

УДК 661.844

В.А. ПОЛУБОЯРОВ, З.А. КОРОТАЕВА, А.А. ЖДАНОВ,
О.П. СОЛОНЕНКО, И.А. ПАУЛИ

Синтез и свойства гексаалюминатов бария

В работе исследованы физико-химические свойства гексаалюмината бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и катионзамещенных гексаалюминатов бария $\text{BaO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных спеканием при термической обработке в печи или в плазме. Предварительно составы были обработаны в механохимическом активаторе.

Ключевые слова: *гексаалюминат бария, катионзамещенные гексаалюминаты бария, механохимический метод, комбинированный механохимически-плазменный метод, спекание.*

Из существующего большого количества оксидных высокотемпературных конструкционных материалов менее всего изучен гексаалюминат бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

Изоморфное замещение атомов бария на атомы марганца или железа в гексаалюминате бария приводит к появлению каталитических свойств и проводимости керамики. Это позволяет использовать катионзамещенную керамику в качестве катализаторов высокотемпературного горения и, возможно, в качестве нагревательных элементов, работающих в воздушной среде.

О физико-химических свойствах конструкционных материалов из катионзамещенных гексаалюминатов бария (ГАБ) с разными степенями замещения до сих пор почти ничего не известно, что препятствует их широкому использованию в производстве огнеупорных изделий. Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств гексаалюмината бария и катионзамещенных ГАБ с целью определения оптимальных составов и выяснения возможностей получения конструкционных изделий с необходимыми свойствами.

Перспективными методами получения катионзамещенных гексаалюминатов бария являются механохимический (МХ) метод [1, 2] и недавно предложенный комбинированный механохимически-плазменный (КМХП) [3].

МХ метод получения сложных оксидов заключается в механической обработке реагентов при относительно низких температурах с последующей термообработкой полученных смесей. КМХП метод основан на механохимическом смешении реагентов и агломерировании частиц смеси с последующим пропусканием их через плазму. Последний метод синтеза позволяет получать ГАБ в виде плавящихся частиц. Для получения ГАБ и его замещенных форм были использованы оба метода.

С использованием механохимического метода были получены сложные оксиды: $\text{BaM}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$); $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$. При этом было исследовано влияние природы и структуры исходных оксидов или гидроксидов, длительности и режимов механической активации, температуры и длительности термообработки на свойства синтезированных соединений [4].

КМХП метод позволяет получать плавящиеся частицы ГАБ, как и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако выход продукта при этом, по данным рентгено-фазового анализа (РФА), достигает 95 % в отличие от метода СВС, при использовании которого выход не превышает 60 % [3]. Кроме того, КМХП метод позволяет осуществить синтез довольно быстро в отличие от МХ

метода, для которого необходима дополнительная стадия термообработки при высоких температурах (выше 1 300 °С). Поэтому плазменный синтез и предварительная механохимическая обработка порошковых материалов являются в настоящее время достаточно представительной областью процессов и технологий.

Структура синтезированных КМХП методом порошков замещенных гексаалюминатов бария показана на рис. 1. Видно, что частицы представляют собой сферы с тонкими стенками. Это позволяет в дальнейшем легко измельчать их до нанометровых размеров.

