

Д. Т. Н. Д. Д. Гуламова¹(✉), В. П. Шевченко²

¹ НПО «Физика–Солнце» АН РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан

² ОАО «Электроизолит», г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.3:523.9-7

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Проблема энергодефицита определяет поиск альтернативных возобновляемых источников энергии. С использованием солнечной энергии синтезированы и исследованы свойства следующих оксидных соединений: титанатов РЗЭ (La–Lu), титанатов типа псевдобрукита, твердых растворов типа флюорита на основе ZrO_2 и HfO_2 , сверхпроводников ряда $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2 \div 20$). Показаны преимущества технологии синтеза с использованием солнечной энергии и положительное изменение свойств керамических функциональных материалов.

Ключевые слова: твердофазные реакции, химическое соосаждение, керамические материалы, энергосбережение, солнечная энергия, титанаты РЗЭ (La–Lu), титанаты типа псевдобрукита, твердые растворы типа флюорита на основе ZrO_2 и HfO_2 , сверхпроводники ряда $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2 \div 20$).

Для синтеза оксидных керамических материалов традиционно используют технологии на основе твердофазных реакций и химического соосаждения. При относительной простоте процесса отжига, лежащего в основе метода твердофазных реакций, добиться воспроизводимости состава и свойств материала из-за неравномерного распределения в его объеме легирующих добавок, образования промежуточных фаз и сложности контроля реакций их взаимодействия между собой затруднительно. Загрязнение материала в процессе многократных промежуточных помолов негативно влияет на состав целевого материала. Кроме того, в основе метода лежит диффузионный механизм, который для высокотемпературных оксидов при температурах ниже 1500°C протекает очень медленно.

Это влечет за собой долговременные отжиги и, соответственно, высокие энергозатраты. Для повышения температуры и ускорения процесса диффузии необходимы специальное дорогостоящее оборудование и увеличение энергозатрат, что в промышленных масштабах затруднительно.

Метод химического соосаждения имеет ряд преимуществ перед методом твердофазных реакций, однако свойства конечного продукта

зависят от точности соблюдения всех технологических параметров: состава и концентрации реагентов, последовательности и интенсивности их смешивания, температуры соосаждения и т. д.; незначительные отклонения ведут к нарушению свойств целевого материала. Кроме того, синтез керамических материалов химическим соосаждением также является энергоемким. Для высокой гомогенности состава положительные результаты могут быть получены при перемешивании в газах, однако для большинства оксидов этот процесс трудноосуществим технически, поскольку температуры перехода высокотемпературных оксидов в газообразное состояние, как правило, очень высоки [1]. Более перспективен в данном случае синтез в расплаве, получаемом при помощи индукционного нагрева, лазерного излучения, плазмы, сконцентрированного лучистого потока [2–4]. Однако все расплавные методы предусматривают использование энергоемких источников нагрева.

Общемировая проблема энергодефицита определяет поиск возобновляемых естественных источников энергии и развитие технологий на их основе. С этой точки зрения для синтеза оксидных материалов, в том числе высшей огнеупорности сложного состава, представляет интерес возможность использования концентрированной солнечной энергии (см. рисунок). Технология с использованием в качестве источника нагрева концентрированного солнечного излучения характеризуется такими преимуществами, как быстрота



