 и при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 и 5 часов. Перед прогревом порошки смешивали в необходимой пропорции, перетирали, диспергировали в дистиллированной воде, выпаривали при температуре  $150^\circ\text{C}$ , перемешивали в магнитной мешалке прогревали и снова перетирали.

Образцы для исследований гранулометрического состава изготавливали нанесением полученных

порошков на липкую ленту. Микрофотографии порошков получали на растровом электронном микроскопе ТМ-1000.

Для исследований спектров диффузного отражения образцы получали смешиванием модифицированных порошков титаната бария с лаком КО-859, нанесением смеси на алюминиевые подложки диаметром 28 мм и высушиванием в течение 24 часов при комнатной температуре. Измерение спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) осуществляли в установке “Спектр” [9] в области 360 – 2100 нм при температуре 300 К. Для закрепления порошков на плоской подложке, расположенной вертикально на предметном столике установки было необходимо использование лака.

## Результаты и обсуждение

Фотография, гистограмма, функция распределения и её разложение на элементарные составляющие порошка титаната бария приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, в исходном состоянии порошок титаната бария состоит из частиц четырех типов — размеров с максимумами 1,1, 1,7, 2,8 и 5,2 мкм и площадью 27,4, 46,1, 35,7 и 43,8 част.:мкм, соответственно. Средний размер частиц составляет 2,9 мкм.

После прогрева происходят незначительные изменения в распределении частиц порошка титаната бария: максимумы распределения № 1 и № 4 смещаются до 1,0 и 4,9 мкм, положение максимумов № 2 и № 3 не изменяется [10]. Площадь первой и второй составляющих увеличивается на 7,3 и 4,6 част.:мкм, площадь 3 и 4 составляющих уменьшается на 6,4 и 4,6 част.:мкм, то есть увеличение площадей первых двух составляющих примерно равно уменьшению площадей последних двух составляющих.

Частицы с  $r_{\text{max}}$ , равным 1,1 и 1,7 мкм, являются зернами, частицы с  $r_{\text{max}}$ , равным 2,8 и 5,2 мкм — гранулами, состоящими из таких зерен [10]. После прогрева происходит незначительное, а после перетирания существенное разрушение гранул и увеличение числа зерен немодифицированного порошка титаната бария. Разрушение гранул происходит таким образом, что уменьшается число частиц, кратных 2 мкм, то есть гранулы состоят не менее, чем из 8 зерен. Аддитивность в отношении разрушения гранул и образования зерен при совместном действии температуры и механических усилий на порошки не выполняется.

Возьмем для примера гранулы размером 8 мкм. Они могут состоять из зерен размером только 1 мкм.

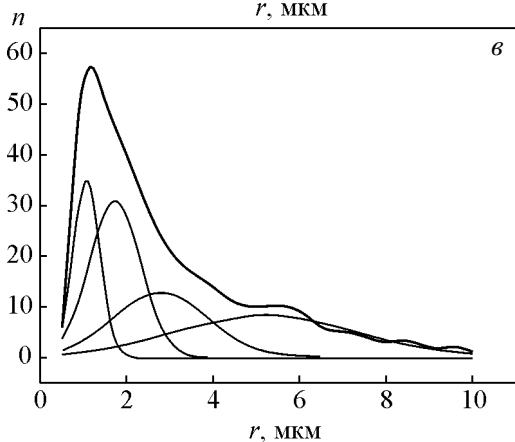
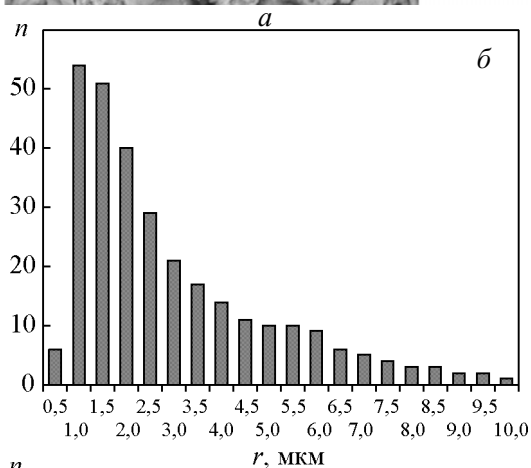
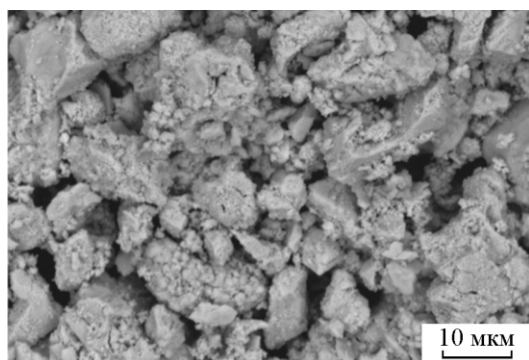


