

О.В. Костыркин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, О.А. Гамова

АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$

В статье произведен аналитический обзор вопроса о защите человека от вредного воздействия электромагнитного излучения. Предложена возможность получения специальных вяжущих материалов, защищающих от ЭМИ на основе системы $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. Произведен анализ твердофазных процессов, протекающих в системе $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ с учетом всех стабильных двухфазных комбинаций. Приводится полное субсолидусное строение, а также геометро-топологическая характеристика системы и ее фаз. Обоснован выбор области системы для получения специальных вяжущих материалов с защитными свойствами от ЭМИ.

Ключевые слова: электромагнитное излучение, специальный цемент, система, термодинамическая стабильность, комбинация фаз, субсолидусное строение.

У статті зроблено аналітичний огляд питання про захист людини від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання. Запропонована можливість отримання спеціальних в'язучих матеріалів, що захищають від ЕМВ на основі системи $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. Проведено аналіз твердофазних процесів, що протікають в системі $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ з урахуванням всіх її стабільних двофазних комбінацій. Наводиться повна субсолидусна будова, а також геометро-топологічна характеристика системи та її фаз. Обґрунтовано вибір області системи для отримання спеціальних в'язучих матеріалів з захисними властивостями від ЕМВ.

Ключові слова: електромагнітне випромінювання, спеціальний цемент, система, термодинамічна стабільність, комбінація фаз, субсолидусне будова.

The article made an analytical overview of the issue of the protection of man from harmful effects of electromagnetic radiation. The proposed technical solution allows to obtain a protective material in a single step. The application of this method allows to reduce the energy consumption and the complexity of the process of obtaining protective materials against electromagnetic radiation. Proposed for special binders that protect from electromagnetic radiation on the basis of the system $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. The analysis of solid-phase processes in the system $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ taking into account all its stable two-phase combinations. We have a full subsolidus structure, as well as geometric-topological characteristics of the system and its phases. The choice of the system area to obtain a special cementitious materials with protective properties from electromagnetic radiation. The study of the structure of the system $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ gives the opportunity to understand the mechanism of the processes occurring in it under various conditions, to predict the possibility of obtaining materials based on it and may be the basis for more detailed studies of multicomponent systems.

Key words: electromagnetic radiation, special cement system, thermodynamic stability, combination of phases, subsolidus structure.

Введение.

Использование электромагнитной энергии в самых разнообразных областях человеческой деятельности привело к тому, что к существующему электрическому и магнитному полям Земли добавилось электромагнитное излучение (ЭМИ) искусственного происхождения.

Искусственные источники ЭМИ в наше время самые разнообразные: силовая и осветительная электросеть, электрифицированный транспорт, радио, телевидение, мобильная связь, СВЧ-печи, компьютеры и т.д. Однако эти технические достижения имеют и негативное влияние на человека. Нет систем организма и органов, которые бы не были подвержены заболеваниям вследствие действия электромагнитного излучения, ведущего всегда, в конечном итоге, к преждевременному старению. Поэтому актуальной проблемой является разработка методов максимального ослабления действия электромагнитного излучения на организм человека. Одним из таких методов может быть разработка специальных вяжущих материалов с высокой поглощающей способностью к ЭМИ на основе системы $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$.

Разработку специальных вяжущих материалов с высокими показателями защиты от электромагнитного излучения целесообразно начинать с изучения самой системы. Система $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ранее не изучалась, имеются разрозненные сведения только лишь о бинарных системах, входящих в вышеупомянутую тройную систему. Изучение строения системы $\text{CoO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ даст возможность понять механизм процессов, происходящих в ней при различных условиях, спрогнозировать возможность получения материалов на ее основе, а также может стать базисом для более детальных исследований многокомпонентных систем.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения может быть осуществлена следующими способами: уменьшение излучения от источника; экранирование источника излучения и рабочего места; установление санитарно-защитной зоны; поглощение или уменьшение образования зарядов

статического электричества; устранение зарядов статического электричества; применение средств индивидуальной защиты.

