

М. О. Сенина (✉), Е. В. Журба, к. т. н. Д. О. Лемешев, Н. А. Попова

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.762.36-492.2:546.681-31

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И ДОБАВКИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Рассмотрена перспектива применения алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) для создания оптически прозрачной керамики. Исследованы параметры получения порошка-прекурсора, а также порошка АМШ. Показано влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на свойства порошка.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиальная шпинель, синтез шпинели, спекающая добавка, оксид галлия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует высокий спрос на качественные керамические материалы для различных областей применения, в которых помимо высоких показателей механических свойств необходима частичная или полная прозрачность в заданном спектральном диапазоне. Особенно возрос интерес к разработке прозрачных бронематериалов для военных и гражданских целей. Очень актуальной является проблема поиска новых материалов, которые могут быть использованы для изготовления пулестойких окон военной и гражданской авиатехники и авиатехники, деталей средств индивидуальной бронезащиты (шлемов и бронешитов), окон банков и офисов [1]. Кроме противопульной и противоосколочной стойкости, прозрачная броня должна обладать необходимым уровнем оптических свойств, определенной живучестью, при пробитии поражающим средством давать минимум вторичных осколков и при этом быть как можно легче [2].

Керамика занимает лидирующие позиции на рынке новых и перспективных бронематериалов, что обусловлено ее высоким потенциалом. Керамические материалы обладают более высокими защитными качествами, чем металлическая броня того же веса: чрезвычайно высокой твердостью и малой плотностью в сочетании с низкой ударной вязкостью. Керамические материалы не создают потенциально опасных осколков при разрушении и по работоспособно-

сти и удельной защищающей способности превосходят даже стали и титан [3]. Многие прозрачные керамические материалы являются монокристаллами, выращенными из расплава или с помощью плазмохимических процессов. Однако ростовая технология и методы обработки монокристаллов являются дорогостоящими, что в значительной степени ограничивает объем их производства и, следовательно, область применения. Замена монокристаллических материалов на поликристаллические решает большинство этих проблем благодаря аналогичным механическим, химическим и термическим свойствам. Преимуществом поликристаллических материалов также является возможность изготовления изделий различных форм и размеров. По этой причине наблюдается тенденция к повышению объема производства поликристаллической прозрачной керамики, которая расширяет области ее применения [4].

Сравнительная характеристика физических свойств некоторых керамических материалов представлена в таблице.

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони. Прежде всего, ее преимущество связано с изотропностью структуры, так как кубическое строение решетки позволяет избежать рассеивания света из-за отличия в показателях преломления по осям кристалла, и, как следствие, постоянным светопропусканием до 92 % в видимой области спектра, а также более простым способом получения по сравнению с технологией выращивания монокристаллов из расплава. Керамика $MgAl_2O_4$ имеет значительное преимущество перед $AlON$



М. О. Сенина
E-mail: snnmarina@rambler.ru

Физические свойства некоторых керамических материалов [1]

| Материал | Предел прочности при изгибе, МПа | НК, кг/мм ² | Модуль упругости, ГПа | Плотность, г/см ³ | Температура плавления, К |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| Алон | 300 | 1950 | 323 | 3,68 | 2425 |
| Сапфир | 700 | 1500–2200 | 345–386 | 3,98 | 2300 |
| Y ₂ O ₃ | 150 | 720 | 174 | 5,03 | 2430 |
| Шпинель | 100–200 | 1400 | 273 | 3,58 | 2400 |
| ИАГ | 200–250 | 1215 | 300 | 4,55 | 1950 |
| ZrO ₂ | 210 | 1100 | 180–200 | 6,52 | 2128 |

вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей температуры горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [2].

Одно из главных мест в технологии шпинельной керамики занимает предварительный синтез шпинели, без которого невозможно спекание материала до высокоплотного состояния.

На всех этапах технологии наблюдается явление наследования структуры предыдущей фазы последующей. При росте кристаллов в керамике распределение их по размерам во всех случаях остается подобным распределению частиц по размерам в исходном порошке.

На процесс шпинелеобразования влияет ряд факторов: химический состав и дисперсность исходных порошков, вид примесей или специально введенных добавок и т. д. Скорость шпинелеобразования и количество образующейся шпинели при синтезе в значительной мере определяются чистотой исходных компонентов и однородностью смеси. Наличие примесей сильно замедляет процесс образования шпинели [5]. С целью увеличения энергоэффективности в современных технологиях предпочтение отдается низкотемпературным методам получения материалов. Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, не требующим значительных энергозатрат. Также преимуществами являются полнота протекания реакции и относительно короткое время процесса. Метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков АМШ. В качестве прекурсоров для синтеза исходных оксидов применяются различные соли алюминия и магния.

Целью работы являлось получение порошка АМШ методом соосаждения с последующей термообработкой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовались соли Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·6H₂O, MgCl₂·6H₂O, AlCl₃·6H₂O и раствор аммиака в качестве осадителя. Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, являющиеся прекурсорами АМШ, получены обратным химическим соосаждением из растворов солей при распылении в раствор аммиака.

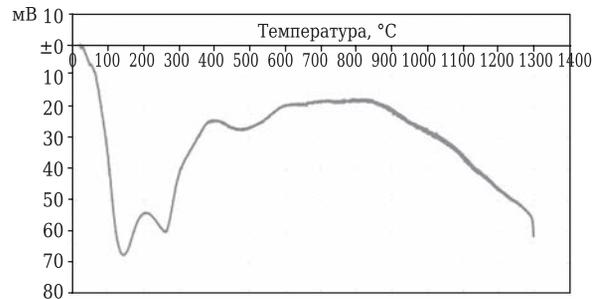


Рис. 1. ДТА осажденного порошка

Важным параметром является температура синтеза. По литературным данным [5], образование шпинели начинается при 397–497 °С. Однако образовавшаяся шпинель находится при этом в высокодисперсном, почти аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697–897 °С. С целью определения температуры термообработки проводился дифференциально-термический анализ (ДТА). По результатам ДТА (рис. 1) процесс шпинелеобразования начинается при 390 и заканчивается при 870 °С, что согласуется с литературными данными [5]. В дальнейшем при получении шпинели прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °С. Для определения полноты фазообразования проводили рентгенофазовый анализ.

Одним из важных вопросов керамической технологии является снижение температуры спекания материала. При этом конечные свойства изделия не должны ухудшаться. Эффективным способом снижения температуры является введение спекающих добавок. Важную роль при этом играет выбор материала добавки и способ его введения в состав шихты.

