

УДК 546.05-666.651

DOI: 10.15372/KhUR20180204

## Синтез и свойства керамического композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , обладающего ограниченной электропроводностью

Г. Р. КАРАГЕДОВ<sup>1</sup>, А. А. КРАСНОВ<sup>2,3</sup>, А. Е. ЛЕВИЧЕВ<sup>2</sup>, Е. В. МАМОШКИНА<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: garik@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт ядерной физики Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

(Поступила 16.11.17)

### Аннотация

В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  синтезированы керамические материалы с плотностью более 95 % от теоретической, содержащие 1–30 мас. % оксида железа. При спекании керамики в воздушной атмосфере материал при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10$  % однофазный и состоит из твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при содержании оксида железа более 10 % в значительных количествах образуется твердый раствор на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Как только материал становится двухфазным, величина его электропроводности возрастает на три порядка и достигает  $10^{-8}\text{--}10^{-9}$  См/м. При попытке увеличить плотность материала за счет вакуумного спекания или горячего изостатического прессования оксид железа восстанавливается до металла и образуется композит, представляющий собой равномерно распределенные сферические частицы металлического железа в матрице  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** оксид алюминия, керамика, композит, электропроводность

### ВВЕДЕНИЕ

В композиционных материалах зачастую сочетаются свойства их составляющих, благодаря чему они обладают характеристиками, недостижимыми иными средствами. Так, например, в ряде случаев необходим материал, сопоставимый по механическим свойствам, радиационной и химической устойчивости с керамикой из оксида алюминия, но одновременно отличающийся значительной электропроводностью. Эта задача решена путем введения углеродных нанотрубок (УНТ) в матрицу из оксида алюминия [1, 2]. Однако для ряда практически важных задач, например, для инжекторов ускорителей или вакуумных

волноводных СВЧ-окон, электропроводность материала не должна превышать  $10^{-5}$  См/м, чтобы при сохранении изоляционных свойств он мог обеспечить стекание накапливаемых зарядов, приводящих к пробоям и разрушениям керамики. К сожалению, зависимость электропроводности от содержания нанотрубок носит характер перколяционного перехода, и проводимость композита изменяется скачкообразно от  $10^{-12}$  до  $10^{-1}$  См/м при увеличении концентрации УНТ от 1 до 1.2 % [2] или от  $10^{-8}$  до  $10^{-1}$  См/м, в зависимости от метода консолидации [1].

В данной работе предпринята попытка решить эту задачу путем замены в кристаллической решетке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  части катионов  $\text{Al}^{3+}$

на  $\text{Fe}^{3+}$ , учитывая, что оксиды этих металлов имеют одинаковую структуру и образуют между собой твердые растворы [3], а электропроводность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре равна  $10^{-5}$  См/м [4].

Кроме того, при разработке материала с указанными выше электропроводящими свойствами необходимо учитывать, что плотность получаемой керамики должна быть максимально близка к теоретической, дабы обеспечивать уровень натекания не более  $10^{-10}$  л · торр/с.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированный по методике [5, 6], со средним размером частиц 100 нм; гидроксид алюминия мелкодисперсный производства ЗАО “Базэл-Цемент” (ТУ 1711-046-00196368-95); оксид железа квалификации “ос. ч.” Донецкого завода химреактивов (ТУ 6-09-1418-78) с размерами кристаллитов 120 нм.

Порошки для формования готовили тремя способами.

**Метод 1.** В раствор нитрата алюминия вводили расчетное количество оксида железа и 3 % нанопорошка [7] (в расчете на конечный продукт) в качестве затравки. Добавляя по каплям при энергичном перемешивании аммиак, осаждали гель. Полученный гель старили в течение 24 ч, сушили на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  и далее прокаливали при  $950^\circ\text{C}$ .