Д. Д. Гуламова
E-mail: gulamova@uzsci.net



Большая солнечная печь

и полнота реакций синтеза, высокая степень гомогенизации в расплаве, отсутствие загрязнения со стороны нагревательных элементов и тигля, простота осуществления контролируемых режимов плавления, перегрева расплава и его закалки и т. д. Особый интерес представляют возможность получения пересыщенных твердых растворов, расширение их областей гомогенности, стабилизация аморфного состояния, возможность получения ультрадисперсной структуры посредством контролируемого режима термообработки аморфной фазы, стабилизация метастабильных полиморфных модификаций. Метод особенно перспективен для синтеза и термообработки оксидных систем высшей огнеупорности, так как позволяет достичь на воздухе температуры 2300–2800 °С. Осуществление процесса в окислительной среде определяет стехиометрию по кислороду в целевом материале. Выводы о положительной стороне использования синтеза в расплаве под воздействием сконцентрированного солнечного излучения сделаны на основании анализа данных [5–8], полученных по результатам исследования свойств изостехиометричных и изоструктурных групп оксидных соединений и твердых растворов, синтезированных по расплавной технологии, в которой источником нагрева являлась концентрированная солнечная энергия. Такой подход позволяет проследить закономерности изменения свойств материалов и керамики на их основе в зависимости от природы катионов (их ионных радиусов, электроотрицательности, электронного строе-

ния и т. д.) и условий синтеза. Группы оксидных материалов, выбранные для исследования: титанаты РЗЭ составов Ln_2TiO_5 , $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$; титанаты Al_2TiO_5 , MgTi_2O_5 , Fe_2TiO_5 со структурой типа псевдобрукита; твердые растворы со структурой типа флюорита на основе ZrO_2 и HfO_2 ; высокотемпературные сверхпроводящие соединения со структурой типа перовскита на основе системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O . Основными принципами технологии синтеза целевых керамических материалов являлись плавление смеси исходных компонентов при плотности солнечного излучения в диапазоне 750–880 Вт/см² и последующая закалка расплава со скоростью охлаждения 102–105 град/с.

- Для группы титанатов РЗЭ установлено, что на фазовый состав монотитанатов влияла скорость закалки расплава. У монотитанатов РЗЭ Ln_2TiO_5 (Ln = La–Lu), полученных закалкой расплава со скоростью отвода тепла около 10² град/с, в зависимости от ионного радиуса РЗЭ установлено образование пяти структурных типов: моноклинного, ромбического, гексагонального, тетрагонального и кубического. С увеличением скорости охлаждения расплава стабилизировались фазы высокой симметрии. В ряду Ln_2TiO_5 (Ln = La–Lu) независимо от скорости закалки расплава происходил «сдвиг» образования высокосимметричной фазы в сторону лантаноида с большим ионным радиусом, что не наблюдается при синтезе монотитанатов твердофазных реакций. Дититанаты состава $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ независимо от скорости закалки расплава сохраняли одну и ту же кристаллическую структуру. В $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La–Nd) присутствовала моноклинная фаза, в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm–Lu, Y, Sc) — кубическая фаза пирохлора.

Характерной особенностью моно- и дититанатов РЗЭ, полученных последующей закалкой расплава под воздействием солнечного излучения, были меньшие значения параметров элементарной ячейки, чем у титанатов, синтезированных методом твердофазных реакций. Аналогичные эффекты уменьшения параметров элементарной ячейки, предположительно объясняемые образованием дефектов, были установлены при использовании для синтеза ударно-волнового метода [9]. Установлено также положительное изменение коэффициента преломления [10].

- Титанаты Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 и MgTi_2O_5 относятся к группе аносовитов со структурой типа псевдобрукита. Получены однофазные целевые материалы, что подтвердило конгруэнтный характер образования соединений. Ми-

кроструктура титаната алюминия имела пластинчатое строение зерен, ориентированных в одном направлении; у титанатов магния и железа зерна имели более изометричную форму, что коррелирует со степенью анизотропии кристаллической структуры. С увеличением скорости охлаждения расплава размеры зерен в среднем уменьшались на порядок. Влияние условий синтеза проявилось в изменении параметров элементарной ячейки, которые определяли усиление деформации кристаллической решетки. При возросших значениях размера b элементарной ячейки (и особенно c) снижался размер a . Преимущественное увеличение параметра ячейки вдоль оси c указывало на усиление анизотропного расширения вдоль этого направления. После отжига параметры элементарных ячеек возрастали до значений, близких к параметрам материалов, синтезированных методом твердофазных реакций, что косвенно может указывать на «залечивание» дефектов. Ориентированное строение структуры, определяемое условиями синтеза материала, отрицательно влияло на термомеханические свойства керамики. Термомеханические свойства керамики из материалов с ориентированной структурой лучше, чем у керамики и материалов с хаотичной структурой. Разориентированное строение материала создавалось путем использования технологии резкой закалки расплава с последующей механической обработкой прекурсоров. Ультрадисперсное строение синтезированного материала в сочетании с нарушенной преимущественной ориентацией зерен позволило реализовать симбатное возрастание термостойкости и прочности керамики на основе титаната алюминия [11].

