

Д. И. Вершинин, ассистент
Ю. А. Пономарёва

Н. А. Макаров, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

**ЛТСС-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$
СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА
В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$**

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности снижения размеров и стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим, большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе диоксида титана, характеризующиеся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r . К таким материалам следует относить соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-TiO}_2$ и др [1]. Как одно из наиболее перспективных соединений системы определено соединение состава $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, однако температура спекания соединения выше 1000°C , что не позволяет получать материал по энерго- и ресурсосберегающей технологии низкотемпературного со-обжига керамики (ЛТСС). В связи с этим, возникает необходимость снижения температуры спекания материала. Как наиболее перспективный, авторами выбран метод снижения температуры спекания путем введения модификатора эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$ [2]. Дополнительно, условия синтеза соединений в перечисленных системах сильно отличаются в различных источниках. Так для керамики $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ температура синтеза варьируется от 800 до 950°C [3].

Целью исследования было получение керамики на основе $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{TiO}_2$ с температурой спекания ниже 961°C для ЛТСС-технологии, а также высоким уровнем диэлектрических свойств: относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r > 20$, а фактор диэлектрической добротности $Q\cdot f > 800$ МГц при частоте измерения 1 МГц. Для снижения температуры спекания, порошок $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ модифицировали добавкой эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}\text{-MgO}\text{-B}_2\text{O}_3$ в количестве $1, 3$ и 5 мас. %. Определяли влияние модификатора на процесс спекания, микроструктуру и свойства керамики.

На первом этапе исследования проводили синтез порошков при различной температуре. Для этого в качестве сырьевых материалов использовали Li_2CO_3 , MgO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки

в соответствии с заданным соотношением и учетом потерь при прокаливании смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок просеивали через сито № 05. Для определения диапазона температур синтеза проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) смеси исходных порошков.

Результаты ДТА представлены на рис. 1. Скорость нагревания составляла 25 °С/мин.

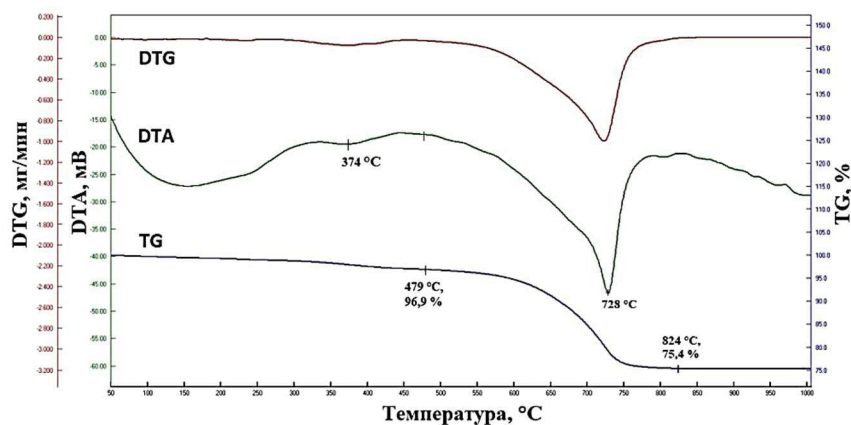


Рисунок 1 – Результаты ДТА порошка для синтеза $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$

Начальное отклонение кривой ДТА от нуля в области температур 50–300 °С обусловлено разностью теплопроводности исследуемого вещества и эталона. Эндотермический пик с минимумом при 374 °С соответствует разложению гидратированного магния. При температуре 479 °С наблюдается эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы в количестве 21,5 %. Пик соответствует разложению Li_2CO_3 . Начиная с ~800 °С, происходят экзотермические реакции, четко разделить которые весьма затруднительно. Первый эффект – предположительно образование фазы $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. Второй эффект достигает максимума при температуре ~830 °С и предположительно соответствует образованию побочной фазы.