**Метод 2.** Сухую смесь гидроксида алюминия с 4 % нанопорошка и расчетным количеством оксида железа обрабатывали в планетарной мельнице АГО-2М при ускорении  $10g$  в течение 15 мин с использованием мелющих шаров диаметром 5 мм и барабанов из  $\text{ZrO}_2$ , затем прокаливали при  $950^\circ\text{C}$ .

**Метод 3.** Порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (100 нм) с расчетным количеством  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  совместно истирали в агатовой ступке.

Полученные по методам 1 и 2 порошки перед прессованием дезагрегировали на планетарной мельнице АГО-2М при ускорении  $10g$  в течение 5 мин с использованием мелющих шаров диаметром 3 мм и барабанов из  $\text{ZrO}_2$ . Формование таблеток диаметром 16 мм и высотой 3–4 мм и брусков размером  $40 \times 40 \times 5$  мм осуществлялось сухим одноосным прессовани-

ем при давлении 30 МПа с последующим изостатическим обжатием при давлении 200–250 МПа с помощью установки АИР3-12-60С (American Isostatic Press, США). В ряде случаев формовались цилиндры с диаметром и высотой, равными 25 мм. После прессования образцы спекали на воздухе в печи ЛАС 04/17 в течение 1.5 ч, затем ряд образцов допекался в вакуумной печи СНВЭ (ООО “Призма”, Россия) при давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. Горячее изостатическое прессование (ГИП) предварительно спеченных образцов осуществлялось в графитовой печи с использованием установки АИР6-30Н в течение 1 ч при давлении аргона 200 МПа.

Плотность полученной керамики определялась геометрически или методом Архимеда согласно ГОСТ 20018-74.

Рентгенофазовый анализ порошков, спеченных материалов и определение размеров кристаллитов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 с  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением и графитовым монохроматором, а также дифрактометра Brucker D8 Advance. Размеры кристаллитов в порошках и зерен в спеченных материалах определяли с помощью программы PowderCell 2.4 или TOPAS с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки. Результаты для обеих программ совпадают с точностью до единиц нанометров и приводятся в тексте с округлением до десятков нанометров.

Электропроводность после вакуумного напыления слоя золота (~25 нм) измерялась на

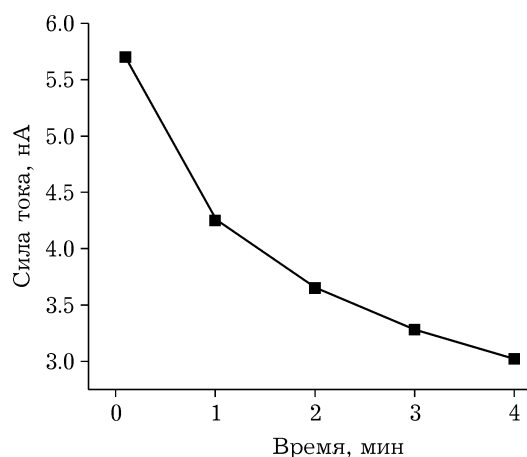


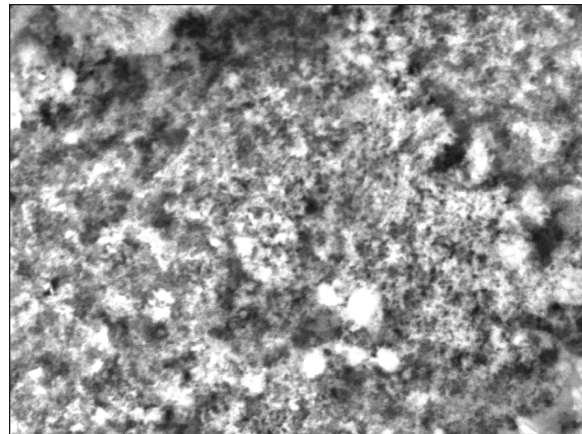
Рис. 1. Изменение во времени силы постоянного тока, проходящего через образец с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20 %.

