

## 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: Taylor & 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. Coriell 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. ПЕЛЕЩАК  
(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 алюмомагниево-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-шпинельной керамики  $MgAl_2O_4$  на эксплуатационные электрофизические параметры активных элементов СВ на их основе.

Для получения влагочувствительных элементов СВ применяли стандартную керамическую технологию [6]. Эквивалентные количества исходных реагентов (оксидов алюминия  $Al_2O_3$  и магния  $MgO$  с величинами удельной поверхности 12,4 и 10,7 м<sup>2</sup>/г, 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 м<sup>2</sup>/г. 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  $\rho_s$  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 ( $\rho_s$ ) 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 | $\rho_s$ , м <sup>2</sup> /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 $\alpha$ -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  $MgAl_2O_4$  (пр. гр. *Fd-3m*), так и фазы оксидов MgO (пр. гр. *Fm-3m*) и  $\alpha-Al_2O_3$  (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  $MgAl_2O_4$  —  $a=0,808$  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).

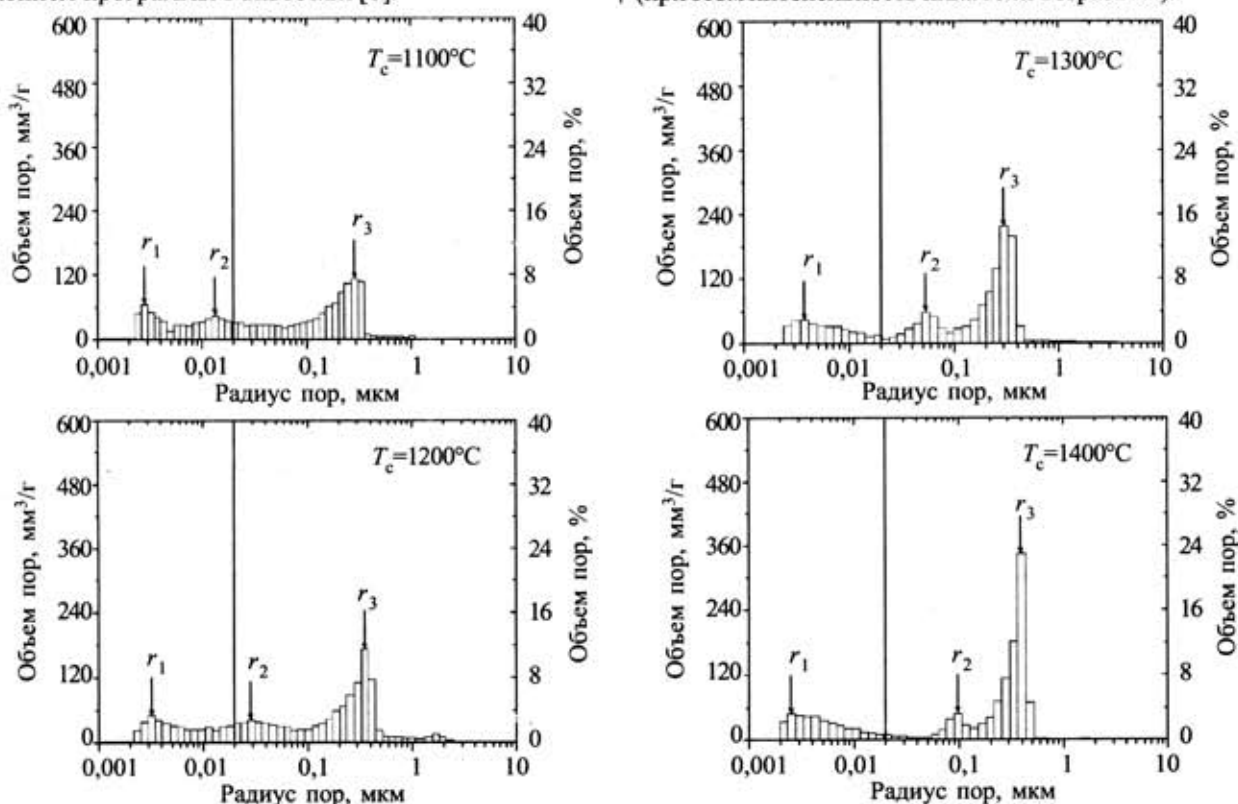


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образцах алюмомагниевого керамики, полученных при различной температуре спекания  $T_c$

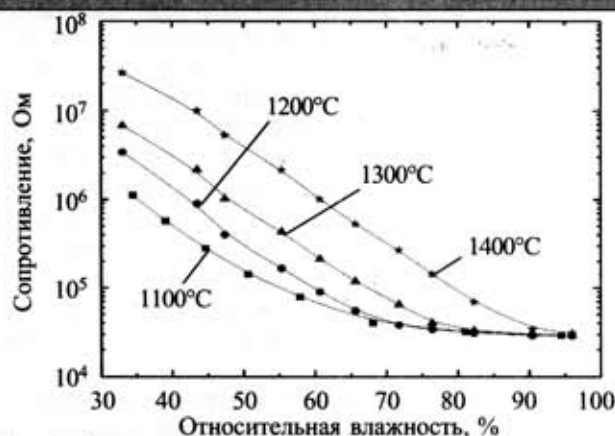


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления от относительной влажности активных элементов СВ на основе алюмомагнетитовой керамики, спеченной при  $T_c = 1100 \dots 1400^\circ\text{C}$

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  $20^\circ\text{C}$  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  $1200^\circ\text{C}$ , 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (с характерными свойствами диэлектрика) и соответствующим уменьшением содержания оксидных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ .

Согласно уравнению Кельвина [1, 2], за процессы капиллярной конденсации влаги в исследованных образцах керамики при температуре  $20^\circ\text{C}$  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 ( $\rho_{\text{с(смеси)}} = 89,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) 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 ( $\rho_{\text{с(смеси)}} = 16,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при условии сохранения прочих технологических параметров [5].

\*\*\*

Установлено, что повышение температуры спекания от  $1100$  до  $1400^\circ\text{C}$  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.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) in reducing atmospheres // *Mater. Chem. Phys.*— 2002.— Vol. 78.— P. 30—37.