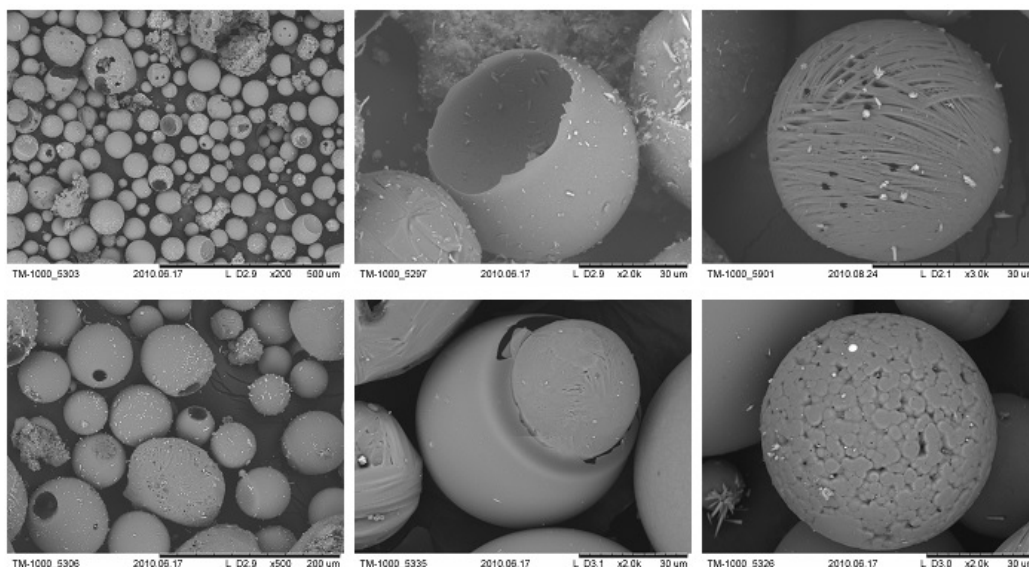


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки порошков ГАБ, синтезированных в плазме

Плазменная обработка дает возможность получать чистый ГАБ. Такие фазы, как моноалюминат бария и корунд, при этом не образуются. Плазменная обработка стехиометрических механокмпозитов приводит к образованию двух фаз ГАБ, представленных на рис. 2 (данные ASTM).

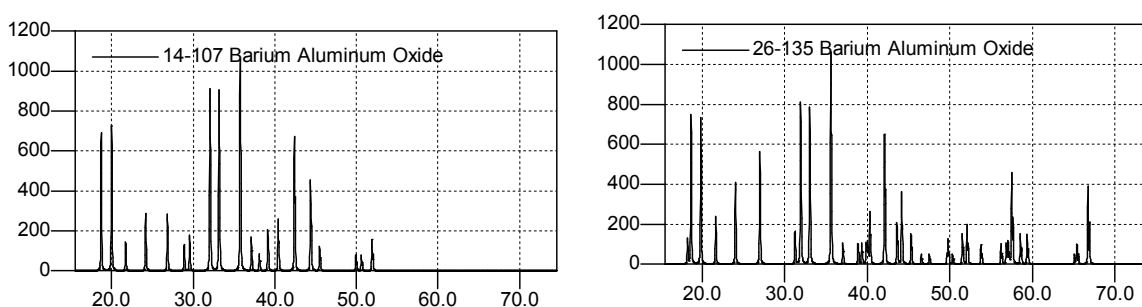


Рис. 2. Рентгенограммы двух фаз ГАБ

Дополнительная термообработка при 1 500 °С в течение 2 ч приводит к увеличению количества одной из фаз ГАБ.

Если в ГАБ заместить два моля оксида алюминия на два моля Fe_2O_3 , то наблюдается только одна фаза ГАБ. Причем спекание ГАБ состава $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ в водороде или введение некоторой части железа в двухвалентном состоянии и дальнейшее спекание на воздухе при температуре 1 650 °С приводит к окрашиванию образцов в черный цвет и появлению СВЧ-поглощения.

Плотность этих черных образцов достигает величины $3,85 \text{ г/см}^3$, что превышает теоретическую плотность ГАБ ($3,64 \text{ г/см}^3$), прочность на сжатие – порядка 200–500 МПа.

На рис. 3–5 представлено изменение сопротивления образцов ГАБ в зависимости от температуры при различном количестве Fe_2O_3 . Видно, что для замещенного ГАБ состава $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ сопротивление достигает величины 4 кОм·м при температуре 200°C , а для замещенного ГАБ состава $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ такое сопротивление достигается уже при температуре 150°C .