Поглощение электромагнитных излучений осуществляется поглотительным материалом путем превращения энергии электромагнитного поля в тепловую. В качестве такого материала применяют каучук, поролон, пенополистирол, ферромагнитный порошок со связывающим диэлектриком, волосные маты, пропитанные графитом [1].

Экранирование источника излучения и рабочего места осуществляется специальными экранами по ГОСТ 12.4.154-85 "ССБТ. Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты" [2].

Различают отражающие и поглощающие экраны. Первые изготавливают из материала с низким электросопротивлением – металлы и их сплавы (медь, латунь, алюминий, сталь). Поглощающие экраны выполняют из радиопоглощающих материалов, а именно: эластичных или жестких пенопластов, резиновых коврик, листов поролона или волокнистой древесины, обработанной специальным составом, а также из ферромагнитных пластин.

Естественных материалов с хорошей радиопоглощающей способностью нет, поэтому их выполняют с помощью конструктивных приемов и введением различных поглощающих добавок в основу. В качестве основы используют каучук, поролон, пенополистирол, пенопласт, керамику-металлические композиции и т. д. В качестве добавок применяют сажу, активированный уголь, порошок карбонильного железа и др. Все экраны обязательно должны заземляться для обеспечения стекания образующихся на них зарядов в землю [3].

Интересным решением защиты от электромагнитного излучения является применение специальной защитной краски, грунтовки и цементной смеси, которыми обрабатываются полы, стены и фасады домов.

Разработкой специальных защитных материалов от действия ЭМИ занимается ученые всего мира, что отражено в огромном количестве патентов [4-9].

В основном такие защитные материалы изготавливают на

основе композиционных материалов из порошка аморфного магнитомягкого металлического сплава Fe-Cu-Nb-Si-B или Co-Fe-Ni-Cu-Nb-Si-B с нанокристаллической структурой и полимерного связующего. Защитное действие таких композиционных материалов основано на следующем: электромагнитная волна, проникающая в глубь материала, интенсивней поглощается в нем за счет более высокой поглощающей способности нанокристаллической структуры, обладающей большей магнитной проницаемостью по сравнению с аморфной. При достижении электромагнитной волной противоположной поверхности происходит ее большее поглощение, что приводит к повышению коэффициента экранирования [7].

Процесс изготовления таких композиционных материалов достаточно сложен и трудоемок. Сначала необходимо получить наполнитель с нанокристаллической структурой, а затем равномерно распределить его в полимерной основе. Интересным техническим решением, позволяющим получить защитный материал в один этап, является его твердофазный синтез. Применение этого метода позволяет снизить энерго- и трудоемкость процесса получения защитных материалов, однако он требует предварительной теоретической подготовки, а именно: изучение субсолидусного строения системы, на основе которой планируется получение вышеуказанных материалов; анализ возможных фазовых комбинаций и подбор температурного режима твердофазного спекания для получения оптимальных составов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных выявил высокий интерес к проблеме разработки защитных материалов от электромагнитного излучения. Особенно актуальным является получение специальных материалов, отвечающих одновременно нескольким требованиям. Например, вязкие материалы с защитными свойствами от ЭМИ для обмазки стен комнат с высокой концентрацией электромагнитных приборов. Получение таких материалов возможно на основе систем, в состав которых входят фазы, обладающие как вязкими свойствами, так и ферромагнитными. Одной из таких систем может быть система CoO–BaO–Al₂O₃, алюминаты бария которые наряду с вязкими свойствами обладают также защитными свойствами от рентгеновского и радиационного излучения, а оксид кобальта привносит в готовый материал ферромагнитные свойства, также ослабляющие электромагнитные излучения.

Таким образом, недостаточная изученность системы CoO–BaO–Al₂O₃ вызывает исследовательский интерес собственно, к строению системы, а также к процессам, происходящим в ней в различных температурных интервалах.

