

Т. В. Колонтаева, канд. техн. наук, доц.

М. А. Шабура, магистрант
(БНТУ, Минск)

Т. И. Зубарь, ст. науч. сотр.
(НПЦ по материаловедению, Минск)

Е. М. Дятлова, канд. техн. наук, доц.

А. В. Бука, студ.
(БГТУ, Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТОВ БАРИЯ И ВИСМУТА

Многокомпонентные системы сложных оксидов являются перспективной основой получения высокоэффективных сегнетокерамических материалов различного назначения. Многокомпонентные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с составляющими их двойными системами. С увеличением числа компонентов системы растет мерность морфотропной области. Введение новых компонентов, образующих твердые растворы с компонентами исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, а следовательно, и параметры твердых растворов и получать большое разнообразие свойств материалов. Благодаря этому на основе одной многокомпонентной системы можно получать материалы для различных областей применений, что удобно для их производства. С увеличением числа компонентов системы повышается эффективность твердых растворов. Кроме того, с ростом числа компонентов улучшается технологичность систем. Это, вероятно, связано с тем, что гетеровалентные замещения при увеличении набора входящих в твердый раствор ионов приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов, а следовательно, процесса спекания, формирования оптимальной микроструктуры и физических свойств керамики [1].

Целью данной научной работы является синтез сегнетокерамических материалов на основе твердых растворов титанатов бария и висмута и изучение их структуры.

Исследование велось по двум направлениям: одностадийный и двухстадийный синтез твердых растворов. В соответствии с первой технологией титанат бария BaTiO_3 и титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ синтезировались отдельно по керамической технологии. Для синтеза базового титаната бария в качестве исходных компонентов использовали карбонат

бария и оксид титана. В соответствии с диаграммой состояния двухкомпонентной системы «BaO-TiO₂» (рис. 1) химическое соединение BaTiO₃ образуется при стехиометрическом соотношении оксидов BaO и TiO₂ и плавится конгруэнтно при температуре 1612 °С [2].

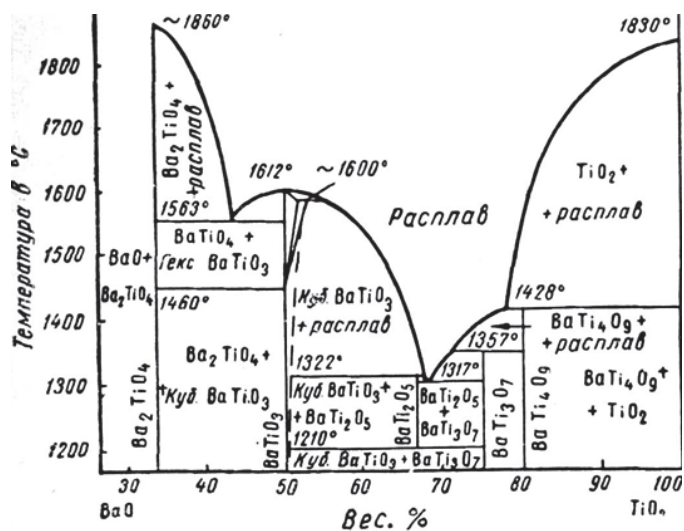


Рисунок 1 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы «BaO-TiO₂»

Для синтеза базового титаната висмута в качестве исходных компонентов использовали оксид висмута и оксид титана. В соответствии с диаграммой состояния двухкомпонентной системы «Bi₂O₃-TiO₂» (рис. 2) химическое соединение Bi₄Ti₃O₁₂ образуется при соотношении 2:3 оксидов Bi₂O₃ и TiO₂ и плавится инконгруэнтно при температуре 1210°C.

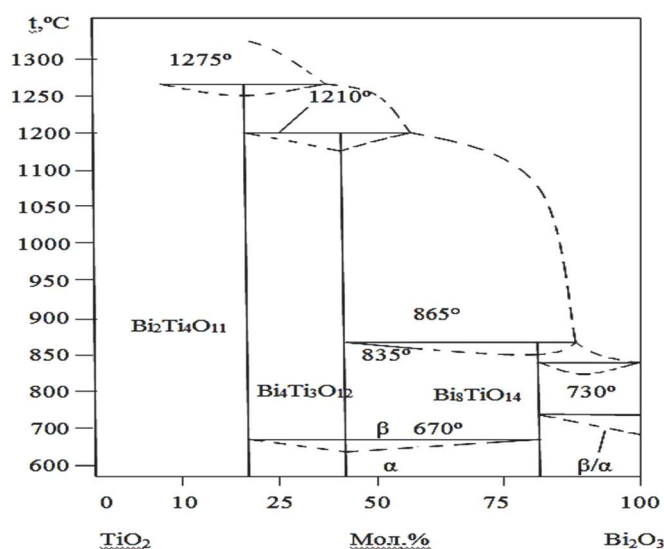


Рисунок 2 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы «Bi₂O₃-TiO₂»

Рассчитанные количества оксидов взвешивались и смешивались. Исходные смеси компонентов готовились путем помола в микрошаровой мельнице в течение 20 минут.

