

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**ХРИСТИЧ ОЛЕНА ВАЛЕРІЇВНА**



УДК 666.65

**СЕГНЕТОКЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ В СИСТЕМІ BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>  
З НЕЛІНІЙНИМИ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Шабанова Галина Миколаївна**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
головний науковий співробітник  
кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий  
співробітник  
**Пащенко Євген Олександрович**,  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ,  
старший науковий співробітник відділу  
фізико-хімії композиційних алмазовмісних  
матеріалів

кандидат технічних наук, доцент  
**Литовченко Сергій Володимирович**,  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,  
доцент кафедри матеріалів реакторобудування  
і фізичних технологій

Захист відбудеться « 16 » жовтня 2014 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21., технічний корпус (аудиторія 22)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 р.

В.о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради



Тульський Г.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день для отримання сегнетокераміки з високими нелінійними характеристиками представляє інтерес подальша модифікація матеріалів на основі системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  для поліпшення електрофізичних властивостей. Доцільним є проведення подальших теоретичних оцінок необхідної сукупності термодинамічних параметрів для успішного синтезу подібних матеріалів заданого складу. Необхідно враховувати загальні вимоги до атмосфери, в якій проводиться синтез (окисні, відновні, нейтральні середовища), границі області параметрів сталого синтезу, а також вимоги до гомогенізації сумішей і їх дисперсності.

Вимоги до створення елементів сучасної техніки обумовлюють перспективність розробки сегнетокерамічних матеріалів нового типу, які мають комплекс заданих експлуатаційних характеристик, що дозволить вирішити задачу розробки високовольтної імпульсної техніки по створенню робочого тіла генератора надпотужних ударних електромагнітних хвиль.

Досліди повної будови системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  в області субсолідуса дає можливість створення нових сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук даної системи. Таким чином теоретичне і експериментальне дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  і створення сегнетокерамічних матеріалів на основі її композицій є актуальною задачею, яка обумовила напрям дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» в рамках держбюджетних НДР МОН України: «Створення теоретичної концепції отримання спеціальних в'язучих з направленим регулюванням твердофазних реакцій обміну в системі  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ » (№ ДР 0109U002415); «Дослідження розподілу електромагнітних хвиль у середовищах з нелінійними електрофізичними властивостями» (№ ДР 0105U008736); «Розробка методів створення нелінійних керамічних діелектричних середовищ з поліпшеними імпульсними електромагнітними властивостями» (№ ДР 0112U000415); а також в рамках творчої співдружності з кафедрою теоретичних основ електротехніки та з НДПКІ «Молнія» НТУ «ХПІ», де здобувач був виконавцем окремих етапів теоретичних і практичних досліджень.

**Мета і завдання досліджень.** Метою дослідження є удосконалення технології сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  заданого фазового складу і структури з покращеним комплексом експлуатаційних характеристик.

Для досягнення мети поставлені *задачі*:

- сформуувати базу термодинамічних даних бінарних сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  для прогнозування фазового складу сегнетокерамічних матеріалів;
- теоретично встановити субсолідусну будову трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , здійснити її тріангуляцію, надати геометро-топологічну характеристику фаз системи;

- визначити перспективну концентраційну область системи для отримання сегнетокерамічних матеріалів з необхідними електрофізичними характеристиками;

- експериментально визначити вплив виду та кількості модифікуючих добавок на структурнозалежні властивості синтезованих матеріалів на основі сполук системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Провести аналіз особливості механізму фазоутворення при отриманні сегнетокерамічних матеріалів;

- розробити технологію отримання сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> та отримати матеріали з високою діелектричною проникністю, відносно низькими діелектричними втратами, високою електричною і механічною міцностями і малим часом релаксації при нормальних температурах.

*Об'єкт дослідження* – процеси фазових і структурних змін при синтезі складів, що належать перспективній області системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, з комплексом електрофізичних властивостей.

*Предмет дослідження* – закономірності та особливості твердофазних взаємодій твердих розчинів трикомпонентної системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>.

**Методи дослідження.** Для дослідження будови трикомпонентної системи і для розрахунку напрямків протікання реакцій використовувалися фундаментальні закони рівноважної термодинаміки і термодинамічні методи аналізу твердофазних хімічних реакцій.

Експериментальні дослідження фазового складу і мікроструктури матеріалів проводилися з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазного (дифрактометр ДРОН-3М), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і універсальний мікроскоп NU-2Е), електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope). Фізико-механічні та електрофізичні властивості розроблених матеріалів досліджені у відповідності зі стандартними і спеціальними методиками для дослідження сегнетокерамічних матеріалів. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків проводилася з використанням пакету програм Microsoft Office Excel.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість отримання сегнетокерамічних матеріалів на основі композицій системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, які характеризуються високими показниками електричної і механічної міцностей, високою діелектричною проникністю і відносно низькими діелектричними втратами, малим часом релаксації в електромагнітних полях високої напруженості при температурах 40 – 50 °С.

2. Вперше розраховано термодинамічні константи для сполук системи: Ba<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>, Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>, Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, відсутні в довідковій літературі, що дозволило сформулювати скориговану термодинамічну базу констант сполук, які входять в систему BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>.