Рис. 1. Фотография (а), гистограмма (б), функция распределения (в) и её разложение на элементарные полосы порошка BaTiO<sub>3</sub>.

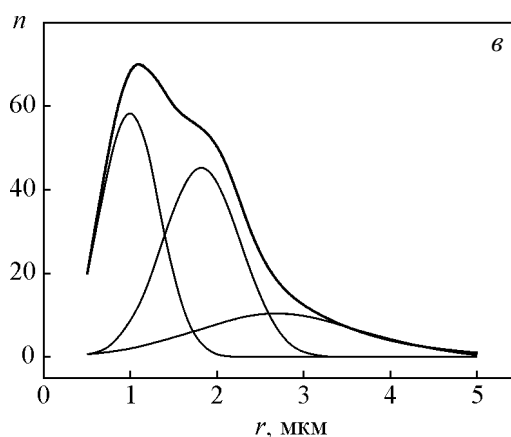
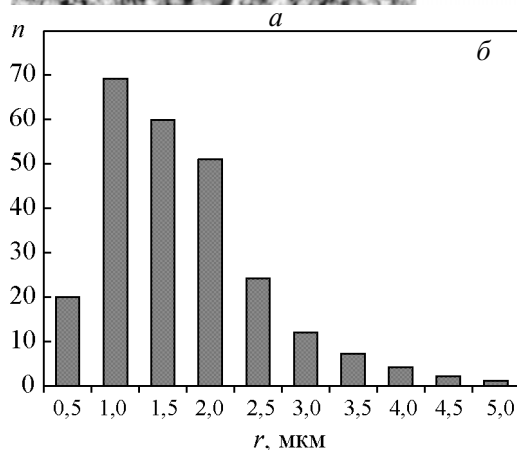
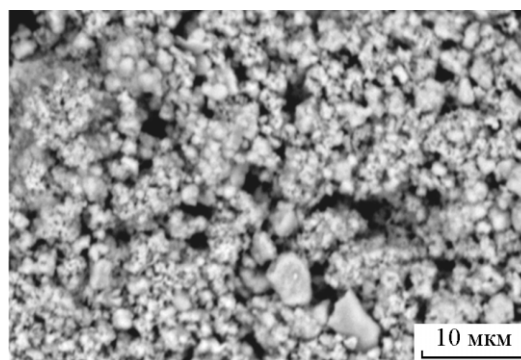


Рис. 2. Фотография (а), гистограмма (б), функция распределения (в) и её разложение на элементарные полосы микропорошка ZrO<sub>2</sub>.

При кубической форме они будут включать 512 зерен. Но такая комбинация является менее вероятной. Другой, более вероятной комбинацией таких гранул из имеющихся в смеси данных порошков зерен может быть наличие в них зерен с максимумами распределения 1 и 2 мкм. Зерна меньших размеров будут расположены в пустотах между зернами больших размеров. Принцип минимума свободного пространства и энергии будет выполняться при максимальном заполнении пустот между большими зернами.

