

УДК 621.3.036.6:546.655-31

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Обсуждена возможность разработки электронагревателей на основе диоксида церия для воздушной среды с рабочим диапазоном 300–2500 К. Исследовано влияние различных факторов на электропроводность керамики из CeO_2 . Охарактеризованы основные физико-химические и керамические свойства керамики.

Ключевые слова: высокотемпературные нагреватели, диоксид церия, CeO_2 -керамика, электропроводность, нитевидные кристаллы (НК) CeO_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Для современной техники важной задачей является создание электронагревателей, способных работать в воздушной среде в широком диапазоне — от 300 до 2500 К. При этом нужно исключить загрязнение нагреваемого объема испарениями материала нагревателя. В настоящее время существуют нагреватели для лабораторных печей на основе твердых растворов ZrO_2 с токовыводами из платины и ее сплавов с родием, обеспечивающих нагрев до 2100–2300 К [1]. Основным недостатком этих нагревателей является то, что ZrO_2 -керамика обладает электропроводностью от 1500 К ($\sigma \geq 10 \text{ См/м}$) и поэтому требует предварительного разогрева. Кроме того, применение токовыводов на основе благородных металлов существенно увеличивает стоимость нагревателей.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Перспективным материалом для нагревателей может быть керамика на основе CeO_2 . Чистый (без добавок) CeO_2 в воздушной среде имеет температуру плавления выше 2900 К. Его кристаллическая структура — гранецентрированный куб с $a = 5,409 \div 5,411 \text{ \AA}$; CeO_2 не претерпевает полиморфных превращений и химически довольно инертен. Он не взаимодействует с щелочами, не гидратируется, нерастворим в соляной и азотной кислотах [2], при высоких тем-

пературах не взаимодействует с оксидами кальция, магния, индия, с ZrO_2 образует широкий ряд твердых растворов [3]. Спекшаяся керамика из CeO_2 при комнатной температуре имеет электросопротивление $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, выше 1300 К она обладает электропроводностью [2].

Диоксид церия при нагревании в газовых средах с малым парциальным давлением кислорода частично восстанавливается. Восстановление происходит через ряд промежуточных «упорядоченных» состояний, имеющих ромбоэдрические структуры, а также С-типовую кубическую структуру, возникающих как результат искажения кубической гранецентрированной решетки CeO_2 . На воздухе нестехиометрический CeO_2 при комнатной температуре вновь окисляется, причем скорость вторичного окисления зависит от степени восстановления. Так, составы $\text{CeO}_{1,75-1,70}$ окисляются с саморазогревом (температура разогрева достигает 600 К) за 1–2 мин, а для вторичного окисления составов $\text{CeO}_{1,99-1,95}$ при комнатной температуре требуется несколько недель. При нагревании на воздухе до 500 К их окисление проходит за несколько минут.

Исследование электропроводности CeO_2 и материалов на его основе проводили двух- и четырехзондовыми методами в воздушной среде и в средах продуктов сгорания пропана в кислороде. Опыты вели в интервале 300–1900 К. Тип проводимости устанавливали методом термо-ЭДС, а также методом концентрационных ЭДС путем измерения чисел переноса. Для изучаемых составов характерен электронный n -тип проводимости. Незначительное восстановление CeO_2 до составов $\text{CeO}_{1,98-1,95}$ увеличивает его электропроводность на несколько порядков, что обусловлено переходом части ионов



Ф. А. Акопов
E-mail: felix.akopov@mail.ru

Ce^{4+} в Ce^{3+} [4]. Повышение проводимости наблюдается также при облучении CeO_2 пучком электронов, однако этот эффект не является длительным.

