

УДК 666.65

Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук,
О.Л. РЕЗИНКИН, канд. техн. наук, **С.В. ТИЩЕНКО**, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ BaO – SrO – TiO₂

У статті наведено результати синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук та твердих розчинів системи BaO – SrO – TiO₂. Отримані твердофазним спіканням сегнетокераміки відрізняються стабільністю нелінійних властивостей та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

The results of the segnetoceramic synthesis on the base of compounds and solid solutions of the BaO – SrO – TiO₂ system are presented. Received with help of solid-phase sintering segnetoceramics differ by nonlinear properties' stability and high field-performance data.

Во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, измерительной технике широко используются сегнетокерамические

материалы, которые обладают большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса, высокими электрооптическими свойствами и др. [1]. Данные материалы применяются для изготовления малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов и т.п. [2].

Для получения сегнетокерамики с высокими нелинейными характеристиками представляет интерес трехкомпонентная система BaO – SrO – TiO₂. Ранее были проведены исследования по изучению субсолидного строения этой системы и установлена принципиальная возможность получения материалов с заданными сегнетокерамическими свойствами [3]. Основой сегнетокерамики почти всех типов является сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа, главным образом BaTiO₃ и в отдельных случаях SrTiO₃, а также твердые растворы их бинарных соединений. К сожалению, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза подобных материалов заранее заданного состава. Определены лишь некоторые общие требования к атмосфере, в которой проводится синтез (окислительные, восстановительные, нейтральные среды), области параметров устойчивого синтеза, а также требования к гомогенизации смесей и их дисперсности.

При производстве сегнетокерамики к исходным сырьевым материалам предъявляются жесткие требования по чистоте и однородности химического состава, обусловленные необходимостью получения конечного продукта заданного фазового состава.

Для синтеза материалов системы BaO – SrO – TiO₂ с сегнетоэлектрическими характеристиками в качестве исходных материалов применялись: технический углекислый барий, углекислый стронций марки «ОСЧ», диоксид титана марки «ЧДА» и моноклинный диоксид циркония марки «ХЧ», химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Название сырья	Содержание оксидов, масс. %						
	CaO	BaO	ZrO ₂	SrO	TiO ₂	R ₂ O	ППП
Углекислый стронций марки	0,40	–	–	69,50	–	–	30,10
Диоксид циркония	–	–	99,50	–	–	–	0,50
Углекислый барий	–	59,92	–	–	–	0,40	39,68
Диоксид титана	–	–	–	–	99,50	-	0,50

Для синтеза образцов заданного фазового состава проводилось последовательное измельчение, смешивание и обжиг сырьевых смесей. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов производилось в лабораторной шаровой мельнице в виде шлама (влажность шлама – 35 масс. %) тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 004) [4].

Сушка смеси осуществлялась при температуре 100 – 110 °С до влажности 1 – 2 %. Прессование брикетов – диаметром 50 мм и высотой 30 – 50 мм осуществляли на гидравлическом прессе типа П-125 при давлении прессования 50 МПа.

Обжиг брикетов производился в лабораторной силитовой печи при температуре 1350 °С, со скоростью подъема температуры 6 °С/мин. и изотермической выдержкой при максимальной температуре – 2 часа.

Обожженные брикеты измельчали до остатка 0,1 – 0,5 % на сите № 004.

Обжиг изделий (диски – диаметром 30 мм, высотой 3 – 5 мм, отпрессованные на гидравлическом прессе типа П-125, при давлении прессования 50 МПа) проводили в нейтральной среде при скорости подъема температуры 6 °С/мин в силитовой печи. Температура обжига составила 1370 °С, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа [6].

Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа (рис. 1) на дифрактометре ДРОН-3м ($Co_{k\alpha}$ – излучение, Fe – фильтр).

На дифрактограмме (рис. 1) четко фиксируются дифракционные максимумы, характерные для $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ ($d \cdot 10^{10} = 3,990; 2,822; 2,303; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$). Отмеченный состав твердого раствора установлен на основе анализа межплоскостных расстояний (рис.2).

На рис. 2 представлены данные рентгенографического анализа, соответствующие составам твердых растворов: ▼ – $BaTiO_3$; ● – $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$; ○ – $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$; ◻ – $Ba_{0,67}Sr_{0,33}TiO_3$; ◆ – $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$; □ – $SrTiO_3$.

По представленным межплоскостным расстояниям синтезированный материал соответствует составу (◇ – $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$), что иллюстрируется на рис. 2.

Введение малых добавок ZrO_2 (до 2 %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени свойств. Так составы, на основе $BaTiO_3$ и твердых растворов системы $BaO - SrO - TiO_2$ обнаруживают более высокие нелинейные свойства [7]. Для дальнейших исследований вы-

браны два варианта синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в таблице 2.