Фотография, гистограмма, функция распределения и её разложение на элементарные составляющие микропорошка ZrO<sub>2</sub> приведены на рис 2. Порошок состоит из частиц трех типов размеров с максимумами при 1,0, 1,8 и 2,7 мкм площадью 50,4, 51,4 и 25,0 част.·мкм, соответственно. Средний размер частиц составляет 1,7 мкм.

Положение максимумов порошка ZrO<sub>2</sub> близко к положению первых трех максимумов порошка BaTiO<sub>3</sub>. Отличительной особенностью функций

Таблица 1

Зависимость параметров составляющих  $r_{\max}$  и  $S$  в функциях распределения частиц по размерам соединений  $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , полученных прогревом 2 ч при 800°C смесей порошков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  (микро- или нанопорошки), от значений  $x$ .

Размер $r_{\max}$ , мкм; площадь $S$ , част.·мкм	$x$	0,2		0,4		0,5		0,65		
		Тип порошка								
		Исх	М	Н	М	Н	М	Н	М	Н
1	$r_{\max 1}$	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	$S_1$	27,4	45,2	55,5	51,9	58,1	58,9	62,3	69,0	71,4
2	$r_{\max 2}$	1,7	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	$S_2$	46,1	85,0	69,3	80,1	69,0	76,9	65,8	72,8	61,6
3	$r_{\max 3}$	2,8	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,0
	$S_3$	35,7	8,9	6,4	8,6	6,7	8,2	6,8	4,8	7,3
4	$r_{\max 4}$	5,2	3,8	3,6	3,9	3,6	3,9	3,6	3,9	3,7
	$S_4$	43,8	15,2	22,7	13,7	20,1	10,2	19,0	7,8	13,6
$R_{\text{ср}}$ , мкм		2,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,7
$S_{\text{суммы}}$ , част.·мкм		153	154,3	154,2	153,9	154,2	153,9	154,2	153,9	154,5

М — микропорошки, Н — нанопорошки.

распределения этих порошков является большая интенсивность второго максимума в порошке  $\text{ZrO}_2$ , близкая к интенсивности первого максимума, и малая его интенсивность в порошке  $\text{BaTiO}_3$ . Кроме того, в

порошке  $\text{ZrO}_2$  отсутствуют частицы размером больше 5 мкм, а функция распределения порошка  $\text{BaTiO}_3$  простирается до 10 мкм.

Функции распределения частиц в модифицированных порошках титаната бария прогревом при 800°C, 2 ч смеси порошков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  показаны на рис 3. Расчетная концентрация циркония при 100%-ном выходе основной фазы  $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$  составляла 20, 40, 50 и 65 масс.%. Модифицирование осуществляли микро- и нанопорошками.

Разложение функций на составляющие и проведенный анализ параметров гауссианов порошка титаната бария, модифицированного микро- и нанопорошками диоксида циркония, показали следующее (табл. 1).

1. Первый максимум распределения при модифицировании незначительно смещается в сторону меньших размеров. Число самых мелких частиц модифицированного титаната бария увеличивается по сравнению с не модифицированным порошком. При этом, модифицирование наночастицами дает большее увеличение числа частиц по сравнению модифицированием микрочастицами  $\text{ZrO}_2$ . Отношение их площадей ( $S_{\text{IM}} \cdot S_{\text{IH}}$ ) уменьшается от 1,23 до 1,12; 1,06 и 1,03 с ростом концентрации модификатора от 20 до 40, 50 и 65 масс. %.