Исходные смеси компонентов подвергались высокотемпературной обработке в электрической печи. Температура спекания при синтезе BaTiO_3 составила 1250 °С. Температура спекания при синтезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ составила 1050 °С. Выдержка смесей при максимальной температуре составила 2 часа. Далее полученные спеки измельчали до удельной поверхности приблизительно 7000 $\text{см}^2/\text{г}$ и смешивали в заданных пропорциях для синтеза трехкомпонентной сегнетокерамики в системе $\text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Формование опытных образцов в виде дисков диаметров 10 мм толщиной 2 мм производилось методом прессования при удельном давлении 30 МПа. В качестве связующего вещества использовался поливиниловый спирт. Полученные образцы спекали при температуре 1150 °С.

Структура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа серии EVO (Zeiss, Германия). Принцип действия микроскопа основан на взаимодействии электронного пучка с поверхностью объекта. Электронный луч непрерывно сканирует тот участок поверхности объекта, изображение которого формируется микроскопами.

При этом каждая точка поверхности объекта, в границах поля зрения микроскопов, отображается соответствующей точкой на формируемом изображении. При взаимодействии электронного луча с поверхностью объекта одновременно возникает сразу несколько ответных сигналов. В зависимости от того, какой детектор сигнала в данный момент включен, микроскопы формируют то или иное конкретное изображение. Микроскопы укомплектованы тремя детекторами, позволяющими получать электронно-микроскопические изображения: два детектора вторичных электронов, а также детектором отраженных электронов.

Структура образцов при разном увеличении показана на рис. 3. Из приведенных снимков видно, что структура синтезированного керамического материала, достаточно однородная.

На рис. 4 отмечены области структуры образца, для которых регистрировались спектры распределения химических элементов и определялось их количественное соотношение

В результате анализа результатов установлено, что диапазон содержания основных химических элементов для представленного фрагмента структуры составляет: для Ti (56,0 – 80,1)%; для Bi (13,0 – 38,0) %; для Ba (0,5 – 5,0) %. Анализ полученных результатов показал, что элементный химический состав образцов, полученных по двухстадийной технологии предварительного синтеза базовых титанатов бария и висмута с последующим спеканием, достаточно однородный, с преобладанием титана.

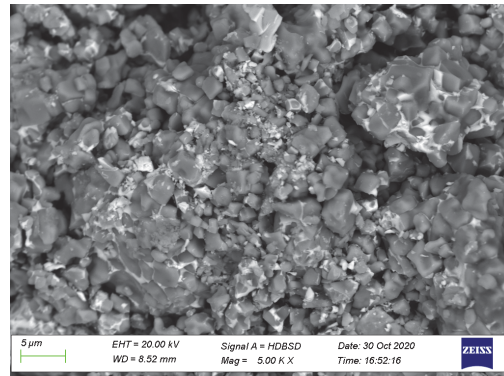
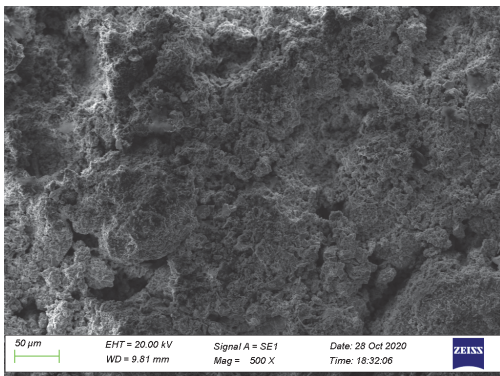
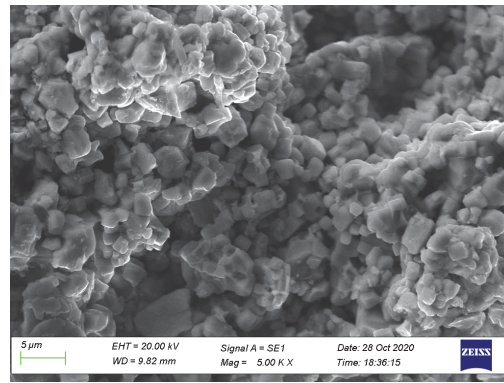
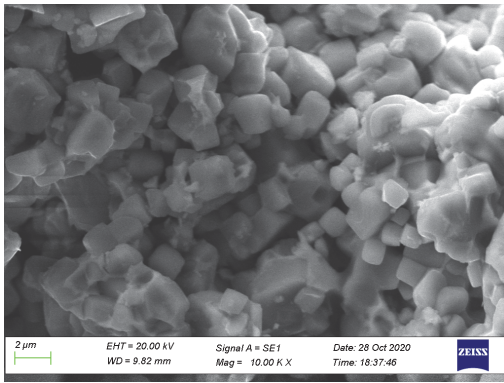