постоянном токе при напряжении 10 В с помощью пикоамперметра Keithley 6485 (США). Для ряда образцов наблюдались поляризационные явления (рис. 1), поэтому значения, полученные через 3 с после подключения напряжения, брались при различной полярности и усреднялись. Хотя приведенные в работе величины удельного сопротивления можно рассматривать как приблизительные, наблюдаемые эффекты значительно превосходят возможные неточности в их определении.

Электронно-микроскопические снимки и EDS-данные получены с использованием микроскопа JSM6460-LV JEOL.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку спекание традиционной алюмооксидной керамики до высоких плотностей требует температур 1700–1800 °С, а оксиды железа в этих условиях неустойчивы, то выбор исходных составляющих ограничивается ультрадисперсными порошками. Независимо от использованного в работе метода получения исходных порошков для формования, все они ультрадисперсные. В случае растирания в ступке оксидов алюминия и железа с размерами около 0.1 мкм это очевидно, а при использовании двух других методов ожидаемо, так как без добавления оксида железа в обоих случаях получен нанопорошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6, 8].



TM-1000\_2164 L D5.1 ×4.0k 20 мкм

Рис. 2. СЭМ-изображение порошка, содержащего 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и синтезированного по методу 1.

В качестве подтверждения на рис. 2 представлено СЭМ-изображение порошка с 5 % содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученного по методу 1. На рис. 3 приведены рентгенограммы порошков с 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , синтезированных по методам 1 и 2. Первая представлена исключительно двумя наборами пиков, отвечающих фазам со структурой корунда и гематита с размерами кристаллитов 110 и 120 нм соответственно, т. е. частицы оксида железа не претерпели изменений в процессе приготовления порошка, а из раствора нитрата алюминия в итоге образовались частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Во втором случае пики оксида железа едва видны, а пики фазы

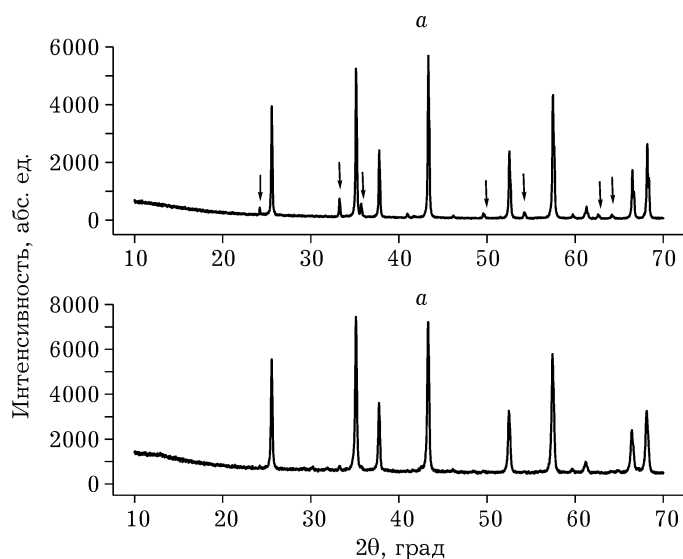


Рис. 3. Рентгенограммы порошков с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 %, синтезированных по методам 1 (а) и 2 (б). Стрелки указывают на пики, приписываемые  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