2. Второй максимум распределения при модифицировании смещается в сторону больших размеров. Число частиц второго размера титаната бария (№ 2,  $r_{\max} = 1,7$  мкм) при модифицировании так же увеличивается по сравнению с немодифицированным порошком. Но в отличие от частиц первого размера, их количество в порошках, модифицированных наночастицами, меньше по сравнению с порошками, модифицированными микрочастицами. Отношение

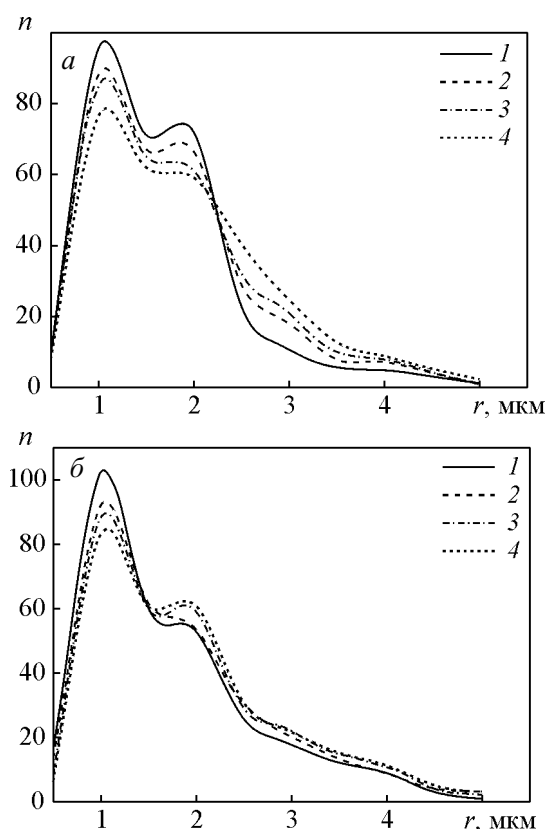


Рис. 3. Функции распределения частиц в соединениях  $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$  со значениями  $x$ , равными 0,2 (1а, 1б), 0,4 (2а, 2б), 0,5 (3а, 3б) и 0,65 (3а,4б) масс. %, модифицированных микро- (а) и нанопорошками (б) при 800°C в течение 2 ч.

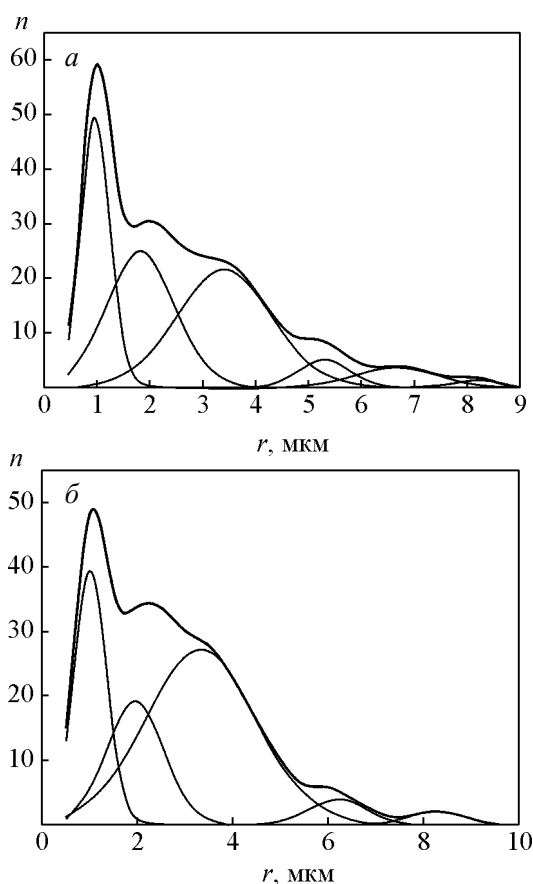


Рис. 4. Функции распределения частиц смеси порошков  $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2$ , прогретых при  $1200^\circ\text{C}$  в течение: а – 2 ч, б – 5 ч. Концентрация порошков отвечает формуле  $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$  при 100% выходе основной фазы.