3. Встановлено термодинамічно стабільні бінарні і потрійні комбінації фаз в системі BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> і проведена тріангуляція системи при температурі синтезу матеріалів 1350 – 1380 °С. Установлено, що система розбивається на 11 елементарних трикутників, які відрізняються за геометро-топологічними характеристиками. Виконана геометро-топологічна характеристика фаз у зазначеній системі, що

дозволило виділити область, оптимальну для отримання сегнетокерамічних матеріалів із заданими експлуатаційними характеристиками.

4. Експериментально досліджено процеси фазоутворення і встановлено, що у вихідній сировинній суміші синтезується ряд сполук з різним стехіометричним співвідношенням як оксидів лужноземельних елементів – барію та стронцію, так і оксидів титану і цирконію, що доводить наявність безперервного ряду твердих розчинів в обраній оптимальній області. Разом з тим, при температурі 1300 °С і ізотермічній витримці 2 години спек містить, в основному, необхідну фазу – твердий розчин складу  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ . Доведено, що взаємодія оксидів з помітною швидкістю починає протікати вже при 900 °С і практично закінчується при 1300 °С (при 900, 1000, 1100, 1200 і 1300 °С вступає в реакцію приблизно 14,8; 70,38; 84,32; 86,95 і 94,46 мас. % ВаО відповідно). Встановлено значення енергії активації ( $Q = 246,93$  кДж/моль) та константа швидкості протікання реакції ( $K = 125,89 \cdot e^{\frac{-246,93}{RT}}$ ).

5. Проведено аналіз мікроструктури синтезованого сегнетокерамічного матеріалу, в якій ідентифіковано кристали зі структурою перовскіту. Спостерігається високий ступінь завершеності розвитку зерен і міжкристалічних границь у вигляді нескінченно тонких шарів аморфізованих фаз того ж складу, що і кристали. У той же час, зерна не мають повного огранювання ідеальних бездефектних тетрагональних кристалів, будучи твердим розчином титанатів барію та стронцію з високим ступенем структурного упорядкування.

**Практична значимість отриманих результатів** для електроенергетики та радіоелектроніки полягає у розробці складів сегнетокерамічних матеріалів, встановленні технологічних параметрів синтезу і визначенні фізико-механічних та електрофізичних властивостей отриманих матеріалів: відносна діелектрична проникність в полях з електричною напруженістю ( $E$ ) –  $10^3 \div 5 \cdot 10^3$  В/м при температурах близьких до температури Кюрі ( $T_K$ ), яка складає  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; тангенс кута діелектричних втрат - ( $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ ) не більше 30; межа міцності при вигині ( $\sigma_{\text{виг}}$ )  $\sim 100$  МПа, уявна щільність ( $\rho_y$ ) = 5100 кг/м<sup>3</sup>, питомий об'ємний опір ( $\rho_v$ )  $(0,4 - 1,2) \cdot 10^6$  Ом·см при 20 °С. Розроблено моделі і створена прес-форма для отримання елементів високовольтної форміруючої лінії з сегнетокерамічних матеріалів дослідженої системи.

Апробація розроблених сегнетокерамічних матеріалів і дослідних елементів проводилася в умовах кафедри теоретичних основ електротехніки (ТОЕ) НТУ «ХП».

Випробування виробів з раціонального складу розробленого сегнетокерамічного матеріалу, що використовується як робоче тіло високовольтних форміруючих пристроїв, проведені з позитивним висновком в умовах Науково-дослідного та проектно-конструкторського інституту «Молнія». На випуск експериментальної партії сегнетокерамічного матеріалу підготовлена технічна документація: технічні умови і технологічний регламент.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» і використано при викладанні курсу «Кераміка технічного та біомедичного призначення, радіаційнос-

тійкі матеріали» за спеціальністю 05130104 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Основні положення та результати дисертаційної роботи виконані особисто здобувачем, а саме, розрахунок термодинамічних констант бінарних сполук досліджуваної системи, відсутніх у довідковій літературі; триангуляція трикомпонентної системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> і її геометро-топологічна характеристика; визначено вплив допуючих добавок на експлуатаційні властивості матеріалів; кінетичні дослідження і визначення раціональних параметрів синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи; визначення властивостей експериментальних зразків матеріалів; розробка ТУ і моделі пресформи для виготовлення елементів, що використовуються як робоче тіло високовольтних форміруючих пристроїв. Напрямок досліджень, аналіз та обговорення результатів проводилися здобувачем спільно з науковим керівником. Вибір методик визначення електрофізичних властивостей матеріалів та виробів, а також магнетронне напилення електродів здійснювалося спільно з кафедрою ТОЕ НТУ «ХП».

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались й обговорювались на: X, XVI і XVIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2002, 2008, 2010 р.); I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2010, 2011, 2012, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013 р.), а також на науково-методичних семінарах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», та міжкафедральному семінарі кафедр «Хімічна технологія в'язучих матеріалів» та «Хімічна технологія кераміки та скла» в Українському державному хіміко-технологічному університеті (м. Дніпропетровськ, 2014 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 16 робіт, з них 9 статей у фахових виданнях України, 1 – в іноземному періодичному фаховому виданні, 6 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації складає 202 сторінки; включає 54 рисунки по тексту; 49 рисунків на 27 сторінках; 21 таблиця по тексту; 2 таблиці на 2 сторінках; список використаних джерел із 148 найменувань на 14 сторінках; 7 додатків на 23 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано наукове і практичне значення отриманих результатів, сформульована мета і визначені методи її досягнення, а також дана загальна характеристика роботи.