Керамические материалы, состоящие из кристаллов с кубической решеткой, могут достигать высокой прозрачности в видимой области спектра. Поскольку Ga₂O₃ является одним из немногих оксидов, образующих с MgAl₂O₄ кубический твердый раствор, перспективным является использование данной добавки для получения керамики, обладающей высокими оптическими и физико-механическими свойствами. В настоящем исследовании добавку в виде соли галлия (Ga(NO₃)₃·8H₂O) в количестве 1

и 5 мол. % вводили в прекурсор АМШ, полученный осаждением хлоридов магния и алюминия при помоле в планетарной мельнице. Для определения температуры синтеза проведен ДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении нитратов магния и алюминия был получен аморфизированный порошок, активный к спеканию, что благоприятно сказалось на дальнейшем синтезе шпинели. Данные микроскопического анализа порошка-прекурсора показаны на рис. 2. Частицы имеют форму пластинок размером 100–300 мкм. Для синтеза шпинели полученный прекурсор прокаливали в диапазоне 800–1200 °С. Для определения полноты фазообразования проводили РФА. Для порошков, обожженных при температурах ниже 1000 °С, наблюдается образование фазы шпинели. Однако шпинелеобразование проходит не полностью, о чем свидетельствует наличие посторонних фаз, в то время как при температурах выше 1000 °С происходит образование чистой фазы АМШ. Структура порошков, полученных при 1000, 1100 и 1200 °С, показана на рис. 3.

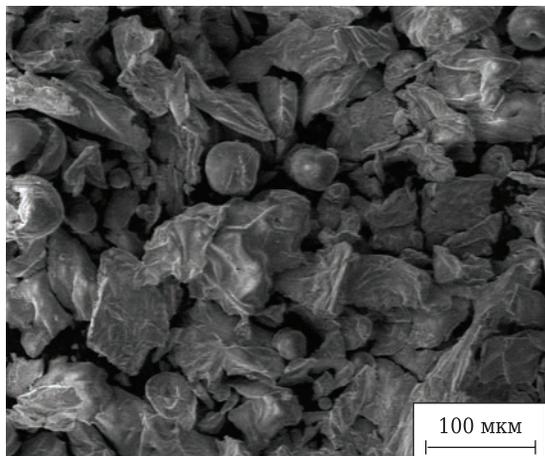


Рис. 2. СЭМ-изображение микроструктуры порошка-прекурсора

При получении прозрачной керамики имеет значение размер кристаллов исходного порошка. На процесс получения значительно влияет изменение размера частиц от 1 до 10 мкм, а увеличение размера кристаллов >10 мкм не имеет особого значения: прозрачную керамику можно получить из порошка с размером частиц как 10, так и 100 мкм [6].

При температуре синтеза 1000 °С частицы имеют преимущественно пластинчатую форму, но их значительная часть не имеет четкой геометрии, что свидетельствует о неполноте прохождения процесса кристаллизации. Следовательно, синтез необходимо проводить при более высокой температуре. Порошки, полученные при 1100 и 1200 °С, не имеют значительных отличий в структуре. Частицы имеют форму пластинок размером 20–100 мкм. Также встречаются сферолиты размером около 40–50 мкм.

Авторами работы [7] проведен ДТА прекурсора с добавкой оксида галлия, результаты которого показаны на рис. 4.

В качестве температуры синтеза АМШ для состава, содержащего 1 мол. % Ga₂O₃, выбрали 790 °С, для состава, содержащего 5 мол. % Ga₂O₃, — 825 °С, что ниже температуры синтеза порошка, не содержащего данной добавки.

Для синтеза твердых растворов Ga₂O₃ в MgAl₂O₄ проведена термообработка порошков при соответствующих температурах. Термообработанные порошки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РФА. Данные РФА (рис. 5) подтверждают образование монофазных кубических твердых растворов при обеих концентрациях введенной добавки.

По данным СЭМ (рис. 6) полученные дисперсные порошки состоят из частиц неправильной пластинчатой формы, что может благоприятно влиять на спекание до высокоплотного состояния.

Таким образом, порошок АМШ, полученный методом обратного соосаждения, является

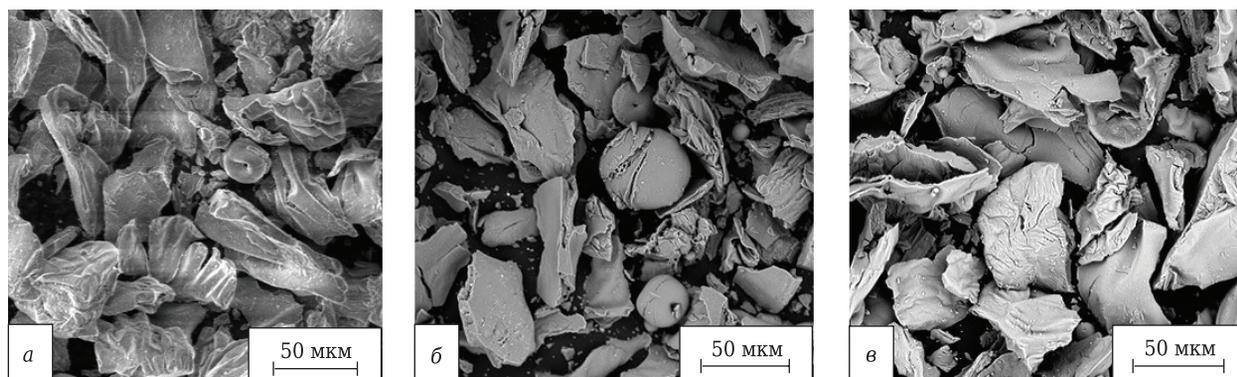


Рис. 3. СЭМ-изображение микроструктуры порошков шпинели, полученных при 1000 (а), 1100 (б) и 1200 °С (в)