их площадей ( $S_{2M}:S_{2H}$ ) уменьшается от 1,23 до 1,12; 1,06 и 1,6 с ростом концентрации модификатора от 20 до 40, 50 и 65 масс. %.

3. Третий максимум распределения при модифицировании незначительно смещается в сторону больших размеров — примерно на 9%. Число частиц  $\text{BaTiO}_3$  третьего размера (№ 3,  $r_{\text{max}} = 2,8$  мкм) при модифицировании значительно (от 4 до 7 раз) уменьшается по сравнению с не модифицированным порошком. Больше уменьшение регистрируется в

порошках, модифицированных наночастицами, по сравнению с порошками, модифицированными микрочастицами.

4. Четвертый максимум распределения при модифицировании смещается в сторону больших размеров, и смещение не зависит от концентрации порошка, но в отличие от третьего максимума распределения увеличивается при переходе от микрок нанопорошку диоксида циркония. Число самых крупных частиц  $\text{BaTiO}_3$  (№ 4,  $r_{\text{max}} = 5,2$  мкм) при модифицировании так же значительно (от 2 до 5 раз) уменьшается по сравнению с не модифицированным порошком. С ростом концентрации модификатора разность увеличивается, и она больше для порошков, модифицированных микрочастицами, по сравнению с модифицированием наночастицами.

5. Три размера частиц порошка  $\text{BaTiO}_3$  1,0; 1,9 и 3,0 мкм одинаковы при модифицировании микро- или нанопорошками, четвертый размер отличается: 3,8 – 3,9 мкм при модифицировании микропорошками и 3,6 мкм — нанопорошками.

6. В модифицированных порошках отсутствуют частицы самых крупных размеров в диапазоне 5 – 8 мкм. Они зарегистрированы в исходном и прогретом порошке титаната бария с максимумом распределения примерно при 6 мкм. Отсутствие таких частиц в модифицированных порошках, вероятно, обусловлено влиянием перетирания, осуществляемого для перемешивания и равномерного распределения порошков титаната бария и диоксида циркония и диспергирования в воде — происходит их раздробление при перетирании.

7. Порошки  $\text{BaTiO}_3$ , модифицированные нанопорошками, имеют больше самых мелких (1 мкм) и самых крупных (3,6 – 3,9 мкм) частиц по сравнению с модифицированием микропорошками.

Таким образом, модифицирование приводит к увеличению количества частиц двух типов — размеров 1,1 и 1,7 мкм и к уменьшению количества крупных частиц размером 2,8 и 5,2 мкм. Средний размер частиц при модифицировании уменьшается с увеличением концентрации порошка  $\text{ZrO}_2$  в смеси. Увеличение числа мелких частиц происходит за счет

Таблица 2

Влияние температуры и времени прогрева на гранулометрический состав порошка  $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$  ( $r_{\text{max}}$ , мкм,  $S$ , част.·мкм)

Температурный режим	Номер гауссиана												$R_{\text{cp}}$ , мкм
	№1		№2		№3		№4		№5		№6		
	$r_{\text{max}}$	$S$	$r_{\text{max}}$	$S$	$r_{\text{max}}$	$S$	$r_{\text{max}}$	$S$	$r_{\text{max}}$	$S$	$r_{\text{max}}$	$S$	
800°C, 2 ч	1,0	51,9	1,9	80,1	3,0	8,6	3,9	13,7	—	—	—	—	1,9
1200°C, 2 ч	1,1	38,3	2,0	44,4	3,8	54,0	5,9	6,7	7,3	1,6	9,1	1,5	3,0
1200°C, 5 ч	1,0	34,0	2,0	28,6	3,3	78,5	6,2	6,0	8,3	3,0	—	—	2,7

распада крупных частиц при прогреве и перетирании, являющимися необходимыми стадиями процесса модифицирования. Причем, при добавлении наночастиц распад частиц  $\text{BaTiO}_3$  размером 2,8 мкм происходят более интенсивно, а распад частиц размером 5,2 мкм менее интенсивно, чем при добавлении микрочастиц диоксида циркония. И чем больше концентрация модифицирующих добавок, тем больше распадается частиц.

