

УДК 54—31+666.654

СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА—КАЛЬЦИЯ

© Н.С. Красуцкая, канд. хим. наук Е.А. Чижова, В.М. Кононович

УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь



Красуцкая Н.С.



Чижова Е.А.

Твердофазным методом получена керамика $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$), изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения коэффициента линейного теплового расширения и фактора мощности исследованной керамики, проанализировано влияние замещения висмута и кобальта в слоистом кобальтите висмута—кальция на параметры кристаллической структуры и физико-химические свойства его производных. Найдено, что максимальными значениями фактора мощности среди исследованной керамики характеризуются составы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ — 14,8 и 12,1 мкВт/(м·К) при температурах 700 и 425 К соответственно.

Ключевые слова: слоистый кобальтит висмута—кальция, оксидные термоэлектрики, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности.

Using solid-state reactions method the $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) and $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$) ceramics was prepared, its crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity, and thermo-EMF were studied, the values of linear thermal expansion coefficient and power factor of ceramics studied were calculated, the effect of substitution of bismuth and cobalt in the layered bismuth—calcium cobaltite on the lattice constants and physico-chemical properties of its derivatives was analyzed. It was found that maximal values of power factor among the ceramic samples studied the $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ compounds possessed — 14,8 and 12,1 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ at 700 and 425 K respectively.

Keywords: layered bismuth—calcium cobaltite, oxide thermoelectrics, electrical conductivity, thermo-EMF, power factor.

Введение

В качестве перспективных материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов рассматриваются слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2), кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) и висмута—кальция ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$), характеризующиеся одновременно высокими значениями электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1—3].

Общим элементом структуры слоистых кобальтитов является наличие в них проводящих $[\text{CoO}_2]$ слоев (структурный тип CdI_2), которые чередуются со слоями атомов натрия (для Na_xCoO_2), $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (структурный тип NaCl)

(для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) или $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5]$ (структурный тип NaCl) (для $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$), причем параметр периодичности слоев $[\text{CoO}_2]$ и $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]/[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5]$ в направлении оси *b* различаются [3, 4], в результате чего слоистые кобальтиты кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и висмута—кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ представляют собой так называемые «несоразмерные фазы».

Высокая электропроводность этих слоистых оксидов обусловлена высокой концентрацией носителей заряда («дырок») в проводящих $[\text{CoO}_2]$ слоях их кристаллической структуры, высокие значения коэффициента Зеебека обеспечиваются за счет того, что ионы кобальта в них находятся в различных зарядовых (Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+}) и спи-

новых состояниях, низкая теплопроводность связана с сильной анизотропией (а для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ — еще и несоразмерностью) их структуры. Функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики на основе этих соединений хуже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены за счет использования специальных методик синтеза и спекания [3–5], а также за счет частичного замещения различных ионов в их структуре [6–9].

С целью поиска и разработки новых оксидных термоэлектриков, эффективных для высокотемпературной термоэлектроконверсии, в настоящей работе изучено влияние частичного замещения кальция редкоземельными элементами (РЗЭ) и кобальта переходными металлами (ПМ) в $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся при этом твердых растворов.

Экспериментальная часть

Керамические образцы состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$) получали методом твердофазных реакций из CaCO_3 (ч.д.а.), Bi_2O_3 (ч.), Co_3O_4 (ч.), La_2O_3 (х.ч.), Nd_2O_3 (х.ч.), Dy_2O_3 (х.ч.), Yb_2O_3 (х.ч.), Mn_2O_3 (осч. 11–2), Fe_2O_3 (ч.д.а.), CuO (ч.д.а.), ZnO (ч.). Тщательно перемешанную и перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением этанола под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1073 К на воздухе в течение 12 ч, затем снова повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблеток диаметром 15 мм, а затем спекали при температуре 1123 К ($\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$) или 1113 К ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$) на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 2$ мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность образцов (ρ)

находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1000 К по методикам, описанным в [7, 8]. Величины энергии активации электропроводности (E_A) и коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР, α) образцов определяли по линейным участкам зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$ соответственно. Значения фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$.