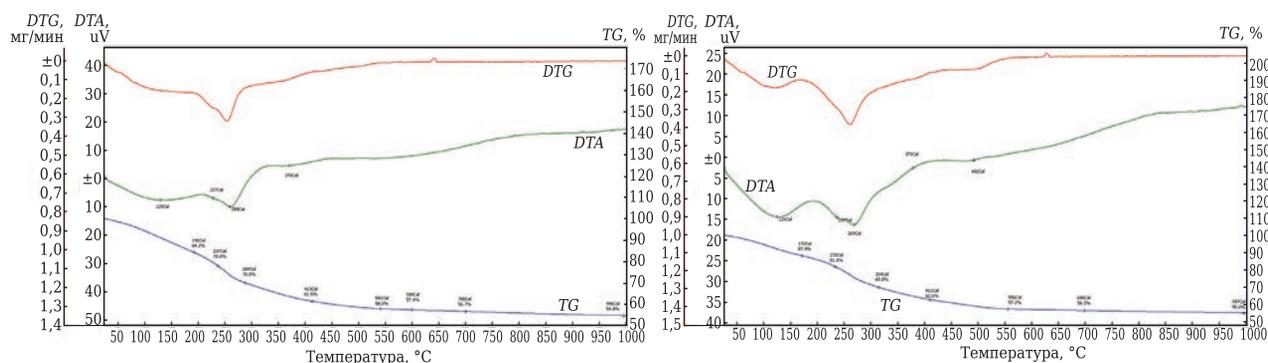


Рис. 4. Термогравиметрические и дифференциально-термические кривые состава, содержащего 1 (а) и 5 мол. % Ga₂O₃ (б)

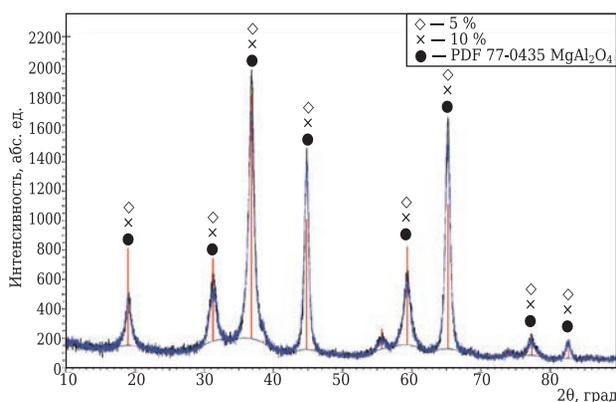


Рис. 5. Дифрактограммы твердых растворов Ga₂O₃ в MgAl₂O₄

ся перспективным материалом для создания прозрачной керамики. Кроме того, при синтезе порошков АМШ целесообразно использование спекающих добавок, в частности оксида галлия.

Библиографический список

1. **Suárez, M.** Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials / M. Suárez, A. Fernández-Camacho, R. Torrecillas, J. L. Menéndez // Sintering of Ceramics — New Emerging Techniques. — 2012. — P. 527–552.
2. Легкие баллистические материалы ; под ред. А. Бхатнагара. — М. : Техносфера, 2011. — 392 с.
3. **Пронин, А. И.** Повышение эффективности обработки за счет использования режущего инструмента, оснащенного упрочненными пластинами из сверхтвердых материалов и режущей керамики / А. И. Пронин, В. В. Мыльников, И. И. Рожков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2013. — № 10-3. — С. 377–380.
4. **Patel, P. J.** Transparent armor / P. J. Patel, G. A. Gilde, P. G. Dehmer, J. W. McCauley // The AMPTIC Newsletter. — 2000. — Vol. 4, № 3. — P. 1–6.
5. **Выдрик, Г. А.** Прозрачная керамика / Г. А. Выдрик, Т. В. Соловьева, Ф. Я. Хартонов. — М. : Энергия, 1980. — 96 с.
6. **Лукин, Е. С.** Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики : уч. по-

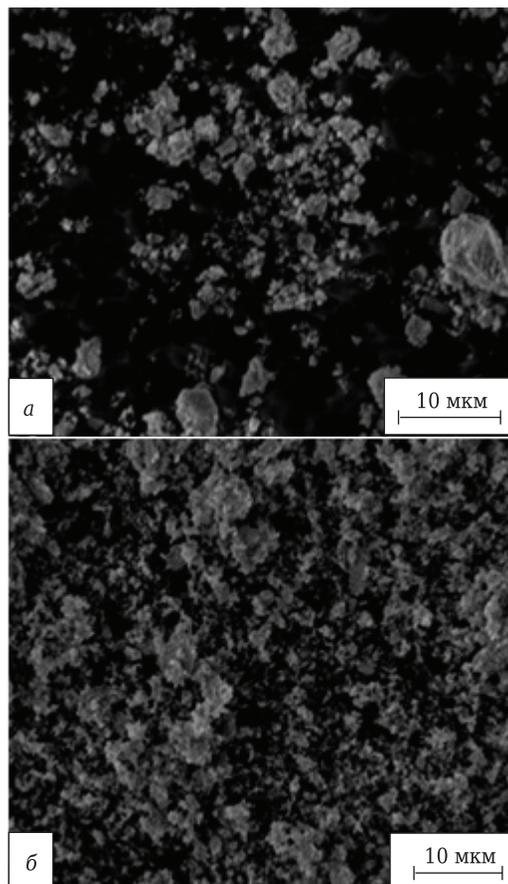


Рис. 6. СЭМ-изображение микроструктуры порошка шпинели с добавкой 1 (а) и 5 мол. % Ga₂O₃ (б)

7. **Журба, Е. В.** Прекурсор алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения для прозрачной керамики / Е. В. Журба, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. XXX, № 7. — С. 39, 40. ■

Получено 16.06.17
 © М. О. Сенина, Е. В. Журба, Д. О. Лемешев, Н. А. Попова, 2017 г.

УДК 666.3:546.45-31].001.5

КОМПОЗИЦИОННАЯ (BeO + TiO₂)-КЕРАМИКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И ДРУГИХ ОБЛАСТЕЙ ТЕХНИКИ

Обсуждены вопросы возникновения электропроводящей фазы в композиционной (BeO + TiO₂)-керамике с различным количеством добавки TiO₂, приводящей к поглощению СВЧ-излучения. В качестве поглощающего компонента выступает сильно восстановленный TiO₂. Композиционная (BeO + TiO₂)-керамика по сравнению с (Al₂O₃ + TiO₂)-керамикой отличается повышенными теплопроводностью и электропроводностью, высокими коэффициентами ослабления микроволнового излучения и термостабильностью и может быть использована в радиоэлектронной технике в качестве эффективных поглотителей СВЧ-излучения и в других областях современной техники.

Ключевые слова: композиционная (BeO + TiO₂)-керамика, поглощение СВЧ-излучения, электронная техника, восстановленный TiO₂, восстановительная атмосфера, экзоэмиссионный дозиметр, пробирный камень.

