УДК 661.844

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СЛАБО ПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

© 2023 г. А. А. Жданок^{1, *}, Л. К. Бердникова¹, З. А. Коротаева¹, Б. П. Толочко¹, В. В. Булгаков¹, М. А. Михайленко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск, Россия

**E-mail: a-zhdanok@mail.ru* Поступила в редакцию 28.11.2022 г. После доработки 15.12.2022 г. Принята к публикации 25.01.2023 г.

Синтезирована и исследована слабо проводящая керамика на основе алюмината бария. При обжиге в окислительной среде получена монофазная керамика с максимальной прочностью при сжатии — 678.5 МПа и плотностью — 3.78 г/см³. Введение в состав токопроводящих добавок позволяет увеличить удельную электрическую проводимость керамики до 1.05 · 10⁻⁴ См/см (при 300°С).

DOI: 10.31857/S0367676522701150, EDN: KVWYXC

введение

В настоящее время исследователи проявляют большой интерес к высокотемпературной керамике на основе алюмината бария, которая обладает комплексом уникальных свойств, таких как экологическая безопасность, термическая стабильность (температура плавления алюмината состава BaO·6Al₂O₃ около 2000°C), интенсивное излучение и длительное время послесвечения [1-4]. Кроме того, изоморфное замещение оксида алюминия на окислы железа в алюминате бария приводит к появлению ряда новых полезных для технических приложений структурных, механических и электрофизических характеристик, в частности каталитических и электропроводящих [5, 6]. Последние позволяют считать катионзамещенную керамику перспективной в качестве элемента вакуумной системы ускорителя, а именно для снятия статического заряда с внутренних поверхностей камер. Материал, из которого изготовляется камера ускорителя, должен удовлетворять ряду требований [7]: обладать достаточной механической прочностью, препятствующей разрушению камеры от атмосферного давления; обладать хорошими вакуумными свойствами: стенки камеры не должны искажать магнитное поле в межполюсном пространстве. Внутренняя поверхность вакуумной камеры должна быть достаточно проводящей, чтобы предотвратить накопление зарядов вследствие выхода частиц из ускорителя и осаждения их на стенки камеры. В противном случае возникающие электростатические поля

привели бы к отклонению и рассеянию ускоряемого пучка [8]. Электропроводность керамических материалов для таких приложений должна находиться в диапазоне 10⁻⁷–10⁻³ См/см [9].

Свойства керамики во многом определяются способом ее получения. От состава исходной смеси, концентрации компонентов, скорости нагрева, продолжительности и температуры отдельных стадий, наличия добавок и т.п. зависят структурные характеристики веществ и фазовый состав. Для получения алюминатов металлов широко используются такие методы, как золь-гель, полимерный процесс осаждения и горения в растворе, микроволновой синтез [3, 10–12]. Однако указанные методы имеют один общий недостаток – отсутствие возможности изготовления монолитных керамических изделий высокой плотности.

Перспективным методом получения катионзамещенных алюминатов бария является твердофазный синтез [13]. При твердофазном синтезе Fe-замещенного алюмината бария в качестве исходных компонентов используется карбонат либо оксид бария и оксиды алюминия и железа. Эти реагенты обычно раздельно размельчают, после чего смешивают в стехиометрических соотношениях. Из тщательно перемешанной смеси методом прессования получают заготовки изделий, которые далее подвергают высокотемпературной обработке в интервале температур 1450–1600°С. Основной проблемой при выборе данного метода синтеза композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами по-прежнему остается равномерность распределения модифицирующих добавок в объеме керамической матрицы [14].

Температурная обработка заготовок с целью получения высокоплотных и прочных керамических изделий осуществляется либо без приложения давления (метод свободного спекания), либо под давлением (метод горячего (в т.ч. изостатического) прессования). Свободное спекание является наиболее простой технологией спекания, заключающейся в нагреве предварительно спрессованного брикета в муфельных печах. Отмечается [15], что недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе спекания, в результате чего спеченный материал обладает остаточной пористостью. Горячее прессование – прессование порошка или заготовки с одновременным нагревом – позволяет снизить остаточную пористость, однако использование схемы одноосного прессования приводит к неравномерному распределению плотности по объему спекаемого образца. Проблему неоднородности позволяет решить применение технологии горячего изостатического прессования, заключающейся в нагреве сосуда, содержащего газ и спрессованный брикет. В процессе нагрева сосуда газ расширяется и оказывает всестороннее давление на брикет.