**Перший розділ** присвячений аналізу науково-технічної літератури, що висвітлює питання існуючих в даний час напрямків отримання сегнетокерамічних матеріалів і виробів на їх основі. Розглянуто основні особливості кристалічної структу-

ри сегнетокерамічних матеріалів, а також надано аналіз сучасної будови трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  і бінарних підсистем, які входять до її складу. Показана практична придатність для вирішення поставлених завдань сегнетокераміки на основі твердих розчинів титанатів барію та стронцію з різними модифікуючими добавками.

Аналіз довідкової літератури виявив недостатність для формування повної бази термодинамічних констант даних для деяких сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , а також доцільність вивчення субсолідусної будови системи в інтервалі температур синтезу матеріалів, як основи розробки нових видів матеріалів.

Визначено перспективний напрямок дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи та розробки нових сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук досліджуваної системи з введенням модифікуючих добавок для досягнення заданих експлуатаційних параметрів.

**У другому розділі** наведена характеристика сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик експериментальних досліджень, наведено опис розрахункових методів використаних у дисертаційній роботі.

Для дослідження трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  запропоновано використовувати комплекс сучасних методів аналізу багатокомпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний. Вихідні термодинамічні дані розраховані за допомогою стандартних методик. Обробка результатів досліджень, розрахунок геометро-топологічних характеристик проводився за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, електрофізичні дослідження виконувались спільно з кафедрою теоретичних основ електротехніки НТУ «ХП».

Визначення фазового складу продуктів випалу отриманих матеріалів проводилось із залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і універсальний мікроскоп NU-2E), електронної мікроскопії (JSM-840 scanning microscope).

З використанням осцилографічного методу вимірювалися сегнетоелектричні нелінійні параметри (відносна діелектрична проникність, діелектричні втрати); фізико-механічні властивості сегнетокерамічних матеріалів визначалися у відповідності зі стандартними методиками.

**У третьому розділі** теоретично досліджено будову трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  в області субсолідуса. Проведено розрахунки термодинамічних констант для бінарних сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ . Сформовано скориговану базу термодинамічних констант ( $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ , коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p = f(T)$ ), яка необхідна для мінімізації експериментів при отриманні сегнетокерамічних матеріалів заданого фазового складу з прогнозованими електрофізичними властивостями.

Проведено термодинамічний аналіз взаємних твердофазних реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , і встановлені стабільні пари і потрібні комбінації співіснуючих фаз. Встановлено, що при температурі вище  $1350^\circ\text{C}$  в трикомпонентній системі  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  співіснують фази, що зумовлюють існування наступних коннод:  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ;  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3$ ;

$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{TiO}_5$ ;  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaO}$ ;  $\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO}$ . Співіснування фаз, спрогнозованих теоретичними розрахунками, встановлено експериментально і підтверджено рентгенофазовими дослідженнями зразків відповідних складів.

Триангуляція трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  з урахуванням 13 стабільних фаз при температурі  $1380^\circ\text{C}$  і вище представлена на рис. 1.

