

Д. т. н. **В. С. Кийко**<sup>1</sup> (✉), **А. В. Павлов**<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. **В. А. Быков**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,  
г. Красноярск, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»,  
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.45-31.001.5

## ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BeO-КЕРАМИКИ С ДОБАВКАМИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Методом шликерного литья получены образцы композиционной керамики на основе BeO с добавками 5–30 мас. % нанокристаллического порошка TiO<sub>2</sub>. Установлено, что шликерное литье не обеспечивает максимальную плотность образцов керамики. Это может оказывать некоторое влияние на ее теплофизические свойства. Исследованы микроструктура (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики, а также изменение ее удельной теплоемкости при постоянном давлении, температуропроводности и теплопроводности в зависимости от количества добавки при комнатной температуре и в диапазоне 300–800 К. Установленные закономерности помогут конструкторам проектировать более мощные поглотители рассеянного СВЧ-излучения на основе (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики.

**Ключевые слова:** композиционная (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамика, нанокристаллический порошок TiO<sub>2</sub>, СВЧ-излучение, теплофизические свойства.

**В**eO-керамика обладает уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими высокие химическую, термическую, радиационную стойкость [1, 2]. Это делает BeO-керамику перспективным материалом для применения в современной электронике, новых областях техники и специального приборостроения [2–5]. Чистая, без специально введенных добавок BeO-керамика обладает высокой температурой плавления (~2820 К), имеет уникальную теплопроводность, которая значительно увеличивается при охлаждении керамики до 50 К. Керамика обладает прозрачностью для вакуумного ультрафиолетового, видимого, инфракрасного, рентгеновского и СВЧ-излучений, характеризуется высокой скоростью распространения ультразвука (до 12 км/с) [2, 4–10].

В настоящее время развиваются новые направления применения BeO-керамики, а именно [2, 3–12]:

- в условиях космического пространства;
- при разработке более мощных бортовых радиолокационных станций с фазированной решеткой;

– при создании более совершенных ракетных двигателей с ядерным реактором, где в качестве тепловыделяющего матричного элемента может быть использована BeO-керамика [1];

– диэлектрические разрядные трубки резонаторов и полых диэлектрических волноводов газовых оптических квантовых генераторов широкого спектрального диапазона (от УФ- до ИК-области спектра);

– звукопроводы и концентраторы ультразвука, способные пропускать излучение в широком температурном диапазоне (77–1500 К);

Большое разнообразие свойств свидетельствует о широких возможностях применения BeO-керамики в машиностроении, военных областях промышленности и космической отрасли [2–12]. В сильноточной сверхвысокочастотной СВЧ-технике BeO-керамика не имеет альтернативы [2–5].

Особый интерес представляет композиционная (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамика, способная поглощать электромагнитную СВЧ-энергию [2–5, 12, 13]. Известно, что изоморфная вместимость примесей в BeO низка, большая часть примесей не образует твердых растворов замещения и концентрируется на границах микрокристаллов и пор [2, 3, 6, 9, 14]. Примеси, введенные в BeO-керамику, вызывают дополнительное рассеяние тепловой энергии на границах раздела зерен и снижают температуропроводность и теплопроводность керамики. Максимальной теплопро-



В. С. Кийко  
E-mail: v.kijko@mail.ru

водностью при низких температурах обладает керамика, имеющая минимальное количество примесной фазы. Изменение теплопроводности чистой BeO- и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамики при различных температурах согласно [14, 15] приведено в табл. 1. Видно, что BeO-керамика обладает значительно большей теплопроводностью. Последние измерения, выполненные авторами настоящей статьи, показали, что теплопроводность BeO-керамики при комнатной температуре может достигать 320 Вт/(м·К), что близко к теплопроводности химически чистой меди (~400 Вт/(м·К)) [3, 14, 15]. Вместе с тем, обладая уникальной теплопроводностью, BeO-керамика является хорошим электроизолятором; это широкозонный диэлектрик с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 10,8$  эВ [2–10]. Удельное электросопротивление керамических образцов из BeO при комнатной температуре составляет  $10^{14}$ – $10^{15}$  Ом·см [2–6, 8, 12, 13].