При модифицировании после перемешивания, диспергирования, перетирания и прогрева при 800°C исходных порошков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  возможны следующие изменения:

— часть порошков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  не прореагирует, останется без изменения;

— произойдет диффузия атомов циркония в титанат бария с образованием новых соединений по реакциям  $\text{BaTiO}_3 + \text{ZrO}_2 > \text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$  со значениями  $x$  от нуля до расчетного значения (0,2; 0,4; 0,5; 0,65);

— часть порошка  $\text{ZrO}_2$  осядет на поверхности порошка  $\text{BaTiO}_3$  без химического взаимодействия;

— на поверхности зерен порошка  $\text{BaTiO}_3$  произойдет химическое взаимодействие с молекулами  $\text{ZrO}_2$  с образованием новых соединений типа  $\text{BaTi}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_3$ .

Поскольку прогрев смеси порошков титаната бария при 800°C приводит к изменению гранулометрического состава, то представляет интерес исследование изменений гранулометрического состава при более высоких значениях температуры и времени прогрева. С этой целью исследовали гранулометрический состав смеси порошков, по весовому соотношению соответствующей формуле  $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$  при 100%-ном выходе основной фазы после прогрева в режимах 1200°C, 2 ч и 1200°C, 5 ч. Так же, как и для смесей, прогретых при 800°C, для этих смесей получали микрофотографии, строили гистограммы, получали функции распределения частиц по размерам, разлагали их на элементарные составляющие (рис. 4).

Результаты анализа параметров элементарных полос показывают (табл.2), что количество зерен размером 1 мкм с увеличением времени и температуры прогрева уменьшается. Число частиц размером 1,9–2,0 мкм с увеличением времени и температуры модифицирования также уменьшается.

При таком высокотемпературном прогреве происходит укрупнение частиц. Так, максимум распределения № 3 с увеличением температуры от 800 до 1200°C при одинаковом времени прогрева, равном 2 ч смещается от 3 до 3,8 мкм, а его площадь увеличивается более чем в 6 раз (от 8,6 до 54,0 част.·мкм).

Увеличение времени прогрева до 5 ч приводит к еще большему увеличению площади этого распределения (до 78,5 част.·мкм), но максимум распределения смещается при этом в сторону меньших размеров (до 3,3 мкм).

Аналогичная картина наблюдается и для максимума распределения № 4: с увеличением температуры от 800 до 1200°C при том же времени прогрева 2 ч он смещается от 3,9 до 5,9 мкм. Увеличение времени прогрева до 5 ч приводит к еще большему его смещению (до 6,2 мкм). Но площадь этого гауссиана при повышении температуры и времени от режима 800°C, 2 ч до режимов 1200°C, 2 ч и 1200°C, 5 ч уменьшается от 13,7 до 6,7 и 6,0 част.·мкм, соответственно. Это может быть следствием распада наиболее мелких частиц ( $r < 3,9$  мкм) данного распределения при температуре прогрева 1200°C. И в большей степени распадаются мелкие гранулы этого распределения, то есть частицы размером менее 3,9 мкм.

Дополнительно образуются более крупные частицы, которых не было в режиме прогрева 800°C, 2 ч. Прогрев в режиме 1200°C, 2 ч приводит к появлению частиц с максимумами распределения при 7,3 мкм, а прогрев в режиме 1200°C, 5 ч — с максимумом при 9,1 мкм. Более того, режим 1200°C, 2 ч дает еще более крупные частицы с максимумом распределения при 9,1 мкм. Площадь этих составляющих не большая, но факт появления таких частиц подтверждает общую тенденцию к образованию более крупных частиц с увеличением температуры и времени прогрева. Средний размер частиц при температуре модифицирования 1200°C увеличивается.