Затем проводили синтез в печи на воздухе в свободной засыпке при температурах 850 – 950 °С с шагом 50 °С и выдержкой при конечной температуре 4 ч. Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и петрографического анализа. Результаты РФА для образцов, полученных при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$, представлены на рисунке 2. При термолизе смеси исходных порошков соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ во всем диапазоне исследуемых температур синтеза преобладает искомая фаза, так же присутствует побочная фаза Mg_2TiO_4 , однако, с повышением температуры синтеза с

850 °С (рис. 2, а) до 900 °С (рис. 2, б) ее количество несколько уменьшается. Дополнительно, согласно результатам петрографического анализа, при температуре синтеза 850 °С присутствует свободный Li_2O . Размер частиц при температуре 850 °С варьируется в диапазоне 1,0 – 5,0 мкм. При температуре синтеза 900 °С размер возрастает до 2,5 – 10,0 мкм. Соотношение фаз при повышении температуры до 900 °С и 950 °С изменяется незначительно, однако наблюдается повышение степени кристалличности порошка. Согласно результатам петрографии, при повышении температуры синтеза до 950 °С происходит активная рекристаллизация фазы титаната магния, а фаза $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ начинает спекаться внутри агрегатов. Дополнительно, свободный Li_2O встраивается в решетку $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ и искажает ее в направлении параметра c .

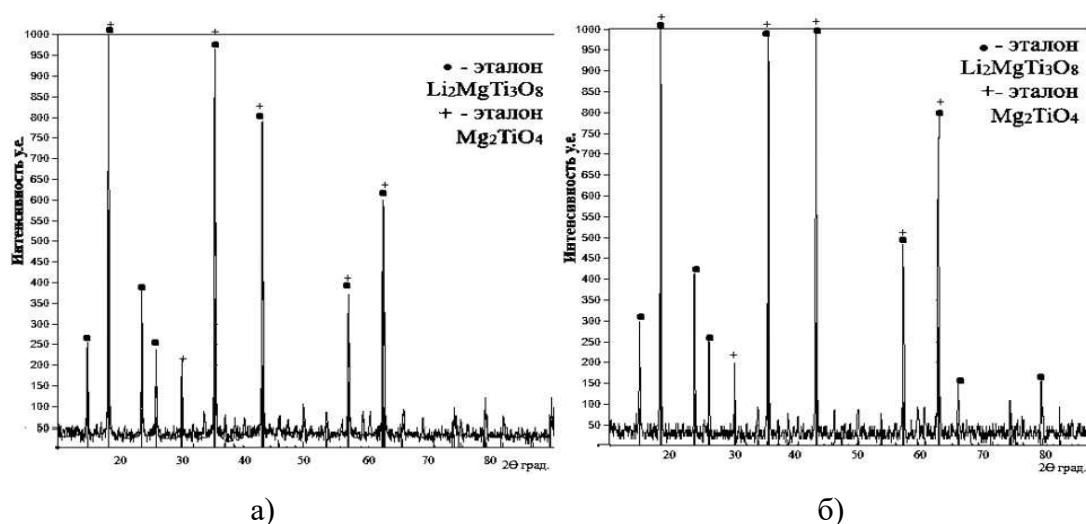


Рисунок 2 – Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ (а – при температуре 850 °С, б – при температуре 900 °С)

Далее проводили синтез порошка модификатора в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ методом расплавления и закалки. Измельчение порошка модификатора проводили циркониевыми шарами в планетарной мельнице в течении 4 часов.

В работе использовали составы, содержащие модификатор в количестве 1,0, 3,0 и 5,0 мас. %. Материал в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$, полученный при температуре синтеза 850 °С, смешивали с порошком добавки в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Из полученного порошка прессовали образцы в виде балочек размером 40×6×6 мм и дисков $\varnothing 22 \times 2,5$ мм методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Впоследствии, образцы обжигали при температурах 875 – 925 °С с шагом 25 °С в воздушной среде. После обжига на поверхность дисков наносили токопроводящую серебряную пасту.

Для полученной керамики определяли среднюю плотность ρ_{cp} и открытую пористость P_o методом гидростатического взвешивания, а также диэлектрические свойства – фактор диэлектрической добротности $Q \cdot f$ и относительную диэлектрическую проницаемость ϵ_r - при частоте 1 МГц. Микроструктуру керамики изучали при помощи СЭМ. В дальнейшем составы маркированы в соответствии с концентрацией модификатора – 1, 3 и 5 мас. % - составы №1, №2 и №3 соответственно. Результаты определения ρ_{cp} представлены на рис. 3. С повышением температуры обжига значение ρ_{cp} возрастает во всем интервале. Максимальное значение соответствуют керамике состава №2, полученной при температуре 925 °С и составляет 3,63 г/см³.

