

К. т. н. **Н. В. Горшков**¹, д. х. н. **В. Г. Гоффман**¹, **А. С. Хорюков**¹,
А. В. Севрюгин¹, **И. Н. Бурмистров**^{1,2} (✉), д. х. н. **А. В. Гороховский**¹

¹ ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.7+546.3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ТИТАНАТОВ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ ГОЛЛАНДИТА

Изучены особенности процесса спекания керамических материалов, полученных методом полусухого прессования при использовании в качестве порошка-прекурсора полититаната калия, модифицированного соединениями кобальта и прошедшего предварительную термическую обработку при 700 °С. Исследован фазовый состав, термомеханические и электрофизические свойства образцов керамики, синтезированных при 700, 950 и 1100 °С. Проанализированы механизм процессов, протекающих при спекании исследованной керамики при различных температурах, и его влияние на свойства полученной керамики. Показано, что при 700 °С оптимальными свойствами обладают образцы керамики, спеченной при температуре не выше 750 °С. Рассматривается возможность использования керамики полученного типа в составе термоэлектрических и термоэлектрохимических устройств, предназначенных для аккумуляции энергии рассеянного тепла печного оборудования металлургических производств.

Ключевые слова: титанаты калия, кристаллизация, голландиты, керамика, электрофизические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтетическим керамическим порошкам, являющимся прекурсорами для синтеза различных видов технической керамики как конструкционного, так и функционального назначения [1]. Полититанаты калия (ПТК) [2, 3], синтезируемые в гидроксидно-солевых расплавах, представляют собой идеальный материал-прекурсор, который в силу слоистого характера своей структуры может быть легко модифицирован любыми соединениями, придающими ему высокие функциональные свойства, регулируемые в широком диапазоне. В частности, частицы ПТК обладают высоким коэффициентом отражения излучения в ближнем ИК-диапазоне, что важно для огнеупорных материалов и теплоотражающих покрытий. Введение в состав ПТК переходных металлов, в частности кобальта, позволяет регулировать электрофизические свойства синтезированной на его основе керамики, используемой в качестве высокотемпературного твердого электролита в электрохимических анализаторах содержания кислорода [4, 5].

Очевидно, что поиск новых составов керамических прекурсоров на основе модифицированных полититанатов калия — актуальная задача, связанная с необходимостью оптимизации комплекса эксплуатационных свойств конечного продукта, включая прочность, теплофизические и электрофизические свойства. В связи с этим целью данной работы являлось исследование комплекса свойств керамических материалов, полученных на основе полититаната калия, модифицированного соединениями кобальта в различных условиях, при проведении испытаний в условиях повышенных температур. Исследование позволит определить оптимальные режимы синтеза электрокерамики, предназначенной для использования в условиях повышенных температур в составе термоэлектрических и термоэлектрохимических элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был выбран ПТК, изготовленный опытным производством ООО «Нанокompозит» (г. Саратов) при обработке порошка диоксида титана в расплаве смеси гидроксида калия и нитрата калия [2]. ПТК являлся базовым сырьевым материалом. Это аморфный нанопорошок со средним размером частиц 480 нм, имеющий следующий химический состав, мас. % (в пересчете на оксиды): K₂O 18,0, TiO₂ 80,8, SiO₂ 1,2.



И. Н. Бурмистров
E-mail: glas100@yandex.ru

Модифицирование исходного порошка ПТК проводили в соответствии с методикой работ [4, 6], исходный порошок полититаната калия диспергировали в водном растворе, содержащем сульфат кобальта, при рН, соответствующем значению изоэлектрической точки раствора ($pH_0 = 6,0$), для предотвращения высживания частиц гидроксида кобальта. Такие условия синтеза, согласно работе [6], обеспечивают получение гетероструктурного нанопорошка, состоящего из чешуйчатых частиц ПТК, декорированных наночастицами оксидно-гидроксидного комплекса соединений кобальта и частично интеркалированных ионами кобальта. Модифицирование проводили при интенсивном перемешивании полученной суспензии с помощью магнитной мешалки в течение времени, достаточного для получения допированного ПТК, содержащего не менее 5 мас. % переходного металла. Опытным путем установлено, что необходимое время составляет 4 ч. После модификации полученную суспензию промывали водой, фильтровали и просушивали в сушильном шкафу при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. ПТК, модифицированный в водном растворе сульфата кобальта, характеризовался рентгеноаморфной структурой и следующим химическим составом, мас. %: $\text{CoO } 6,6$, $\text{TiO}_2\text{ } 85,7$, $\text{K}_2\text{O } 6,6$, $\text{SiO}_2\text{ } 1,1$.