Высокие теплопроводность и электросопротивление чистой BeO-керамики позволяют использовать ее в электронной технике, для вакуумных электронных излучающих ламп (ламп бегущей волны — ЛБВ) и клистронов в качестве эффективных высокочастотных изоляторов. Введение примесей в состав BeO-керамики может приводить к значительному увеличению ее электропроводности и поглощающей способности к СВЧ-излучению [2, 4, 5, 12, 13]. Для приборов ЛБВ большой мощности требуется создание материалов, способных поглощать рассеянное СВЧ-излучение повышенной мощности; при этом они должны обладать повышенной теплопроводностью. Одним из таких перспективных материалов, используемых в качестве материала поглотителя СВЧ-излучения, является керамика, содержащая BeO и порошок TiO<sub>2</sub> [2, 3–5]. Теплопроводность TiO<sub>2</sub> ниже, чем у BeO, и составляет около 4,5 Вт/(м·К).

Одним из первых объемных поглотителей СВЧ-энергии, который до сих пор используется в современных устройствах небольшой мощности, является поглотитель на основе корундовой керамики (70 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с примесью TiO<sub>2</sub> (30 мас. %) марки КТ-30 [16]. Поглощающая керамика КТ-30 обладает сравнительно низкой теплопроводностью (до 10–15 Вт/(м·К)), так как чистая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамика имеет сравнительно низкую теплопроводность (см. табл. 1). Это же характерно и для TiO<sub>2</sub>, поэтому при больших тепловых нагрузках материал поглотителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 30 мас. % TiO<sub>2</sub>) нагревается и основные его характеристики — коэффициент ослабления СВЧ-излучения

(К-ослабления) и коэффициент стоячей волны по напряжению (КСВН) ухудшаются. Это значительно ограничивает применение КТ-30 в силовых электронных устройствах. Ранее было установлено, что для СВЧ-устройств повышенной мощности используется композиционная керамика БТ-30, состоящая из смеси BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub>, имеющего микронные размеры [2, 5, 8, 13]. Использование такой керамики позволило резко увеличить теплопроводность СВЧ-материала — от 10–15 до 100–130 Вт/(м·К) по сравнению с керамикой КТ-30. Как показали исследования, основной поглощающей фазой в БТ-30, как и у керамики КТ-30, является сильно восстановленный TiO<sub>2</sub>, образующийся только в процессе спекания шихты BeO + TiO<sub>2</sub> или дополнительной термообработки спеченной керамики в восстановительной атмосфере (в водороде, СО, графитовой засыпке) [2, 4, 5]. Экспериментально установлено, что поглощающие свойства такой керамики обусловлены многими факторами, но в первую очередь ее электропроводностью. В зависимости от количества введенного TiO<sub>2</sub> в состав BeO-керамики и последующей термообработки в восстановительной атмосфере ее удельное электросопротивление значительно уменьшается по сравнению с чистой BeO-керамикой [2, 5, 8, 12, 13].

Предварительные исследования микроструктуры композиционной керамики состава BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub> порошка микронного размера показали, что она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO<sub>2</sub> (рис. 1). В структуре наблюдается неравномерное распределение микрокристаллов TiO<sub>2</sub> с образованием достаточно крупных скоплений. Из-за этого при больших мощностях СВЧ-излучения происходит локальный перегрев в областях интенсивного поглощения СВЧ-излучения (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамикой, что сопровождается ухудшением термостабильности поглощающего устройства КСВН и уменьшением К-ослабления [2, 8, 13].

Влияние добавок различного количества нанопорошка TiO<sub>2</sub> (в отличие от порошка TiO<sub>2</sub> микронного размера) на теплофизические, физико-химические и эксплуатационные свойства поглотителей СВЧ-излучения на основе (BeO + TiO<sub>2</sub>) не изучено. Цель настоящей работы — получение поглощающего материала на основе BeO с добавками 5–30 мас. % нанопорошка TiO<sub>2</sub> и исследование его влияния на изменение удельной теплоемкости  $c_p$  при постоянном давлении, темпе-

Таблица 1. Изменение теплопроводности BeO- и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамики при различных температурах

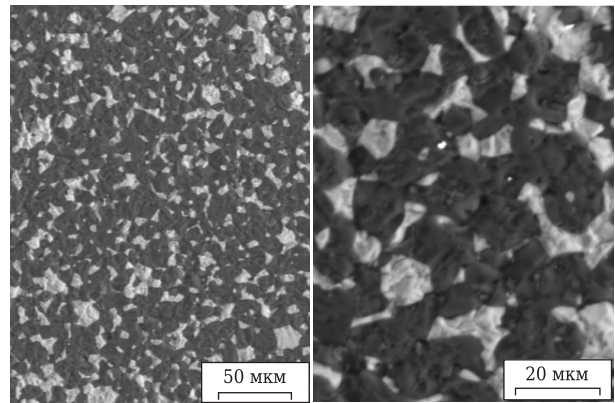
Керамика	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, К					
	223	298	373	773	1273	1773
BeO	500	300	220	70	18	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	33	29	12	9	7

ратуропроводности  $\alpha$  и теплопроводности  $\lambda$  композиционной (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики [2–5, 8, 12, 13].

