

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Privalko V. P., Novikov V. V. The science of heterogeneous polymers: structure and thermophysical properties.— New York—Brisbane—Toronto—Singapore: J. Wiley, Chichester.— 1995.
2. Maxwell-Carnett J. C. Treatise on electricity and magnetism // Phil. Trans. R. Soc.— 1904.— Vol. 203.— P. 385—383.
3. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen // Ann. Phys.— 1935.— Vol. 24.— P. 636.
4. Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism.— Oxford, 1873; Reprint: N. Y.: Dover, 1973.
5. Torquato S. Random heterogeneous materials. Microstructure and macroscopic properties.— N. Y.: Springer, 2002.
6. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory.— London: Talor&Francis, 1992.
7. Sahimi M. Non-linear and non-local transport processes in heterogeneous media: from long-range correlated percolation to

- fracture and materials breakdown // Phys. Reports.— 1998.— Vol. 306.— P. 213—217.
8. Sahimi M. Heterogeneous materials. Vol. I.— Linear transport and optical properties; Vol. II.— Nonlinear and breakdown properties and atomistic modeling.— N. Y.: Springer, 2003.
9. Федер Е. Фракталы.— М.: Мир, 1991.
10. Novikov V. V., Wojciechowski K. W., Privalko V. P. Chaotic fractal models generated by rectangular cells // Computational methods in science and technology.— 2004.— Vol. 10, N 1.— P. 91—100.
11. Jackson J. L. Transport coefficients of composite materials // J. Appl. Phys.— 1968.— Vol. 39, N 5.— P. 2329—2335.
12. Corriell S. R., Jackson J. L. Bounds on transport coefficients of two-phase materials // Ibid.— 1968.— Vol. 39, N 10.— P. 1733.
13. Webman I., Jortner J., Cohen M. Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials // Phys. Rev.— 1975.— Vol. 11, N 8.— P. 2885—2892.
14. Webman I., Jortner J., Cohen M. Electronic transport in alkali-tungsten bronzes // Ibid.— 1976.— Vol. 13, N2.— P. 713—724.

И. Б. ВИННИК, к. ф.-м. н. И. В. ГАДЗАМАН, Г. И. КЛЫМ,
к. х. н. О. Я. МРУЗ, д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК

Украина, г. Львов, НПП "Карат", Национальный ун-т
«Львовская политехника»; Дрогобычский гос. педагогический
ун-т им. Ивана Франко
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
13.12 2005 г.

Оппоненты д. ф.-м. н. Р. М. ПЕЛЕСЦАК
(Дрогобыч. гос. пед. ун-т им. Ивана Франко),
д. ф.-м. н. В. В. НОВИКОВ (ОНПУ, г. Одесса)

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Получены активные элементы сенсоров влажности с относительно низким сопротивлением и большой влагочувствительностью в диапазоне относительной влажности 33—95%.

Сенсоры влажности (СВ) на основе пористых керамических материалов находят широкое применение в системах контроля и регулирования влажности на предприятиях пищевой, легкой, автомобильной промышленности, в сельском хозяйстве (зернохранилища, теплицы, инкубаторы), в нефте- и газопроводах, медицине, метеорологии, а также в разнообразных средствах бытовой техники. Одним из перспективных материалов для изготовления активных элементов СВ является алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$, которая обладает хорошей влагочувствительностью, коротким временем срабатывания на изменение влажности, высокой термической и химической стойкостью [1—3].

С учетом того, что эксплуатационные электрофизические характеристики активных элементов СВ зависят от процессов адсорбции влаги керамикой, возникает актуальная задача создания пористых материалов с контролируемой микроструктурой, а именно, с большой удельной поверхностью и высокой открытой пористостью, а также контролируемым рас-

пределением пор по размерам. С этой целью используют исходные порошки с различной удельной поверхностью и размером частиц (как промышленные, так и приготовленные методами «мокрой» химии или твердофазными реакциями между оксидами) и спекание при различных температурах [1—4].

Ранее нами было изучено влияние удельной поверхности смесей исходных порошковых материалов $MgO:Al_2O_3$, взятых в молярном соотношении 1:1, на электрические свойства керамических элементов для СВ [5]. Цель настоящей работы — исследование влияния температуры спекания алюмомагниево-керамики $MgAl_2O_4$ на эксплуатационные электрофизические параметры активных элементов СВ на их основе.