Уникальный набор физико-химических свойств монооксида бериллия (BeO) [1–3] определяет широкий спектр использования оксидной бериллиевой керамики в различных областях современной техники и специального приборостроения [4, 5]. Высокая радиационная стойкость, теплопроводность, диэлектрическая прочность и прозрачность к рентгеновскому, ультрафиолетовому (в вакуумной УФ- и УФ-области спектра), видимому ИК- и СВЧ-излучению делают BeO-керамику наиболее перспективным материалом для использования в разнообразных устройствах и приборах электронной техники ответственного назначения [1–8]. Наряду с высокой теплопроводностью — 280–320 Вт/(м·К) [2–4] чистая BeO-керамика обладает повышенным электрическим сопротивлением (~1·10¹⁵ Ом·см при 300 К) [1, 2]. Это позволяет использовать BeO-керамику в мощных резисторах, транзисторах и микросхемах в качестве высокоэффективных диэлектрических подложек для создания электронных приборов и трубок-резонаторов для газовых ОКГ [2, 7, 8].

BeO обладает малой изоморфной вместимостью примесей [2]. Дальнейшая оптимизация функциональных характеристик бериллий-оксидной керамики и расширение ее применения в различных областях современной техники возможны за счет ее модификации различными

добавками, которые способны создавать разнообразные поверхностные микроструктуры на границах микрокристаллитов BeO-керамики и пор [2, 6, 9]. Наличие развитых границ раздела и межзеренных взаимодействий, а также ряд иных факторов, связанных с поверхностными свойствами BeO, могут существенно влиять на физико-химические и эксплуатационные характеристики композиционной керамики на основе BeO. Одной из таких добавок, способной существенно менять проводящие и другие свойства BeO-керамики, является TiO₂ [2, 6, 9].

Чистая BeO-керамика является высокоомным диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 10,8 эВ и хорошо пропускает СВЧ-излучение в широком спектральном диапазоне [2, 6, 7, 9]. Малые значения диэлектрической проницаемости и незначительные диэлектрические потери определяют применение BeO-керамики для защитных окон в СВЧ-радарх, а также в качестве высокочастотных электроизоляторов для вакуумных электронных излучающих ламп (ламп бегущей волны — ЛБВ) и клистронов [2, 6, 9]. Без примесей BeO обладает высокой температурой плавления (~2820 К) [1, 2]. BeO-керамика успешно используется в качестве материала высокотемпературных химически устойчивых тиглей для плавления химически агрессивных материалов, в том числе в печах с СВЧ-нагревом [1, 2, 10]. Известно, что введение в BeO-керамику добавки TiO₂ после термообработки в восстановительной атмосфере сопровождается значительным увеличением электропроводности и способности поглощать электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне спектра [2, 6, 9]. До сих пор ме-



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

ханизм этого влияния до конца не установлен. Цель настоящей работы — изучение механизма формирования керамического материала с высокими электропроводностью и теплопроводностью на основе BeO с добавками TiO_2 и исследование некоторых эксплуатационных свойств ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики для использования в различных областях современной техники.

Изделия из керамики на основе BeO обычно получают двумя методами: полусухим прессованием с добавкой органического связующего (например, до 7 мас. % поливинилового спирта) или шликерным литьем с использованием шликера на органической основе [2, 4, 6, 9, 10]. На органической основе были приготовлены шихты состава: $\text{BeO} + 5, 10, 20, 30$ и 40 мас. % TiO_2 . Количество связки изменяли до 13,5 мас. %. Состав связки: 82 мас. % парафина марки П-2, 15 мас. % пчелиного воска и 3 мас. % олеиновой кислоты квалификации х. ч. Литье шликера осуществляли из подогреваемой мешалки при 348–358 К, затем органическую связку выжигали при 1470 К. Образцы спекали в атмосфере монооксида углерода в печах с углеродными нагревателями в графитовых тиглях и графитовой засыпке при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при максимальной температуре около 1810 К [2, 4, 6, 9]. Пикнометрическим методом определяли кажущуюся плотность полученных образцов [9].

Введение различного количества TiO_2 (в пределах 5–40 мас. %) в BeO -керамику приводило к изменению ее плотности в диапазоне 2,80–3,22 г/см³. При этом теплопроводность композиционной керамики уменьшалась в диапазоне 150–65 Вт/(м·К). Добавка TiO_2 в состав BeO -керамики не приводила к значительному увеличению ее электропроводности. Для получения электропроводной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики необходимо проведение дополнительной термообработки спеченной керамики в восстановительной газовой среде (водороде или монооксиде углерода) при повышенных температурах. Только в этом случае добавка TiO_2 (в количестве 5–40 мас. %) приводила к значительному изменению (на 1–13 порядков) электропроводности BeO -керамики [2, 6, 9].

Увеличение электропроводности ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики сопровождается также повышением поглощения СВЧ-излучения [2, 6, 9]. В технике высоких и сверхвысоких частот в настоящее время используются радиопоглощающие керамические материалы в качестве нагревательных элементов или покрытий, керамические объемные поглотители СВЧ-энергии, которые способны поглощать электромагнитную энергию с разогревом до высоких температур или эффективно снижать паразитное микроволновое излучение. Поглотители СВЧ-энергии широко применяют в электровакуумных, радиоэлектронных и других

устройствах (например, ламп обратной волны, высокочастотных развязок, согласующих нагрузок и др.) для уменьшения паразитных колебаний в мощных СВЧ-генераторах и усилителях ЛБВ (для исключения возникновения отраженной волны и перехода ЛБВ из режима усиления в режим генерации) [2, 6, 9, 11–15]. За счет повышения теплопроводности поглотительной керамики резко увеличивается эффективность отвода тепла при больших тепловых нагрузках, снижается вероятность перегрева элементов-поглотителей и тем самым улучшается термостабильность поглощающих приборов.

Свойства поглотительного керамического элемента контролируются измерением коэффициента ослабления (K -ослабления) интенсивности СВЧ-излучения, определяемого значениями ϵ и $\text{tg}\beta$, а также коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН), определяющего стабильность работы поглотителя в определенном температурном диапазоне эксплуатации устройства, особенно при его разогреве до повышенных температур [2, 11–15]. Одним из важных требований, обеспечивающих возможность эффективного использования керамических поглотителей энергии в различных электронных устройствах, является его термостабильность. Для приборов ЛБВ большой мощности необходимо создание СВЧ-поглотительных материалов повышенной теплопроводности [2, 11–15]. Для этого нужно использовать высокотеплопроводную композиционную керамику, один из компонентов которой должен хорошо пропускать СВЧ-излучение, а другой поглощать. Одним из таких перспективных материалов является керамика, содержащая BeO и порошок TiO_2 [2, 6, 9]. Следует отметить, что теплопроводность BeO -керамики без специального введения добавок TiO_2 может достигать около 320 Вт/(м·К) [2, 4], в то время как у TiO_2 она составляет около 4,25 Вт/(м·К).