Таким образом, от выбора оптимального режима высокотемпературной обработки зависит, прежде всего, плотность керамического материала. Недостаточная плотность материала с токопроводящими добавками приводит не только к отсутствию конструкционной прочности, но и из-за ограниченного числа проводящих путей не обеспечивает необходимую электропроводность.

Настоящая работа посвящена исследованию физико-механических свойств керамики на основе алюмината бария с токопроводящими добавками с целью определения оптимальных составов и выяснения возможностей получения изделий, которые могут быть перспективны в качестве, например, элементов ускорительных трубок в импульсных линейных ускорителях для предотвращения потери энергии пучка заряженных частиц, движущегося внутри вакуумной камеры.

Принципиальной особенностью метода получения керамических материалов в работе является использование прекурсоров, подготовленных методом совместной механоактивации в высокоэнергетической планетарной мельнице, для получения однородной высокоактивной к спеканию смеси порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены порошковые композиции на основе оксидов бария (BaO) и алюминия (γ -Al₂O₃) с токопроводящими добавками. В качестве добавок использовали оксид железа(III) (Fe₂O₃), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), гидроксид лития, дисилицид молибдена). Оксидные материалы смешивали с добавками и без в активаторе АГО-3 (ЗАО "Новиц", Россия) при 60 g. Для этого были подобраны следующие условия: загрузка в барабан обрабатываемого материала (смесь) составила 100 г, загрузка мелющих тел (стальные шары диаметром 6 и 10 мм) — 1800 г, время механической обработки — 60 с.

Изготовление лабораторных образцов керамики осуществляли методом полусухого прессования, который включает следующие операции: подготовка формовочной массы, закладка ее в формы, уплотнение, распалубка, сушка, обжиг, охлаждение до температуры окружающей среды.

Формовочную массу готовили из порошковых композиций, составы которых представлены в табл. 1. Порошковую композицию смешивали с водой, формовочная влажность – 9%. Полученную готовую массу засыпали в цилиндрические стальные формы диаметром 10 мм, предварительно смазанные маслом, и прессовали на гидравлическом прессе ПЛГ-20 при давлении 100 МПа. Далее образцы сушили на воздухе в течение 24 ч, а затем в сушильном шкафу при температуре 200°С. После сушки образцы помещали в тигель и засыпали термостойким материалом (плавленым электрокорундом) для предупреждения контакта между образцами и деформации образцов. Затем проводили обжиг образцов при температуре 1600°C.

В работе исследовано влияние следующих технологических режимов одной из основных стадий твердофазного синтеза — стадии высокотемпературной обработки (обжиг) — на механические свойства керамических материалов:

Режим 1: нагревание со скоростью 600° С/ч, выдержка при 1600° С в течение 2 ч, последующее охлаждение со скоростью 200° С/ч (обжиг в среде инертного газа (аргон)).

Режим 2: нагревание со скоростью 200° С /ч, выдержка при 1600°С в течение 2 ч, последующее охлаждение со скоростью 100° С/ч (обжиг в воздушной среде).

Режим 3: предварительный обжиг образцов при температуре 1500°С в среде инертного газа (нагревание со скоростью 200°С/ч, выдержка при 1500°С в течение 2 ч, охлаждение со скоростью 200°С/ч) с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП). ГИП-обработку проводили в среде инертного газа (аргон): нагревание со скоростью 200°С/ч до 1600°С с одновременным увеличением давления в камере до 200 МПа, выдержка при заданных условиях в течение 2 ч, последующее охлаждение со скорость 200°С/ч с одновременным понижением давления.

	Состав порошковой композиции, мас. %						
Nº	γ-Al ₂ O ₃ , (TУ 6-68-164-99)	ВаО, (ГОСТ 10203-78)	Fe ₂ O ₃ (ТУ 6-09-5346-87)	МУНТ (OCSiAl)	МоSi ₂ (ТУ 6-09-03-425-76)	LiOH (ТУ 6-09-3767-84)	
1	79.96	20.04	—	_			
2	61.95	18.64	19.41	_			
3	61.33	18.45	19.22	1.00			
4	55.76	16.77	17.47		10.00		
5	61.60	18.50	19.30	—	_	0.60	

Таблица 1. Составы порошковых композиций

Обжиг при режиме 1 осуществляли в печи SG-QF-1700-4, при режиме 2 – в электропечи сопротивления ТК.16-1750.1Ф, предварительный обжиг при режиме 3 – в печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20, ГИП-обработку образцов проводили в атмосфере аргона на установке AIP6-30H.