Для получения влагочувствительных элементов СВ применяли стандартную керамическую технологию [6]. Эквимолярные количества исходных реагентов (оксидов алюминия Al_2O_3 и магния MgO с величинами удельной поверхности 12,4 и 10,7 m^2/g , соответственно) смешивали в шаровой планетарной мельнице в течение 96 ч в среде ацетона с целью получения высокоактивной смеси. Удельная поверхность приготовленной смеси составляла 89,6 m^2/g . Для получения пресс-порошка в качестве пластификатора использовали водный раствор поливинилового спирта. Двухстороннее прессование осуществляли в стальных пресс-формах.

Пресс-заготовки спекали в печи ВТП-0.1 в нормальных условиях. Использовали четыре температурно-временных режима, существенно отличающихся

Работа поддержана Украинским Научно-технологическим центром (проект 3119).

температурой изотермического спекания T_c , которая составляла 1100, 1200, 1300 и 1400°C. Во всех случаях проводилось нагревание со скоростью 100°C/ч от комнатной температуры до 300°C, далее — нагревание со скоростью 200°C/ч до температуры T_c , выдержка образцов при этой температуре на протяжении 2 ч и последующее охлаждение в режиме выключенной печи. Электрические контакты на плоских поверхностях керамических таблеток формировали методом трафаретной печати с использованием рутениевой пасты. С помощью этой же пасты к контактным площадкам образцов подсоединяли платиновые выводы. Предварительно просушенные слои пасты далее вжигали при температуре 850°C с выдержкой около 10 мин.

Удельную поверхность ρ_s исходных реагентов, их смеси и спеченных образцов керамики измеряли сорбтометром МРР-2 [7]. Как и следовало ожидать, повышение температуры спекания приводит к уменьшению удельной поверхности керамики, причем этот процесс замедляется с ростом T_c (см. таблицу).

Удельная поверхность (ρ_s) и положение максимумов (r_1 , r_2 и r_3) тримодального распределения пор по размерам алюмомагниевого керамики, спеченной при различных T_c

T_c , °C	ρ_s , м ² /г	r_1 , мкм	r_2 , мкм	r_3 , мкм
1100	23,73	0,0028	0,014	0,30
1200	14,00	0,0032	0,028	0,31
1300	8,49	0,0038	0,043	0,32
1400	4,14	0,0026	0,097	0,40

Фазовый состав керамики изучали методом рентгеноструктурного анализа с использованием автоматического дифрактометра HZG-4a (Cu K α -излучение). Экспериментальные данные обрабатывали с применением программы FullProf.2k [8].

Установлено, что реакция образования шпинели из оксидов существенно интенсифицируется с возрастанием температуры спекания T_c . При низких значениях T_c (1100—1200°C) керамика содержит как образовавшуюся из оксидов фазу шпинели MgAl₂O₄ (пр. гр. *Fd-3m*), так и фазы оксидов MgO (пр. гр. *Fm-3m*) и α -Al₂O₃ (пр. гр. *R-3c*). При более высоких температурах (1300—1400°C) керамика содержит, наряду с фазой шпинели, небольшое количество фазы оксида MgO, содержание которой составляет примерно 3,5 и 1,5%, соответственно. Параметр решетки a фазы шпинели составляет 0,80705(4) нм для керамики, полученной при $T_c=1100^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении T_c до 1200°C величина a резко возрастает, и далее этот рост замедляется по мере приближения к $T_c=1400^\circ\text{C}$ (в частности, для керамики, спеченной при этой температуре, параметр a составляет 0,80828(1), что максимально близко к соответствующему значению для стехиометрической шпинели MgAl₂O₄ — $a=0,808$ нм [9]).

Пористую структуру керамики изучали методом ртутной порометрии с использованием прибора POROSIMETR 4000. Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура спекания существенно влияет на пористую структуру керамики (рис. 1). Во всех исследуемых образцах проявляется так называемое тримодальное распределение пор по размерам с характерными радиусами r_1 , r_2 и r_3 , численные значения которых приведены в таблице. Установлено, что значение r_1 практически не зависит от T_c , r_2 — отчетливо увеличивается по мере возрастания T_c (при этом сам пик несколько сужается), а r_3 — слабо увеличивается (при этом интенсивность пика тоже возрастает).

