

УДК 666.652.4

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУПРАТОВ МЕТАЛЛОВ (II, IV)

Гундилович Н.Н.<sup>1</sup>, Дятлова Е.М.<sup>1</sup>, Бука А.В.<sup>1</sup>, Попов Р.Ю.<sup>1</sup>, Колонтаева Т.В.<sup>2</sup>

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

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

Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** В работе выполнен синтез керамических материалов на основе купратов кальция, магния, бария, марганца (IV) и титана. Изучены физико-химические (водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность) и электрофизические (удельное объемное электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) свойства керамических материалов, исследованы процессы структуро- и фазообразования при их получении. Практическая значимость результатов НИР заключается в разработке составов сырьевых композиций и технологических параметров получения новых функциональных материалов на основе купратов металлов (II, IV), которые могут быть использованы для различных компонентов электронной техники.

**Ключевые слова:** купрат металла, твердофазный синтез, диэлектрическая проницаемость, структура.

## SYNTHESIS AND STUDY OF CERAMIC MATERIALS BASED ON METAL CUPRATES (II, IV)

Gundilovich N.N.<sup>1</sup>, Dyatlova E.M.<sup>1</sup>, Buka A.V.<sup>1</sup>, Popov R.Yu<sup>1</sup>, Kolontaeva T.V.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University

Minsk, Republic of Belarus

**Abstract.** The synthesis of ceramic materials based on cuprates of calcium, magnesium, barium, manganese (IV) and titanium was carried out on this work. The physicochemical (water absorption, open porosity, apparent density) and electrophysical (volumetric electrical resistivity, dielectric constant, dielectric loss tangent) properties of the ceramic materials have been studied, and the processes of structure and phase formation during their production have been studied. The practical significance of the research results consists in the development of compositions of raw materials and technological parameters for the production of new functional materials based on metal cuprates (II, IV), which can be used for various components of electronic equipment.

**Key words:** metal cuprate, solid-phase synthesis, dielectric constant, structure.

Адрес для переписки: Гундилович Н.Н., ул. Сведлова, 13а, г. Минск, 220006, Беларусь, e-mail: kolgund@mail.ru

**Введение.** Керамические материалы на основе купратов металлов и их твердых растворов находят широкое применение для систем передачи энергии, катодов твердооксидных топливных элементов, химических сенсоров газов и катализаторов. Особое внимание исследователей к купратам металлов обусловлено их способностью проявлять высокотемпературную сверхпроводимость, что позволяет использовать материалы на их основе для создания сверхпроводящих магнитов, соленоидов магнитных ускорителей, сверхпроводящих силовых кабелей, сканеров в медицине, электромагнитных устройств нагрева в металлообработке [1–3].

Физико-химические и, в частности, электрофизические свойства керамических материалов на основе купратов металлов являются структурно-чувствительными, поскольку в значительной степени зависят от особенностей строения кристаллической решетки. В связи с этим большое количество работ посвящено изучению взаимосвязи свойств керамических материалов на основе купратов металлов с их фазовым составом и структурой [2; 3].

В данной работе получены керамические материалы на основе купратов кальция, магния, бария, марганца (IV) и титана, изучены их физико-химические и электрофизические свойства, фазовый состав и структура.

### Материалы и методы исследования.

В качестве сырьевых материалов использованы оксиды: CuO, CaO, MgO, MnO<sub>2</sub>, BaO и TiO<sub>2</sub> квалификации «ч.д.а.».

Получение керамических материалов осуществлялось методом твердофазного спекания по двухстадийной технологии, включающей смешивание исходных компонентов и последующий сухой помол смесей в планетарной мельнице. Измельченные смеси загружались в тигли и обжигались в электрической лабораторной печи при температуре 950 °С, образующиеся спеки подвергались тонкому помолу в планетарной мельнице. Измельченные материалы смешивались со связующим, в качестве которого использовался этанол для получения пресс-порошка. Прессование опытных образцов осуществлялось при давлении 30 МПа. Обжиг образцов выполнялся в электрической печи при температуре 950–1050 °С со

скоростью подъема температуры 10 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре в течение 1–2 ч.

В работе изучены физико-химические (водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность) и электрофизические (удельное объемное электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) полученных керамических материалов. Термические процессы, происходящие при синтезе материалов, исследованы при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура опытных образцов, рентгенофазовым анализом – их фазовый состав.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты ДСК опытных смесей для получения различных купратов металлов (II, IV) позволили установить процессы, происходящие при синтезе исследуемых керамических материалов, и выбрать оптимальные температурно-временные параметры обжига.