Ранее [2, 5, 8, 13] изучены температуропроводность и теплопроводность композиционной (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики, в которой TiO<sub>2</sub> в количестве 30 мас. % представлял собой обычный коммерческий порошок микронного размера. Установлено, что введение в BeO-керамику порошка TiO<sub>2</sub> микронных размеров в количестве 10–15 мас. % не приводило к значительному увеличению ее электропроводности из-за образования малого количества замкнутых электропроводящих цепочек. Керамика с низкой электропроводностью обладала малыми значениями К-ослабления СВЧ-излучения. Электропроводность значительно возрастала с введением в состав BeO-керамики TiO<sub>2</sub> в количестве 25–30 мас. %. Это сопровождалось образованием замкнутых цепочек электропроводящей фазы TiO<sub>2</sub>, увеличением К-ослабления СВЧ-излучения и уменьшением теплопроводности смеси [2–5, 12, 13].

Образцы для исследований были получены методом шликерного литья на заводе «Зенит-К» (г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан). Для приготовления шликеров композиционной (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики с добавками порошка TiO<sub>2</sub> микронных размеров использовали BeO, полученный по штатной технологии на предприятии БП «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск) из гидроксида бериллия. Характеристики порошка отвечают требованиям ТУ для сорта В2. Микронный порошок TiO<sub>2</sub>, используемый в заводской технологии, соответствует конденсаторному порошку, полученному по ТУ 6-10-727–78, со средним размером частиц 10–15 мкм. Нанопорошок TiO<sub>2</sub>, используемый в настоящей работе, был получен в Томске на установке синтеза наночастиц и нанопорошков методом электрического взрыва проводника. Этот метод позволяет получать наночастицы с достаточно большим разбросом по размерам — от нескольких до сотен нанометров.

Шихты из порошка BeO с добавками нанопорошка TiO<sub>2</sub> готовили по стандартной заводской технологии, как и для порошка TiO<sub>2</sub>, имеющего микронные размеры. Исходные порошки перемешивали в дистиллированной воде в течение 48 ч (соотношение сухой фракции к жидкой 1:5). Полученную смесь сушили в шкафу при 373 К в течение 48 ч (табл. 2) и просеивали через сито с размером ячейки 0,045 мм. Далее были приготовлены шликерные массы для каждого содержания нанопорошка TiO<sub>2</sub> на основе органической связки (воск, парафин, олеиновая кислота) из расчета  $\Delta m_{\text{прк}} = 14,5$  мас. %. Состав компонентов органического шликера, мас. %: парафин 82, воск 15, олеиновая кислота 3. Шликеры готовили по технологии, включающей перемешивание порошков с органической связкой в реакторе в течение 24 ч при рабочей температуре 353–358 К.



**Рис. 1.** Микроструктура образца керамики БТ-30 (BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub>), полученного из исходных порошков BeO и TiO<sub>2</sub>, имеющих микронные размеры: светлое — TiO<sub>2</sub>; темное — BeO

Для очистки от попадающих в процессе приготовления инородных включений шликер фильтровали через сетку с размером ячейки 0,09 мм с помощью вибрационного фильтра.

Формование заготовок проводили на установке литья термопластичных шликеров заводского исполнения. В процессе литья заготовок с использованием нанопорошка было отмечено, что с увеличением концентрации TiO<sub>2</sub> сильно изменялись реологические свойства шликерной массы (шликер становился вязким и трудно перемешивался). Вероятно, это связано с тем, что наночастицы, имея сильно активную поверхность, требуют введения гораздо большего количества органической связки, чем порошки TiO<sub>2</sub>, имеющие микронные размеры, что отрицательно сказывается на свойствах шликеров (вязкости и литейной способности) и качестве спеченных изделий из-за наличия раковин и излишней пористости. Выжигание органической связки производили в муфельной печи в графитовой засыпке (крупка графитовая 0,5–1,0 мм) по специальному режиму в течение 93 ч. Выдержка при максимальной температуре 1473 К составляла 10 ч.