Результаты и их обсуждение

После заключительной стадии отжига образцы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ были, в пределах погрешности РФА, однофазными, а их структура соответствовала структуре моноклинного слоистого кобальтита висмута—кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, тогда как на дифрактограммах образцов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, помимо рефлексов основной фазы — твердого раствора на основе $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ — наблюдались дополнительные рефлексы, отвечающие примесным фазам неустановленного состава (рис. 1). Последнее согласуется с результатами работы [10], авторам которой не удалось твердофазным методом получить однофазную керамику состава $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($M = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}; 0,0 \leq x \leq 0,3$), что может быть связано как с ограниченной растворимостью оксидов РЗЭ в слоистом кобальтите висмута—кальция, так и с затрудненностью твердофазных взаимодействий в оксидно-карбонатных смесях в выбранном интервале температур, ограниченном температурой разложения конечного продукта.

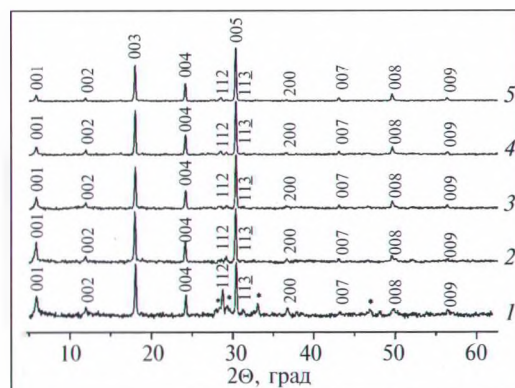


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ (1), $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_y$ (2), $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_y$ (3), $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ (4) $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_y$ (5). Индексами * отмечены рефлексы примесных фаз

Согласно литературным данным, параметры кристаллической структуры слоистого кобальтита висмута—кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ равны:

$$\begin{aligned} a &= 4,9049(4) \text{ \AA}, b = 4,7135(7) \text{ \AA}, \\ c &= 14,668(5) \text{ \AA}, \beta = 93,32(1)^\circ [5], \\ a &= 4,915(4) \text{ \AA}, b = 4,750(3) \text{ \AA}, \\ c &= 14,676(4) \text{ \AA}, \beta = 93,46(4)^\circ [11]. \end{aligned}$$

Значения параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$, рассчитанные на основании результатов РФА, представлены в табл. 1. Сравнивая эти значения с параметрами базовой фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ [5, 11], можно увидеть, что частичное замещение кальция РЗЭ или кобальта ПМ в слоистом кобальтите висмута—кальция приводит к незначительному сжатию элементарной ячейки образующихся при таком замещении твердых растворов в на-

правлениях c (перпендикулярно слоям $[\text{CoO}_2]$) и a (параллельно слоям $[\text{CoO}_2]$) и к заметному растяжению ячейки в направлении оси b (параллельно слоям $[\text{CoO}_2]$), причем последнее более сильно выражено для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$. Характер изменения размеров элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ при частичном замещении в нем кальция или кобальта РЗЭ или ПМ, в целом, хорошо согласуется с размерами замещаемых и замещающих ионов (так, в частности, для к.ч. = 6 $R(\text{Mn}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}^{2+}) = 0,73 \text{ \AA}$, $R(\text{Co}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$, $R(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ \AA}$, $R(\text{La}^{3+}) = 1,061 \text{ \AA}$ [12]).

Кажущаяся плотность керамики $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ изменялась в пределах 4,17—5,40 г/см³ (табл. 2), что отвечает пористости 12—32 %. Согласно данным работы [13], кажущаяся плотность керамики состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ с аналогичной химической и термической предысторией составила 5,27 г/см³. Таким образом, результаты наших исследований указывают на то, что спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита висмута—кальция улучшается при допировании ее оксидами железа, меди и диспрозия и ухудшается при допировании керамики оксидами цинка, марганца и остальными РЗЭ.

Величина КЛТР исследованной керамики в интервале температур 300—1100 К составила $(10,7—11,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2), что заметно выше, чем для незамещенной фазы: $\alpha(\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y) = 10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13], и обусловлено, очевидно, возрастанием ангармонизма металл-кислородных колебаний в структуре слоистого кобальтита висмута—кальция при введении в нее инородных ионов.