Увеличения электропроводности можно достичь, внедряя в катионную подрешетку CeO_2 пятивалентные ионы тантала или ниобия. Введение Me_2O_5 в матрицу CeO_2 приводит по условиям электронейтральности решетки к восстановлению эквивалентной части Ce^{4+} до Ce^{3+} [4], что обуславливает рост электропроводности материала (рис. 1). Так, при содержании в решетке 0,5 мол. % Ta_2O_5 проводимость CeO_2 в интервале 300–1200 К увеличивается на несколько порядков. С повышением температуры разница электропроводности уменьшается и к 1700 К влияние добавки не проявляется. Обычно рост электропроводности твердого раствора замещения при отсутствии влияния других факторов ограничен границей существования однофазной области. Дальнейшее увеличение количества легирующей добавки ведет к выпадению второй фазы без увеличения концентрации этой добавки в твердом растворе, что может несколько снизить электропроводность рассматриваемой системы. На примере системы CeO_2 – Ta_2O_5 было установлено, по данным рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов, что однофазный твердый раствор на основе CeO_2 содержит до $(2,2 \pm 0,2)$ мол. % пентаоксида тантала [4].

При измерении электропроводности в среде продуктов сгорания источником нагрева и одновременно источником рабочей газовой среды служил поток продуктов сгорания пропана в кислороде. Испытания проводили в измерительной ячейке из магнезиального бетона, сводящей к минимуму токи утечки и неравномерность нагрева рабочей зоны образца. Состав среды продуктов сгорания задавался величиной коэффициента избытка окислителя α . Установлено, что у CeO_2 без добавок проводимость в потоке продуктов сгорания значительно выше, чем на воздухе. Это свидетельствует о

восстановительном характере среды продуктов сгорания для CeO_2 не только при $\alpha < 1$, но и при $1 < \alpha \leq 1,2$ (рис. 2).

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ ДЛЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ

Нагреватели из керамических материалов должны обладать высокой термостойкостью. Стандартные методы изготовления термостойкой керамики зернистого строения из оксидов, заключающиеся в использовании смеси крупной, средней и мелкой (<5 мкм) фракций материала зернистого строения из оксидов для получения термостойкой микротрещиноватой структуры, в случае твердого раствора CeO_2 – Ta_2O_5 оказались непригодными из-за высокой активности к спеканию и рекристаллизации не только мелких фракций, но и крупных. Макроструктура керамики после обжига при 1600 °С представляла собой сфероидизированные зерна с плотными перемычками. Поры в материале округлые. В результате у такой керамики мало возможностей для диссипации энергии при термическом нагружении и термостойкость ее невелика [5]. Несколько повысить термостойкость CeO_2 -керамики можно при использовании в качестве мелкой фракции более грубодисперсного порошка, а в качестве крупных и средних фракций — электроплавленных зерен.

Более эффективным оказалось введение в мелкодисперсную матрицу твердого раствора CeO_2 – Ta_2O_5 до 10 % нитевидных кристаллов (НК) CeO_2 или MgO [6]. Размер частиц порошка 3–10 мкм, длина НК 150–500 мкм при диаметре 2–5 мкм. При введении НК в мелкодисперсную матрицу они распределялись хаотически. Массы прессовали под давлением 100 МПа. На прессованных образцах определяли степень измельчения НК. Как показали измерения, при прессовании НК разрушались, однако отношение их длины к диаметру всегда оставалось более 30. Для сравнения изготавливали образ-

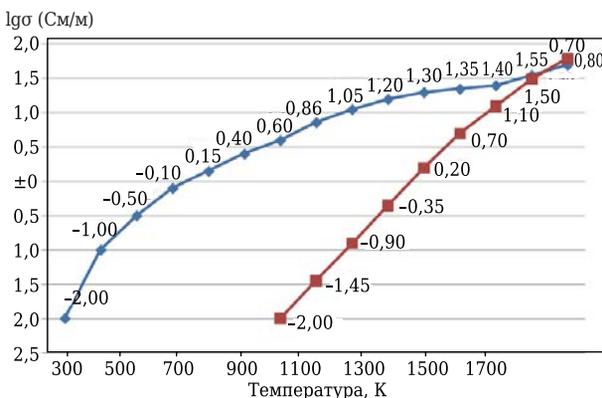


Рис. 1. Электропроводность σ CeO_2 -керамики без добавок (■) и с добавкой 0,5 % Ta_2O_5 (◆)