ТАБЛИЦА 1

Плотность ( $\rho$ ) и электропроводность ( $\sigma$ ) спеченных материалов

Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	Метод	$\rho_{1350, \text{г}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{1500, \text{г}(\text{А})}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{1500, \text{А}}$ , %	$\sigma_{1350}$ , См/м	$\sigma_{1500}$ , См/м
1.0	2	–	3.72 (3.80)	94.8	–	$<10^{-11}$
3.0	2	–	3.79 (3.86)	95.8	–	$<10^{-11}$
4.5	2	–	3.84 (3.91)	96.5	–	$4 \cdot 10^{-11}$
4.5	2	–	3.83 (3.85)	–	–	$3 \cdot 10^{-11}$
5.0	2	–	3.83 (3.95)	97.5	–	$3.5 \cdot 10^{-12}$
5.0	1	3.79	3.84 (3.85)	95.1	–	$<1.5 \cdot 10^{-12}$
5.0	3	–	3.81 (3.89)	96.0	–	$<3.5 \cdot 10^{-12}$
9.1	1	–	3.71 (3.79)	92.4	–	–
10	3	3.84	3.87 (3.90)	95.1	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$<10^{-11}$
15	3	3.87	3.89	–	$4 \cdot 10^{-9}$	–
20	3	3.84	3.92 (3.94)	93.8	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
20 (брусok)	3	3.81	–	–	$3.5 \cdot 10^{-8}$	–
20 (цилиндр)	3	3.79	3.84 (3.92)	93.3	–	$2 \cdot 10^{-8}$
30	3	3.94	3.97 (4.06)	94.2	$3.5 \cdot 10^{-8}$	–
30 <sup>а</sup>	2	3.95	–	–	$7.5 \cdot 10^{-11}$	–

Примечания. 1.  $\rho_{1350, \text{г}}$  – плотность при температуре спекания 1350 °С, геометрическая (г);  $\rho_{1500, \text{г}(\text{А})}$  – плотность при температуре спекания 1350 °С, геометрическая (г) и определенная по методу Архимеда (А);  $\rho_{1500, \text{А}}$  – процент от теоретически возможной ( $T = 1500$  °С). 2.  $\sigma_{1350}$ ,  $\sigma_{1500}$  – электропроводность при температурах спекания 1350 и 1500 °С соответственно. 3. Прочерк – нет данных.

<sup>а</sup> Без добавления затравочных частиц.

со структурой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда) и с размером кристаллитов 90 нм смещены в область меньших межплоскостных расстояний примерно на 0.12 %, что соответствует образованию твердого раствора. Таким образом, при механохимической обработке смеси  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  даже в принятых мягких условиях возникает тесный контакт между реагентами, облегчающий диффузию ионов при последующей прокатке, хотя нельзя исключать и взаимного растворения реагентов уже в барабане мельницы.

В табл. 1 приведены данные по плотности и электропроводности спеченных на воздухе материалов. Теоретическая плотность рассчитана в приближении, что плотность твердого раствора не отличается от плотности основного компонента и потому носит оценочный характер.

Отметим, что при повышении температуры спекания на воздухе от 1350 до 1500 °С плотность материала, как правило, увеличивается на 2–3 %, однако последующий прогрев в вакууме при температурах 1500 и даже 1600 °С, как и одновременное использование температуры и давления (ГИП), не приводят к дальнейшему увеличению плотности.

Независимо от метода получения пресс-порошка, после спекания на воздухе рентгенограммы материалов, содержащих менее 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , представлены только рефлексами, относящимися к фазе со структурой корунда. На рентгенограммах материалов с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 10$  % одновременно идентифицируются фазы на основе корунда и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), причем пики разных фаз отчетливо смещены в противоположную сторону (рис. 4) по сравнению с их положением для чистых оксидов. Очевидно, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  в решетке корунда, а катионы  $\text{Al}^{3+}$  замещают  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке гематита. Этот факт согласуется с фазовой диаграммой состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  [3], из которой следует, что при содержании оксида железа (III) до 10 мас. % образуется лишь один твердый раствор со структурой корунда, а при 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и более, если не использовать методы закалки от высоких температур, должна наблюдаться еще и фаза на основе гематита. При 1500 °С в системе должна появиться фаза со структурой шпинели, однако при охлаждении она успевает трансформироваться в раствор со структурой гематита.