Как видно из рис. 2 б, д, полученные в работе материалы являлись проводниками p -типа, при этом электропроводность твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_y$ во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$), образцов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ — металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а для остальных составов характер проводимости в интервале температур 600—900 К изменялся от полупроводникового к металлическому (рис. 2 а, в), что может быть связано с

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Заместитель	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	β	$V, \text{ \AA}^3$	$\rho_{\text{рентг}}, \text{ г/см}^3$
Ln			$\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$			
La	4,892	4,882	14,69	91,56	350,6	6,34
Nd	4,889	4,859	14,70	91,87	348,9	6,38
Dy	4,892	4,885	14,69	91,83	350,8	6,37
Yb	4,891	4,911	14,67	92,01	352,2	6,36
M			$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$			
Mn	4,899	4,948	14,72	91,98	356,6	6,10
Fe	4,907	4,928	14,69	91,50	355,2	6,12
Cu	4,900	4,947	14,69	91,22	356,0	6,11
Zn	4,898	4,944	14,70	91,42	355,7	6,11

Таблица 2. Значения кажущейся плотности (ρ), пористости (P), кажущейся энергии активации электропроводности (E_a) и температурного коэффициента линейного расширения (α) керамики состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Формула	$\rho, \text{ г/см}^3$	$P, \%$	$E_a, \text{ эВ}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{La}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$	4,50	29	0,050	11,5
$\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$	4,57	28	0,055	11,1
$\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Dy}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$	4,53	29	0,049	10,7
$\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$	5,33	16	0,033	11,6
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_y$	4,90	20	0,068	10,7
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_y$	5,39	12	0,049	11,2
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$	5,40	12	0,033	10,8
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_y$	4,17	32	0,063	11,0