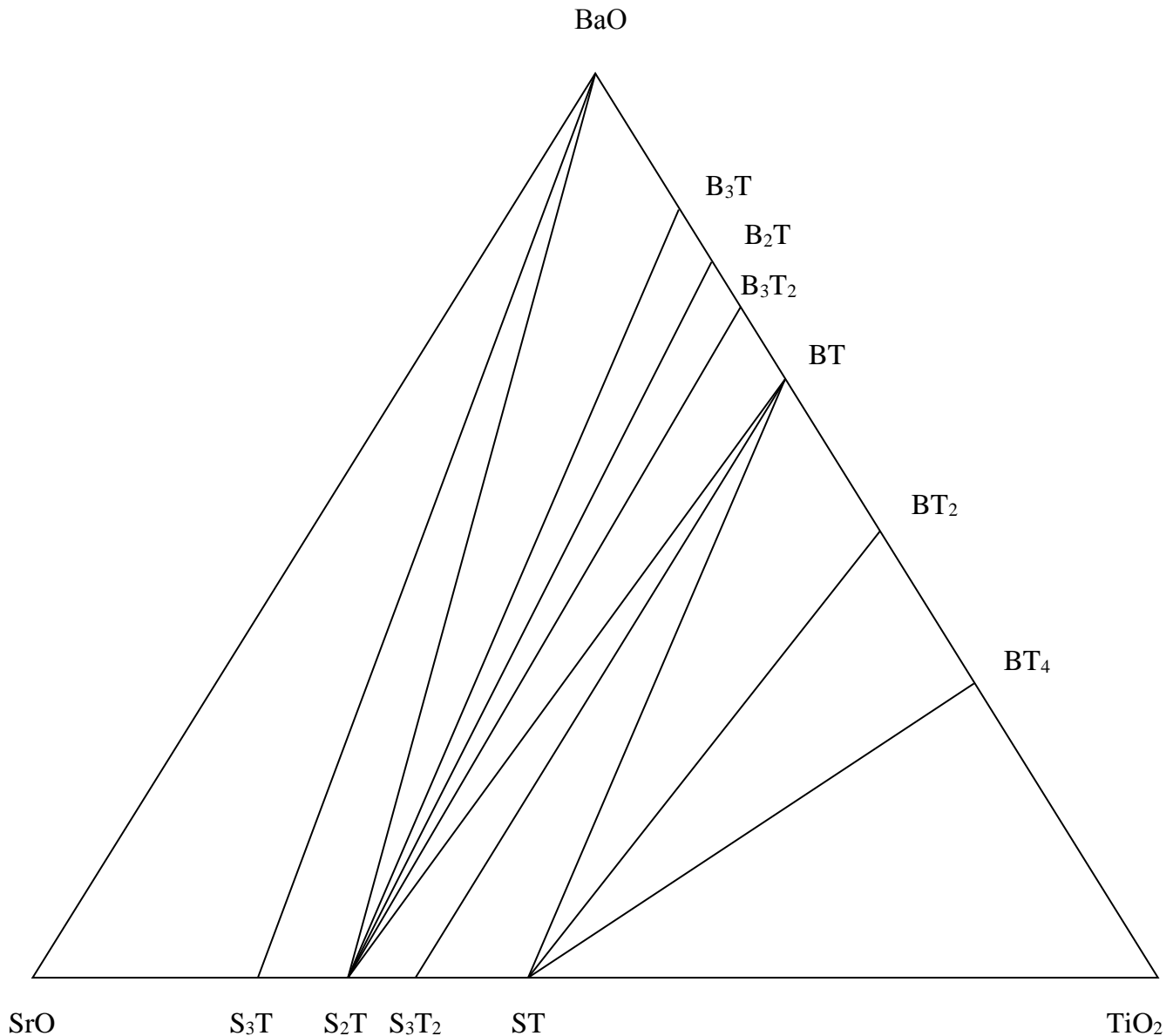


Рисунок 1 – Триангуляція системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  при  $1380^\circ\text{C}$  (B –  $\text{BaO}$ ; S –  $\text{SrO}$ ; T –  $\text{TiO}_2$ ).

Геометро – топологічна характеристика сполук представлена в табл. 1.

Найбільшу ймовірність існування в системі мають фази:  $\text{SrTiO}_3$  (0,1452);  $\text{BaO}$  (0,1293);  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (0,1215), які співіснують з найбільшою кількістю фаз та мають найбільшу площу існування і, як наслідок, значну область стабільності в розглянутій системі.



Геометро–топологічна характеристика фаз системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>

№ п/п	Сполука	У скількох трикутниках існує	Зі скількома фазами співіснує	Сумарна площа існування, S	Ймовірність існування, ω
1	BaO	3	4	0,3880	0,1293
2	SrO	1	2	0,2000	0,0667
3	TiO <sub>2</sub>	1	2	0,1792	0,0597
4	SrTiO <sub>3</sub>	4	5	0,4356	0,1452
5	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	6	7	0,3644	0,1215
6	Sr <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>	2	3	0,2800	0,0933
7	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	3	0,1056	0,0352
8	BaTiO <sub>3</sub>	4	5	0,2584	0,08613
9	BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	3	0,1904	0,0635
10	BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	2	3	0,2744	0,0915
11	Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	2	3	0,0792	0,0264
12	Ba <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>	2	3	0,1512	0,0504
13	Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	3	0,0936	0,0312
	Сума			3,000	1,000
	Max			0,4356	0,1452
	Min			0,0792	0,0312

Розраховані температури плавлення і склади евтектик для бінарних і потрійних перетинів системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, в тому числі для перспективного трикутника Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> – BaTiO<sub>3</sub> – SrTiO<sub>3</sub>, температура евтектики якого складає 1405 °С, що важливо було враховувати при установленні технологічних параметрів синтезу.

У четвертому розділі представлені результати розробки технології отримання сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>.

Експериментально досліджено вплив виду та кількості допуючих добавок на діелектричні властивості сегнетокерамічних матеріалів на основі композицій системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Можливості варіювання властивостей сегнетокерамічних матеріалів за рахунок гетеро- та ізовалентного заміщень в катіонних підгратках твердих розчинів засновані на зміні параметрів кристалічної решітки при збереженні структури матеріалу. У барійстронцієвих титанатах можна провести катіонне заміщення барію або стронцію, а також титану. Крім вихідних сировинних матеріалів як допуючі добавки застосовували: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (реактиви ЧДА).

Введення допуючих катіонів Bi<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup> та Mn<sup>2+</sup> в розроблені сегнетокерамічні матеріали необхідної нелінійності у властивостях не забезпечило. У зразках з добавкою полівінілацетату і 0,3 % розчину Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> отримано негативні результати – зниження механічної та електричної міцностей.

Склади, що містять BaTiO<sub>3</sub> та PbZrO<sub>3</sub> або PbTiO<sub>3</sub>, мають точку Кюрі вище 120 °С; їх нелінійні властивості виявляються так само слабо, як і у титанату барію або ще слабше. Склади, що містять BaTiO<sub>3</sub> і невеликі добавки BaZrO<sub>3</sub> або BaSnO<sub>3</sub>, мають температуру Кюрі нижче 120 °С і виявляють більш високі нелінійні властивості, ніж титанат барію, або склади перетину BaTiO<sub>3</sub> – SrTiO<sub>3</sub>. За результатами

електрофізичних досліджень зразків (метод Соєра-Тауера) обрано варіант синтезованого матеріалу складу  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ .

Із залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу досліджено твердофазні процеси в інтервалі температур 900 – 1300 °С, що відбуваються у сировинній суміші, які містять оксиди стронцію, барію і титану. Виявлено, що взаємодія оксидів з помітною швидкістю починає протікати вже при 900 °С і фактично закінчується при 1300 °С (при температурах 900, 1000, 1100, 1200 і 1300 °С вступає в реакцію приблизно 14,8; 70,38; 84,32; 86,95 і 94,46 мас. % ВаО відповідно). У низькотемпературній області зростання швидкості процесу синтезу обмежується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на межі розділу фаз і тільки після утворення безперервного ряду продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу лімітується дифузиею оксидів (рис. 2).