Одним из первых объемных поглотителей СВЧ-энергии, который до сих пор используется в современных устройствах, является поглотитель на основе корундовой керамики марки КТ-30 (70 мас. % Al_2O_3) с добавкой TiO_2 (30 мас. %) [11]. Как показала практика, изделия из этого материала широко используются в СВЧ-приборах небольшой мощности. При введении в Al_2O_3 -керамику TiO_2 его частичное восстановление обеспечивает определенную электропроводность, диэлектрические потери и поглощающие свойства относительно СВЧ-излучения. У керамики КТ-30 коэффициент ослабления СВЧ-излучения составляет 14–16 дБ [11]. Поглотители из КТ-30 отличаются малым количеством стеклофазы, высокими плотностью с низким уровнем газовыделения и механической прочностью, а также стабильными электрофизическими характеристиками в небольшом тем-

пературном интервале. В КТ-30, кроме Al_2O_3 , основной поглощающей СВЧ-энергию фазой является сильно восстановленная фаза TiO_2 . Некоторые авторы относят ее к соединению Ti_3O_5 , образуемому в процессе термообработки ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$)-композита в восстановительной среде (в атмосфере СО или водорода) [11]. Следует отметить, что теплопроводность чистой Al_2O_3 -керамики в 4 раза меньше теплопроводности BeO . Поглощающая керамика на основе Al_2O_3 с добавкой 30 мас. % TiO_2 также обладает низкой теплопроводностью — до 10–15 Вт/(м·К) [11], поэтому при больших тепловых нагрузках материал нагревается и основные его характеристики (K -ослабления и КСВН) ухудшаются. Это значительно ограничивает применение КТ-30 в сильноточных электронных устройствах из-за невысокой термостабильности. Нестабильность значений $\Delta\text{КСВН}$ (изменение КСВН) и K -ослабления СВЧ-излучения в диапазоне 293–373 К при изготовлении таких устройств является причиной брака некоторой части готовых поглотителей энергии.

Использование порошков BeO и TiO_2 для создания СВЧ-поглощающего материала позволяет резко увеличить теплопроводность ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики (от 10–15 для КТ-30 до 100–120 Вт/(м·К) для БТ-30) [2, 4, 11–15]. Для повышения теплопроводности композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики (при сохранении ее способности поглощать СВЧ-излучение) необходимо вводить в ее состав как можно большее количество BeO при одновременном уменьшении количества TiO_2 . В этой связи для регулирования величины поглощения СВЧ-излучения BeO -керамикой необходимо найти оптимальное количество добавки TiO_2 в составе керамики.

По данным [13–15], способ получения оксидной керамики для поглотителей электромагнитной энергии включает смешивание порошков TiO_2 и BeO , формование заготовок и спекание изделий в вакууме в печах с графитовой футеровкой и графитовыми нагревателями в диапазоне 1723–1813 К. Термообработка ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики в графитовой засыпке в атмосфере СО сопровождается увеличением ее электропроводности, а также способности поглощать СВЧ-излучение и заключается в упрощении технологического процесса, образовании более жесткой, прочной и плотной керамической структуры ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$), стабильной при механических нагрузках и термических воздействиях [2, 9, 13–15].

Как показали предварительные исследования микроструктуры композиционной керамики БТ-30, она представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями фазы TiO_2 [9]. Из-за этого при больших плотностях СВЧ-излучения наблюдается локальный перегрев в областях интенсивного поглощения СВЧ-излучения поглотительной фазой

($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики и уменьшение K -поглощения и КСВН. Введение в состав BeO -керамики порошка TiO_2 в количестве 30–40 мас. % приводит к образованию замкнутых цепочек электропроводящей фазы. Наоборот, введение в BeO порошка TiO_2 в количестве 10–20 мас. % не приводит к значительному увеличению электропроводности керамики из-за малого количества замкнутых электропроводящих цепочек фазы TiO_2 , сравнительно слабо влияющих на способность такой керамики поглощать СВЧ-излучение [2, 6, 9, 14, 15].

Способы получения поглощающей керамики на основе ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$) рассмотрены в публикациях [12, 13, 15]. Для ее получения порошки BeO и TiO_2 смешивают, прессуют и спекают в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Спекание проводят в диапазоне 1573–1773 К. Для получения электропроводящей фазы после спекания дополнительно осуществляют прокаливание в восстановительной атмосфере (в водороде или СО) [2, 6, 9, 13, 15]. После спекания керамики восстановительный обжиг в атмосфере водорода проводят при 1420 К, в атмосфере СО при 1650 К в течение 1,5–2,0 ч.

В зависимости от количества введенной фазы TiO_2 полученная керамика обладает полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости и электропроводностью $8 \cdot 10^{-13}$ – $4 \cdot 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Использование графитовой оснастки, графитовой засыпки и вакуумной печи с графитовыми нагревателями позволяет создать восстановительную атмосферу в зоне спекания, что способствует частичному восстановлению TiO_2 , появлению электропроводности, а следовательно, и возникновению поглощения СВЧ-излучения ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамикой. В этом случае не требуются создание глубокого вакуума при спекании изделий и дополнительная термообработка в восстановительной атмосфере (водороде) [13, 15].

Добавка TiO_2 лишь частично переходит в низший оксид титана, являющийся поглощающим компонентом. Проведенные исследования по измерению коэффициента ослабления СВЧ-излучения композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамикой в диапазоне частот 8,5–12 ГГц показали, что он составлял 19–20 дБ. За счет повышения теплопроводности λ поглотительной керамики ($\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2) до 110–120 Вт/(м·К) по сравнению с КТ-30, где λ изменяется в диапазоне 10–15 Вт/(м·К), резко увеличивается эффективность отвода тепла при больших тепловых нагрузках, снижается вероятность перегрева элементов-поглотителей и тем самым улучшается термостабильность поглощающих свойств. Некоторые физико-химические свойства композиционной ($\text{BeO} + \text{TiO}_2$)-керамики приведены в статье [9]. Установлено, что $\Delta\text{КСВН}$ для поглотителя на основе

(BeO + TiO₂)-керамики в диапазоне 293–373 К составляет менее 0,1 (см. таблицу).