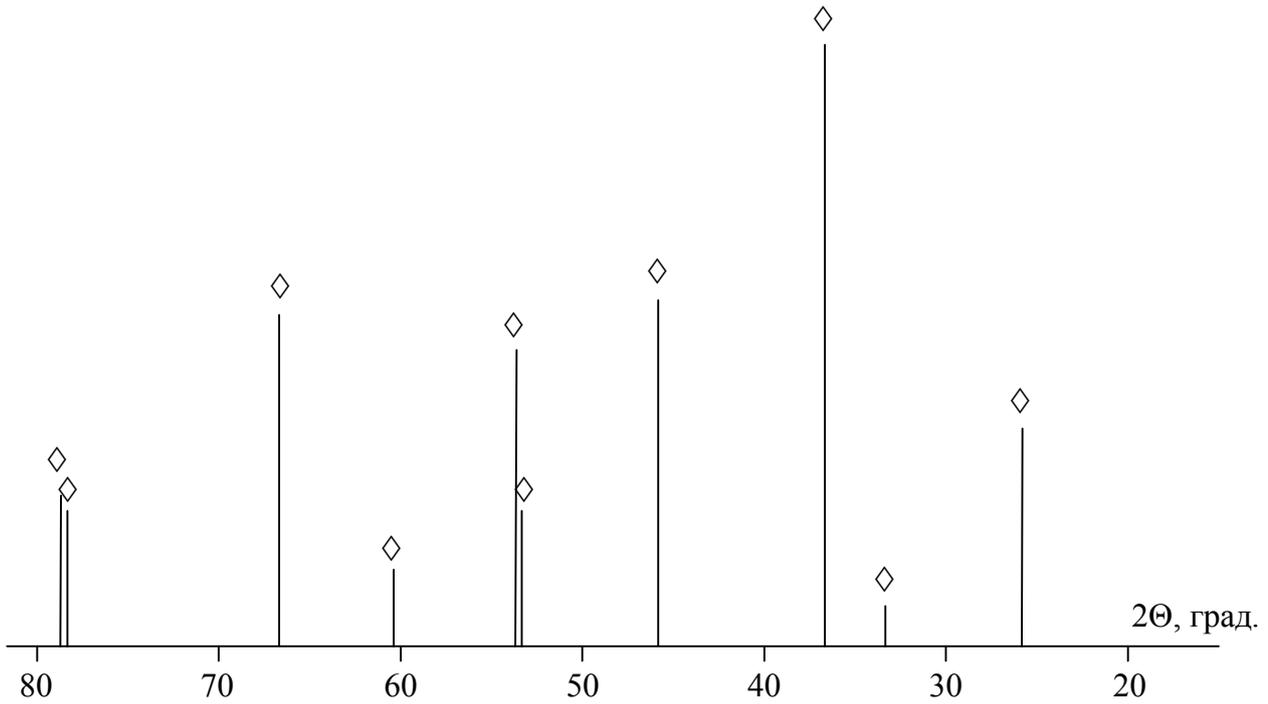


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма синтезированного сегнетокерамического материала

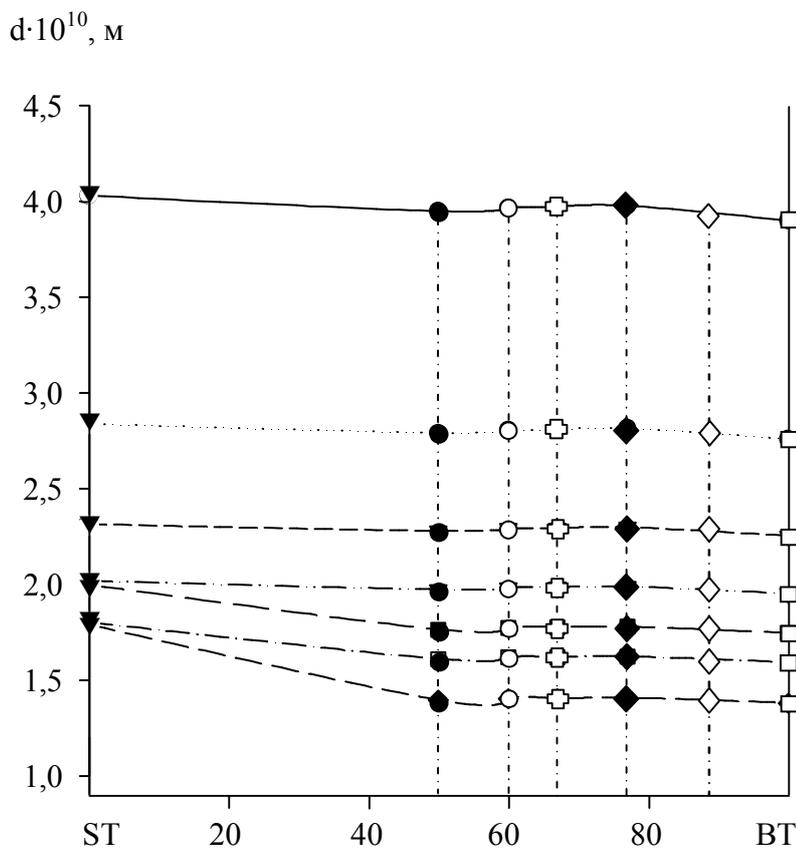


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний (d) кристаллической решетки твердых растворов от их состава в псевдобинарном сечении $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$

Таблица 2

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Материал образцов	Фазовый состав	Химический состав, мас. %			
		BaO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
7-4	Ba _{0,88} Sr _{0,12} TiO ₃	59,38	5,47	35,15	–
24-1	Ba _{0,75} Sr _{0,25} Ti _{0,95} Zr _{0,05}	51,58	11,62	34,04	2,76

Проведенные рентгенографические исследования материала подтвердили наличие в нем заданных фаз (рис. 3).