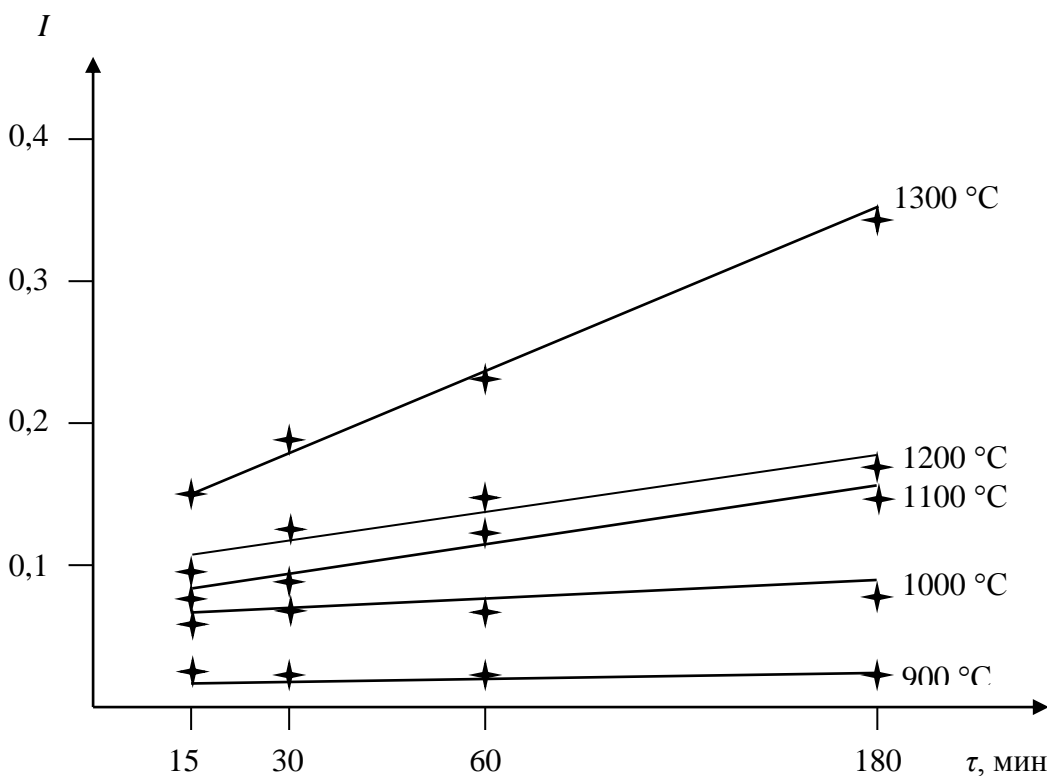


Рисунок 2 – Залежність швидкості реакції ( $I$ ) від температури та часу витримки ( $\tau$ ).

Розрахована константа швидкості процесу фазоутворення, яка представлена залежністю

$$K = 125,89 \cdot e^{\frac{-246,93}{RT}},$$

де  $R$  – універсальна газова стала ( $R = 8,314 \cdot 10^3$  Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Встановлено, що процеси фазоутворення в дослідженій системі ВаО – SrO –  $\text{TiO}_2$  відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга – Броунштейна, а раціональна температура і ізотермічна витримка випалу синтезованої сегнетокераміки на основі композицій досліджуваної системи відповідають значенням 1350 °С і 2 години, що гарантовано ви-

значає досягнення заданого складу. Проведеними рентгенографічними дослідженнями матеріалів, синтезованих при обраних технологічних параметрах, доведено утворення з суміші сировинних матеріалів гомогенного твердого розчину складу  $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$  (рис. 3).

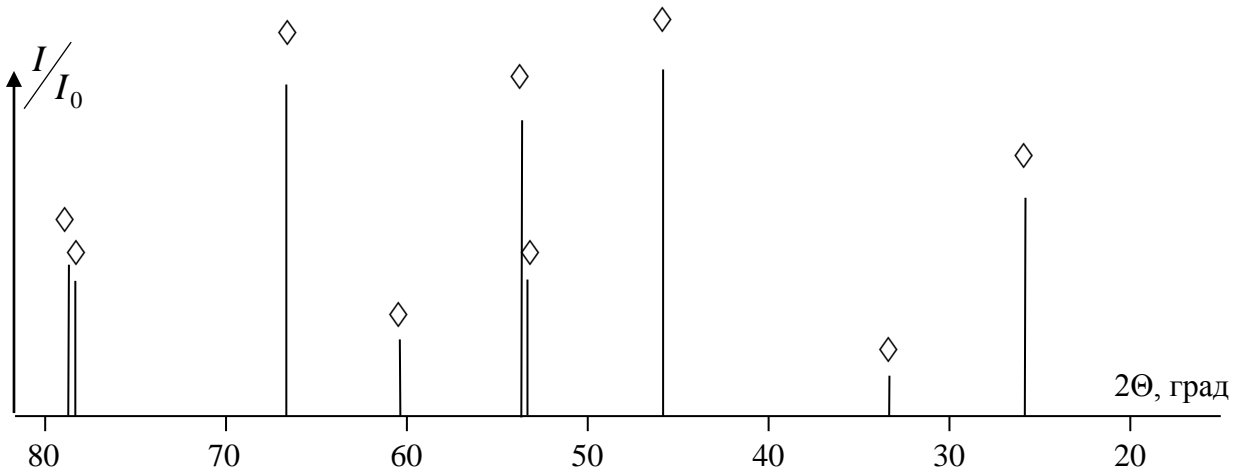


Рисунок 3 – Штрих-рентгенограма зразка складу  $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$ : ◇ –  $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$ .