На прочностные характеристики и максимальное поглощение образцами композиционной керамики СВЧ-излучения сильно влияет не только содержание TiO₂, но и присутствие углеродсодержащей фазы, диффундирующей в образцы из графитовой засыпки или образующейся в результате разложения шликера на органической основе. Увеличение в керамике примеси углерода сопровождается ростом электропроводности (BeO + TiO₂)-керамики.

Установлено, что получить плотный, механически прочный и теплопроводный материал на основе только восстановленного TiO₂ практически невозможно. Невозможно также регулировать его поглощающую способность к СВЧ-излучению. Взаимодействие BeO и TiO₂ в широком диапазоне температур рассмотрено в статье [16]. Установлено, что титан практически не образует твердых растворов замещения с BeO [9, 16]. Не исключено слабое химическое взаимодействие между этими оксидами, в основном по поверхностям раздела фаз, по которым (в процессе спекания керамики) могут концентрироваться другие примеси. Растворимость Ti в BeO колеблется на уровне 10⁻³–10⁻⁴ ат. %. Титан с кислородом образует большое число оксидов: TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1}: Ti₄O₇, Ti₅O₉, Ti₆O₁₁, Ti₇O₁₃, Ti₈O₁₅, Ti₉O₁₇, Ti₁₀O₁₉ и, возможно, другие [9, 16]. Использование порошка TiO₂ приводит к его способности частично восстанавливаться при спекании в восстановительной углеродной атмосфере и образовывать с углеродом фазы, поглощающие СВЧ-излучение. Различные соотношения BeO : TiO₂ в керамике и степень восстановления TiO₂ позволяют регулировать величину электропроводности и поглощения СВЧ-излучения такой керамикой [2, 6, 9]. При воздействии водорода на нагретый до 1023–1273 К TiO₂ образуется Ti₂O₃. При давлении водорода 13–15 МПа при 2273 К TiO₂ восстанавливается до TiO. При воздействии углерода при высокой температуре восстановление TiO₂ протекает по реакции TiO₂ + C = TiO + CO.

При спекании (BeO + TiO₂)-керамики в печах с углеродными нагревателями в восстановительной среде (в атмосфере монооксида углерода) происходит проникновение углерода в первую очередь во внутреннюю область керамических образцов. В процессе выжигания органической

связки после формования образцов образуется пиролитический углерод, обладающий повышенной химической активностью, который, как установлено, полностью не удаляется из керамических заготовок [2]. Особенно большое количество пиролитического углерода образуется в заготовках, полученных методом шликерного литья. В процессе спекания (BeO + TiO₂)-керамики при различных температурах и в восстановительной углеродной атмосфере оставшийся в заготовках углерод, углерод из графитовой засыпки и газ-восстановитель (CO), взаимодействуя с TiO₂, могут приводить к замещению части вакансий кислорода в анионной подрешетке TiO₂, а также к изоморфному замещению ионов титана или внедрению ионов углерода в междоузлия кристаллической решетки TiO₂. При этом свободный углерод, даже в сравнительно небольшом количестве диффундирующий в образцы, значительно влияет на электропроводность композиционной керамики, а следовательно, приводит к различной способности полученной керамики поглощать СВЧ-излучение.

Полученная керамика обладает высокой химической стойкостью, нерастворима в воде и слабо растворима в концентрированных кислотах и щелочах. Твердость керамики по шкале Мооса в зависимости от количества введенного TiO₂ 8–9 ед. Керамика поддавалась полировке по 13-му классу. Эти свойства позволили получить проводящую химически стойкую керамику на основе оксидов состава BeO + (30–40) мас. % порошка TiO₂ для изготовления искусственного пробирного камня при определении пробы драгоценных металлов с последующим растворением и извлечением их из растворов электрохимическим методом после операции пробирного надзора [2, 14].

Проведенные авторами настоящей статьи измерения скорости распространения ультразвуковой волны в керамике BeO + (20–30 мас. %) TiO₂ показали, что она в достаточно широком диапазоне частот составляет 10,2–10,4 км/с, в то время как в образцах чистой BeO-керамики она изменялась в диапазоне 11,5–12,2 км/с в зависимости от степени текстурирования образцов при их формовании [5, 17]. Это открывает новые возможности использования в электронных устройствах композиционной керамики типа BeO + TiO₂, где требуется одновременно пропускать ультразвук и поглощать мощное СВЧ-излучение.

Некоторые физико-химические свойства чистой BeO-керамики и композиционной керамики 70 мас. % BeO + 30 мас. % TiO₂ после спекания в печи с углеродными нагревателями и в углеродной засыпке

| Свойства | BeO | BeO + 30 мас. % порошка TiO ₂ |
|--|-----------|--|
| Водопоглощение, %, не более | 0,2 | 0,3 |
| Скорость распространения ультразвука на частоте 10 МГц, км/с | 11,8–12,2 | 10,2–10,4 |
| ΔКВСН в диапазоне 293–373 К | – | <0,1 |
| К ослабления СВЧ-излучения, дБ | – | 19–21 |
| Предел прочности при статическом изгибе, МПа | – | 260–290 |

Такая керамика может применяться также в качестве эффективного рабочего тела (детектора) в термостимулированных экзоэмиссионных дозиметрах ионизирующего излучения [2, 18]. Оптимальная концентрация добавки TiO_2 в BeO -керамике для применения ее в экзоэмиссионном дозиметре ионизирующего излучения в пределах около 20 мас. % [18]. Концентрация в $(BeO + TiO_2)$ -керамике порошка TiO_2 менее 20 мас. % обеспечивала увеличение величины сигнала детектора, но при этом уменьшалась электропроводность рабочего тела, что приводило к зарядению его поверхности положительным зарядом в результате эмиссии с поверхности керамики экзоэлектронов и уменьшению стабильности определения доз ионизирующего излучения. При концентрации в $(BeO + TiO_2)$ -керамике TiO_2 более 30 мас. % значительно снижалась чувствительность детектора и улучшались его адсорбционные свойства (способность сорбировать на поверхности газы и радикалы из газовой среды). При этом суммарный полезный сигнал (поток экзоэлектронов) с поверхности детектора при регистрации одинаковой дозы ионизирующего излучения снижался до 40 % по сравнению с детектором состава $BeO + 20$ мас. % TiO_2 [18].