Ранее было показано [4], что термическая обработка при температурах выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ порошка ПТК, модифицированного в водных растворах солей кобальта, приводит к формированию многофазной системы, представленной частицами титаната калия-кобальта, имеющего структуру голландита $\text{KTi}_{8-x}\text{Co}_x\text{O}_{16,5}$, титаната кобальта CoTiO_3 со структурой перовскита и TiO_2 [4]. При этом было обнаружено, что компактированные порошки после обжига при $750\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ имеют

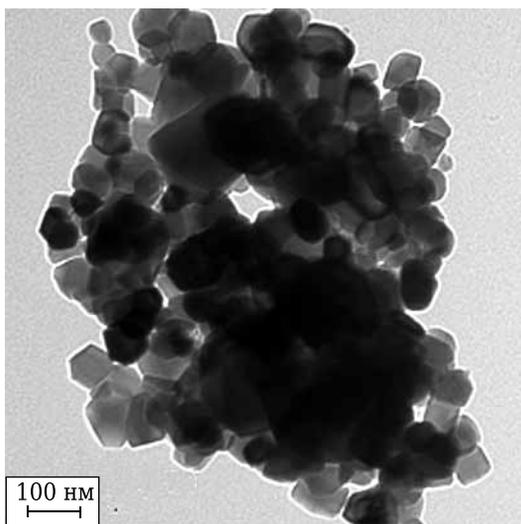


Рис. 1. Электронная фотография порошка-прекурсора, полученного при обжиге при $700\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 ч полититаната калия, модифицированного в водном растворе сульфата кобальта

высокую диэлектрическую проницаемость в широком частотном диапазоне. Подобные порошки, использованные в данной работе в качестве прекурсоров для изготовления керамики, получали при обжиге при $700\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 ч полититаната калия, модифицированного в растворе сульфата кобальта. Электронная фотография частиц порошка-прекурсора, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400, представлена на рис. 1.

Керамические заготовки формировали методом полусухого прессования на основе увлажненных (13 % H_2O) порошков-прекурсоров. Одноосевое прессование проводили в разборных цилиндрических пресс-формах диаметром 8 мм из нержавеющей стали на гидравлическом прессе под давлением 250 МПа. Полученные образцы толщиной ($2,0 \pm 0,1$) мм просушивали при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч в муфельной электропечи СНОЛ-1,5а и нагревали до температуры спекания ($750, 900$ или $1050\text{ }^\circ\text{C}$) со скоростью 20 К/мин. Спекание проводили в изотермических условиях в течение 2 ч, после чего электропечь выключали для естественного охлаждения образцов до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4–5 ч в зависимости от температуры спекания.

Исследование структурных превращений, происходящих в процессе спекания керамики ПТК, проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, структуру полученных керамических изделий исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа «ASPEX Explorer», оснащенного устройством для локального рентгеновского микроанализа «EDAX Pegasus».

Предел прочности при сжатии синтезированных керамических материалов определяли в соответствии со стандартом ASTM C773-88 с использованием гидравлического прессы «Controls M 65-L1301», термостойкость — по числу циклов нагрев – охлаждение ($700\text{ }^\circ\text{C}$ – вода $20\text{ }^\circ\text{C}$), при котором не происходило разрушение образца. При определении термостойкости образцы керамики вводили в вертикальную трубчатую электрическую печь, нагревали до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и сбрасывали в воду при комнатной температуре. Условия испытаний на стойкость к тепловому удару были выбраны исходя из условий потенциального применения технической керамики данного вида в составе высокотемпературных термоэлектрических и термоэлектрохимических элементов, предназначенных для использования в печах металлургических и керамических производств при температурах до $700\text{ }^\circ\text{C}$ с необходимостью их периодической замены для использования в качестве источника накопленной электрической энергии. Плотность и термомеханические характеристики синтезированной технической керамики представлены в таблице.