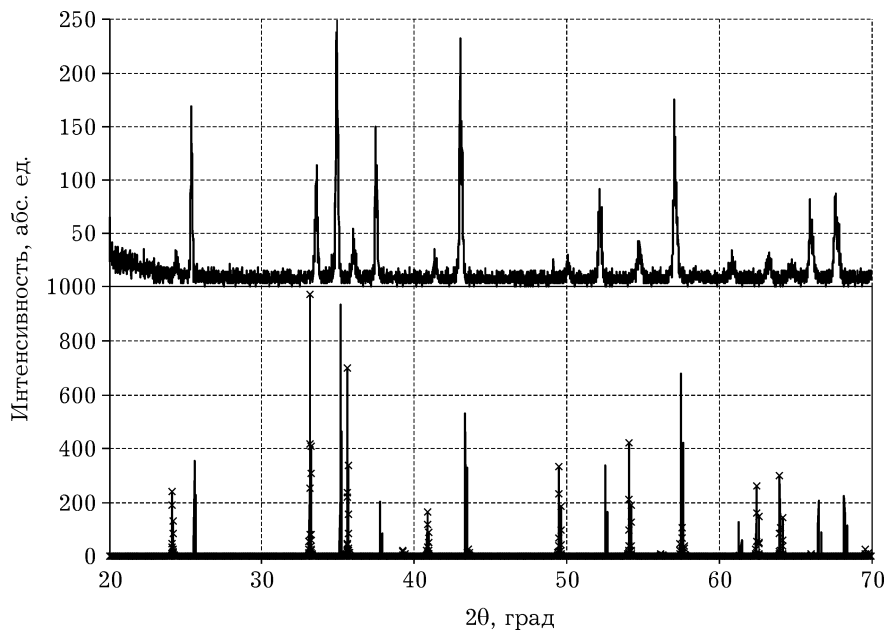


Рис. 4. Рентгенограмма материала с содержанием  $Fe_2O_3$  30 %, спеченного на воздухе при 1350 °С. Линиями внизу отмечены положения пиков чистых оксидов; × –  $Fe_2O_3$ .

На электронно-микроскопических снимках спеченной при 1350 °С композитной керамики (рис. 5) с содержанием  $Fe_2O_3$  10 % вторая фаза не обнаруживается, а при 15 %  $Fe_2O_3$  материал однозначно двухфазный. EDS-анализ показывает, что светлые области содержат значительно больше железа, чем темные.

Появление в керамических образцах фазы со структурой гематита, обладающего значительно более высокой электропроводностью, приводит к тому, что электропроводность композита возрастает на три порядка (см. табл. 1). Для образцов с содержанием оксида железа

более 15 % она составляет  $10^{-8}-10^{-9}$  См/м, а в случае 1–10 %  $Fe_2O_3$  варьирует в пределах  $10^{-11}-10^{-12}$  См/м. Как следует из данных рис. 5, уже при 15 %  $Fe_2O_3$  количество фазы со структурой гематита значительно и она вполне может образовывать трехмерную замкнутую сетку, приводя к скачкообразному росту электропроводности.

В то же время из данных табл. 1 следует, что материал, полученный по методу 2, но без введения затравочных частиц, не обладает требуемой электропроводностью, несмотря на значительное содержание в нем  $Fe_2O_3$ . Оче-

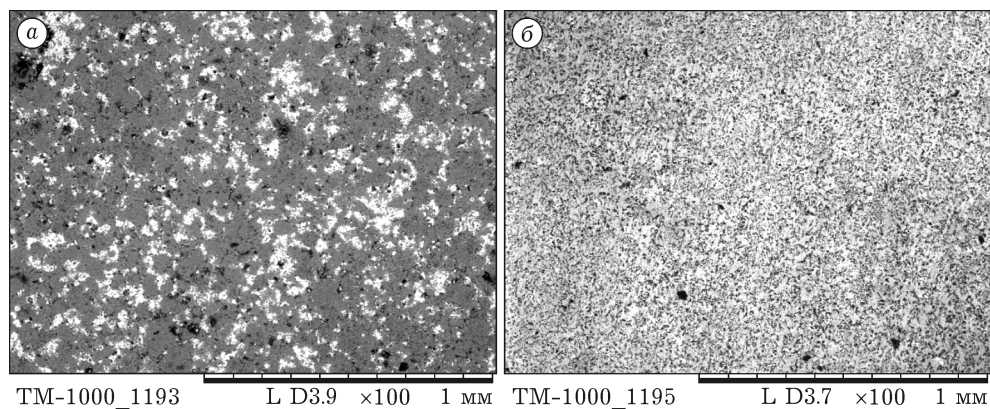


Рис. 5. СЭМ-изображение спеченного на воздухе материала с содержанием  $Fe_2O_3$  15 (а) и 10 % (б).