Термодинамические исследования твердофазных реакций в системе CoO–BaO–Al₂O₃

Для установления сосуществующих комбинаций фаз в системе производился расчет изменений свободной энергии Гиббса (ΔG_T) соответствующих реакций с применением методов равновесной термодинамики [10].

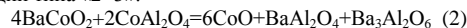
В процессе изучения твердофазных превращений нами были смоделированы все варианты двухфазных равновесий в системе CoO–BaO–Al₂O₃. Для проведения теоретических исследований в системе CoO – BaO – Al₂O₃, целесообразно проведение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных термодинамических констант. В литературе нами не обнаружены все необходимые для расчета термодинамические данные для CoAl₂O₄ и BaCoO₂. В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин, а именно, коэффициентов уравнения теплоемкости с использованием известных методик [11] Исходные термодинамические данные для расчетов приведены в работе [12]. Стабильность двухфазных комбинаций определяется по результатам анализа вероятности протекания обменных реакций (тем выше, чем выше отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса при конкретных температурах). Однако, приведение всех возможных реакций, протекающих в системе (в количестве 106 шт.), а также результатов расчета изменения свободной энергии Гиббса в температурном интервале 800–2000°C в данной статье является нецелесообразным, так как это затруднит ее восприятие. Поэтому приведены только лишь реакции типа "2=3", имеющие непосредственное влияние на разбиение системы на элементарные треугольники.

Одной из таких реакций, является реакция (1), которая может внести вклад в формирование термодинамически предпочтительной трехфазной комбинации:



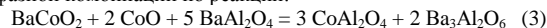
Для реакции (1) значения ΔG отрицательны во всем интервале анализируемых температур ($\Delta G_{1000\text{K}} = -170$ кДж/моль, $\Delta G_{1500\text{K}} = -194$ кДж/моль) и трехфазная комбинация имеет более высокую термодинамическую вероятность образования, чем бинарная комбинация BaAl₂O₉ и CoO.

Обратим внимание, что только некоторые реакции, протекающие в системе, имеют конкурирующую роль для комбинации BaCoO₂ и CoAl₂O₄. В соответствии с отрицательным значением ΔG этих реакций, более стабильны бинарные комбинации BaAl₂O₄ с CoO и Ba₃Al₂O₆ с CoO. Соответственно, образование BaCoO₂ в комбинации с CoAl₂O₄ менее термодинамически предпочтительно ($\Delta G_{1000\text{K}} = -10$ кДж/моль, $\Delta G_{1500\text{K}} = -65$ кДж/моль) в сравнении с трехфазной комбинацией по реакции типа «2=3»:



Проверим, может ли трехфазная комбинация по реакции (2) дестабилизироваться за счет развития реакции между как BaCoO₂, так и CoAl₂O₄ с BaO и алюминатами бария. Только комбинация BaCoO₂ и BaAl₂O₉ может составить конкуренцию бинарным парам и трехфазной комбинации по реакции (2). Однако, анализ значений изменения свободной энергии Гиббса для твердофазных реакций между вышеуказанными фазами показал, что комбинация BaCoO₂ и BaAl₂O₉ не способна оказать дестабилизирующее влияние на трехфазную комбинацию по реакции (2). Из всех возможных в системе CoO – BaO – Al₂O₃ реакций, комбинации CoAl₂O₄ с алюминатами бария менее термодинамически выгодны в сравнении с комбинацией BaAl₂O₄ и CoO.