Таким образом, после прогрева при температуре 800–1200°C смеси порошков титаната бария и диоксида циркония, по весовому соотношению соответствующей формуле  $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$  при 100%-ном выходе основной фазы, функции распределения включают частицы размером 1,0–1,1; 1,9–2,0; 3,0; 3,8–3,9; 5,9; 6,2; 7,3; 8,3; 9,1 мкм. Если частицы первых двух распределений с максимумами при 1 и 2 мкм являются зернами, то следующие частицы являются гранулами, образованными из этих зерен. При низкотемпературном прогреве (800°C, 2 ч) образуются гранулы только размером 3 и 3,8–3,9 мкм из зерен размером 1 и 2 мкм. Повышение температуры до 1200°C приводит к образованию более крупных гранул размером до 9,1 мкм.

Установленные изменения гранулометрического состава при модифицировании порошков титаната бария могут повлиять на закономерности рассеяния света. Это подтверждается результатами исследо-

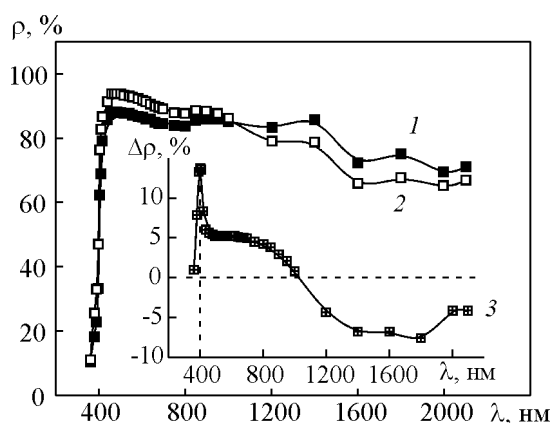


Рис. 5. Спектры диффузного отражения покрытий с пигментами  $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ , модифицированными микро- (1) и нанопорошком (2)  $\text{ZrO}_2$ . Весовое соотношение пигмент связующее (лак КО-859) в покрытиях равно 0,4:0,6. На вставке разность спектров:  $\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 2} - \rho_{\lambda 1}$ .

ваний спектров диффузного отражения покрытий, изготовленных на основе порошков  $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ . Установлено (рис. 5), что при модифицировании титаната бария нанопорошком  $\text{ZrO}_2$  коэффициент отражения в области  $\lambda = 360 - 1000$  нм больше, а в области  $\lambda = 1000 - 2100$  нм меньше по сравнению с модифицированием микропорошком диоксида циркония.

Такое отличие спектров может быть следствием того, что более мелкие частицы нанопорошка по сравнению с микропорошком  $\text{ZrO}_2$  на поверхности гранул титаната бария дают большее рассеяние света и больший коэффициент отражения в видимой и частично в ближней ИК-области спектра. В то же время большая удельная поверхность наночастиц по сравнению с микрочастицами дает большую концентрацию хемосорбированных молекул газов, большее поглощение в ближней ИК-области спектра (1000 – 2100 нм) и меньшее значение коэффициента отражения. Наличие явно выраженной полосы при 400 нм в разностном спектре, совпадающей с наведенной радиационным воздействием полосой поглощения в порошках титаната бария [11], может быть обусловлено меньшей концентрацией поглощающих в этой области центров в нанопорошках по сравнению с микропорошками из-за различной их стехиометрии [12].