Образцы с нанопорошком TiO<sub>2</sub> спекали при более низкой температуре, чем керамику БТ-30, получаемую по заводской технологии с порошком TiO<sub>2</sub> микронного размера (температура ее спекания составляет 1813 К). Заготовки спекали в форвакууме в печи с углеродными нагревателями. Температуру спекания снижали в зависи-

**Таблица 2. Удельная поверхность шихты (BeO + TiO<sub>2</sub>)**

№ п/п	Содержание нанопорошка TiO <sub>2</sub> , мас. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг
1	5	1620,0
2	10	1620,0
3	15	1770,0
4	20	1800,0
5	25	1810,0
6	30	1840,0



Таблица 3. Температура спекания и кажущаяся плотность образцов композиционной керамики BeO с различным количеством нанопорошка TiO<sub>2</sub>

Показатели	Содержание нанопорошка TiO <sub>2</sub> , мас. %					
	5	10	15	20	25	30
Температура спекания, К	1783	1753	1723	1693	1663	1633
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,83	2,85	2,87	2,89	2,90	2,99

мости от количества введенного нанопорошка TiO<sub>2</sub>. Снижение температуры спекания с увеличением количества добавки порошка TiO<sub>2</sub>, вероятно, связано с тем, что за счет наноразмерного состояния TiO<sub>2</sub> температура спекания смеси значительно ниже температуры спекания микронного порошка (BeO + TiO<sub>2</sub>). Экспериментально установлены оптимальные температуры спекания в зависимости от содержания добавки нанопорошка TiO<sub>2</sub>. Температура спекания и плотность полученных образцов приведены в табл. 3.

Результаты исследования микроструктуры композиционной керамики БТ-30 (BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub>), изготовленной по заводской технологии, показали, что она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO<sub>2</sub>. Микроструктура заводского образца БТ-30 с микронным размером частиц порошка TiO<sub>2</sub> показана на рис. 1, а полученных экспериментальных образцов с использованием нанопорошка TiO<sub>2</sub> — на рис. 2. В микроструктуре образца (см. рис. 1) встречаются области сгруппированных кристаллов TiO<sub>2</sub> размерами более

30 мкм. Это в первую очередь может влиять на плотность, механическую прочность, электропроводимость и способность поглощать электромагнитное СВЧ-излучение.

Следует отметить, что теоретическая плотность чистого BeO составляет 3,02 г/см<sup>3</sup>, а кажущаяся плотность композиционной керамики BeO с 30 мас. % порошка TiO<sub>2</sub> микронного размера, полученного по заводской технологии, 3,10–3,20 г/см<sup>3</sup>. Авторами настоящей статьи получены образцы BeO-керамики с добавками нанокристаллического порошка TiO<sub>2</sub>, имеющие меньшую плотность, чем образцы с добавками порошка TiO<sub>2</sub> микронного размера. Установлено, что спекание образцов BeO-керамики с добавками 5 и 10 мас. % нанопорошка TiO<sub>2</sub> при повышенных температурах (см. табл. 3, рис. 2) сопровождается образованием фазы TiO<sub>2</sub>, которая при плавлении растекается по поверхности микрокристаллов BeO. В образцах керамики с увеличением количества добавки TiO<sub>2</sub> при снижении температуры спекания от 1723 до 1633 К такого эффекта не наблюдается (см. табл. 3, рис. 2–5). Снижение температуры спекания композиционной BeO-керамики с увеличением содержания нанопорошка TiO<sub>2</sub> приводило к уменьшению среднего размера микрокристаллов BeO по сравнению с образцами керамики, спеченными при 1783 и 1753 К (см. рис. 2–4). Аналогичный эффект частично наблюдается и на поверхности BeO-микрокристаллов с добавкой 30 мас. % порошка TiO<sub>2</sub> микронного размера, полученных при температуре спекания 1813 К. Такое поведение добавки TiO<sub>2</sub> при спекании, вероятно, связано с тем, что за счет наноразмерного состояния TiO<sub>2</sub> температура его спекания и плавления значительно ниже, чем у микронного порошка BeO.

Как показали спектральные исследования, керамика в качестве примеси содержит определенное количество алюминия, железа и кремния. В образцах керамики BeO с 5 и 10 мас. % TiO<sub>2</sub> (см. рис. 2) наблюдаются тонкие (порядка 2–5 мкм) и длинные (до 30 мкм) вытянутые фрагменты TiO<sub>2</sub>. Нанопорошок TiO<sub>2</sub> смачивает поверхность BeO-микрокристаллов, растекаясь по поверхности, хотя химического взаимодействия между микрокристаллами BeO и TiO<sub>2</sub> не зафиксировано. С увеличением содержания TiO<sub>2</sub> он собирается в отдельные структурные элементы шарообразной формы размерами от 1 до 5 мкм; встречаются области сгруппированных микрокристаллов со средними размерами 10–20 мкм. Для сравнения на рис. 3 показана структура образцов керамики BeO с различным содержанием