Ранее рассмотренная реакция (2), однозначно указывает на отсутствие сосуществования фаз CoAl₂O₄ и BaCoO₂. Вместе с тем, отсутствует и возможность сосуществования фаз CoAl₂O₄ и Ba₃Al₂O₆ из-за более высокой термодинамической стабильности трехфазной комбинации по реакции:



Реакция (3) характеризуется положительными значениями изменения энергии Гиббса в анализируемом интервале температур: ($\Delta G_{1000\text{K}} = 54,1$ кДж/моль и $\Delta G_{1500\text{K}} = 37,5$ кДж/моль). Несосуществование CoAl₂O₄ и Ba₃Al₂O₆ по реакции (3), наряду с несосуществованием BaCoO₂ и CoAl₂O₄ по реакции (2), безальтернативно предусматривает триангуляцию пятивершинной области коннодами: CoAl₂O₄ – BaAl₂O₄, CoO – BaAl₂O₄ и Ba₃Al₂O₆ – CoO. Коннода Ba₃Al₂O₆ – CoO стабильна в составе трехфазной комбинации, обуславливающей элементарный треугольник CoO – BaAl₂O₄ – Ba₃Al₂O₆.

Комбинация фаз BaCoO₂ и Ba₅Al₂O₈ стабильна во всем рассматриваемом интервале температур в соответствии с положительными значениями изменения свободной энергии Гиббса, комбинации BaCoO₂ с Ba₇Al₂O₁₀ и BaCoO₂ с Ba₈Al₂O₁₁ также стабильны. В связи с этим существуют конноды BaCoO₂–Ba₅Al₂O₈, BaCoO₂–Ba₇Al₂O₁₀, BaCoO₂–Ba₈Al₂O₁₁ и геометрически однозначно определенная BaCoO₂–Ba₁₀Al₂O₁₃. Триангуляция на 11 элементарных треугольников с помощью установленных коннод отвечает правилу Н.С. Курнакова и представлена на рис. 1.

Геометро-топологическая характеристика системы CoO–BaO–Al₂O₃ и ее фаз представлена в табл. 1–2.

Топологический граф взаимосвязи элементарных треугольников представляет собой прямую линию.

Выводы

Представления о топологических различиях элементарных треугольников важны при изучении строения многокомпонентных систем, так как топологические графы упрощают, а в случае, когда число компонентов более 3, являются единственно возможным методом анализа реальной физико-химической системы.

В результате проведенных исследований установлено, что система CoO–BaO–Al₂O₃ разбивается на 11 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную площадь имеет треугольник CoO–BaAl₂O₄–CoAl₂O₄ (0,30318), а минимальную – треугольник BaCoO₂–Ba₈Al₂O₁₁–Ba₇Al₂O₁₀ (0,003315). Наибольшая вероятность существования фаз CoO (0,210926) и CoAl₂O₄ (0,219647), наименьшая – Ba₈Al₂O₁₁ (0,004638).

Проведенные теоретические исследования позволяют определиться с выбором области оптимальной для получения вязких материалов с высокими защитными свойствами от электромагнитного излучения. Наилучшие показатели специальных материалов возможно получить в области, ограниченной точками составов CoO–BaAl₂O₄–CoAl₂O₄, т.к. именно этот треугольник

имеет наибольшую площадь и фазы с наибольшей вероятностью существования.