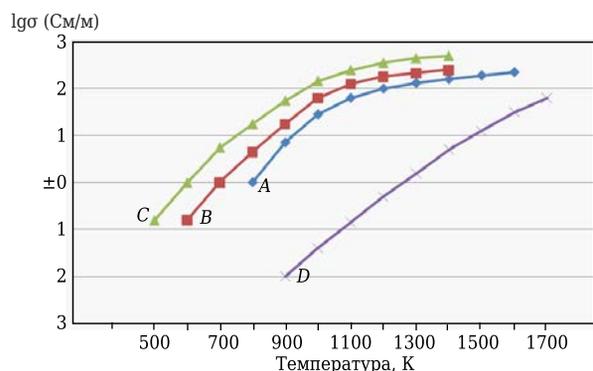


Рис. 2. Электропроводность σ CeO_2 -керамики на воздухе (D) и в среде продуктов сгорания (A–C): A — $\alpha = 1,2$; B — $\alpha = 0,9$; C — $\alpha = 0,7$

цы без НК. После обжига оценивали спекание, характер пористости и термостойкость образцов керамики. В процессе обжига НК CeO_2 не сохранялись, но оставались вытянутые тонкие поры, образующие локальные разрывы структуры, которые способствовали релаксации термических напряжений и препятствовали распространению трещин в материале, что повышало его термостойкость. НК MgO вели себя иначе: в процессе их обжига заметного взаимодействия с матрицей не происходило, но образующиеся «нуль-поры» также релаксировали термические напряжения. В результате введения НК термостойкость керамики увеличивалась в 2–4 раза.

Предотвратить интенсивное спекание твердого раствора $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ можно путем введения в массу материала, не взаимодействующего или слабо взаимодействующего с матрицей, в виде мелкодисперсной добавки. Такими материалами могут быть мелкодисперсные оксиды магния, алюминия, индия. Их вводят в количестве 5–10 % на стадии смешения компонентов. Обволакивая зерна CeO_2 , мелкодисперсные порошки препятствуют их спеканию и рекристаллизации.

Разрабатываемая керамика для нагревателей должна удовлетворять многочисленным, порой противоречивым требованиям. Основное — керамика должна быть электропроводной в широком диапазоне температур. Поэтому добавки оксидов магния и алюминия не могут быть использованы при создании нагревателей. Несколько особняком стоят НК MgO , которые, модифицируя керамическое тело, не препятствуют прохождению электрического тока. Однако НК CeO_2 предпочтительнее, так как увеличивают эффективное сечение для прохождения тока.

Оксид индия, являющийся электропроводным материалом, представляет интерес в качестве компонента CeO_2 -керамики. Результаты рентгенофазового и петрографического анализов обожженных смесей двух оксидов показали, что между ними не произошло взаимодействия. Их структура представляла собой механическую смесь равномерно распределенных оксидов с неизменными параметрами кристаллических решеток. Связь между зернами CeO_2 и In_2O_3 довольно слабая [7]. Для изучения влияния количества вводимого In_2O_3 на керамические характеристики и электропроводность исследовали смеси с содержанием In_2O_3 5, 10, 20 мол. %. Введение 5 мол. % In_2O_3 увеличивает пористость материала до 8 %, в массе с 10 мол. % In_2O_3 она составляет 12 %, а при содержании 20 мол. % In_2O_3 достигает 20 об. %. Соответственно предел прочности при сжатии уменьшается от 250 до 140 МПа для состава с 10 мол. % In_2O_3 и до 100 МПа для состава с 20 мол. % In_2O_3 , термостойкость (1300 К – воздух)

возрастает от 2 до 28–30 (для состава с 20 мол. % In_2O_3), ТКЛР в интервале 300–1300 К плавно уменьшается от $12,1 \cdot 10^{-6}$ до $11,0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} .

Таким образом, с повышением содержания In_2O_3 пористость и термостойкость керамики увеличивается при снижении ее прочности. Это обусловлено особенностями микроструктуры материалов, формирующейся в процессе спекания, и связано с различной активностью к спеканию CeO_2 и In_2O_3 . Если мелкодисперсный CeO_2 спекается практически до нулевой пористости уже при 1700 К, то In_2O_3 после обжига при 1700 К имеет пористость более 25 %. Вследствие этого добавка In_2O_3 препятствует коагуляции мелких частиц CeO_2 и, соответственно, размеры агрегатов CeO_2 уменьшаются; образуются локальные разрывы связей между зернами CeO_2 , растет микротрещиноватость структуры.