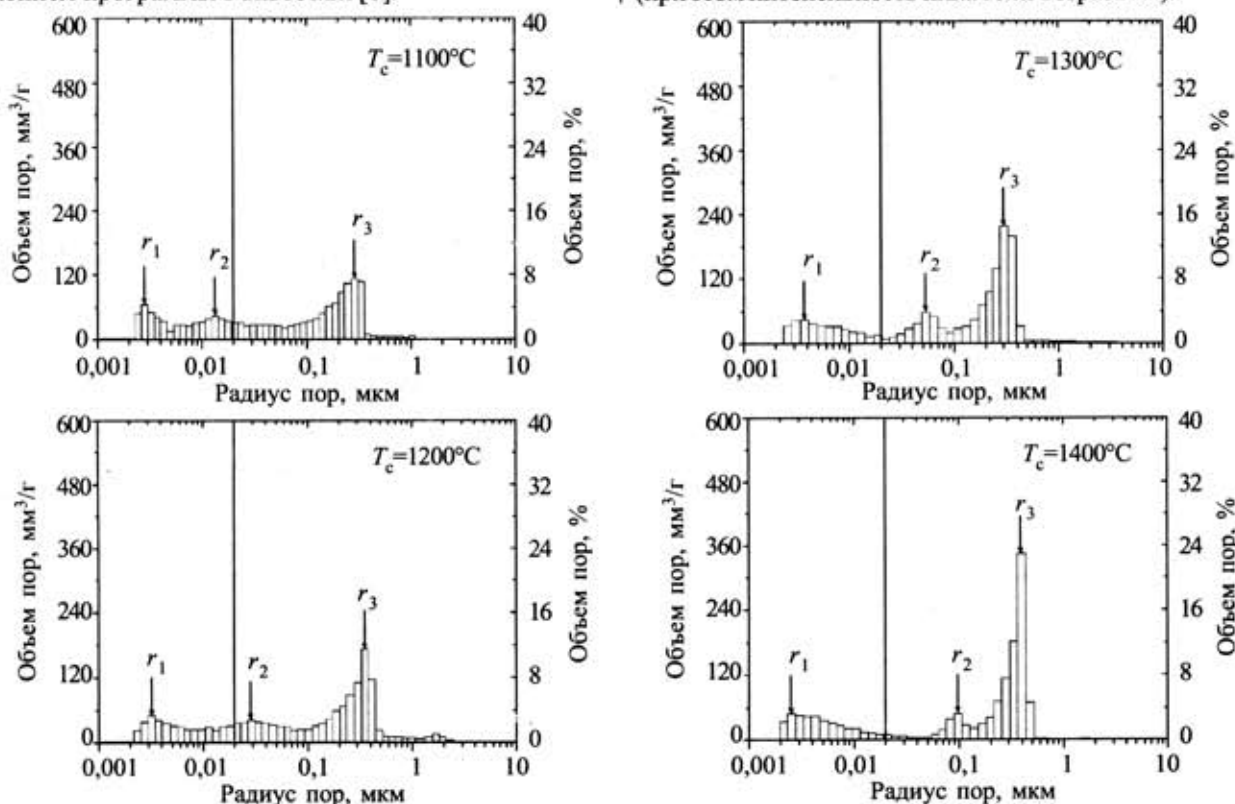


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образцах алюмомагниевого керамики, полученных при различной температуре спекания T_c

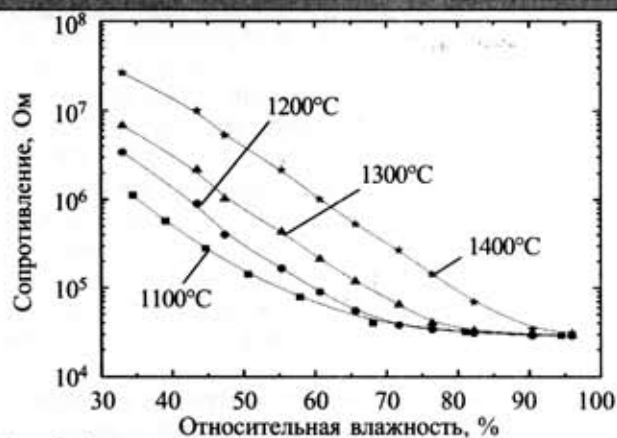


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления от относительной влажности активных элементов СВ на основе алюмомагнетитовой керамики, спеченной при $T_c=1100\text{--}1400^\circ\text{C}$

Влагочувствительность активных элементов СВ на основе исследуемой алюмомагнетитовой керамики оценивали по изменению электрического сопротивления в зависимости от относительной влажности среды. Измерения проводили в камере тепла и влаги PR-3E (Tabai, Япония) при фиксированной температуре 20°C в диапазоне относительной влажности 33—95% с использованием мегаомметра переменного тока МОЦ-0104 при частоте электрического сигнала 500 Гц. Полученные зависимости представлены на рис. 2. Элементы СВ на основе керамики, спеченной при $T_c=1100$ и 1200°C , обладают хорошей чувствительностью (изменение электросопротивления составляет примерно 2 порядка) в диапазоне средних значений относительной влажности (33—70%), но они практически непригодны для работы в диапазоне высоких значений относительной влажности (70—95%). Диапазон влагочувствительности элемента СВ на основе керамики, полученной при $T_c=1300^\circ\text{C}$, расширяется до $\approx 80\%$ относительной влажности. Однако наилучшими характеристиками практически во всем исследованном диапазоне относительной влажности обладает образец СВ на основе керамики, спеченной при $T_c=1400^\circ\text{C}$, для которого изменение электрического сопротивления составляет примерно 3 порядка.