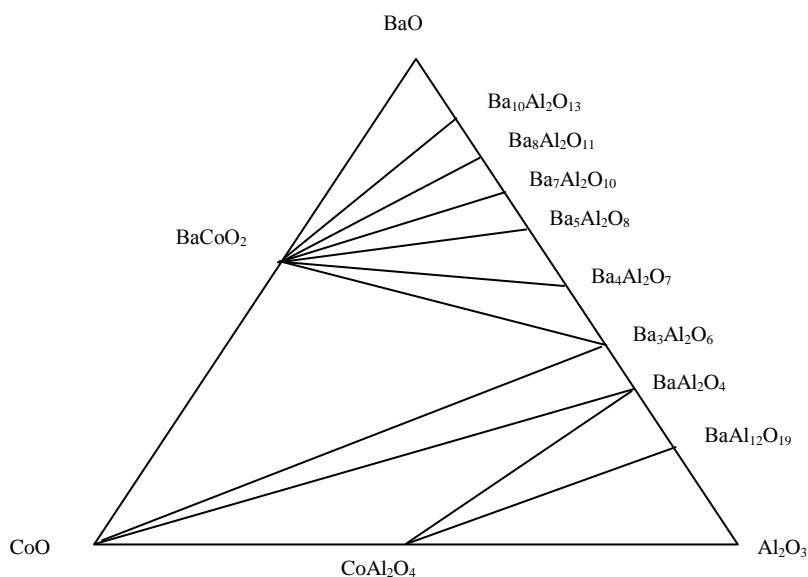


Рис. 1 – Субсолидусное строение системы CoO–BaO–Al₂O₃

Таблица 1 – Площади элементарных треугольников системы CoO–BaO–Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %
1	BaO–BaCoO ₂ –Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃	0,02045
2	BaCoO ₂ –Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃ –Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	0,0096
3	BaCoO ₂ –Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ –Ba ₇ Al ₂ O ₁₀	0,00332
4	BaCoO ₂ –Ba ₇ Al ₂ O ₁₀ –Ba ₅ Al ₂ O ₈	0,01005
5	BaCoO ₂ –Ba ₅ Al ₂ O ₈ –Ba ₄ Al ₂ O ₇	0,00824
6	BaCoO ₂ –Ba ₄ Al ₂ O ₇ –Ba ₃ Al ₂ O ₆	0,01277
7	CoO–BaCoO ₂ –Ba ₃ Al ₂ O ₆	0,12158
8	CoO–Ba ₃ Al ₂ O ₆ –BaAl ₂ O ₄	0,20811
9	CoO–BaAl ₂ O ₄ –CoAl ₂ O ₄	0,30318
10	CoAl ₂ O ₄ –BaAl ₂ O ₄ –BaAl ₁₂ O ₁₉	0,13352
11	CoAl ₂ O ₄ –BaAl ₁₂ O ₁₉ –Al ₂ O ₃	0,17004
Сумма		1
Max		0,30318
Min		0,00332

Таблица 2 – Геометро–топологическая характеристика фаз системы CoO–BaO–Al₂O₃

Соединение	В ск. треуг. сущ.	Со ск. фаз-ми сосущ.	Суммарная площадь существования, S, %	Вероятность существования, ω, %
BaO	1	2	0,021453	0,007151
CoO	3	3	0,63278	0,210926
Al ₂ O ₃	1	2	0,19084	0,063613
BaCoO ₂	7	8	0,43980	0,14661
CoAl ₂ O ₄	3	4	0,65894	0,219647
BaAl ₁₂ O ₁₉	2	3	0,36352	0,121173
BaAl ₂ O ₄	3	4	0,4357	0,145560
Ba ₃ Al ₂ O ₆	3	4	0,34246	0,114153
Ba ₄ Al ₂ O ₇	2	3	0,02351	0,007837
Ba ₅ Al ₂ O ₈	2	3	0,018795	0,006265
Ba ₇ Al ₂ O ₁₀	2	3	0,01535	0,005117
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	2	3	0,013914	0,004638
Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃	2	3	0,030085	0,010028
Сумма			3	1
Max			0,65894	0,219647
Min			0,013914	0,004638

Список литературы

1. Дунаев В. Н. Электромагнитные излучения и риск популяционному здоровью при использовании средств сотовой связи / В. Н. Дунаев // Гигиена и санитария. – 2007. – № 6. – с. 56–57.
2. ГОСТ 12.4.154-85. ССБТ Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты. Общие технические требования, основные параметры и размеры. – М.: Стандартинформ, 1985. – 27 с.
3. Кудряшов Ю. Б. Радиационная биофизика: радиочастотные и микроволновые электромагнитные излучения / Ю. Б. Кудряшов, Ю. Ф. Перов, А. Б. Рубин // Учебник для ВУЗов. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 184 с.
4. Фармаковский Б. В. Пат. 2324989, Российская федерация.

Композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения / Б. В. Фармаковский. – 2006.

5. Подчайнов С.Ф. Пат. 2255866, Российская федерация. Материал для защиты от воздействия электромагнитных полей радиочастотного диапазона // С.Ф. Подчайнов. – 2004.