Для полученных образцов керамики определяли следующие физико-механические характеристики: среднюю плотность, объемную усадку образцов после обжига, предел прочность при сжатии и электрическое сопротивление по ГОСТ 24409-80.

Для исследования фазового состава и микроструктуры конструкционных образцов применяли методы рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Discover, состав кристаллографических фаз определяли по базе данных дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Снимки микроструктуры получали с помощью микроскопов Hitachi TM1000 (Япония) и 3400S, снабженного приставкой рентгено-флуоресцентного анализа Inca (Oxford Instruments, Beликобритания) с возможностью исследования пространственного распределения элементов (картированный состав в области съемки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученной керамики на сканирующем электронном микроскопе показало, что ее морфология заметно зависит от наличия добавки и режима высокотемпературной обработки. Структура синтезированного без токопроводящих добавок алюмината бария при разных режимах показана на рис. 1*а*. Видно, что структура такой керамики достаточно рыхлая, представлена в основном кристаллитами, обладающими пластинчатой морфологией. Пластины при режиме 1 обжига образуются преимущественно гексагональной формы, кроме того, они имеют более низкое соотношение длины к толщине по сравнению с теми, что образовались при режимах 2 и 3.

Исследование морфологии керамики состава 2 (рис. 16) показало, что при обжиге в среде инерт-

ного газа (режимы 1 и 3) формируются гексагональные кристаллиты в основном призмообразной формы, ориентированные под различными углами друг к другу. Причем для образцов, спеченных при режиме 1 обжига, наблюдаются частично сплавленные бесформенные образования.

При обжиге в воздушной среде (режим 2) не удалось вычленить структурных образований с четко идентифицируемой геометрической формой. Однако, здесь необходимо отметить наличие плотной упаковки, состоящей из крупных и мелких кристаллитов.

Для образцов керамики, полученных из порошковой композиции с добавлением МУНТ (состав 3) (рис. 1*в*), так же, как и для образцов состава 2 без МУНТ (рис. 1*б*), при обжиге в среде инертного газа формируются гексагональные кристаллиты призмообразной формы. Совершенно другая картина наблюдается при обжиге образцов керамики в воздушной среде: кристаллиты удлиненной формы. Более подробно структура данного образца изучена с помощью электронного микроскопа 3400S. Полученные микрофотографии приведены на рис. 2.

Из рис. 2a-2e видно, что введение МУНТ приводит к структурированию керамической матрицы. Для микроструктуры данной керамики характерны сетчато-каркасное распределение кристаллитов. В ввиду того, что обжиг данных образцов керамики проходил в воздушной среде, вероятно, формирование такой микроструктуры происходит на ранней стадии обжига, до того, как МУНТ подвергнутся термическому окислению. Окисление МУНТ на воздухе происходит в температурном диапазоне 574—816°С [16, 17].

Согласно полученным данным картирования (рис. 3) для образцов керамики состава 2 и 3, обожженных в воздушной среде (режим 2), наблюдается достаточно однородное распределение элементов Ва, Fe, Al, поэтому можно сделать вывод о монофазности полученной керамики.

Исследования керамики методом РФА (табл. 2) показало формирование гексаалюмината состава BaAl₁₂O₁₉ при обжиге компактированных образ-



30 мкм



30 мкм

30 мкм





30 мкм







ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 87 № 5 2023



Рис. 3. Данные картирования образцов керамики составов 2 (а) и 3 (б) (режим 2).

цов состава 1 в воздушной среде. Температурная обработка в среде инертного газа приводит к образованию не только фазы $BaAl_{12}O_{19}$, но и алюмината нестехиометрического состава $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$. Фактически, две структуры гексаалюмината $BaAl_{12}O_{19}$ и $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$ идентичны и соответствуют небольшой разнице в концентрациях элементов. Как показано выше (рис. 1), не было обнаружено существенной разницы между микроструктурами керамики состава 1, обожженными при разных режимах. При обработке в режиме 1 также дополнительно наблюдается небольшое количество α - Al_2O_3 .

Введение добавки оксида железа(III) с последующим обжигом при режиме 1 не приводит, как ожидалось, к формированию железо-замещенного алюмината бария. Вместо этого формируются фазы алюмината бария $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$ и герцинита (FeAl₂O₄).