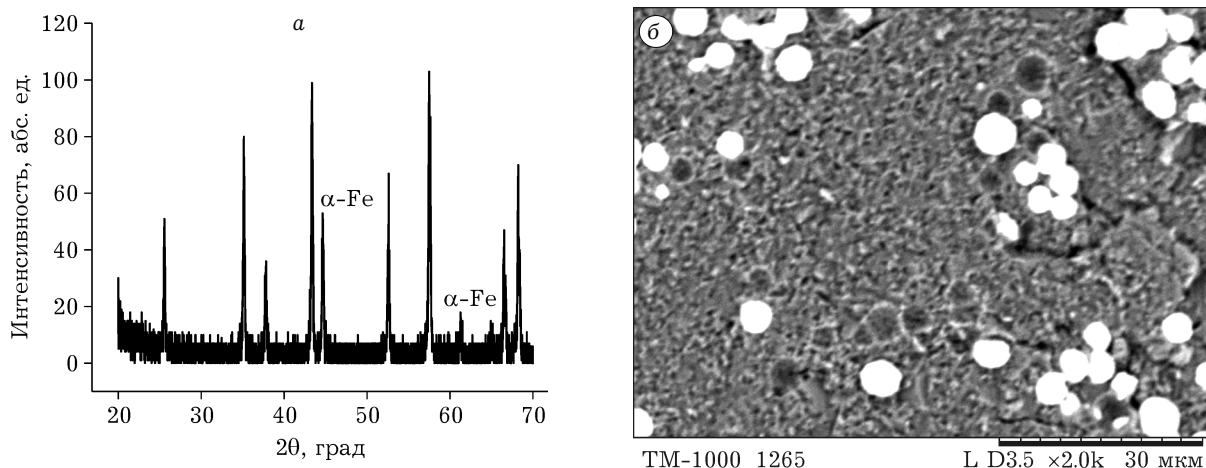


Рис. 6. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение (б) внутренней поверхности излома образца с 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после процедуры ГИП при 1525 °С.

видно, что без введения затравки ультрадисперсные частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не образуются, а полученные в процессе спекания при более высоких температурах крупные частицы менее реакционноспособны. На рентгенограмме материала рефлексы, отвечающие твердому раствору со структурой гематита, едва заметны. Возможно, активные мелкие частички гематита успевают раствориться в крупных частицах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а противоположный процесс идет значительно медленнее. Количество раствора со структурой гематита, успевшего образоваться за время спекания, недостаточно для формирования сквозных токопроводящих путей, хотя причины столь значительных различий в электропроводности до конца не ясны.

На рис. 6 приведены рентгенограмма поверхности излома, т. е. внутренней области ма-

териала, подвергнутого ГИП при 1525 °С, и СЭМ-изображение этой поверхности. Рентгенограмма демонстрирует пики оксида алюминия без смещения их положения, вызванного внедрением в решетку катионов железа, а также пик металлического  $\alpha$ -железа. На микрофотографии видны сферические частицы железа размером 3–5 мкм в матрице из оксида алюминия. Таким образом, в этих условиях происходит распад твердого раствора, образовавшегося при спекании на воздухе, и восстановление оксида железа до металла.