Установлено, что керамика $BeO + (30-40)$ мас. % TiO_2 обладает фотокаталитическими свойствами из-за ее высокой каталитической способности доокислять CO до CO_2 и может быть также с успехом использована в качестве анодов в мощных отпаянных газовых лазерах на CO_2 , излучающих в среднем ИК-диапазоне спектра с длиной волны 10,6 мкм [2, 6, 9]. Некоторые физико-химические свойства композиционной керамики $BeO + 30$ мас. % TiO_2 приведены в таблице [9].

Примесь углерода влияет на электропроводность $(BeO + TiO_2)$ -керамики. Исследования показали [19], что при недостатке кислорода в атмосфере печи при спекании $(BeO + TiO_2)$ -керамики предпочтительны замещение кислорода ионами углерода и образование в структуре TiO_2 кислородных вакансий. В условиях избытка кислорода, наоборот, предпочтительны внедрение углерода в междоузлия и изоморфное замещение титана ионами углерода [19].

Проведенные петрографические исследования на оптическом микроскопе показали присутствие четырех фаз в составе спеченной керамики $BeO + 40$ мас. % TiO_2 [2, 6, 9]. Установлено, что спекание керамики в вакуумных печах в углеродной оснастке с углеродными нагревателями (т. е. в восстановительной атмосфере CO) приводило к образованию ярко-белой фазы (по нашему мнению, соответствующей сильно восстановленному TiO_2), изменяющейся в зависимости от количества введенного TiO_2 (20–40 мас. %) в пределах 1,5–4,0 мас. %. Серо-белая фаза, вероятно, соответствует слабо восста-

новленной фазе TiO_2 . Серая фаза BeO является преобладающей, а серая ксеноморфная фаза по отношению к BeO имеет, вероятно, состав $BeO + TiO_2 +$ другие примеси и соответствует стеклу. Исследования микротвердости различных фаз в керамике состава $BeO + 30$ мас. % TiO_2 подтвердили присутствие в ее структуре четырех фаз.

По данным рентгенофазового анализа основу исследуемой керамики $BeO + (30-40)$ мас. % TiO_2 после спекания в печах с углеродными нагревателями и в углеродной засыпке составляют кристаллические фазы BeO и TiO_2 . Кроме того, наблюдаются слабые дополнительные дифракционные пики (на уровне 1,0–3,0 %, которые идентифицировать не удалось) [20]. Содержание углерода в композиционной $(BeO + TiO_2)$ -керамике определить не удается; оно составляет менее 1 мас. %. Нами специально проводились опыты по введению добавок углерода в $(BeO + TiO_2)$ -керамику. Установлено, что в процессе спекания большая часть углеродсодержащей фазы выгорала с образованием большого количества крупных пор.

В работе [19] с помощью расчета электронной структуры рассмотрено влияние примесей углерода на свойства TiO_2 . Показано, что внедрение углерода на места ионов титана и кислорода в TiO_2 более энергетически выгодно, чем вхождение ионов углерода в междоузлия. Углерод порождает сильное уменьшение энергии образования кислородной вакансии в TiO_2 . Из этих результатов можно заключить, что большинство углеродных примесей в TiO_2 должны способствовать образованию кислородных вакансий [19]. Это может иметь большое значение для понимания электропроводности и поглощения СВЧ-излучения восстановленным TiO_2 . Замещение углеродом ионов кислорода дает два занятых и одно незанятое локализованное состояние в запрещенной зоне рутила. Вычисления по теории функционала электронной плотности (DFT) показывают, что легирование углеродом может приводить к образованию различных типов положения примеси углерода в кристаллической решетке TiO_2 , которые сильно влияют на электронную структуру материала [19].

Расчеты показывают, что в условиях недостатка кислорода в атмосфере печи при спекании $(BeO + TiO_2)$ -керамики идут предпочтительно замещение кислорода ионами углерода, а также образование в структуре TiO_2 кислородных вакансий. В условиях избытка кислорода, наоборот, предпочтительны внедрение углерода в междоузлия и изоморфное замещение титана ионами углерода [19]. Таким образом, для получения электропроводной $(BeO + TiO_2)$ -керамики ее спекание необходимо проводить в графитовой засыпке в вакуумных печах с углеродными нагревателями. Результаты показывают, что

способность управлять внедрением углерода в TiO_2 позволяет изменять электропроводность композиционной ($BeO + TiO_2$)-керамики и тем самым влиять на способность керамики поглощать СВЧ-излучение.

Для анализа химического состояния углерода, титана и бериллия на границах микрокристаллов керамики была применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [20], по результатам которой установлено, что основу керамики составляет BeO . Примерно 9 % от основной массы составляет TiO_2 ; кроме того, в составе керамики присутствует углерод, содержание которого значительно выше, чем титана. Это указывает на присутствие углерода в керамике либо в виде самостоятельной фазы (сажа, графит и т. д.), либо в виде каких-то соединений на поверхности TiO_2 и BeO микрокристаллов, которые идентифицировать не удалось. Анализ спектров $Be1s$, $C1s$, $O1s$, $Ti2p$ выявил достаточно редкую ситуацию — неравномерную зарядку поверхности керамики при РФЭС-анализе, когда бериллий и углерод находятся на разных участках поверхности ($BeO + TiO_2$)-керамики с индивидуальной зарядкой: одни формы Be и C принадлежат частицам с хорошей проводимостью, другие относятся к участкам с высокими диэлектрическими характеристиками [20].

В случае TiO_2 по составляющей $O1s$ -спектра наблюдается примерно равная пропорция между максимумами от «диэлектрической» и «проводящей» форм TiO_2 . Получается, что на участках керамики находятся фазы BeO и TiO_2 , обладающие как проводящими, так и диэлектрическими свойствами. Действительно, $(2p_{3/2} + 2p_{1/2})$ -полоса со стороны высоких энергий связи однозначно связана с TiO_2 : с учетом зарядки образца энергия связи $E_{св}$ уровня $Ti2p_{3/2}$ данного дублета составляет 458,0 эВ, что соответствует степени окисления титана Ti^{4+} . Логично предположить, что второй дублет при меньших $E_{св}$ должен отвечать более низкой степени окисления титана. При энергетическом сдвиге ΔE между дублетами около 3 эВ максимум уровня $Ti2p_{3/2}$ второго дублета имеет энергию связи 545,0 эВ, что хорошо согласуется с аналогичными величинами для TiC_x или TiC_xO_y [20]. Таким образом, в $Ti2p$ -спектрах титана присутствуют две составляющие примерно в равной пропорции, отвечающие оксидной фазе титана, но характеризующие структурные фрагменты ($BeO + TiO_2$)-керамики с различающимися проводящими свойствами. Основная фракция бериллиевой керамики проявляет выраженные диэлектрические свойства. Однако существует небольшая составляющая BeO , проявляющая хорошую электропроводность [20]. Данное явление требует дальнейшего изучения.