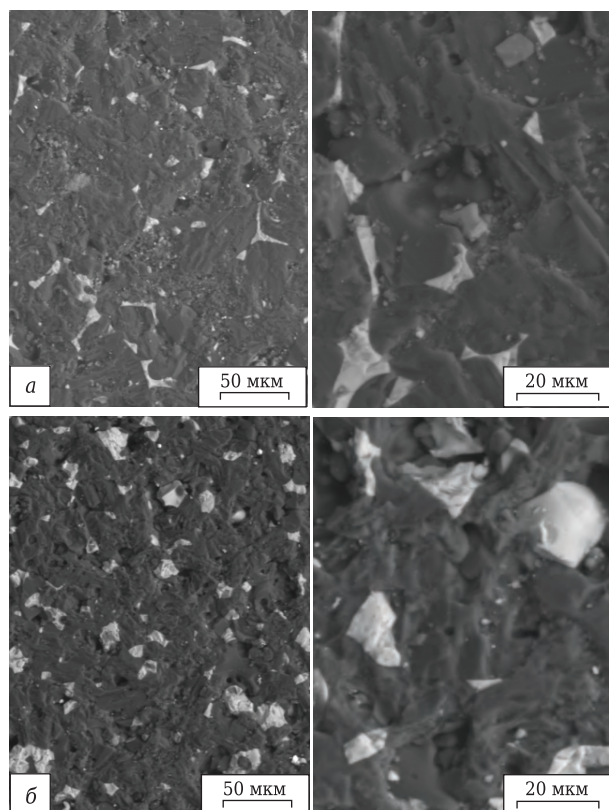
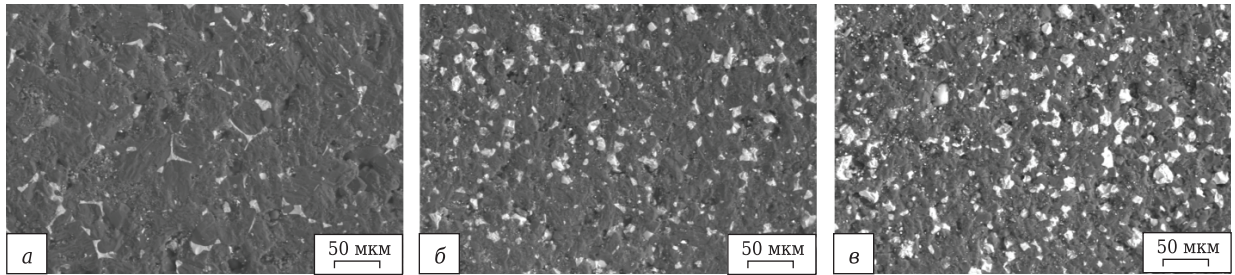


Рис. 2. Микроструктура образцов керамики BeO с добавкой 5 (а) и 10 мас. % (б) нанопорошка TiO<sub>2</sub>: светлое — TiO<sub>2</sub>; темное — BeO



**Рис. 3.** Микроструктура образцов керамики BeO с различным содержанием нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , мас. %: а — 5; б — 15; в — 30

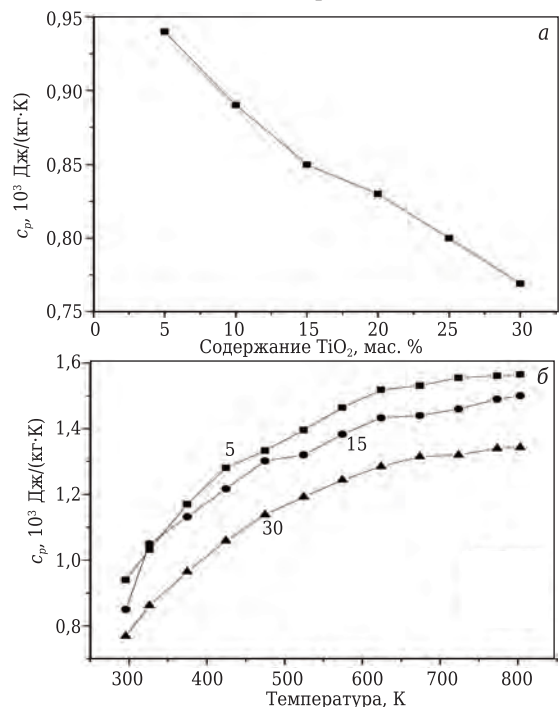
нанопорошка  $\text{TiO}_2$ . Видно, что с увеличением содержания в BeO-керамике нанопорошка  $\text{TiO}_2$  наблюдается рост размеров структурных элементов  $\text{TiO}_2$ . Вероятно, на стадии перемешивания компонентов шихты в дистиллированной воде наблюдается процесс коагуляции нанопорошка из-за образования большого количества агломератов и уменьшения дисперсной фазы. То же, но в значительно меньшем количестве характерно и для образцов BeO с 15 мас. %  $\text{TiO}_2$ .