Железо-замещенный алюминат бария (согласно базе данных дифракционных стандартов ICDD PDF-2 наиболее соответствующий состав $Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$) без примеси посторонних фаз удалось получить при режиме 2 обжига, что согласуется с выводом о монофазности по данным картирования, представленным выше; с примесью фазы $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$ – при режиме 3.

Добавление МУНТ не изменяет дифракционную картину: для керамики составов 2 и 3 при одном и том же режиме обжига определено наличие одинаковых фаз.

На основе анализа физико-механических характеристик (табл. 3) установлено, что введение добавки оксида железа(III) приводит к увеличению плотности и прочности образцов керамики при режиме 1 обжига на 35.2 и 28.9%, введение смешанной добавки на основе оксида железа и МУНТ (состав 3) – на 40.2 и 80.6%, соответственно. Таким образом, была получена керамика состава 3 при режиме 1 плотностью 3.70 г/см³ и прочностью при сжатии 635.1 МПа. Наибольшую плотность (3.78 г/см³) и прочность (678.5 МПа)

	Таблица 2.	Кристаллог	рафические	фазы керамики	, определенные	методом РФА
--	------------	------------	------------	---------------	----------------	-------------

Состав	Кристаллографические фазы						
порошковой композиции	режим 1	режим 2	режим 3				
1	Ba _{0.956} Al ₁₁ O ₁₇ ; BaAl ₁₂ O ₁₉ ; Al ₂ O ₃	BaAl ₁₂ O ₁₉	Ba _{0.956} Al ₁₁ O ₁₇ ; BaAl ₁₂ O ₁₉				
2	Ba _{0.956} Al ₁₁ O ₁₇ ; FeAl ₂ O ₄	$Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$	$Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}; Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$				
3	Ba _{0.956} Al ₁₁ O ₁₇ ; FeAl ₂ O ₄	$Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$	$Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}; Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$				

Состав порошковой	Плотность после обжига, г/см ³			Объемная усадка после обжига, %			Предел прочности при сжатии, МПа	
композиции	1*	2	3	1	2	3	1	2
1	2.64	_	_	24.3	_	_	351.6	_
2	3.57	3.67	3.39	37.2	39.4	37.9	453.2	542.7
3	3.70	3.78	3.39	39.4	42.2	37.0	635.1	678.5
4	_	3.42	3.36	_	42.4	31.1	_	—
5	—	3.75	3.31	—	39.1	36.1	—	597.1

Таблица 3. Свойства конструкционных образцов керамики

1*, 2, 3 – номер режима.

для керамики данного состава удалось получить при режиме 2. Ранее проведенный анализ микроструктуры (рис. 2) согласуется с полученными данными об увеличении плотности. Образцы керамики, полученные с применением ГИП-обработки, обладают меньшей плотностью.

Проведенные исследования показывают, что на свойства керамики оказывает существенное влияние не только введенная добавка, но и режим обжига. Сравнение результатов спекания, проводимого в различных средах, свидетельствует о том, что обжиг в окислительной среде позволяет достичь большей плотности, чем в нейтральной. Только в окислительной среде образуется монофазная керамика, обладающая максимальной плотностью.

Керамика на основе алюмината бария представляет собой диэлектрик [18]. Введение добавки оксида железа(III) позволяет получить керамику, обладающую электрической проводимостью. Анализ полученных данных (рис. 4) показал, что проводимость синтезированных образцов состава 2 облада-



Рис. 4. Температурная зависимость удельной электрической проводимости образцов керамики составов 2–5.

ет сильной температурной зависимостью и варыруется в диапазоне 3.09 · 10⁻⁸–2.14 · 10⁻⁵ См/см. Сравнение данных по измерению электропроводности керамики составов 2 и 3 (режим 1) показало, что изменение проводимости не наблюдается. Данный факт указывает на то, что введение добавки МУНТ и последующий обжиг в инертной среде не приводит к образованию новых проводящих контактов.

Для увеличения электропроводности керамических материалов в работе было предложено вместо МУНТ добавить такие токопроводящих соединения, как MoSi₂ (состав 4) и LiOH (в качестве источника ионов лития) (состав 5). В известной литературе отсутствуют данные о применении указанных добавок для керамики на основе алюминатов бария. Обжиг полученных образцов проводили в окислительной среде (режим 2). В первом случае электропроводность варьируется в зависимости от температуры в диапазоне $3.16 \cdot 10^{-6}$ — $4.68 \cdot 10^{-5}$ См/см, во втором — $1.50 \cdot 10^{-7}$ — $1.05 \cdot 10^{-4}$ См/см. Следует отметить, что температурная зависимость электропроводности керамики состава 4 менее выраженная.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения керамики на основе алюмината бария с токопроводящими добавками и показана возможность варьирования ее электропроводящих и механических свойств. В зависимости от режима высокотемпературной обработки возможно получение как монофазного гексаалюмината $BaAl_{12}O_{19}$ и железо-замещенного алюмината бария $Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$ (обжиг в окислительной среде), так и многофазного продукта (обжиг в инертной среде). Железо-замещенный алюминат бария при высокой скорости нагревания не образуется, в данном случае методом РФА идентифицируемы фазы $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$ и FeAl₂O₄.