## Выводы

Выполненные исследования показали, что при прогреве порошка титаната бария отдельно и вместе с нанопорошком диоксида циркония при температуре 800°C происходит уменьшение среднего

размера частиц за счет увеличения частиц малых размеров с максимумом распределения 1,0 – 1,1 мкм и уменьшения частиц больших размеров с максимумами распределения 1,8 – 1,9 мкм и 2,9 мкм. При прогреве вместе с микропорошком диоксида циркония, средний размер частиц которого составляет 1,7 мкм, происходит уменьшение среднего размера частиц за счет увеличения частиц малых размеров с максимумом примерно 1,5 мкм и уменьшения частиц больших размеров с максимумами 1,8 – 1,9 мкм и 2,9 мкм. Использование при модифицировании нанопорошков вместо микропорошков  $\text{ZrO}_2$  приводит к увеличению числа самых мелких ( $r_{\text{max}} = 1$  мкм) и самых крупных ( $r_{\text{max}} = 3,6 - 3,9$  мкм) частиц и к уменьшению числа частиц средних размеров ( $r_{\text{max}} = 1,7 - 1,9$  мкм и  $r_{\text{max}} = 2,8 - 3,0$  мкм). При этом средний размер частиц не изменяется. Повышение температуры прогрева при модифицировании до 1200°C приводит к увеличению числа крупных частиц и к появлению гранул еще больших размеров. Происходящие при модифицировании изменения гранулометрического состава приводят к изменениям спектров диффузного отражения порошков таким образом, что в них проявляется влияние большей удельной поверхности и лучшей стехиометрии нанопорошков по сравнению с микропорошками диоксида циркония.

## Литература

1. Seung Yong San, Bout Seock Kim, Se Hoon Oh, Duck Kyun Choi. Elektronical Properties of  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  on  $(\text{Sr},\text{Ca})\text{RuO}_3$  Electrode. J. of Materials Science, 1999, v. 34, p. 6115 – 6119.
2. Chyan Ho, Shen-Li Fu. Effects of Zirconium on the Structural and Dielectric Properties of  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  solid Solution. J. of Materials Science, 1999, v. 25, p. 4699 – 4703.
3. Zhang L., Zhong W.L, Wand C.L. Size dependence of dielectrical properties structural metastability in ferroelectrics. Eur.Phys., 1999, B11, p. 565 – 573.
4. Сабури О. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982, с. 301.
5. Михайлов М.М., Верёвкин А.С. Деградация оптических свойств диоксида циркония при измельчении и последующем облучении. Физика и химия обработки материалов, 2004, № 4, с. 5 – 11.
6. Михайлов М.М., Веревкин А.С. Зависимость спектров диффузного отражения и спектров катодоллюминесценции от удельной поверхности порошков  $\text{ZrO}_2$ . РАН Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005, № 8, с. 84 – 89.
7. Ларин В.К, Кондаков В.М, Дедов Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения. Изв.Вузов. Цветная металлургия, 2003, № 5, с. 59 – 64.

8. Иванов Ю.Ф., Дедов Н.В. Структурно-дифракционный анализ наномерных порошков диоксида циркония. Физика и химия обработки материалов, 1995, т. 1, с. 117 – 122.
9. Косицин Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. Установка для исследования спектров диффузионного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме. Приборы и техника эксперимента, 1985, № 4, с. 176 – 180.
10. Михайлов М.М., Утебеков Т.А., Саврук Е.Н., Юрьев С.А., Поморцева Э.О., Серебренникова И.В. Изменение гранулометрического состава порошков титанага бария при прогреве и перетирации. Изв. Вузов Физика, 2010, № 7, с. 92 – 93.

**Михайлов Михаил Михайлович** — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск, Россия), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения. Специалист в области радиационного и космического материаловедения, физики и химии твердого тела. E-mail: [tembrana2010@mail.ru](mailto:tembrana2010@mail.ru).

**Утебеков Тимур Аскарлович** — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск, Россия), аспирант. E-mail: [utebekovtimur@mail2000.ru](mailto:utebekovtimur@mail2000.ru).

**Бурцева Татьяна Анатольевна** — Аргоннская Национальная Лаборатория (г. Чикаго, США), заведующая радиологической лабораторией. Специалист в области разработки и исследований материалов для термоядерного синтеза. E-mail: [burtseva@anl.gov](mailto:burtseva@anl.gov).