Отримані дані оптимального складу підтверджені рентгенографічними дослідженнями (рис. 4).

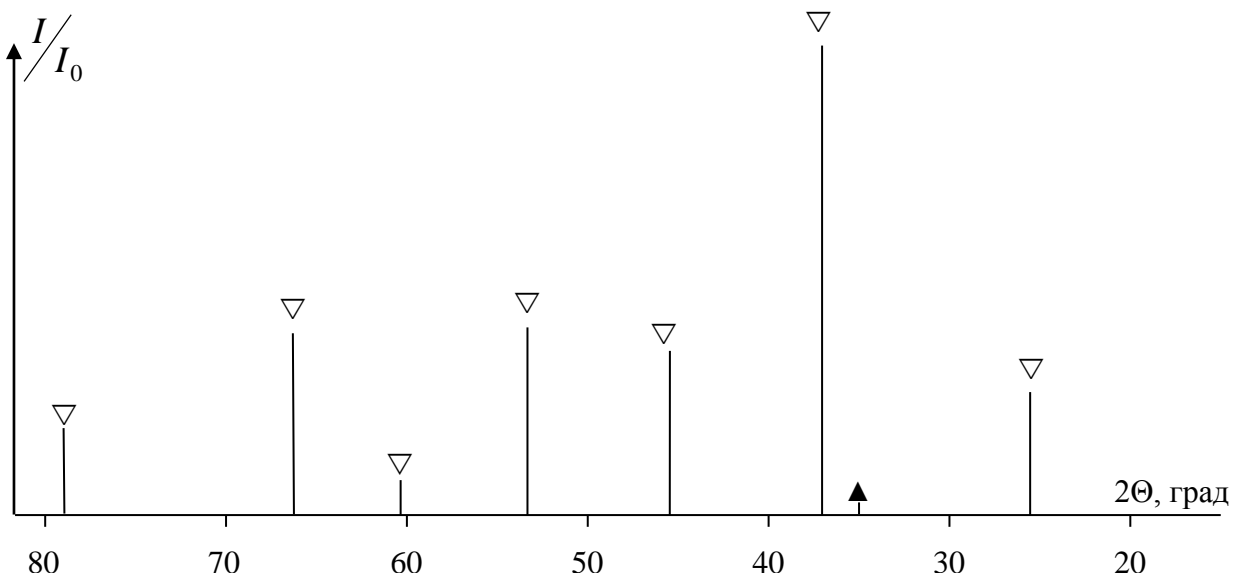


Рисунок 4 – Штрих-рентгенограма матеріалу складу  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$ :

▽ –  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$ , ▲ –  $\text{ZrO}_2$ .

Варіюванням оксидного складу матеріалу (від 50 % до 88 %  $\text{BaTiO}_3$ ), виду та кількості модифікуючих добавок ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) на структурнозалежні та електрофізичні властивості розроблених сегнетокерамічних матеріалів; обрано базовий варіант – допуюча добавка  $\text{ZrO}_2$  (до 2 мас. %) до твердого розчину з 88 мол. %  $\text{BaTiO}_3$  і 12 мол. %  $\text{SrTiO}_3$  (рис. 3), що характеризується високими показниками властивостей (міцність на вигин  $\sim 80$  МПа; уявна густина  $\rho_k = 5100$  кг/м<sup>3</sup>, відносна діелектрична проникність в

полях  $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  В/м при температурах близьких до  $T_K$  становить  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; тангенс кута діелектричних втрат складає  $(\text{tg}\delta \cdot 10^3)$  не більше 30, що відповідає технічним вимогам матеріалу формуючої лінії (рис. 5)).