Теплофизические свойства образцов керамики для разных концентраций (5–30 мас. %) нанопорошка  $\text{TiO}_2$  исследовали в диапазоне 300–800 К. Температуропроводность  $a$  и теплоемкость  $c_p$  определяли методом лазерной вспышки на автоматизированном приборе LFA 457 фирмы Netzsch. Измерения проводили в вакууме с остаточным давлением не более 0,1 МПа. Образец, установленный на специальный держатель, помещали в карбидкремниевую электропечь. Нагрев нижней поверхности образца производили лазерным импульсом длительностью 0,5 мс. Изменение температуры верхней поверхности образца регистрировали InSb ИК-детектором. Выдержка при каждой температуре 20 мин, число измерений при каждой температуре 5. Теплоемкость  $c_p$  была определена по стандартной методике сравнения с эталонным образцом (калиброванный эталон РОСО графит) [17]. На основе экспериментальных значений удельной теплоемкости при постоянном давлении и температуропроводности образцов керамики с различным количеством введенного нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , используя зависимость  $\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho$ , где  $a$  — температуропроводность,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho$  — плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $c_p$  — удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ , была рассчитана теплопроводность  $\lambda$ . Средняя погрешность измерения теплопроводности в диапазоне 300–800 К с учетом погрешностей определения теплоемкости, плотности и температуропроводности составила  $\pm 8\%$ .

Теплоемкость (как и теплопроводность) является важнейшей характеристикой BeO-керамики, так как ее часто используют в качестве высокочастотных электроизоляторов и поглотителей рассеянного СВЧ-излучения в электронной технике. Поскольку BeO — диэлектрик с широкой запрещенной щелью, то теплоемкость BeO будет определяться только решеточными колебаниями

кристаллической решетки. Для композиционной ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики теплоемкость будет определяться не только фононами для фазы BeO, но и частично электронами проводимости, поскольку восстановленный  $\text{TiO}_2$  обладает полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости [2, 8, 13]. На рис. 4–6 показаны кривые изменения  $c_p$ ,  $a$  и  $\lambda$  в зависимости от содержания нанопорошка  $\text{TiO}_2$ , полученные при комнатной температуре, а также в диапазоне 300–800 К.

Установлено, что увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в составе BeO-керамики сопровождается уменьшением значений  $c_p$ , а также  $a$  и, соответственно,  $\lambda$ . Таким образом, можно утверждать, что примесная фаза  $\text{TiO}_2$  в количестве 5–30 мас. % значительно влияет на теплофизические свойства ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики. За счет высокой  $\lambda$  BeO композиционная ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамика по сравнению с ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ )-керамикой более эффективно отводит тепло при больших тепловых



**Рис. 4.** Зависимости  $c_p$  образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре и постоянном давлении (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  (указана на кривых, мас. %)

нагрузках и тем самым может приводить к стабилизации К-ослабления и КСВН СВЧ-излучения. Чистая, без введенных примесей ВеО-керамика

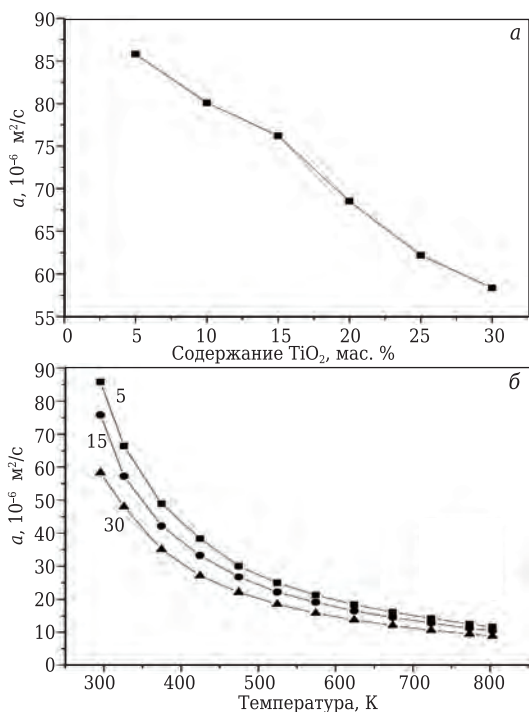


Рис. 5. Зависимости  $a$  образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  (указана на кривых, мас. %)