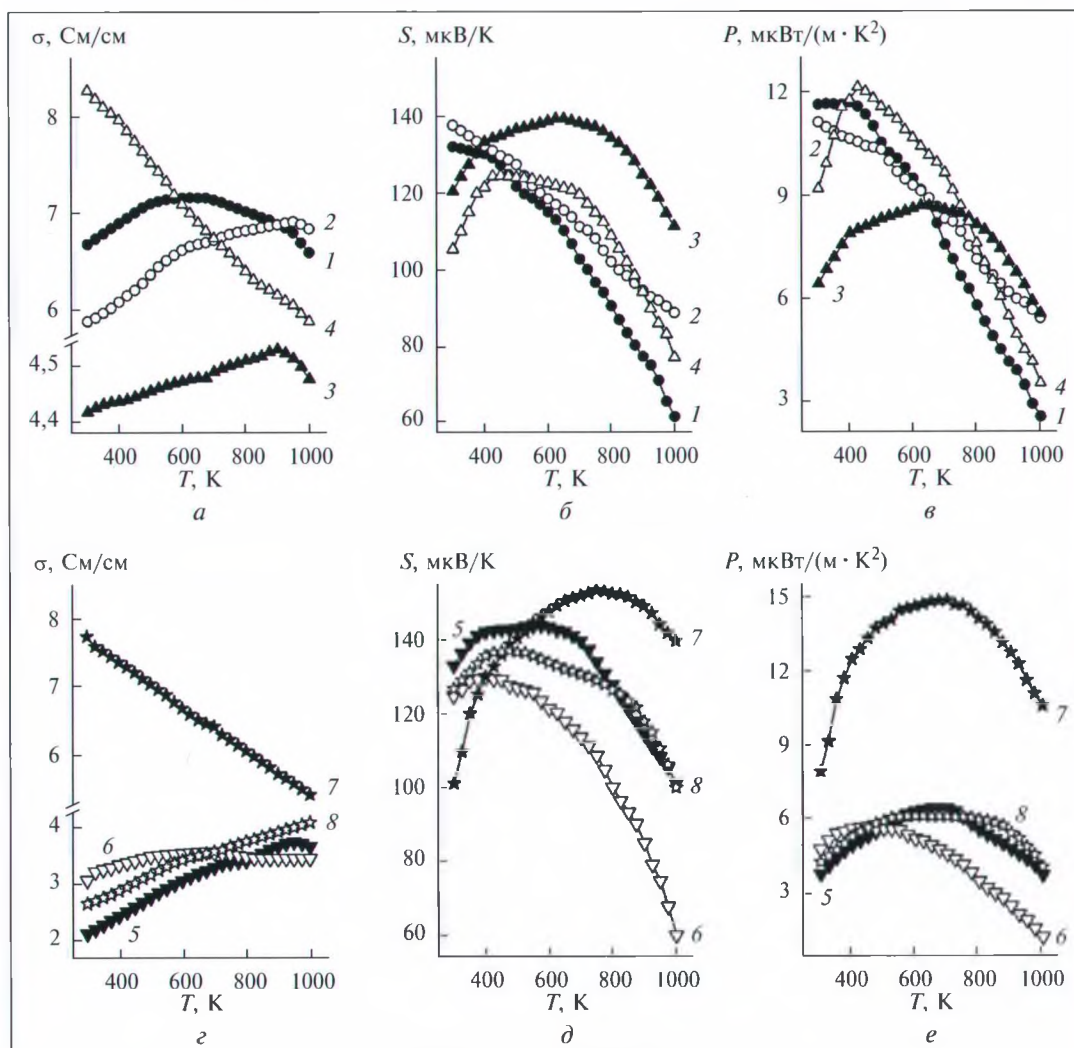


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, г), коэффициента термо-ЭДС (б, д) и фактора мощности (в, е) спеченной керамики состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{Ln}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1), Nd (2), Dy (3), Yb (4)) (а–в) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{M}_{0.1}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (5), Fe (6), Cu (7), Zn (8)) (г–е)

потерей образцами части кислорода либо с изменением спинового состояния входящих в их состав ионов кобальта. Значения электропроводности легированной керамики $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{Ln}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{M}_{0.1}\text{O}_y$ были несколько ниже, чем для базовой фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, полученной аналогичным способом авторами [4], что, вероятно, связано с некоторым снижением подвижности носителей заряда в образцах вследствие создания в них химической неоднородности. Полученные нами данные согласуются с результатами работы [10], в которой было найдено, что частичное замещение кальция лантаном в $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_{8-\delta}$ приводит к возрастанию электросопротивления образующейся при этом керамики. Наибольшие значения σ среди исследованных образцов наблюдали для составов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{Yb}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_y$, имевших металлический характер проводимости.

Величина кажущейся энергии активации электропроводности материалов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{Ln}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{M}_{0.1}\text{O}_y$ изменялась в пределах 0,033–0,068 эВ (табл. 2), что близко к значениям E_A , полученным в работах [8, 14] для гомо- и гетерогенной керамики на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0,071–0,089 эВ [8], 0,60–0,084 эВ [14].

Значения коэффициента термо-ЭДС образцов $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ уменьшались с ростом температуры, а для остальных образцов знак температурного коэффициента термо-ЭДС изменялся от положительного ($\partial S/\partial T > 0$) при температурах, близких к комнатной, к отрицательному ($\partial S/\partial T < 0$) при повышенных температурах (рис. 2 б, д), причиной чего, как было указано выше, может быть изменение зарядового и спинового состояния ионов переходных металлов в структуре образцов. Наибольшие зна-

чения коэффициента термо-ЭДС наблюдали для материалов состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Dy}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$.

Фактор мощности исследованной керамики немонотонно изменялся при увеличении температуры (рис. 2 в, е), при этом зависимости $P = f(T)$, в целом, были симбатны зависимостям $S = f(T)$; максимальные значения фактора мощности среди исследованной керамики установлены для составов $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ — 14,8 и 12,1 мкВт/(м·К²) при температурах 700 и 425 К соответственно.

Заключение

Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Ln}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{M}_{0,1}\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$), определены параметры их кристаллической структуры, в широком интервале температур исследованы их тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения коэффициента линейного теплового расширения и фактора мощности. Рассмотрено влияние частичного замещения висмута редкоземельными элементами и кобальта переходными металлами в слоистом кобальтите висмута—кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ на кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов на его основе. Установлено, что наибольшие значения фактора мощности среди исследованной керамики имеют составы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1,85}\text{Yb}_{0,15}\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ — 14,8 и 12,1 мкВт/(м·К²) при температурах 700 и 425 К соответственно.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K.* Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals // *Phys. Rev. B.* 1997—11. V. 56. No. 20. P. R12685—R12687.
2. *Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B.* Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B.* 2000—1. V. 62. N 1. P. 166—175.