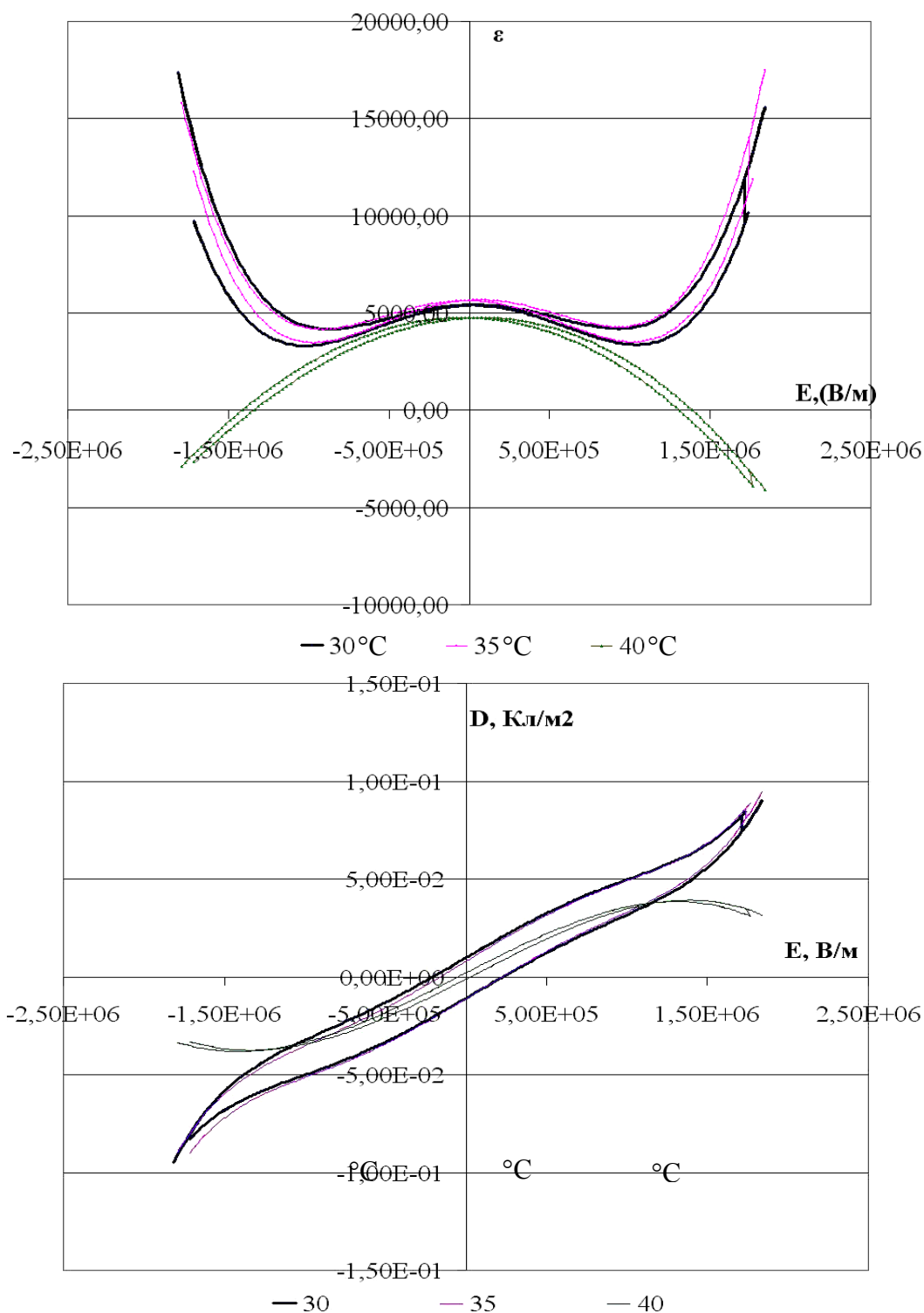


Рисунок 5 – Діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) та петля гістерезису зразка  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ .

Структура сегнетокерамічного матеріалу оптимального складу досліджувалася за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102 (рис. 6).

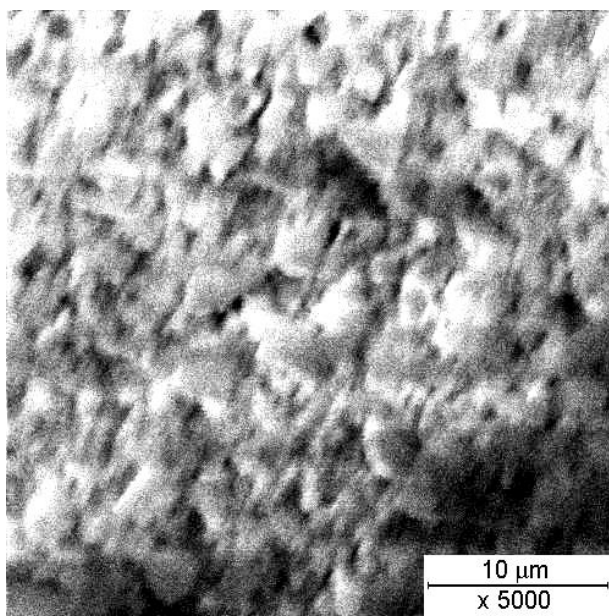


Рисунок 6 – Електронна фотографія мікроструктури поверхні сегнетокерамічного матеріалу оптимального складу.

У мікроструктурі матеріалу ідентифіковані кристали зі структурою перовскіту (найпростіша кристалічна структура, яка виявляє сегнетоелектричні властивості). Спостерігається високий ступінь завершеності розвитку зерен і міжкристалічних границь у вигляді безперервних тонких шарів аморфізованих фаз того ж складу, що і кристали. У той же час, зерна не мають повного огранювання ідеальних бездефектних тетрагональних кристалів, будучи твердим розчином титанатів барію та стронцію з високим ступенем структурного упорядкування. Аморфізований прошарок виконує роль еластичної упаковки в мікроструктурі окремих кристалів. Структура щільна, окремі ізольовані пори до 1,5 – 2 мкм вкрай рідкісні.

В результаті проведених досліджень встановлено, що за своїми фізико-механічними і технічними характеристиками зразки сегнетокерамічних матеріалів розроблених складів перспективні для використання як елементів формуючої лінії електромагнітних хвиль високої напруженості (табл. 2).