Как известно, влагочувствительность керамики зависит от многих факторов, а именно, собственной удельной электропроводности материала, капиллярной конденсации и поверхностной электропроводности в слоях адсорбированной влаги [1].

По мере повышения T_c сопротивление влагочувствительных элементов возрастает от 10^6 до $2,6 \cdot 10^7$ Ом (при 33% относительной влажности), что объясняется интенсификацией реакции образования основной фазы шпинели MgAl_2O_4 (с характерными свойствами диэлектрика) и соответствующим уменьшением содержания оксидных фаз Al_2O_3 и MgO .

Согласно уравнению Кельвина [1, 2], за процессы капиллярной конденсации влаги в исследованных образцах керамики при температуре 20°C в диапазоне относительной влажности 33—95% ответственны цилиндрические поры с радиусом от 0,001 до 0,02 мкм. Повышение влагочувствительности образцов СВ на основе исследованной керамики, спеченной при $T_c=1400^\circ\text{C}$, по-видимому, связано с достижением

близкого к оптимальному распределения пор по размерам в вышеуказанной области при полном доминировании пор с радиусом r_1 (см рис. 1). Отметим, что во всех исследованных образцах алюмомагнетитовой керамики присутствуют поры и с радиусом больше 0,02 мкм (рис. 1), которые хотя и не участвуют в процессах капиллярной конденсации влаги, но, тем не менее, их наличие необходимо для обеспечения эффективного установления проводимости в объеме всего образца, что, в конечном итоге, приводит к установлению достаточно короткого времени срабатывания функциональных элементов СВ на изменение относительной влажности окружающей среды [2].

Наконец, особенно важно подчеркнуть, что применение высокодисперсных порошков и их смеси с развитой удельной поверхностью ($\rho_{s(\text{смеси})}=89,6 \text{ м}^2/\text{г}$) позволило понизить сопротивление элементов на основе алюмомагнетитовой керамики почти на 2 порядка по сравнению с таковым для ранее полученных элементов из порошков со значительно меньшей удельной поверхностью ($\rho_{s(\text{смеси})}=16,7 \text{ м}^2/\text{г}$) при условии сохранения прочих технологических параметров [5].

Установлено, что повышение температуры спекания от 1100 до 1400°C приводит к понижению удельной поверхности алюмомагнетитовой керамики, интенсификации реакции образования шпинели из смеси исходных оксидов, достижению близкого к оптимальному распределения пор по размерам и, как результат, к повышению влагочувствительности активных элементов сенсоров влажности (изменение сопротивления составляет почти 3 порядка) в диапазоне относительной влажности 33—95%.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Traversa E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments // *Sensors and Actuators*.— 1995.— Vol. 23.— P. 135—156.
2. Seiyama T., Yamazoe N., Arai H. Ceramic humidity sensors // *Ibid.*— 1983.— Vol. 4.— P. 85—96.
3. Laobuthee A., Wongkasemjit S., Traversa E., Laine R. M. MgAl_2O_4 spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors // *J. Eur. Ceram. Soc.*— 2000.— Vol. 20.— P. 91—97.
4. Schreyeck L., Wlosik A., Fuzellier H. Influence of the synthesis route on MgAl_2O_4 spinel properties // *J. Mater. Chem.*— 2001.— Vol. 11.— P. 483—486.
5. Винник И. Б., Сиротюк М. М., Ковальский П. Н., Уварова И. В. Керамические влагочувствительные элементы на основе алюмомагнетитовой шпинели. I. Влияние технологических параметров обработки смесей оксидов MgO и Al_2O_3 на служебные характеристики влагочувствительных элементов // *Порошковая металлургия*.— 1998.— № 5-6.— С. 57—62.
6. Поляков А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов.— М.: Радио и связь, 1989.
7. ГОСТ 23401-78. Порошки металлические, катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.
8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis // In: *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*.— Barcelona.— 2000.— P. 118—123.
9. Mazzoni A. D., Sainz M. A., Caballero A., Aglietti E. F. Formation and sintering of spinels (MgAl_2O_4) in reducing atmospheres // *Mater. Chem. Phys.*— 2002.— Vol. 78.— P. 30—37.