Установлено, что при термообработке сырьевой смеси для получения купрата марганца (IV), наблюдаются 4 выраженных эндотермических эффекта. Тепловой эффект при температуре 318,3 °С связан с восстановлением примесного оксида марганца (II) до оксида марганца (IV). При повышении температуры до 543,1 °С происходит переход оксида марганца (IV) в оксид марганца (III). При температуре 820,7 °С  $Mn_2O_3$  переходит в  $\alpha$ - $Mn_3O_4$ . Эндотермический эффект при 938,6 °С связан с плавлением и спеканием материала.

Полученные керамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами: общая усадка составила 7,9–8,3 %, водопоглощение – 950–1050 °С – 8,43–16,89 %; кажущаяся плотность 3040–3340 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость – 17,04–36,52 %.

Определены электрофизические свойства опытных образцов: удельное объемное электрическое сопротивление в интервале температур 20–350 °С составило  $(0,001–0,2) \cdot 10^6$  Ом·м, диэлектрической проницаемостью – 10–500, тангенсом угла диэлектрических потерь –  $(70–489) \cdot 10^{-4}$ .

На основе результатов рентгенофазового анализа полученных керамических образцов установлено, что в качестве преобладающих кристаллических фаз в полученных керамических материалах являются  $Ca_2CuO_3$ ,  $Mg_2CuO_3$ ,  $Mn_3Cu_2O_8$ ,  $BaCuO_2$ ,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  в соответствующих системах. Определяющее значение на фазовый состав оказывает режим обжига, что подтверждается увеличением интенсивности дифракционных максимумов с повышением температуры и продолжительности обжига образцов.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что полученные керамические образцы характеризуются однородной структурой, наблюдается наличие пор со средним

эквивалентным диаметром 2–5 мкм, присутствуют кристаллические образования неправильной формы размером 0,5–2 мкм (рисунок 1).

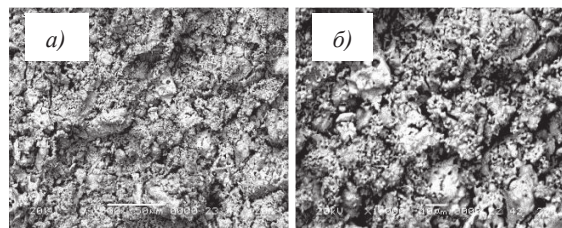


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки образца на основе купрата марганца при увеличениях  $\times 500$  (а),  $\times 1000$  (б)

Установлены зависимости электрофизических свойств (удельного электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь) полученных керамических образцов на основе купратов кальция, магния, бария, марганца (II) и титана от природы и состава материалов, а также от температуры измерения (рисунок 2).

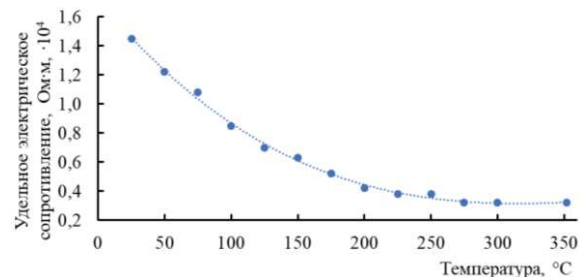


Рисунок 2 – Зависимость удельного электрического сопротивления образца на основе купрата марганца (IV) от температуры

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке составов сырьевых композиций и технологических параметров получения новых функциональных материалов на основе купратов кальция, магния, бария, марганца (IV) и титана, которые могут быть использованы для различных компонентов электронной техники.

#### Литература

1. Теплоемкость, термическое расширение и электропроводность твердых растворов купратов  $Nd_{1-x}Tm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  / А.И. Клындюк [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2006. – № 4. – С. 5–9.
2. Баранов, М.И. Антология выдающихся достижений в науке и технике. Часть 10: открытие и изучение сверхпроводимости материалов / М.И. Баранов // Электротехника и электромеханика. – 2012. – № 5. – С. 3–12.
3. Маркова, Н.В. Термодинамика реакций образования и равновесий точечных дефектов в купрате бария-иттрия / Н.В. Маркова, В.В. Приседский // Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов: Сборник докладов Международной научной конференции к 100-летию проф. Кравченко В.М., Донецк, 10–11 июня 2010 г. – Донецк : Донецкий национальный технический университет, 2010. – С. 52–54.