

УДК 666.638

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Бука А. В.<sup>1</sup>, Попов Р. Ю.<sup>1</sup>, Колонтаева Т. В.<sup>2</sup>, Шевченко А. А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет

<sup>3</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет

Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** В работе проведен анализ процессов, происходящих при нагревании исходной смеси оксидов и введенных соединений ионов-модификаторов. Установлено влияние минерализатора на процессы, протекающие при обжиге керамической композиции.

**Ключевые слова:** манганиты, ДСК, влияние, модификаторы.

## STUDY OF THE PROCESSES OCCURRING DURING THE FIRING OF CERAMIC MATERIALS BASED ON MODIFIED LANTHANUM MANGANITE

Buka A.<sup>1</sup>, Popov R.<sup>1</sup>, Kolontaeva T.<sup>2</sup>, Shevchenok A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian state technological university

<sup>2</sup>Belarusian national technical university

<sup>3</sup>Belarusian state agrarian technical university

Minsk, Republic of Belarus

**Abstract.** The work analyzes the processes occurring during heating of the initial mixture of oxides and embedded compounds of modifier ions. The effect of the mineralizer on the processes during the firing of a ceramic composition has been established.

**Key words:** manganites, DSC, influence, modifiers.

Адрес для переписки: Бука А. В., ул. Свердлова 13а, г. Минск 220006, Республика Беларусь

e-mail: lesha\_buka@hotmail.com

Целью данной работы является оценка влияния ионов-модификаторов на процессы, происходящих при нагревании керамических масс на основе модифицированного манганита лантана. Определение концентрационного минимума для стабилизации процессов, происходящих при обжиге. Для изучения механизма фазообразования применялся метод *дифференциальной сканирующей калориметрии* (ДСК) – метод, используемый для количественного определения величины теплового потока, испускаемого или получаемого образцом, который подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере.

Зависимость мощности теплового потока от температуры, записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую (кривую ДСК). Измерения проводилось с помощью прибора Netzsch DSC 404 F3 Regasus (Германия). Данный прибор позволяет выполнить исследование в широком интервале температур, а именно от 20 до 1300 °С в защитной атмосфере аргона, а также с предварительным вакуумированием. В результате химических или физических преобразований, происходящих в тигле с исследуемым веществом при нагревании, тепловой поток изменяется. Это отражается в появлении пиков на термоаналитической кривой, которые обусловлены протеканием в образце процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты, или с резким изменением теплоемкости образца, что

создает возможности для более детального исследования преобразований, происходящих в керамических массах.

Широкий интерес к замещенным манганитам редкоземельных элементов (РЗМ) связан с эффектом колоссального магнетосопротивления, способностью перехода в различные магнитные состояния (металл-изолятор, антиферромагнитный металл-антиферромагнитный диэлектрик и др.) при различном виде и содержании модифицирующего иона [1]. Модифицированными манганитами РЗМ являются соединения с общей формулой  $A_{1-x}D_xMnO_3$  (где А – катион металла подгруппы лантаноидов, D – катион элемента-модификатора). Существуют манганиты смешенного замещения, соответствующие формуле  $AMn_{1-x}B_xO_3$  (где А – катион РЗМ, В – ион переходного элемента) или  $A_{1-x}D_xMn_{1-y}B_yO_3$ . Данные материалы находят широкое применение в области электронной промышленности. Манганиты являются перспективными соединениями для производства электродов в высокотемпературных твердоотопливных элементах, магниторезистивных датчиков, сенсоров, материалов для создания головок магнитной записи, катализаторов доокисления и др.

Спектр керамических материалов многообразен, но особое внимание уделяется функциональной керамике, так как данный тип материалов предназначен для выполнения определенных видов нагрузок. Такая возможность материала обу-

словлена сочетанием электрических и магнитных свойств. С целью расширения сферы применения, а также стабилизации свойств при получении керамики применяют модификацию структуры [2].