Электрофизические свойства, включая проводимость σ , тангенс угла диэлектрических

Механические свойства синтезированной керамики

Показатели	Температура спекания, °С		
	700	950	1100
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,97±0,09	3,09±0,12	3,12±0,11
Предел прочности при сжатии, МПа	195	234	167
Термостойкость (700 – вода 20 °С), теплосмены	>30	>30	21

потерь tgδ и диэлектрическую проницаемость ε, определяли с помощью импедансметра «Novocontrol Alpha – AN» по двухэлектродной схеме в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 50 мВ при комнатной температуре и при 700 °С. Контакты на образцы керамики наносили в виде серебряно-палладиевой пасты и отжигали их при 700 °С в течение 4 ч. Готовые образцы до проведения исследований хранили в герметичном эксикаторе в азотной атмосфере. Электрофизические показатели измеряли как при комнатной, так и при температуре эксплуатации синтезированной керамики в составе высокотемпературных термоэлектрических преобразователей (700 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеновского фазового анализа (рис. 2), вследствие предварительной термической обработки при 700 °С порошка ПТК, модифицированного в растворе сульфата кобальта, происходит его кристаллизация с формированием многофазной системы, как и показано в работе [4]: TiO₂ (анатаз), сложный титанат калия-кобальта KTi_{7,4}Co_{0,6}O_{16,5} и титанат кобальта CoTiO₃, а также в небольшом количестве гексатитанат калия K₂Ti₆O₁₃, образующийся, видимо, в связи с более низким содержанием CoO (6,6 мас. % в сравнении с 10 мас. % в работе [4]).

Спекание керамических заготовок, полученных на основе этого порошка, при всех температурах исследования приводит к формированию плотной керамической структуры (рис. 3). Цвет керамического черепка зависит от температуры спекания: 700 °С – серо-голубой, 950 °С – оливковый, 1100 °С – синий.

При спекании керамических заготовок из компактированных порошков-прекурсоров независимо от температуры термической обработки происходит формирование кристаллической структуры, состоящей из комбинации голландита K(Ti,Co)₈O_{16,5}, CoTiO₃ и TiO₂

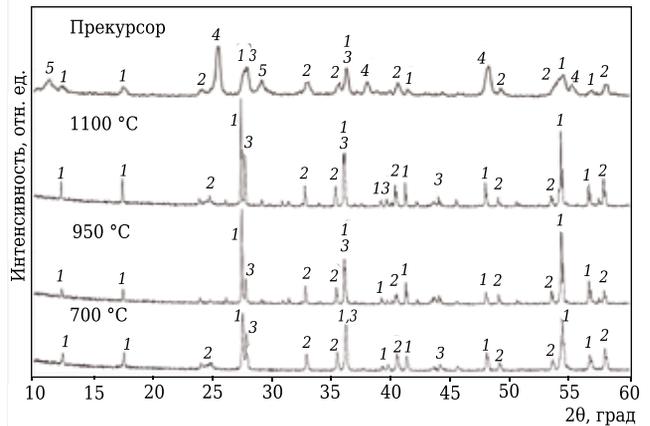


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы керамического порошка-прекурсора и материалов, полученных при спекании при различных температурах (указаны на рисунке) компактированных образцов этого порошка: 1 – K(Ti,Co)₈O_{16,5}; 2 – CoTiO₃; 3 – TiO₂ (рутил); 4 – TiO₂ (анатаз); 5 – K₂Ti₆O₁₃

(рутила). Количественное соотношение представленных фаз, однако, изменяется в зависимости от температуры. Повышение температуры спекания от 700 до 950 °С приводит к снижению содержания TiO₂, в то время как доля сложного титаната калия-кобальта, имеющего структуру голландита, увеличивается (см. рис. 3). Серо-голубой цвет керамики, спеченной при 700 °С, обусловленный присутствием в керамическом композите лишь незначительного количества CoTiO₃ (синий цвет) и TiO₂ (белый цвет), при 950 °С изменяется на оливковый. Происходит окисление ионов Co²⁺ до Co³⁺ за счет взаимодействия с Ti⁴⁺ и перехода его в трехвалентное состояние Ti³⁺ [7]. В результате происходит формирование кристаллов голландита KTi_{8-x}Co_xO_{16,5}, что изменяет цвет керамики на оливковый, типичный для соединений кобальта, в которых он находится в октаэдрической координации (атом Co замещает атом Ti в структуре голландита).

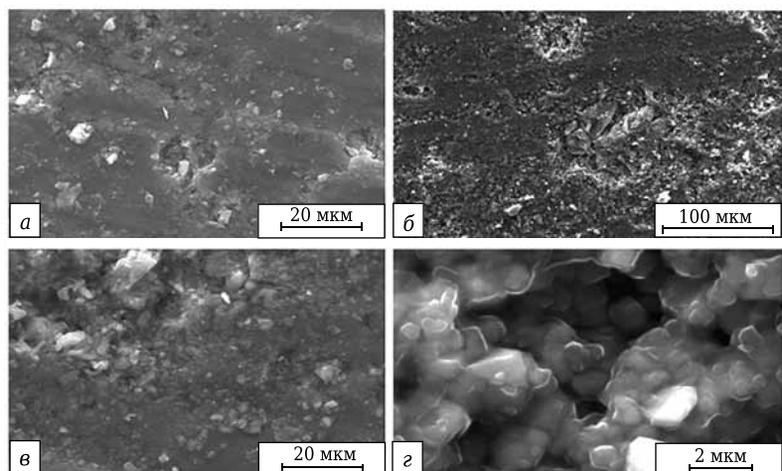


Рис. 3. Электронные фотографии излома образцов керамики, полученных в исследованной системе при 700 (а), 1100 (б) и 950 (в, з) °С