Для состава №1 увеличение плотности незначительно, что говорит о недостаточном количестве модифицирующей добавки. Для состава №3 плотность возрастает до 3,12 г/см³. Открытая пористость P_o уменьшается также во всем интервале температур для всех составов: минимальная пористость, равная 2,2 % соответствует керамике состава №2, полученной при 925 °С. Результаты определения диэлектрических свойств керамики представлены на рисунках 4 и 5.

Наилучшие диэлектрические свойства соответствуют керамике состава №3 при температуре обжига 925 °С – $Q \cdot f$ составляет 838 МГц, а ϵ_r – 21,4. Микроструктура керамики состава №3 представлена на рисунке 6. Для состава №2 при температуре обжига 925 °С микроструктура представлена зернами различной, в основном неправильной формы. Размер зерен изменяется от 1 до 8 мкм.

Закрытая пористость – преимущественно межкристаллическая, размером в среднем 0,2–0,5 мкм. В крупных кристаллах наблюдаются отдельные закрытые внутрикристаллические поры округлой формы размером 0,5–1,0 мкм.

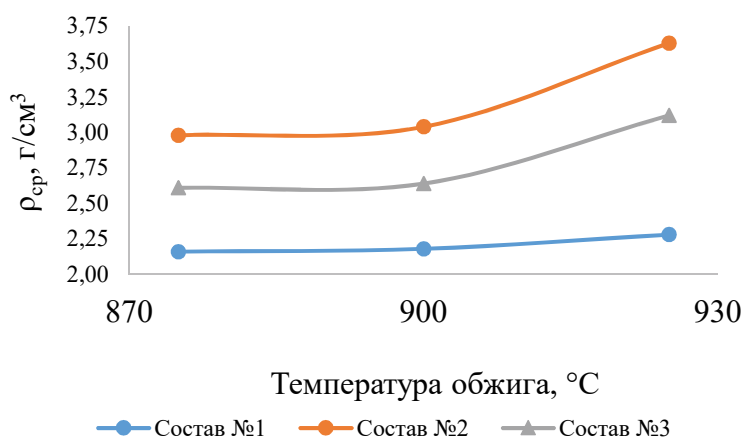


Рисунок 3 – Влияние температуры обжига на среднюю плотность образцов

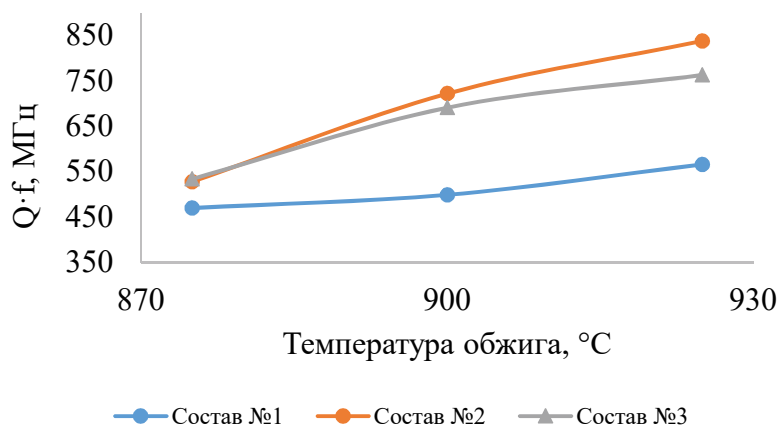


Рисунок 4 – Влияние температуры обжига на значения $Q \cdot f$

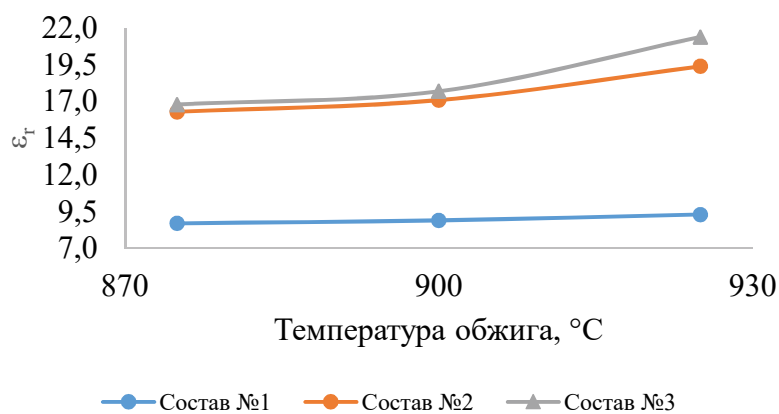


Рисунок 5 – Влияние температуры обжига на значения диэлектрической проницаемости ϵ''

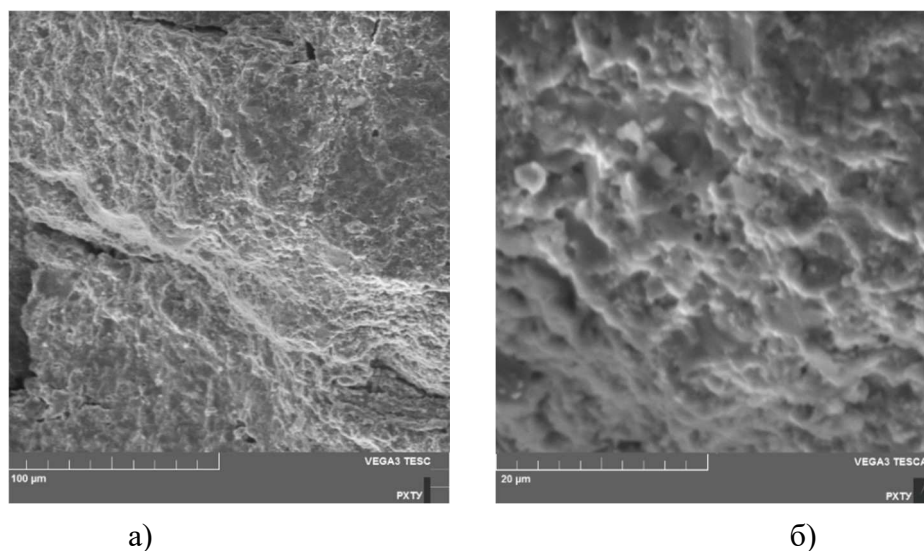


Рисунок 6 – Микроструктура керамики состава №2, полученной при температуре 925 °C; увеличение 1000x (а) и 5000x (б)

Таким образом, в ходе исследования определено, что синтез соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ начинается уже при $800\text{ }^\circ\text{C}$, оптимальными условиями синтеза следует считать $850\text{ }^\circ\text{C}$ ввиду максимального содержания искомой фазы и ее высокой дефектности.