• При исследовании тройных твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния в системах ZrO_2 – $CaO(MgO)$ – Gd_2O_3 и HfO_2 – $Nd_2O_3(Gd_2O_3)$ – $Yb_2O_3(Er_2O_3)$ установлено следующее. Границы распространения тройных твердых растворов на основе ZrO_2 превышали концентрационные интервалы их существования при синтезе методом твердофазных реакций. Области их существования соответствовали среднему ионному радиусу катионов ($r_{cat}/r_{anion} = 0,732 \div 1,016$). Характерная особенность закаленных материалов — образование смесей фаз-гомологов, представляющих собой твердые растворы типа флюорита в концентрационной области, окружающей соединение $Gd_2Zr_2O_7$, и в области перехода к твердому раствору со структурой типа Ti_2O_3 (обе структуры характеризуются упорядоченными анионными дефектами на базе структуры типа флюорита).

Фазы-гомологи определены на основании анализа дифрактограмм, имеющих серии линий на углах отражений, соответствующих кристаллической структуре типа флюорита. Отсутствие каких-либо дополнительных линий, помимо линий, относящихся к структуре типа флюорита, свидетельствовало не о понижении симметрии, а об образовании смеси твердых растворов-гомологов, имеющих разные объемы элементарной ячейки и, видимо, различную дефектную структуру.

Сверхбыстрая закалка приводила к увеличению взаимной растворимости компонентов и расширению области твердых растворов на 5–8 мол. %. Термообработка в течение 720 ч при температурах 1200, 1300, 1400, 1500, 1600 и 1700 °C не привела к нарушению устойчивости твердых растворов, тогда как образцы аналогичного состава, синтезированные методом твердофазных реакций, претерпевали распад. У тройных твердых растворов на основе HfO_2 в системах HfO_2 – $Nd_2O_3(Gd_2O_3)$ – $Yb_2O_3(Er_2O_3)$ сохранялись особенности, выявленные у твердых растворов на основе ZrO_2 . В области составов, вблизи которых при низких температурах происходит переход к упорядоченной структуре типа пироклора, образовывались твердые растворы-гомологи типа флюорита [12].

• Синтез сверхпроводящих фаз гомологического ряда $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ($n = 2 \div 20$) на основе аморфных прекурсоров, полученных закалкой расплава в солнечной печи, показал, что первичной фазой, кристаллизующейся в интервале 500–840 °C, была конгруэнтная фаза 2201 ($Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Cu_1O_y$). На основе этой фазы, видимо, формировались фаза 2212 ($Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_1Cu_2O_y$) и более высокотемпературные сверхпроводящие фазы (ВТСП) с $n = 5 \div 20$. Высокая скорость образования сверхпроводящих фаз (рост кинетики образования ВТСП фаз более чем в 2 раза требовал меньших временных и температурно-временных затрат по сравнению с синтезом методом твердофазных реакций) и промотирующее влияние кристаллов фазы 2212 на процесс образования ВТСП фаз в аморфных прекурсорах позволили предположить, что в основе этого процесса лежит зародышевый механизм, аналогичный механизму выращивания кристаллов из расплава. Выявление факта формирования системы дефектов в направлении анизотропного расширения кристаллической решетки вследствие резонансного возбуждения связей, вызванного воздействием концентрированного солнечного потока, объясняло образование фаз с повышенными температурами перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 138 \div 181$ К [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление фазового состава и свойств титанатов РЗЭ, титанатов Al_2TiO_5 , Fe_2TiO_5 и MgTi_2O_5 типа псевдобрукита, твердых растворов на основе ZrO_2 и HfO_2 , сверхпроводящей керамики $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, синтезированных закалкой расплава под воздействием концентрированного солнечного излучения и методом твердофазных реакций, показало следующее. Особенности фазообразования и изменения свойств оксидов сложного состава