Как известно [8], In_2O_3 электропроводен в обычных условиях, выше 1200 К начинает возгоняться, переходить в низшие оксиды (InO , In_2O), а затем в металлический индий. Все эти соединения электропроводны и увеличивают проводимость нагревателя. Металлический индий интенсивно выгорает при 1600 К. Содержание в керамике до 20 мол. % In_2O_3 не создает непрерывного каркаса In_2O_3 , поэтому присутствие в керамике 5 и 10 мол. % In_2O_3 практически не увеличивает ее проводимость. При содержании 20 мол. % In_2O_3 в керамическом материале его электропроводность при 700 К составляет 0,16 См/м, при 1000 К 3,2 См/м. Вероятно, сказывается эффект шунтирования керамики оксидом индия.

Высокая электропроводность оксидов индия ниже 1000 К позволяет использовать In_2O_3 в качестве добавки в CeO_2 -керамику для стартового разогрева, учитывая, что испарение индия и его оксидов до 1600 К позволяет эксплуатировать печи при 2000–2300 К без загрязняющих агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность создания высокотемпературного нагревателя на основе CeO_2 для воздушной среды. Оптимальным вариантом является использование в качестве керамического материала твердого раствора $\text{CeO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ с содержанием пентаоксида тантала в количестве 0,5–1,5 мол. %.

Для получения термостойкой структуры керамики нагревателя необходимо использовать нитевидные кристаллы CeO_2 и MgO и (или) мелкодисперсный In_2O_3 . Вводимый In_2O_3 испаряется из рабочей зоны печи на стадии разогрева. Таким образом, создаваемый нагреватель предназначен для непрерывного длительного использования без загрязнения рабочего пространства печи.

Библиографический список

1. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgia, 1985. — 136 с.

2. **Акопов, Ф. А.** Некоторые свойства спекшейся керамики из двуоксида церия / Ф. А. Акопов, Д. Н. Полубояринов // Огнеупоры. — 1965. — № 4. — С. 37–41.

Акопов, Ф. А. Some properties of sintered ceria ceramics / F. A. Akopov, D. N. Poluboyarinov // Refractories. — 1965. — Vol. 6, № 3/4. — P. 196–201.

3. **Торопов Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные системы. — 2-е изд., доп. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л. : Наука, 1969. — 822 с.

4. **Акопов, Ф. А.** Электропроводность керамики системы $\text{CeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в среде продуктов сгорания и в воздухе / Ф. А. Акопов, Б. М. Барыкин, Г. Е. Вальяно [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 2. — С. 19–21.

Акопов, Ф. А. Electric conductivity of ceramics in the $\text{CeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system and in a combustion-products atmosphere and in air / F. A. Akopov, B. M. Barykin, G. E.

Val'vano [et al.] // Refractories. — 1992. — Vol. 33, № 1/2. — P. 95–98.

5. **Подклетнов, Е. Е.** Изучение структуры керамики при спекании оксидов церия и тантала / Е. Е. Подклетнов, Г. Е. Вальяно, А. С. Власов [и др.] // Стекло и керамика. — 1985. — № 7. — С. 26–28.

6. **Подклетнов, Е. Е.** Свойства керамики на основе диоксида церия с нитевидными кристаллами / Е. Е. Подклетнов, Ф. А. Акопов, А. Д. Левит [и др.] // Стекло и керамика. — 1984. — № 7. — С. 21, 22.

7. **Акопов, Ф. А.** Электропроводная керамика на основе оксидов церия и индия и ее поведение в разных газовых средах / Ф. А. Акопов, Б. М. Барыкин, Ю. Д. Новов [и др.] // Огнеупоры. — 1994. — № 2. — С. 10–13.

8. **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М. : Химия, 2000. — 480 с. ■

Получено 24.12.18

© Ф. А. Акопов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

62nd International Colloquium on Refractories 2019 62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



Темы

- ▶ Сырьевые материалы
- ▶ Технологические процессы
- ▶ Логистика сервисного обслуживания футеровки
- ▶ Защита окружающей среды
- ▶ Ответственность за качество продукции
- ▶ Отраслевая программа и деятельность в области научных исследований и разработок
- ▶ Законодательство



ecref.eu