Введение спекающей добавки эвтектического состава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3$ позволяет получить плотный материал уже при температуре обжига $875\text{ }^\circ\text{C}$.

В исследуемом интервале температур и концентраций спекающей добавки наилучший материал получен при введении модификатора в количестве $3,0\text{ мас. \%}$ и при температуре обжига $925\text{ }^\circ\text{C}$.

Полученный материал характеризуется следующими свойствами: средняя плотность $3,63\text{ г/см}^3$, открытая пористость $2,2\text{ \%}$, фактор диэлектрической добротности 838 МГц , диэлектрическая проницаемость ϵ_r $21,4$.

Полученный результат признан удовлетворительным, однако в дальнейшем требуется подбор параметров обжига, с целью получения лучших результатов, а также предотвращения образования внутрикристаллических пор.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90164.

Литература

1. Sebastian, M. T. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties / M. T. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen // International Materials Reviews. – 2015. – Iss. 60, № 7. – P. 392–412.

2. Вартамян, М. А. Керамика с пониженной температурой спекания на основе систем $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3$ / М. А. Вартамян. – дисс. ...к.т.н. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 226 с.

3. George S. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q, $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A= Mg, Zn) ceramics / S. George, M. T. Sebastian // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Iss. 93, №. 8. – P. 2164–2166.