

## СТЕАТИТОВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАКТИВИРОВАННОГО ТАЛЬКА С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА

А. В. Меженин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Верещагин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avm106@tpu.ru*

Стеатитовая керамика на основе метасиликата магния  $\text{MgSiO}_3$ , практически не содержащая стеклофазы, является перспективным диэлектрическим материалом для использования в составе современных СВЧ-приборов благодаря своим свойствам: низким диэлектрическим потерям в гигагерцовом диапазоне электромагнитного излучения и близкому к нулю температурному коэффициенту частоты [1]. Перспективным подходом к получению чисто кристаллической стеатитовой керамики является низкотемпературная активация природного талька  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  гидрофторидом аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с целью получения порошкового прекурсора со стехиометрией  $\text{MgSiO}_3$ , отличающегося повышенной активностью при спекании [2].

В технологии стеатитовой керамики широко применяются добавки оксидов-модификаторов, которые оказывают влияние на структуру и свойства материалов, а также на стабилизацию полиморфных модификаций метасиликата магния. На основе фтораktivированного талька с добавками до 10 % мас. оксидов-модификаторов  $\text{ZnO}$  и  $\text{BaO}$  (совместно с 2 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) были получены керамические материалы с высокими механическими и электрофизическими свойствами [3]. Данные добавки способствуют термохимическому диспергированию пироксеновых цепочек метасиликата магния с образованием мелкокристаллического стабилизированного протоэнстатита. Ранее неисследованными добавками, теоретически способными ингибировать вторичную рекристаллизацию  $\text{MgSiO}_3$  при спекании и уменьшить размер его зёрен, являются оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Целью работы являлось получение и исследование свойств керамических материалов на основе фтораktivированного талька с добавками оксидов титана и циркония.

В качестве исходного материала был использован прекурсор со стехиометрией  $\text{MgSiO}_3$ , полученный из талька по способу, описанному в работе [2]. В качестве добавок использованы диоксид титана квалификации ЧДА и стаби-

лизированный диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}$ ). Образцы-диски на основе смеси прекурсора с добавками 1–3 % мас.  $\text{ZrO}_2$  и 1–5 % мас.  $\text{TiO}_2$ , сформованные полусухим прессованием, обжигались при температурах 1300–1425 °С с выдержкой 2 часа и исследовались гидростатическим методом для определения пористости и кажущейся плотности и рентгенофазовым методом для установления фазового состава образцов.

Керамика на основе прекурсора без добавок представляет собой монофазный протоэнстатитовый материал без стеклофазы, который спекается до водопоглощения порядка 0,9 % и кажущейся плотности 2,85 г/см<sup>3</sup> при температуре 1425 °С. Исследованные составы на основе прекурсора с добавками  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  сложены преимущественно фазами клиноэнстатита  $\text{MgSiO}_3$  и форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . В образцах с добавкой 5 %  $\text{TiO}_2$  присутствует побочная фаза дититатана магния  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ , во всех образцах с добавкой  $\text{ZrO}_2$  – фаза циркона  $\text{ZrSiO}_4$ .

Все исследованные составы не спекаются до водопоглощения менее 1 % при максимальной температуре, не вызывающей пережога образцов. При увеличении содержания добавки  $\text{TiO}_2$  с 1 до 5 % температура наибольшей степени спекания снижается с 1400 до 1350 °С, водопоглощение при этом последовательно уменьшается с 5,5 % до 1,9 %, а кажущаяся плотность увеличивается с 2,57 до 2,81 г/см<sup>3</sup>. Образцы с добавкой 1–3 %  $\text{ZrO}_2$  при температуре 1400 °С спекаются до водопоглощения 3,5, 1,5 и 1,8 % соответственно, их кажущаяся плотность составляет 2,69, 2,85 и 2,86 г/см<sup>3</sup>.

Для исследованных составов наиболее вероятным является спекание по твердофазному механизму в связи с высокой температурой плавления эвтектик в соответствующих системах  $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  (1390 °С) и  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (1500 °С). Наибольшую активность при спекании при этом показывают составы с добавками 5 %  $\text{TiO}_2$  и 2 %  $\text{ZrO}_2$ . Исследуемые добавки стабилизируют в керамике фазу клиноэнстатита,

который образуется при полиморфном превращении протоэнстатита при охлаждении образцов, а также приводят к появлению в составе материалов побочных фаз, что затрудняет спекание образцов керамики до нулевого водопоглощения за счёт объёмных изменений и усиления

микронапряжений в материалах. Таким образом, применение добавок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в составах на основе фторактивированного талька без введения других спекающих добавок (например,  $\text{BaO}$  и  $\text{ZnO}$ ) является нецелесообразным.

### Список литературы

1. Song M. E. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008. – V. 91. – Iss. 8. – P. 2747–2750.
2. Sharafiev Sh. M. // *Ref. Ind. Cer.*, 2020. – V. 61. – Iss. 2. – P. 200–200.
3. Sharafiev Sh. M. // *Glass and Cer.*, 2022. – V. 79. – P. 57–61.

## КИСЛОРОДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

О. В. Меркулов, Д. А. Рыжов

Институт химии твердого тела УрО РАН

620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, [merkulov@ihim.uran.ru](mailto:merkulov@ihim.uran.ru)

Постоянно возрастающий уровень энергопотребления человечества в совокупности с ухудшением всеобщей экологической ситуации требует поиска новых способов переработки горючих ископаемых, альтернативных существующим технологиям. Одним из многообещающих подходов является технология химического циклирования, объединяющая производство энергии и улавливание углекислого газа [1, 2]. В данном процессе используются кислородные аккумуляторы, способные отдавать или поглощать кислород в зависимости от внешних условий. Исследование функциональных материалов и разработка новых аккумуляторов кислорода являются важнейшими задачами для повышения эффективности процесса химического циклирования. В рамках настоящей работы проведена оценка характеристик кислородных аккумуляторов на основе  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Гексаферриты стронция и бария синтезированы глицин-нитратным методом. Аттестация образцов проводилась с помощью рентгеновской дифракции. Результаты, полученные после РФА, свидетельствуют об образовании однофазных оксидов с гексагональной структурой (пр. гр  $P6_3/mmc$ ). Метод кулонометрического титрования использовался для измерения содержания кислорода в образцах в зависимости от температуры (750–950 °С) и парциального давления

кислорода,  $p\text{O}_2$ , ( $10^{-22}$ –0,21 атм.). Стабильность и кислородная емкость гексаферритов оценивалась в условиях циклических термогравиметрических испытаниях, при поэтапном изменении атмосферы от 5 % газовой смеси  $\text{H}_2/\text{Ar}$  до воздуха при 850С (рис 1.)

Ступенчатый характер изотермических зависимостей содержания кислорода от  $p\text{O}_2$  продемонстрировал наличие нескольких стадий фазового распада. В случае гексаферрита стронция, распад протекает по схеме  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^0$ ; при этом на каждой стадии разложения присутствует фаза на основе  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , которая может рассматриваться как инертный субстрат, призванный лимитировать спекание частиц порошка при высокотемпературных окислительно-восстановительных циклах. Для образца  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , фазовое разложение протекает по более сложному пути с образованием частиц  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaFeO}_{2,5+\delta}$ .

Термогравиметрические измерения, выполненные в режиме окислительно-восстановительных циклов, позволили установить, что для полного окисления Ba-содержащего состава требовалось больше времени на каждый последующий цикл, что свидетельствует о деградации данного материала из-за спекания частиц порошка. Оцененная кислородная емкость оксида  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  составила 23 %. На протяжении 9