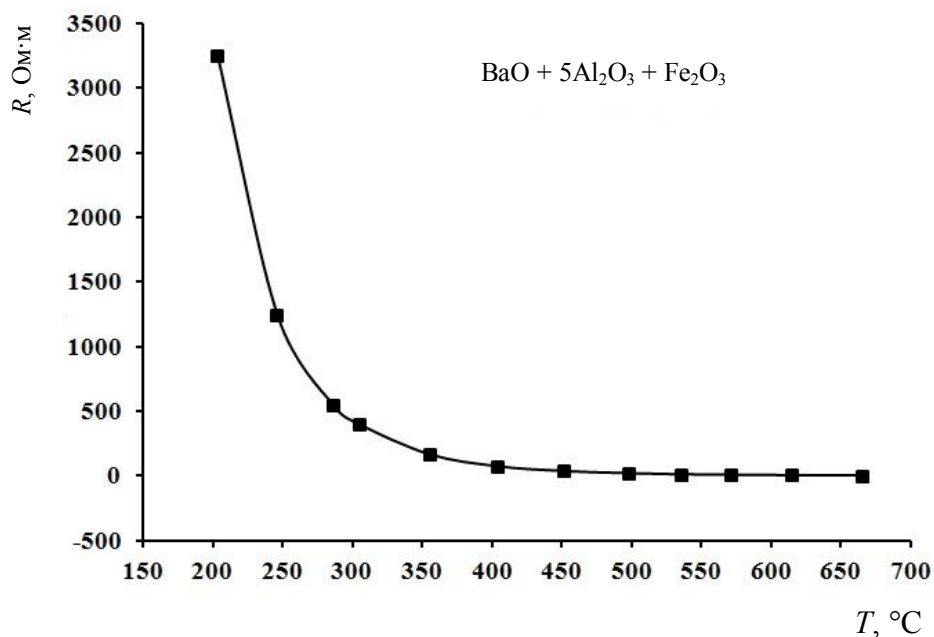


Рис. 3. Изменение сопротивления в зависимости от температуры для состава $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

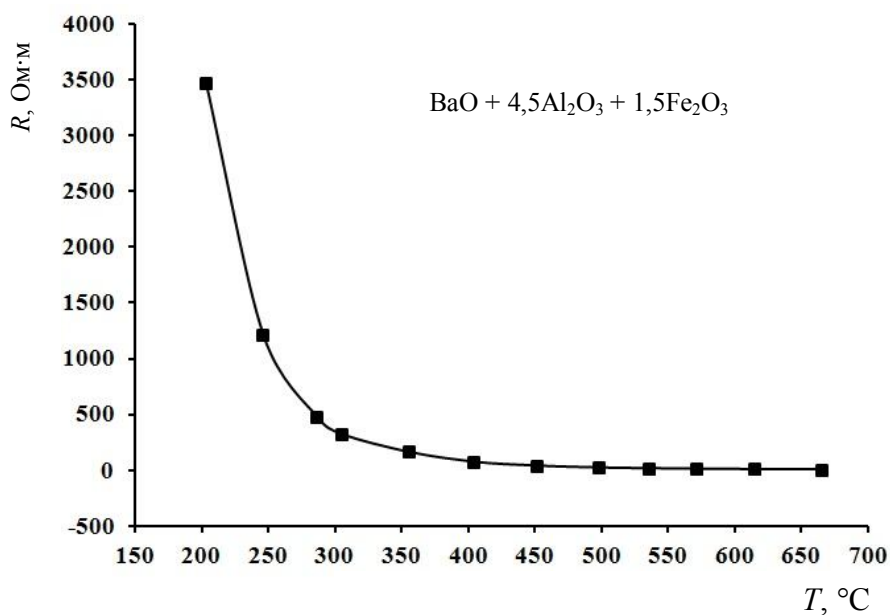


Рис. 4. Изменение сопротивления в зависимости от температуры для состава $\text{BaO} \cdot 1,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{Al}_2\text{O}_3$