3. *Rasekh Sh., Madre M.A., Sotelo A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C.* Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ ceramics // *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2010. V. 49. No. 1. P. 89—94.
4. *Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C.* Solution-based synthesis routes to thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1763—1769.
5. *Muguerra H., Rivas-Murias B., Traianidis M., Henrist C., Vertruyen B., Cloots R.* Improvement of the thermoelectric properties of $[\text{Bi}_{1,68}\text{Ca}_2\text{O}_{4-\delta}]^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{1,69}$ cobaltite by chimie duce methods // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1252—1257.
6. *Xu J., Wei C., Jia K.* Thermoelectric performance of textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ceramics // *J. of Alloys and Comp.* 2010. V. 500. P. 227—230.
7. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А., Евсеева Л.Е., Танаева С.А.* Синтез и свойства твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr—Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Bi}$) // *Физ. хим. стекла.* 2016. Т. 42. № 1. С. 139—148.
8. *Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красуцкая Н.С., Гусаров В.В.* Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117—1123.
9. *Kato M., Goto Y., Umehara K., Hirota K., Yoshimura K.* Synthesis and physical properties of Bi—Sr—Co-oxides with 2D-triangular Co layers intercalated by iodine // *Physica B.* 2006. V. 378—380. P. 1062—1063.
10. *Iguchi E., Katoh S., Nakatsugawa H., Munakata F.* Thermoelectric Properties (Resistivity and Thermopower) in $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{or La}^{3+}$) // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 167. P. 472—479.
11. *Tanaka Y., Fujii T., Nakanishi M., Kusano Y., Hashimoto H., Ikeda Y., Takada J.* Systematic study on synthesis and structural, electrical transport and magnetic properties of Pb-substituted Bi—Ca—Co—O misfit-layer cobaltites // *Solid State Commun.* 2007. V. 141. P. 122—126.
12. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst. B.* 1969. V. 25. Pt 5. P. 946—960.
13. *Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Пугачев Е.С.* Синтез и термоэлектрические свойства материалов на основе слоистых кобальтитов висмута и кальция // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* 2016. Вып. 12. С. 87—92.
14. *Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А., Мацукевич И.В.* Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция, легированного оксидом висмута // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. № 10. С. 25—29.

ПРОИЗВОДСТВО

УДК 666.266.6

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАСТКИ НА КАЧЕСТВО ОТФОРМОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

© Д-р техн. наук Д.В. Харитонов^{1,2}, канд. техн. наук А.А. Анашкина^{1,2}, А.А. Новикова^{1,3}, Д.А. Анашкин^{1,2}, Г.Н. Савенков¹

¹АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» г. Обнинск, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

³«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ), г. Москва, Россия

В настоящей работе авторами приведен анализ технологии изготовления и использования пассивных формообразующих пуансонов (сердечников) при создании крупногабаритных керамических заготовок (например, тиглей из кварцевой керамики) методом шликерного литья в гипсовую форму. Предложен новый способ изготовления формообразующих пуансонов, который позволит оптимизировать технологию формования керамических заготовок, уменьшить количество забракованных изделий, а также снизить трудоемкость процесса его изготовления без дополнительных финансовых затрат.

Ключевые слова: пассивный формообразующий пуансон, сердечник, модель, шликер, шликерное литье в гипсовую форму, формование, усадка, дефект, трещина, брак.

The analysis of manufacturing techniques and using passive form-building punches (cores) when making large ceramic billets (ex., crucibles from quartz ceramics) by slip casting method in a plaster mold is provided in this work. New method of production of form-building punches is proposed. This method will optimize the technology of formation ceramic billets, decrease the number of defective products and reduce the labor intensity of the process of its production without additional financial costs.

Keywords: passive form-building punches, core, model, slip, slip casting in a plaster mold, formation, shrinkage, defect, crack, scrap.

Основные понятия

Пуансон или сердечник — формообразующая деталь формового комплекта, применяемого в наливной технологии шликерного литья в форму с внутренней поверхностью, выполненной из гигроскопического материала. Позволяет получать заготовки сложной формы с заданной толщиной стенок, за счет формирования внутреннего профиля будущей заготовки.

Модель — формообразующая деталь, используемая для получения заданного внешнего профиля гипсовой формы при ее изготовлении. Путем вливания раствора гипса в полость между моделью и металлическим каркасом формы.

Технология производства сложных и габаритных изделий из керамики с экономически обоснованным уровнем технических потерь (брака) чаще всего реализуется методом шликерного литья.

Шликерное литье — способ формования заготовок, путем заливки водного шликера в пористую форму, выполненной из гигроскопического материала (как правило, из гипса), и последующей выдержки в ней в течение определенного времени. Данная технология взяла начало в Древней Греции во второй половине VII века до н.э. при изготовлении декоративных статуэток [1].

Набор керамической заготовки происходит посредством отвода воды из шликера в гипсовую форму, а также за



Харитонов Д.В.



Анашкина А.А.



Новикова А.А.



Анашкин Д.А.



Савенков Г.Н.