В случае допекания образцов в вакууме при 1500 или 1600 °С рентгенограммы внешней поверхности материала, содержащего 3 или 5 % оксида железа, аналогичны данным рис. 6, т. е. имеются пики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . В то же время внутренние области не содер-

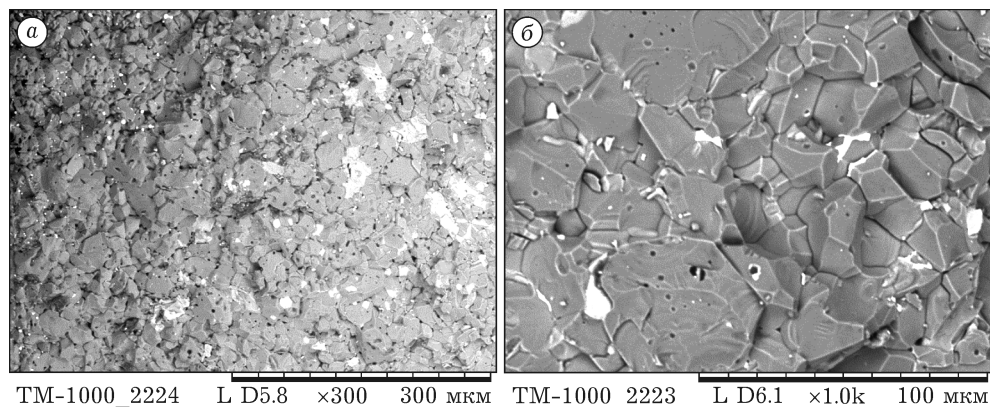


Рис. 7. Излом образца, содержащего 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , после допекания в вакууме при 1500 °С.

жат металла, и пики оксида алюминия несколько смещены в сторону образования раствора. Толщина внешнего слоя в данных условиях составляет примерно 150 мкм (рис. 7). Таким образом, процесс восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  протекает и в вакууме, однако менее эффективно, поскольку парциальное давление кислорода в графитовой печи, по-видимому, значительно меньше, чем при вакууме ( $10^{-6}$  торр), и внутренние области не затрагиваются.

Исходя из полученных результатов, очевидно бесперспективность применения ГИП-процедуры в восстановительной атмосфере для получения материала с требуемыми свойствами. Несмотря на однородность распределения сферических частиц железа в матрице оксида алюминия и очень тонкую микроструктуру, в случае образования замкнутой трехмерной сетки металла электропроводность такого композита будет существенно превышать требуемые величины.

В то же время внутренние области спеченного в вакууме материала не подвержены восстановлению, практически не имеют пор, в отличие от внешнего слоя, и могут обеспечить полную газонепроницаемость при необходимом уровне проводимости.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При спекании на воздухе двухкомпонентных ультрадисперсных порошков, содержащих  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 15–30 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , удается получить двухфазный материал с плотностью 93–

94 % от теоретически возможной, который обладает электропроводностью в диапазоне  $10^{-8}\text{--}10^{-9}$  См/м. Применение к материалу ГИП-процедуры приводит к восстановлению оксида железа до металла и потому не позволяет увеличить плотность материала. В случае использования вакуумного спекания образуется пористый внешний слой (150 мкм), в котором также идет восстановительный процесс. Однако внутренние области не затрагиваются и практически лишены пористости.

Таким образом, открываются перспективы для дальнейших исследований по применению вакуумного спекания с целью получения проводящих в требуемом диапазоне материалов с большей плотностью и, следовательно, с улучшенными механическими свойствами и газонепроницаемостью.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 14-50-00080).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Шутилов Р. А., Мызь А. Л., Кузнецов В. Л., Карагедов Г. Р. // Перспективные материалы. 2016. Т. 8. С. 64–72.
- 2 Ahmad K., Pan W., Shi S-L. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 133122.
- 3 Muan A., Gee C.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1956. Vol. 39, Iss. 6. P. 207–214.
- 4 Ito S., Yui Y., Mizuguchi J. // Mater. Transact. 2010. Vol. 51, No. 6. P. 1163–1167.
- 5 Karagedov G. R., Myz A. L. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 219–225.
- 6 Карагедов Г. Р., Мызь А. Л., Кичай О. В. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 2. С. 157–162.
- 7 Пат. 2392226 РФ, 2010.
- 8 Пат. 2625104 РФ, 2017.