Для настоящего исследования выбирались ионы-модификаторы из лантаноидной подгруппы, поскольку они обладают значительным сродством с лантаном, и, вероятнее всего, они могут беспрепятственно встраиваться в его кристаллическую решетку, оказывая влияние на комплекс физико-химических и электрофизических свойств. Поскольку у данных элементов высокое сродство к лантану не только по происхождению, но и по ионному радиусу, то, согласно правилу Гольдшмита, они смогут полностью встраиваться в его кристаллическую решетку. В качестве таких добавок выбирались оксиды церия и эрбия, вводимые в состав композиции в малых количествах. Исходная смесь представляла собой оксиды лантана и марганца (III). Модифицированные смеси состояли из исходных компонентов, включающих оксиды церия и эрбия в количестве 2 мол.%. Предварительно смеси претерпевали пробоподготовку, а именно – навески порошков исходных компонентов гомогенизировали и тонко измельчали.

На рисунке 1 изображены кривые дифференциально-сканирующей калориметрии исходной смеси, а также включающей ионы-модификаторы.

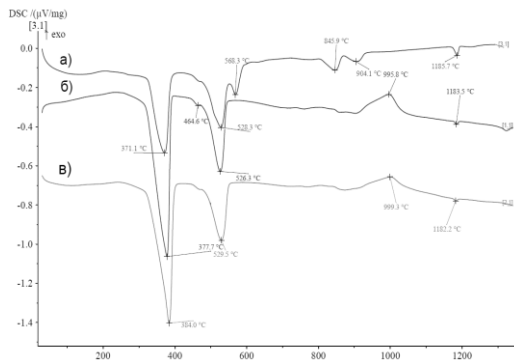


Рисунок 1 – кривые дифференциально-сканирующей калориметрии смеси компонентов: *a* – исходная смесь; *б* – с добавкой оксида церия; *в* – оксидом эрбия

Исследование ДСК проводилось до температуры 1300 °С.

Из кривой ДСК базового состава видны 6 ярко выраженных эндотермических эффектов, которые связаны с возможной дегидратацией и ступенчатым разложением гидроксида и карбоната лантана в области температур от 371,1 до 845,9 °С. Выше данных температур разложение примесных

соединений оксида лантана прекращается. При температурах 904,1 °С и 1185,7 °С наблюдаются эндотермические максимумы, связанные с переходом оксида марганца (III) в смешанный оксид марганца ( $Mn_3O_4$ ).

Из кривых ДСК модифицированного манганита лантана (ионы-модификаторы  $Ce^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) видно, что эффект при температуре 568,3 °С (рисунок 1 (а)) исчезает. Вероятно, это обусловлено тем, что ионы-модификаторы оказывают стабилизирующее влияние на исходные компоненты системы, что видно по интенсивности основных максимумов, связанных с процессами, происходящими при нагревании оксида лантана и оксида марганца (III). Эндотермический эффект при температуре ~ 1183,5 °С значительно ослабевает, что может быть вызвано с влиянием соединений ионов-модификаторов на процессы фазообразования. На кривых ДСК возникает экзотермический эффект при температуре в области температур 979,9 – 999,3 °С, этот эффект перекрывает два эндотермических эффекта исходной смеси в данном температурном интервале, что можно объяснить образованием при данной температуре новых кристаллических структур с большей свободной энергией, которые способны нивелировать энергию, затрачиваемую на полиморфные превращения, происходящие в материале.

Таким образом, можно сделать выводы о том, что введение в исходную композицию ионов, которые имеют одинаковую химическую природу и высокую степень сродства, существенным образом влияют на теплофизические характеристики, за счет вероятного образования новых соединений или непрерывного ряда твердых растворов различной стехиометрии, обладающих различной температурой кристаллизации, а также кристаллической решеткой. Такие выводы можно сделать по результатам, зафиксированным при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии, свидетельствующей о выделении энергии в процессе термообработки образцов экспериментальных масс.

## Литература

1. Шарипов, К. Р. Исследование магнитных свойств ферромагнитных кластеров в легированных манганитах лантана : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.11 / К.Р. Шарипов. – Казань, 2014. – 131 л.
2. Плетнев, П. М. Достижения и прогрессивные методы совершенствования функциональных керамических материалов / П. М. Плетнев, И. И. Рогов // Вестник СГУПСа. – 2007. – Вып. 17. – С. 232–244.