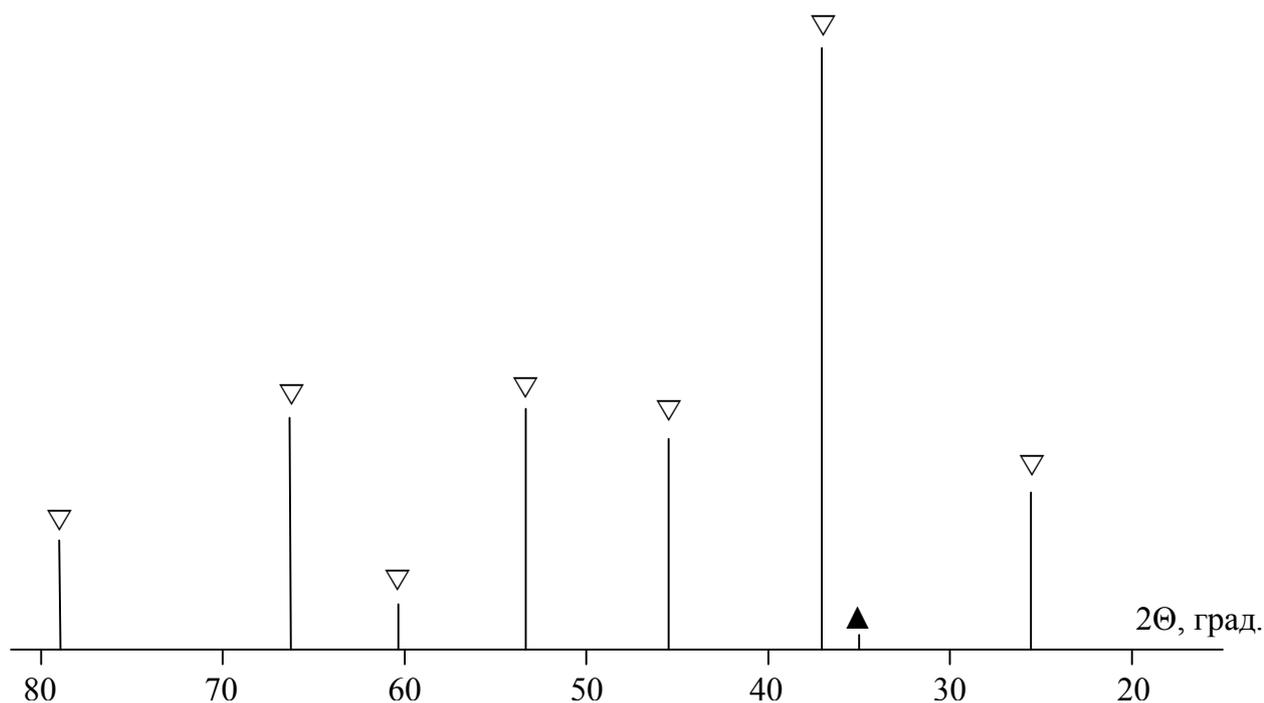


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма сегнетокерамического материала образца 24-1:

▽ – Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O₂, ▲ – ZrO₂.

На рентгенограммах обоих образцов четко фиксируются дифракционные максимумы основных фаз, а для образцов 24-1 (табл. 2), кроме твердого раствора (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ – ($d \cdot 10^{10} = 3,982; 2,822; 2,303; 2,002; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$) наблюдается и незначительный дифракционный максимум характерный для ZrO₂ – ($d \cdot 10^{10} = 2,985$), ориентировочное количество свободного ZrO₂ около 1,5 – 2 %, что свидетельствует о малой растворимости ZrO₂ в твердом растворе (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ при выбранных технологических параметрах синтеза.

Таким образом, в результате проведенных исследований, были разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO₂, обладающие большой диэлектрической проницаемостью,

высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

Список литературы: 1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Кратник Н.Н., Посыков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.: «Наука», 1971. – 476 с. 2. Резинкин О.Л., Вытришко В.В. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42. 3. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Васютин Ф.А., Лисачук Г.В., Прокурня Е.М., Леденев В.В. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO₂. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 4. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Резинкин О.Л., Нагорный А.О. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO₂. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 76 - 82. 5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 6. Kuo-Liang Ying, Tsung-Eong Hsieh .Sintering behavior, microstructure, and dielectric properties of nano-Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ ceramics // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47, № 10. – P. 7947 – 7952. 7. Tsurumi T., J. Li, Hoshina T., Kakemoto H., Nakada M., Akedo J. Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃ – based perovskite dielectrics // Applied Physics. – Letters 91. – 2007. – 182905 с.

Поступила в редколлегию 20.11.08.