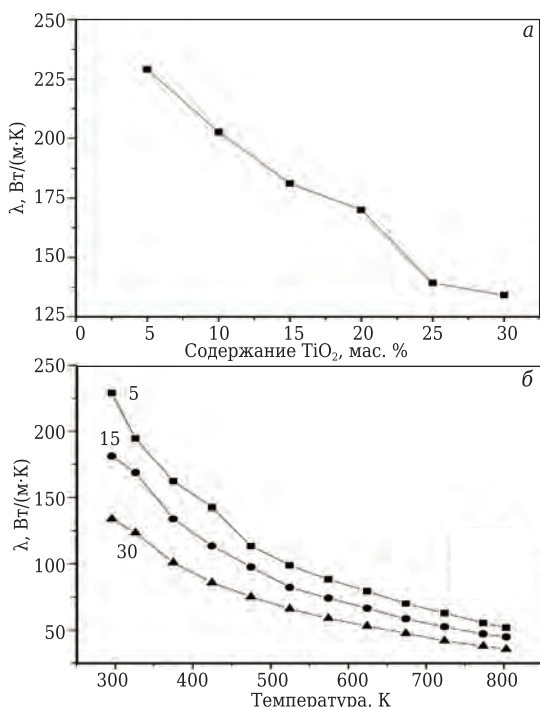


Рис. 6. Зависимости  $\lambda$  образцов композиционной керамики от концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре (а) и от температуры (б) при разной концентрации нанопорошка  $\text{TiO}_2$  (указана на кривых, мас. %)

при комнатной температуре обладает высокими значениями  $c_p$ . Увеличение содержания нанопорошка  $\text{TiO}_2$  в составе ВеО-керамики сопровождается значительным снижением величины  $c_p$  (см. рис. 4, а). Повышение температуры образцов композиционной керамики приводит к увеличению значений  $c_p$  (см. рис. 4, б). Установлено, что с повышением температуры  $a$  образцов керамики с различным содержанием нанопорошка  $\text{TiO}_2$  в отличие от  $c_p$  снижается по экспоненте (рис. 5, б). При 700–800 К  $a$  образцов с различной концентрацией  $\text{TiO}_2$  в пределах 5–30 мас. % имеет близкие значения. Значение  $\lambda$  керамики с различным содержанием нанопорошка  $\text{TiO}_2$  с повышением температуры образцов изменяется аналогично, как и  $a$  (см. рис. 5).

Ранее [2, 6, 13] были исследованы  $a$  и  $\lambda$  чистой ВеО-керамики и с примесью  $\text{TiO}_2$  (30 мас. %) из порошка микронного размера. При комнатной температуре значения  $a$  составляют  $104,6 \cdot 10^{-6}$  и  $53,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2/\text{C}$  соответственно,  $\lambda$  этих же образцов 300,8 и 147,1  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Для сравнения: введение нанопорошка  $\text{TiO}_2$  в количестве 30 мас. % при комнатной температуре привело к изменению значений  $a$  до  $57,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2/\text{C}$ . При этом  $\lambda$  практически не изменялась и составляла 130,7  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

В ВеО-керамике, в которой свободных электронов мало, теплота переносится в основном фононами. Согласно теории Дебая скорость переноса и количество тепла в единицу времени определяются длиной свободного пробега фононов. Ниже температуры Дебая  $\theta_D$  (для ВеО она составляет 1280 К) у диэлектриков наблюдается увеличение  $\lambda$ , что связано с повышением гармоничности колебаний кристаллической решетки ВеО. В композиционной керамике следует учитывать рассеяние фононов на примесях и порах, т. е. максимально возможное значение средней длины свободного пробега фононов может достигаться при длине  $l$ , значительно меньшей размера зерна керамики. Поскольку композиционная керамика представляет в основном механическую смесь ВеО и  $\text{TiO}_2$ , химически слабо взаимодействующих между собой в отношении теплопроводности, (ВеО +  $\text{TiO}_2$ )-керамику можно условно рассматривать как сильно пористую ВеО-керамику, в которой в качестве пор выступают микросталлы  $\text{TiO}_2$  с низкой теплопроводностью, но с повышенной удельной поверхностью.