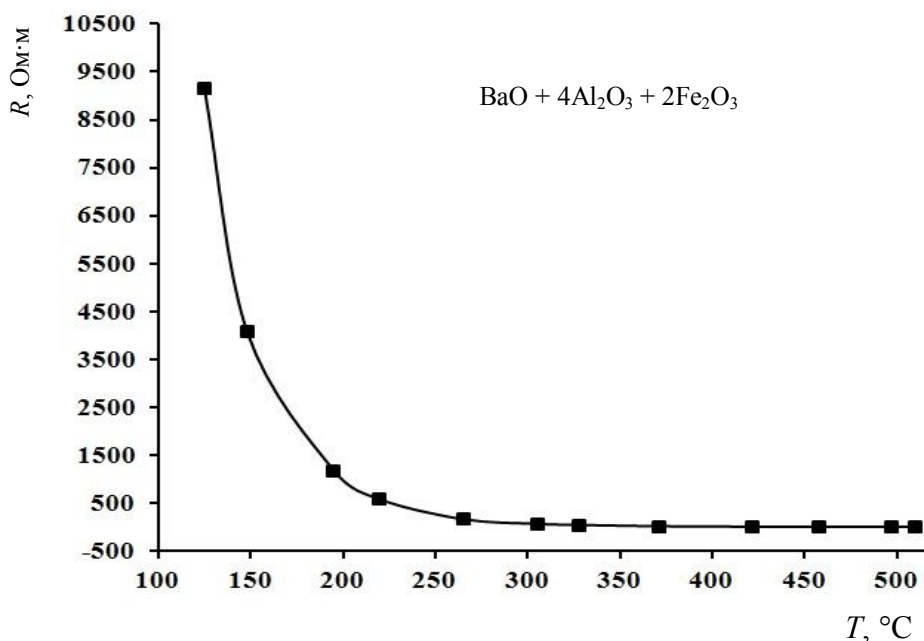


Рис. 5. Изменение сопротивления в зависимости от температуры для состава $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, разработаны методы получения ГАБ и его замещенных форм, показана возможность варьирования их физических, химических и механических свойств. Показано, что независимо от метода получения (МХ, СВС, КМХП) гексаалюминат бария $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) состоит из двух фаз, хорошо идентифицируемых методом РФА. При частичном замещении катионов Al^{+3} на Fe^{+3} (при замене двух молей Al_2O_3 на два моля Fe_2O_3) образуется монофазный катинозамещенный ГАБ. Найдено, что сопротивление порядка 4 кОм·м для ГАБ состава $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ достигается при температуре 200 °C, а для ГАБ состава $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ – при температуре 150 °C. При спекании ГАБ состава $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ в водороде, а также при введении небольшого количества железа в двухвалентном состоянии с дальнейшим спеканием на воздухе при температуре 1650 °C получают образцы черного цвета и появляется СВЧ-поглощение. Плотность этих образцов составляет 3,85 г/см³, что превышает теоретическую плотность ГАБ (3,64 г/см³), прочность на сжатие достигает 200–500 МПа.

Библиографический список

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
2. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–44.
3. Солоненко О.П., Полубояров В.А., Черепанов А.Н. Плазменная микрометаллургия в агломерированных реагирующих частицах механокомпозитов для получения нового класса порошков с нано- и субмикроструктурой // Тр. 9-й Междунар. конф. «Пленки и покрытия», Санкт-Петербург, 26–29 мая 2009 г. СПб., 2009. С. 201–203.
4. Андрюшкова О.В., Кириченко О.А., Ушаков В.А., Полубояров В.А. Безрастворный метод синтеза замещенных гексаалюминатов бария // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. № 1. С. 451–462.

V.A. Poluboyarov, Z.A. Korotaeva, A.A. Zhdanyuk, O.P. Solonenko, I.A. Pauli. **Barium Hexaaluminates: Synthesis and Properties.** In the present paper, we studied the physical and chemical properties of barium hexaaluminate $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ and cation-substituted barium hexaaluminates $\text{BaO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ thermally synthesized in furnace or in plasma. The starting mixtures were given a preliminary mechanochemical treatment in an activator.

Keywords: *barium hexaaluminate, cation-substituted barium hexaaluminates, mechanochemical synthesis, combined mechanochemical-plasma synthesis method, sintering.*

Полубояров Владимир Александрович – старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН), доктор химических наук. Область научных интересов: физика, математика, механохимия, нанотехнологии (химия полимеров, керамика, металлургия). E-mail: sanych@solid.nsc.ru

Коротаева Зоя Алексеевна – научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН), кандидат химических наук. Область научных интересов: нанотехнологии (химия полимеров, керамика, металлургия) и механохимия. E-mail: z.korotaeva@ngs.ru

Жданок Александр Александрович – инженер Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН). Область научных интересов: нанотехнологии (химия полимеров, керамика, металлургия) и механохимия. E-mail: aleksandr-jdanok@rambler.ru

Солоненко Олег Павлович – заведующий лабораторией Института теоретической и прикладной математики (ИТПМ СО РАН), профессор, доктор технических наук. Область научных интересов: межфазный энерго- и массоперенос в запыленных потоках плазмы, сверхбыстрая закалка микрокапель расплавов при их соударении с основой, методы диагностики запыленных потоков плазмы, технологии нанесения порошковых покрытий (износо-, гидроабразивно- и кавитационностойких, термобарьерных, каталитических, биомедицинских и др.), компьютерное проектирование и оптимизация технологии плазменного напыления. E-mail: solo@itam.nsc.ru

Паули Ирина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» СГУПС. Область научных интересов: использование метода механохимии для получения материалов с новыми свойствами. E-mail: ipauli@list.ru