Рисунок 3 – Структура образцов сегнетокерамики, полученной по двухстадийной технологии

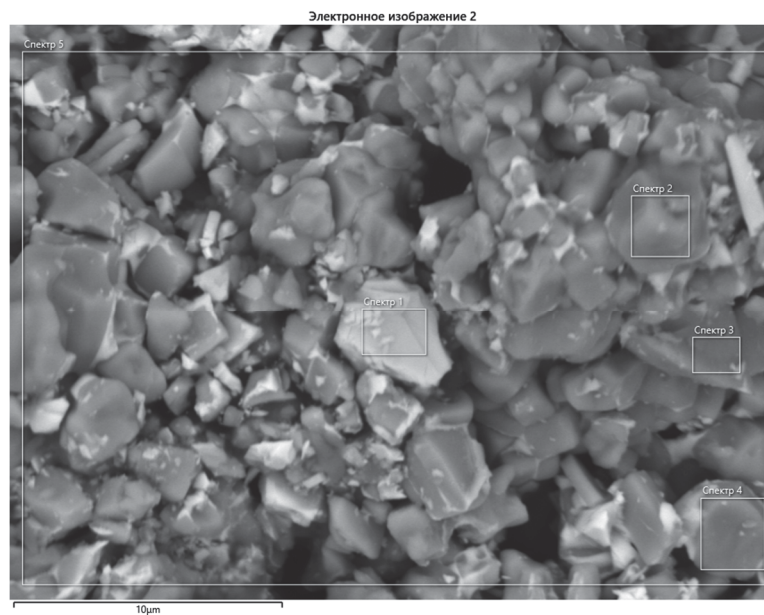


Рисунок 4 – Области для определения элементного состава

В результате исследования образцов методом РФА установлено, что синтезированные материалы представляют собой твердые растворы замещения с основной кристаллической фазой $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

В соответствии со второй технологией, сегнетокерамика на основе твердых растворов титаната бария-висмута синтезировалась одностадийным методом. Для синтеза использовали карбонат бария, оксид титана и оксид висмута. Формование цилиндрических образцов после смешивания исходных компонентов производили аналогично двухступенчатой технологии. Образцы подвергались высокотемпературной обработке в электрической печи. Температура спекания составила 1150 °С. Выдержка при максимальной температуре спекания составила 2 часа. Структура образцов при разном увеличении показана на рис. 5.