Таким образом, методом шликерного литья получены образцы композиционной керамики на основе ВеО с добавками 5–30 мас. % нанокристаллического порошка  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что шликерное литье не обеспечивает максимальную плотность образцов керамики, что может оказывать небольшое влияние на ее теплофизические свойства. При этом образцы обладали несколько меньшей плотностью, чем образцы композиционной керамики ВеО с добавкой 30 мас. % порошка  $\text{TiO}_2$  микронного размера.



Небольшое уменьшение теплопроводности в BeO-керамике с введенным нанопорошком  $\text{TiO}_2$  можно объяснить присутствием большего количества мелких кристаллов  $\text{TiO}_2$  и пор, чем в керамике BeO с обычным порошком  $\text{TiO}_2$  микронного размера. Мелкие кристаллы  $\text{TiO}_2$  и поры за счет их сравнительно большего количества противодействуют распространению тепла в (BeO +  $\text{TiO}_2$ )-керамике, уменьшая величину средней длины пробега фононов по сравнению с крупными кристаллами.

Установлено, что повышение температуры спекания BeO-керамики с добавкой нанокристаллического порошка  $\text{TiO}_2$  сопровождается образованием расплава порошка диоксида титана, который растекается по поверхности BeO-микроструктур. Судя по микрофотографиям, образцы представляют собой механическую смесь оксидов бериллия и титана, так как химическое взаимодействие между ними не наблюдается. Аналогичный эффект зафиксирован и на поверхности микроструктур BeO с

добавкой 30 мас. % порошка  $\text{TiO}_2$  микронного размера.

Установлено, что увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в составе BeO-керамики при комнатной температуре сопровождается уменьшением значений  $c_p$ ,  $\alpha$  и  $\lambda$ . Повышение температуры образцов композиционной керамики приводило к увеличению  $c_p$  при постоянном давлении, а также сопровождалось значительным уменьшением ее  $\alpha$  и  $\lambda$ .

Из-за повышенной химической активности нанопорошок  $\text{TiO}_2$  может более полно восстанавливаться, образуя большое количество фазы, поглощающей СВЧ-излучение. В дальнейшем планируется изучить особенности восстановления нанопорошка  $\text{TiO}_2$  и влияние его содержания в BeO-керамике на основные характеристики поглощающих элементов (электропроводность, изменение  $K$ -поглощения и КСВН).

\*\*\*

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «УРАЛ-М» «ИМЕТ УРО РАН».

#### Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Кийко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайсманур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
4. **Вайсманур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайсманур, В. С. Кийко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
5. **Кийко, В. С.** Композиционная (BeO +  $\text{TiO}_2$ )-керамика для электронной и других областей техники / В. С. Кийко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
6. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко, И. Р. Шеин, Н. А. Желонкин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.
7. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  / В. С. Кийко, Ю. И. Коломиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.
8. **Кийко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Кийко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
9. **Кийко, В. С.** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40–48.

**Kijko, V. S.** Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry / V. S. Kijko //

Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266–272.

10. **Ивановский, А. Л.** Электронная структура и свойства оксида бериллия / А. Л. Ивановский, И. Р. Шеин, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 263–275.

11. **Kortov V. S.** New BeO ceramics for TL-ESR dosimetry / V. S. Kortov, I. I. Milman, A. I. Slesarev, V. S. Kijko // Radiation Protection Dosimetry. Nucl. Technol. — 1993. — Vol. 47, № 1/4. — P. 267–270.

12. **Пат. 2326091 Российская Федерация.** Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Ивановский А. Л., Кийко В. С., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ и ИХТТ УрО РАН. — № 2005140821/03 (045452) ; заявл. 26.12.05 ; опубл. 10.06.08, Бюл. № 16.

13. **Кийко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO +  $\text{TiO}_2$ )-керамики / В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 68–74.

14. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

15. **Акишин, Г. П.** Теплопроводность бериллий-оксидной керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайсманур [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 43–47.

16. **Батыгин, В. Н.** Объемные поглотители для мощных ЛБВ / В. Н. Батыгин, Н. Д. Ефимова [и др.] // Электр. техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. — 1970. — № 11. — С. 95–102.

17. **Shinzato, K.** Laser flash apparatus for thermal diffusivity and specific heat capacity measurements / K. Shinzato, T. A. Baba // J. Therm. Anal. Calorim. — 2001. — Vol. 64. — P. 413–422. ■

Получено 06.09.18

© В. С. Кийко, А. В. Павлов, В. А. Быков, 2018 г.