Введение в состав порошковой композиции смешанной добавки – оксида железа и МУНТ – с последующим обжигом компактированного об-

разца в инертной среде (режим 1) способствует получению образцов керамического материала плотностью и прочностью при сжатии на 40.2 и 80.6% превышающих соответствующие показатели образцов без добавки. Термообработка в окислительной среде образцов данного состава способствует получению сетчато-каркасной структуры керамического материала и получению максимальной плотности (3.78 г/см³) и прочности при сжатии (678.5 МПа)

Максимальной прочности керамического материала соответствует монофазный состав $Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$, полученный при обжиге в окислительной среде.

Показана возможность получения слабо проводящего керамического материала на основе алюмината бария, используя токопроводящие добавки. Максимальная удельная электрическая проводимость (при 300°С) составляет 1.05 · 10⁻⁴ См/см.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по соглашению 075-15-2021-1359 от 13.10.2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Mari B., Singh K.C., Verma N. et al. // Trans. Ind. Ceram. Soc. 2015. V. 74. No. 3. P. 157.
- Kaur J., Jaykumar B., Dubey V. et al. // Res. Chem. Intermed. 2015. V. 41. P. 2317.
- 3. *Кузнецова Е.Е., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. //* Вестн. Томск. гос. ун-та. Химия. 2016. № 1(3). С. 19.
- 4. *Торопов Н.А.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. Л.: Наука, 1985. 284 с.

- Naoufal D., Millet J., Garbowski E. et al. // Catalysis Lett. 1998. V. 54. No. 3. P. 141.
- 6. *Machida M., Equchi K., Arai H. //* Chem. Lett. (Japan). 1987. P. 767.
- 7. *Власов А.Г.* // Изв. Томск. политех. инст. 1957. Т. 87. С. 301.
- Goward F.K., Lawson J., Wilkin J., Carrathers R. // J. Inst. Electr. Engin. 1950. V. 97. P. 320.
- 9. Shutilov R.A., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I. et al. // Mater. Sci. Engin. B. 2020. V. 254. Art. No. 114508.
- Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. // Изв. Томск. политех. ун-та. 2014. Т. 324. № 3. С. 67.
- Mohapatra A., Anand S., Das R.P. // Ceram. Int. 2007. V. 33. No. 4. P. 531.
- Qiu Z., Zhou Y., Lu M. et al. // Acta Mater. 2007. V. 8. No. 55. P. 2615.
- 13. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А. и др. // Вестн. СГУПС. 2014. № 10. С. 92.
- 14. *Гаврилова Л.Я.* Методы синтеза и исследование перспективных материалов. Учебное пособие. Екатеринбург: УРГУ, 2008. 74 с.
- 15. Болдин М.С. Физические основы технологии электромпульсного плазменного спекания. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2012. 59 с.
- Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2016. Т. 59. № 8. С. 34.
- 17. Marosfoi B.B., Szabo A., Marosi G. et al. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2006. V. 86. P. 669.
- Дриц М.Е., Будберг П.Б., Бурханов Г.С. и др. Свойства элементов. Справочное изд. М.: Металлургия, 1985. С. 119.

Production of high-strength weakly conductive ceramics based on barium aluminate

A. A. Zhdanok^{a, *}, L. K. Berdnikova^a, Z. A. Korotaeva^a, B. P. Tolochko^a, V. V. Bulgakov^a, M. A. Mikhaylenko^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: a-zhdanok@mail.ru

Weakly conductive ceramics based on barium aluminate have been synthesized and investigated. When fired in an oxidizing medium monophase ceramics with a maximum compressive strength of 678.5 MPa and a density of 3.78 g/cm³ were obtained. The introduction of conductive additives into the composition makes it possible to increase the specific electrical conductivity of ceramics to $1.05 \cdot 10^{-4}$ S/cm (at 300°C).