При повышении температуры спекания до 1100 °С происходит частичный распад голландита с образованием рутила TiO_2 и $CoTiO_3$, а также стеклофазы с относительно высоким содержанием K_2O , что приводит к увеличению доли $CoTiO_3$ в керамическом композите и изменению цвета керамики на интенсивно-синий.

Керамические изделия, изготовленные на основе порошка-прекурсора, имеют плотную структуру, характеризующуюся высокой механической прочностью (см. таблицу). При повышении температуры спекания несколько увеличивается плотность полученной керамики. При этом механическая прочность и термостойкость имеют максимальные значения после термической обработки при 950 °С. Увеличение температуры спекания до 1100 °С приводит к росту размера

кристаллов и формированию более неоднородной структуры (см. рис. 2, б), содержащей стеклофазу, и, как следствие, к некоторому снижению механической прочности и термостойкости.

Зависимость удельной проводимости синтезированных керамических композитов в диапазоне от 0,01 до 10^6 Гц при разных температурах показана на рис. 4. Наблюдается увеличение проводимости с ростом частоты. Такое поведение известно как «универсальный динамический отклик» [8]. При 700 °С проводимость керамики имеет стабильно высокое значение в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^4 Гц, что связано с ионной проводимостью системы, далее с увеличением частоты сменяется слабым ростом проводимости, типичным для омического сопротивления электронной составляющей проводимости твердых электролитов.

В то же время при комнатной температуре наблюдается постепенное увеличение проводимости в области низких частот (до 10^2 Гц), сменяющееся квазилинейным ростом в высокочастотной области. На основании этого можно предположить, что процессы переноса заряда, протекающие при 700 °С, отягощены диффузионными затруднениями и могут быть отнесены к диффузии ионов калия в туннельной структуре голландита, а также к их диффузии по межзерненным границам.

Следует отметить, что повышение температуры спекания относительно слабо влияет на высокотемпературную проводимость синтезированной керамики, однако величина ее диэлектрической проницаемости заметно выше в композитах с более высоким содержанием $CoTiO_3$ и более низкой концентрацией TiO_2 (обжиг при 700 °С).

Полученные керамические материалы являются диэлектриками, поскольку обладают высокой (до 10^4) диэлектрической проницаемостью при комнатной температуре. По характеру температурной зависимости электрофизических свойств их можно отнести к пирозлектрикам, так как с ростом температуры существенно увеличиваются значения их диэлектрической проницаемости (см. рис. 4). Это происходит благодаря присутствию в структуре керамики подвижных носителей заряда (ионы K^+), которые, смещаясь в пределах областей неоднородности, формируют достаточно высокую концентрацию релаксаторов, не имеющих сегнетоэлектрической природы [1].

Оптимальное сочетание электрофизических свойств демонстрируют образцы керамики на основе порошка-прекурсора (титанат калия-кобальта, имеющий структуру голландита), синтезированного, а затем спеченного при температуре, не превышающей 750–800 °С. Термическая обработка при более высоких температурах приводит к структурным изменениям, снижающим ионную проводимость и диэлектрическую проницаемость полученных материалов.