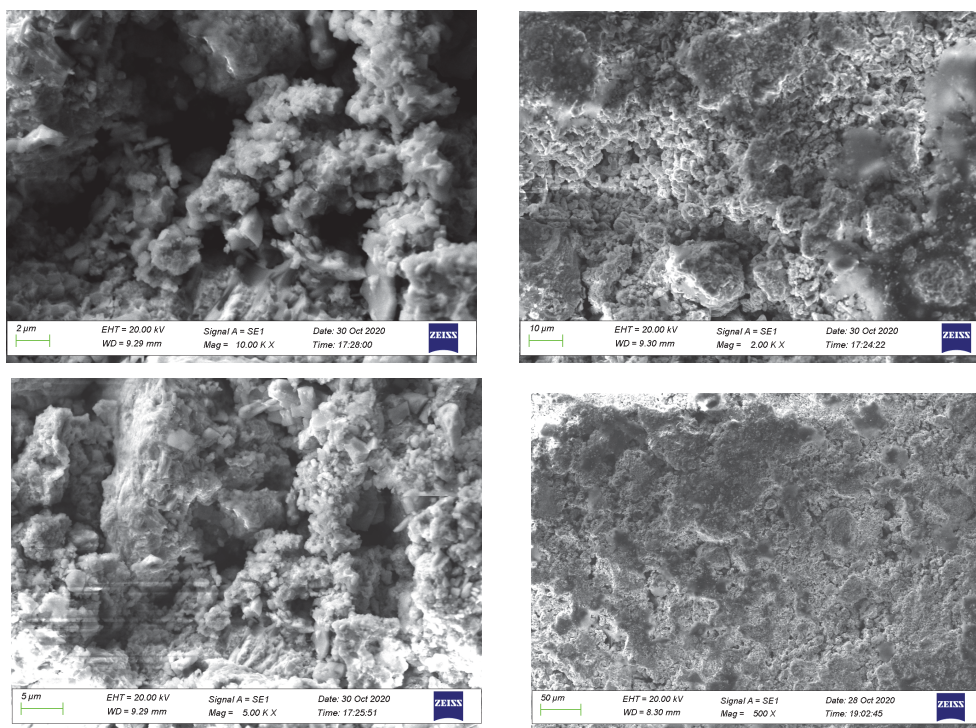


Рисунок 5 – Структура образцов сегнетокерамики, полученной по одностадийной технологии

На рис. 6 отмечены области структуры образца, для которых снимались спектры распределения химических элементов и определялось их количественное соотношение.

В результате анализа результатов установлено, что диапазон содержания основных химических элементов структуры составляет: для Ti (51 – 63,7) %; для Bi (24 – 36,1) %; для Ba (0,2 – 6,8) %. Содержание элемента бария ниже теоретического, что вероятно обусловлено тем, что данный элемент в большем количестве присутствует в прослойке стекловидной фазы, а не в кристаллических фрагментах. Образцы прямого синтеза имеют более неоднородную структуру с разными размерами зерен, имеются поры. Определены электрофизические свойства

синтезированных образцов для двухстадийной технологии: $\varepsilon = 64472$; $\text{tg}\delta = 0,1$; $R_{\text{изол}} = 7 \cdot 10^5$ Ом. Для прямого синтеза: $\varepsilon = 92196$; $\text{tg}\delta = 0,1$; $R_{\text{изол}} = 7 \cdot 10^5$ Ом.

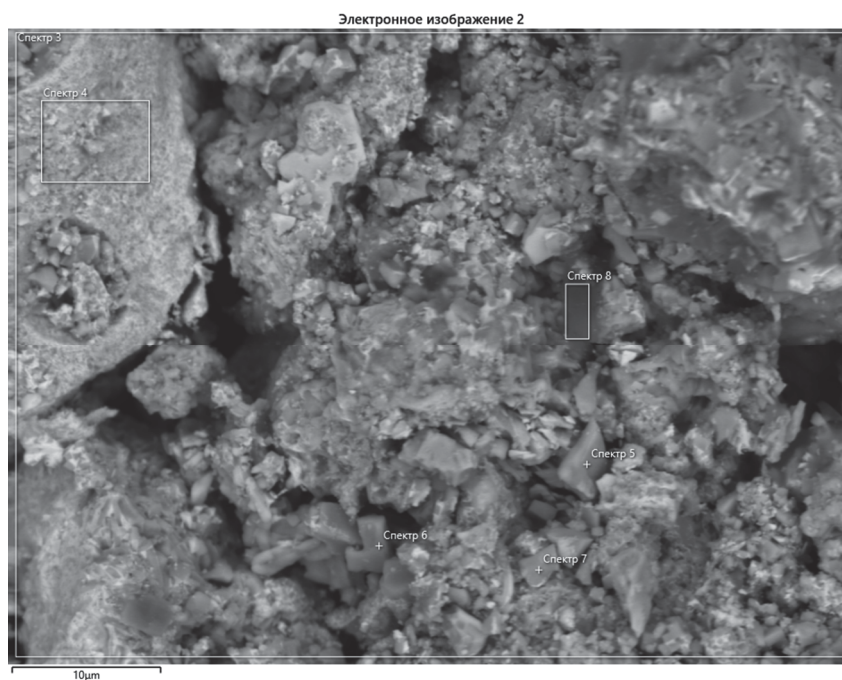


Рисунок 6 – Области образцов сегнетокерамики для определения элементного состава

Синтезированные керамические материалы с твердыми растворами титанатов бария и висмута могут быть использованы для производства низкочастотных пленочных конденсаторов типа КМ.

Литература

1. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
2. Торопов, Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.