6. Rheiner A. Пат. 2243980, США. Композиционный материал для экранирования электромагнитного излучения и способ его получения // А. Rheiner. – 2007.

7. Горшенев В.Н. Пат. 2242487, Российская федерация. Композиционный материал для поглощения электромагнитного излучения и способ его получения // В. Н. Горшенев. – 2003.

8. Wilcox A. C. Пат. 2274914, США. Магнитный и электромагнитный экран // А. С. Wilcox. – 1940.

9. Миура Харумацу. Пат. 2324757, Япония. Нанокристаллический материал со структурой аустенитной стали, обладающий высокой твердостью, прочностью и коррозионной стойкостью, и способ

его изготовления // Харумацу Миура – 2002.

10. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 1984. – 256 с.
11. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. /Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
12. Powder Diffraction Fail. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.

References (transliterated)

1. Dunaev V. N. Jelektromagnitnye izlucheniya i risk populjacionnomu zdorov'ju pri ispol'zovanii sredstv sotovoj svjazi [Electromagnetic radiation and the risk of population health with the use of the cellular] *Gigiena i sanitarija*. – 2007. – no. 6. – pp. 56–57.
2. GOST 12.4.154-85. SSBT Ustrojstva jekranirujushhie dlja zashhity ot jelektricheskikh polej promyshlennoj chastoty. Obshhie tehniicheskie trebovanija, osnovnye parametry i razmery [The device shielding for protection against electric fields of industrial frequency. General technical requirements, basic parameters and dimensions]. Moscow, Standartinform, 1985. – 27 pp.
3. Kudrjashov Ju. B. Radiacionnaja biofizika: radiochastotnye i mikrovolnovye jelektromagnitnye izlucheniya [Radiation biophysics: radio frequency and microwave electromagnetic radiation]. Moscow, FIZMATLIT, 2008. — 184 pp.
4. Farmakovskij B. V. Kompozicionnyj material dlja zashhity ot jelektromagnitnogo izlucheniya [Composite material for protection against electromagnetic radiation]. Patent RF, no. 2324989, 2006.
5. Podchajnov S.F. Material dlja zashhity ot vozdejstvija jelektromagnitnyh polej radiochastotnogo diapazona [Material for protection from exposure to radiofrequency electromagnetic fields]. Patent RF, no. 2255866, 2004.
6. Rheiner A. Kompozicionnyj material dlja jekranirovaniya jelektromagnitnogo izlucheniya i sposob ego poluchenija [Composite material for shielding electromagnetic radiation and method for its production]. Patent USA. no. 2243980, 2007.
7. Gorshenev V.N. Kompozicionnyj material dlja pogloshhenija jelektromagnitnogo izlucheniya i sposob ego poluchenija [Composite material to absorb electromagnetic radiation and method for its production]. Patent RF, no. 2242487, 2003.
8. Wilcox A. C. Magnitnyj i jelektromagnitnyj jekran [Magnetic and electromagnetic screen]. Patent USA. no. 2274914, 1940.
9. Miura Harumacu. Nanokristallicheskiy material so strukturoj austenitnoj stali, obladajushhij vysokoj tverdost'ju, prochnost'ju i korrozionnoj stojkost'ju, i sposob ego izgotovlenija [The nanocrystalline material with the structure of austenitic steel possessing high hardness, strength and corrosion resistance and method of manufacture] Patent Japan no. 2324757, 2002.
10. Bobkova N. M. Fizicheskaja himija silikatov i tugoplavki soedinenij [Physical chemistry of silicates and refractory compounds]. Minsk, Vysshaja shkola, 1984. – 256 pp.
11. Landija N.A. Raschet vysokotemperaturnyh teploemkostej tverdyh neorganicheskikh veshhestv po standartnoj jentropii [Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances by standard entropy]. Tbilisi, Izdatelstvo AN GruzSSR, 1962. – 223 pp.
12. Powder Diffraction Fail. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). – 1985.