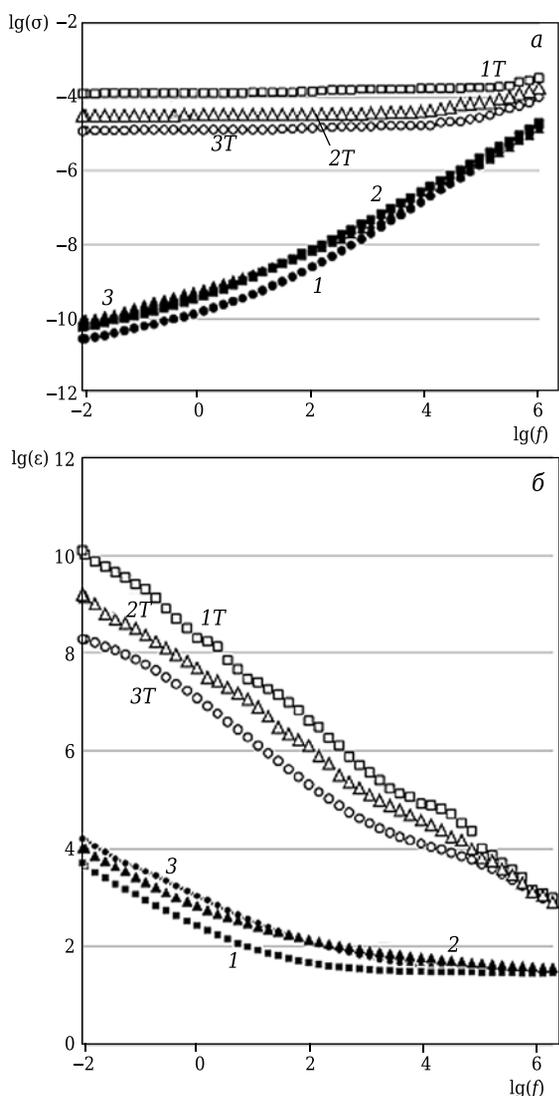


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости σ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ (б) образцов керамики на основе исследованного порошка-прекурсора после спекания при 700 (1), 950 (2) и 1100 (3) °С. Кривые, отмеченные буквой Т, соответствуют измерениям при 700 °С, остальные кривые — результатам, полученным при комнатной температуре

Таким образом, учитывая низкие значения проводимости при комнатной температуре, а также высокую проводимость при 700 °С, сопровождающуюся аномально высоким ростом диэлектрической проницаемости (до 10^{10}), высокие механическую прочность и термостойкость (см. таблицу), можно рассматривать полученный керамический материал как высокотемпературный твердый электролит, перспективный для создания на его основе термоэлектрических преоб-

зователей тепловой энергии, работающих в диапазоне температур до 750 °С и позволяющих не только генерировать электроэнергию за счет поглощения рассеиваемого тепла промышленных печей, но и накапливать ее для последующего применения (керамический суперконденсатор).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (проект № 1242).

Библиографический список

1. **Somiya, S.** Advanced technical ceramics / S. Somiya. — Tokyo : Acad. Press Inc., 1988. — 345 с.
2. **Sanchez-Monjaras, T.** Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 9. — P. 3058–3065.
3. **Гороховский, А. В.** Производство субмикроноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе / А. В. Гороховский, А. И. Палагин, Л. Г. Панова [и др.] // Нанотехника. — 2009. — № 19. — С. 38–44.
4. **Ковнев, А. В.** Импедансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного солями кобальта / А. В. Ковнев, В. Г. Гоффман, А. В. Гороховский [и др.] // Электрохимическая энергетика. — 2014. — № 3. — С. 110–116.
5. **Бурмакин, Е. И.** Калий-катионная проводимость в твердых растворах K_{3-2x}Pb_xPO₄ / Е. И. Бурмакин, Г. Ш. Шехтман // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, вып. 6. — С. 1176–1179.
6. **Gorokhovskiy, A. V.** Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites / A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, J. I. Escalante-Garcia [et al.] // J. Alloy. Compd. — 2014. — Vol. 586. — P. S494–S497.
7. **Tretyachenko, E. V.** Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanate / E. V. Tretyachenko, A. V. Gorokhovskiy, G. Y. Yurkov [et al.] // Particuology. — 2014. — Vol. 17. — P. 22–28.
8. **Вергентьев, Т. Ю.** Поведение низкочастотной проводимости нанокompозитного йодида серебра в области суперионного фазового перехода / Т. Ю. Вергентьев, Е. Ю. Королева, Д. А. Курдюков [и др.] // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, вып. 1. — С. 157–162. ■

Получено 09.03.16

© Н. В. Горшков, В. Г. Гоффман, А. С. Хорюков, А. В. Северюгин, И. Н. Бурмистров, А. В. Гороховский, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

59-й коллоквиум по огнеупорам

28–29 сентября 2016 г.
г. Аахен, Германия

Темы:

- ▷ Чугун
- ▷ Сталь
- ▷ Непрерывная разливка стали
- ▷ Черные и цветные металлы
- ▷ Литье
- ▷ Формованные и неформованные огнеупоры
- ▷ Функциональные огнеупоры и теплоизоляция
- ▷ Новые концепции и инжиниринг
- ▷ Сырье
- ▷ Управление качеством
- ▷ Рециклинг



www.feuerfest-kolloquium.de