Методом электронного парамагнитного резонанса при 77 К в составе керамики $BeO + TiO_2$, спеченной в восстановительной углеродной атмосфере без облучения рентгеновским излучением, обнаружен мощный электронный сигнал, соответствующий иону Ti^{3+} со следующими параметрами спинового гамилтониана: $g = 1,940 \pm 0,054$ и $\Delta H = (115 \pm 0,5)$ Гс [2, 6, 9]. Нагревание таких образцов на воздухе приводило к уменьшению величины сигнала ЭПР и увеличению ΔH до 130 Гс [2, 6].

Экспериментально установлена температурная стабильность ($BeO + TiO_2$)-керамики, при которой она длительно сохраняет способность к электропроводности, а также способность эффективно поглощать СВЧ-излучение [2, 9]. При нагревании такой керамики в воздушной атмосфере выше 1270 К наблюдается спад электропроводности из-за начавшихся процессов разрушения проводящих фаз в результате окисления, в первую очередь ионов титана от Ti^{3+} до Ti^{4+} . При этом изменяется окраска керамики от темно-серой до слабо-коричневой, что косвенно указывает на изменение валентности у части ионов титана до Ti^{4+} . Последнее характерно для образцов ($BeO + TiO_2$)-керамики, полученных путем термообработки керамики как в водороде, так и при спекании в CO [2, 9].

Таким образом, возникновение электропроводящей фазы в композиционной керамике BeO с различным количеством добавки TiO_2 сопровождается поглощением СВЧ-излучения. В качестве поглощающего компонента выступает сильно восстановленный TiO_2 . Контролировать степень восстановления добавки TiO_2 в BeO -керамике пока не удается. Для получения поглотителей на основе ($BeO + TiO_2$)-керамики со стабильными характеристиками (K -ослабления и $\Delta KВСН$) необходимо четко контролировать степень восстановления добавки TiO_2 .

Композиционная керамика состава $BeO + 30$ мас. % TiO_2 отличается повышенными теплопроводностью (по сравнению с керамикой КТ-30) и электропроводностью, высокими коэффициентом ослабления и термостабильностью и может быть использована в радиоэлектронной технике в качестве эффективных поглотителей СВЧ-излучения и в других областях современной техники. Для повышения поглощающей способности керамики в настоящее время проводятся опыты по разработке технологии получения такой керамики на основе нанопорошков BeO и TiO_2 .

Библиографический список

1. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение.

ние / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.

3. **Акишин, Г. П.** Свойства оксидной бериллиевой керамики / Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.

Akishin, G. P. Composition of beryllium oxide ceramics / G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapor // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.

4. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения ВеО-керамики в электронной технике / В. С. Кийко, В. Я. Вайспапир // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.

5. **Кийко, В. С.** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе ВеО, Al_2O_3 , ZrO_2 и SiO_2 / В. С. Кийко, Ю. И. Кололиков, Ю. Н. Макурин [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.

6. **Кийко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамики на основе ВеО / В. С. Кийко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.

7. **Кийко, В. С.** Получение и применение прозрачной бериллиевой керамики / В. С. Кийко, И. А. Дмитриев, Ю. Н. Макурин [и др.] // Физика и химия стекла. — 2004. — Т. 30, № 1. — С. 149–151.

8. **Кийко, В. С.** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / В. С. Кийко // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40–48.

Kiiko, V. S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry / V. S. Kiiko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266–272.

9. **Кийко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (ВеО + TiO_2)-керамики / В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.

Kiiko, V. S. Microstructure and electric conductivity of composite (ВеО + TiO_2) ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.

10. **Кийко, В. С.** Взаимодействие тиглей из ВеО-керамики с расплавами РЗМ / В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, Е. Д. Плетнева // Стекло и керамика. — 2002. — № 11. — С. 18–20.

11. **Батыгин, В. Н.** Объемные поглотители для мощных ЛБВ / В. Н. Батыгин, Н. Д. Ефимова, А. В. Иноземцева, Л. Г. Мазурова // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. — 1970. — Вып. 11. — С. 95–102.

12. **Михайлов, С. Г.** О некоторых свойствах титано-магниевого и титано-бериллиевых оксидных поглотителей СВЧ-колебаний и электронной бомбардировки на их состав / С. Г. Михайлов // Украинский физический журнал. — 1967. — Т. 12, № 9. — С. 1415, 1416.

13. **Пат. 2070180 РФ, С 04 В.** Способ изготовления керамических поглотителей энергии / Евсеев А. А., Кошелев А. Б., Шаламов Ю. П.; опубл. 10.12.96.

14. **Пат. 2248336 RU, С 2 С 04 В 35/00, 35/01, G 01 N 33/20.** Материал для изготовления пробирного камня / Новиков А. Е., Кийко В. С., Кашеев И. Д., Зуев М. Г., Журавлева Е. Ю.; приоритет от 26.03.2003; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Зарегистрирован в Гос. реестре изобр. РФ 20.03.05.

15. **Пат. 2326091 RU C2 С 04 В 35/08.** 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 ИХТГ УрО РАН; опубл. 10.06.2008.

16. **Макурин, Ю. Н.** Оценка растворимости титана в оксиде бериллия на основе данных квантово-химических расчетов / Ю. Н. Макурин, М. А. Горбунова, В. С. Кийко [и др.] // Стекло и керамика. — 2007. — № 12. — С. 24, 25.

17. **Кийко, В. С.** Теплопроводность и скорость распространения ультразвука в керамиках на основе оксида бериллия / В. С. Кийко, И. П. Шеин, Н. А. Желонкин, А. Л. Ивановский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4/5. — С. 45–48.

18. **Milman, I. I.** TSEE and TL non-stoichiometric ВеО- TiO_2 ceramics / I. I. Milman, A. I. Sjurdo, V. S. Kortov, Lesz Ja // Radiat. Prot. Dosim. — 1966. — Vol. 65, Nov. 1–4. — P. 401–404.

19. **Di Valentin, C.** Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide / C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Sclloni // Chem. Mater. — 2005. — Vol. 17. — P. 6656–6665.

20. **Кузнецов, М. В.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: ВеО- TiO_2 -С / М. В. Кузнецов, В. С. Кийко, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21. ■

Получено 07.06.17

© В. С. Кийко, А. В. Павлов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