в первую очередь определяются природой катионов (электронное строение внешних и внутренних подболочек, ионный радиус и т. д.). Синтез в расплаве под воздействием концентрированного солнечного излучения вносит изменения, которые обусловлены воздействием концентрированного солнечного потока как электромагнитного излучения. Следствием этого воздействия является образование дефектов, определяющих изменение структурно-зависимых свойств.

Библиографический список

1. **Самсонов, Г. В.** Физико-химические свойства окислов : справочник / Г. В. Самсонов, А. А. Борисова, Т. Г. Жидкова. — М. : Металлургия, 1978. — 472 с.
2. **Химическая** технология керамики и огнеупоров ; под ред. П. П. Будникова, Д. Н. Полубояринова. — М. : Стройиздат, 1972. — 552 с.
3. **Abe, Yoshihiro.** Superconducting glass-ceramics in Bi–Sr–Ca–Cu–O. Fabrication and its Application ; ed. by Yoshihiro Abe. — Nagoya Institute of Technology, Japan, 1997. — P. 1–71.
4. **Солнечные** высокотемпературные печи : сборник ; под ред. В. А. Баума. — М. : ИЛ, 1960. — 256 с.
5. **Foex, M.** Investigations of structures transformations of refractories above 2000 °C / M. Foex // Trans. Brit. Ceram. Soc. — 1968. — Vol. 67, № 11. — P. 462.
6. **А. с. 275678 СССР** / Гуламова Д. Д., Рискеев Т. Т., Саркисова М. Х. ; заявл. 13.02.87.
7. **Сущенко, А. Я.** Контактные явления в случаях ионной проводимости и квазихимического взаимодействия дефектов кристаллической решетки (феноменологическая теория) / А. Я. Сущенко, Д. Д. Гуламова, С. Н. Новосёлова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 282–284.
8. **Азимов, С. А.** Перспективы использования солнечных печей в технологии производства высокоогнеупорных материалов / С. А. Азимов, Т. Т. Рискеев,

Д. Д. Гуламова // Тезисы научно-технической конференции, Богдановичи, 1984. — С. 236.

9. **Глушкова, В. Б.** Изучение устойчивости твердых растворов в системах $\text{ZrO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ / В. Б. Глушкова, Э. К. Келер, Л. Г. Щербакова, Е. Я. Щербаковский // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1971. — Т. VII, № 11. — С. 2007–2014.

10. **А. с. 261787 СССР** / Волкова Т. А., Грачёв В. Л., Гуламова Д. Д.

11. **Гуламова, Д. Д.** Влияние особенностей микроструктуры на устойчивость титаната алюминия / Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова // Огнеупоры. — 1991. — № 5. — С. 2–4.

12. **Гуламова, Д. Д.** Влияние синтеза плавлением в солнечных и радиационных печах на изменение фазового состава в системах $\text{ZrO}_2\text{—CaO(MgO)—Gd}_2\text{O}_3$ / Д. Д. Гуламова, С. Н. Новосёлова // Журнал неорганической химии. — 1991. — Т. 36, вып. 11. — С. 2944–2948.

13. **Tyson, K.** Bond resonance in sun powered synthesized, fast cooled layer superconducting alloys (SFAQ technology) ($\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$)₂, $n = 1 \div 9$ / K. Tyson, J. Kniec, J. V. Acrivos, J. G. Chigvinadze, D. D. Gulamova // 243rd ACS National Meeting & Exposition, March 25–29 2012, San Diego, CA. ■

Получено 16.04.13

© Д. Д. Гуламова, В. П. Шевченко, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HITHERM Prague 2014

18-я Международная конференция по огнеупорам

13–14 мая 2014 г.

www.silikaweb.cz

г. Прага, Чехия