Таблиця 2

**Експлуатаційні характеристики розроблених сегнетокерамічних матеріалів**

Найменування показника	Розроблений матеріал	Сегнетокерамічний матеріал (ГОСТ 20419-83)
Щільність уявна, $\rho_k$ , кг/м <sup>3</sup>	5100	> 4000
Відкрита пористість, $P_k$ , %	< 1	< 1
Границя міцності на згин, $\sigma_z$ , МПа	121	50
Відносна діелектрична проникність, $\epsilon$ , при частоті 50 Гц	4000 – 12000	350 – 3000
Питомий об'ємний опір, $\rho_v$ , Ом·см, при 20 °С	$(0,4 - 1,2) \cdot 10^6$	$10^{10}$
Електрична міцність, $E_m$ , кВ/мм, при частоті 50 Гц	2,5	2

У п'ятому розділі наведено результати випуску експериментальної партії сегнетокерамічного барійстронційтитанцирконієвого матеріалу, що виготовлена в лабораторних умовах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ

«ХПІ». Визначено особливості підготовки поверхні виробів і нанесення електродів. Виготовлена дослідно-експериментальна партія складнопрофільних виробів з розроблених сегнетокерамічних матеріалів, технологічна схема представлена на рис. 7. Випробування експлуатаційних властивостей виготовлених елементів високовольтної форміруючої лінії проводилися на кафедрі ТОЕ НТУ «ХПІ» і в НДПКІ «Молнія».

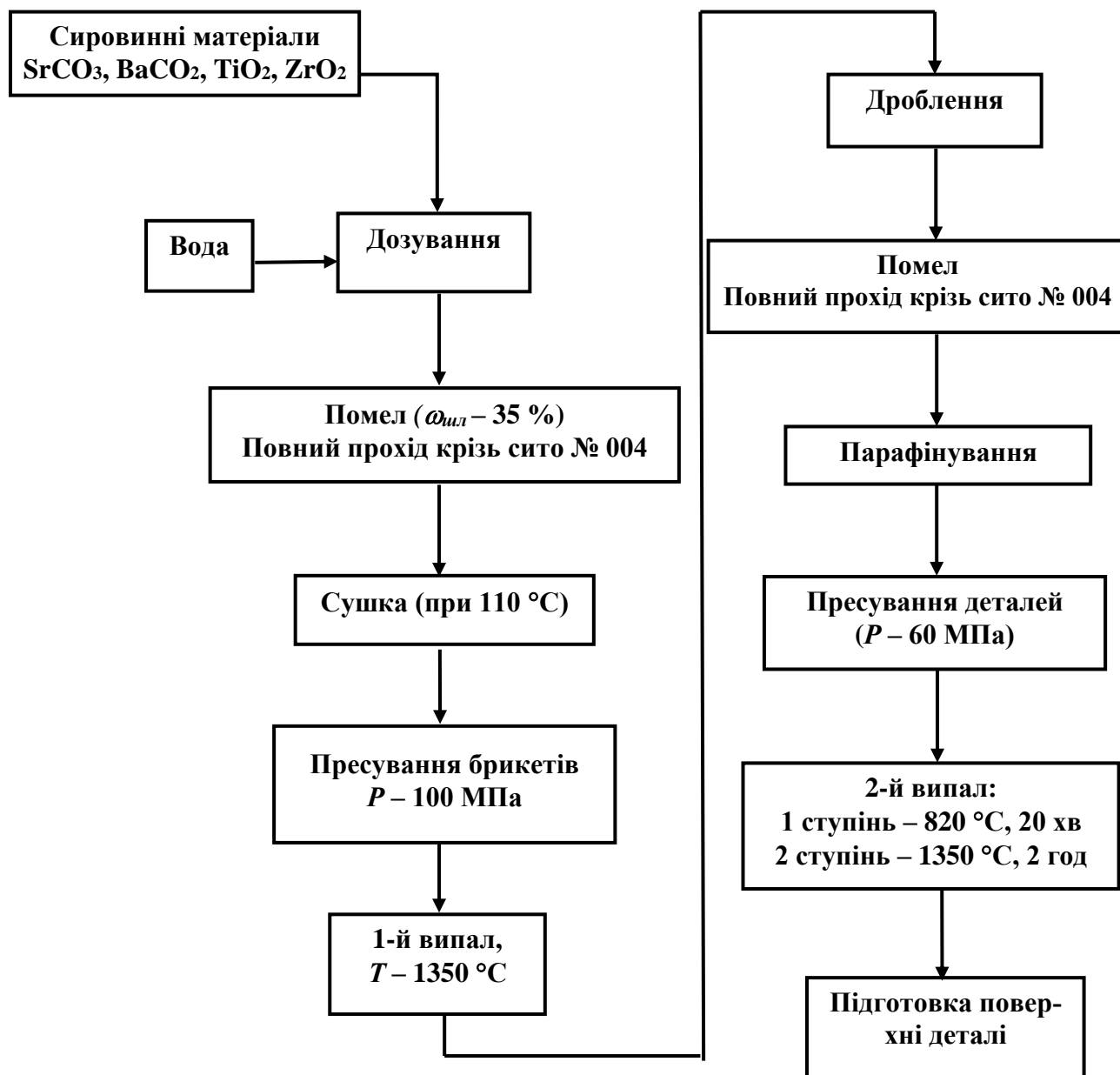


Рисунок 7 – Технологічна схема виготовлення деталі елементів високовольтної форміруючої лінії.

Проведена первинна апробація перспективних варіантів отримання шаруватого сегнетомагнітного композиту з розроблених сегнетокерамічних матеріалів.

У додатках наведено акти випуску та випробувань дослідно-експериментальної партії синтезованого сегнетокерамічного матеріалу, технічну документацію на випуск дослідно-експериментальної партії, акти випуску та випробувань дослідно-експериментальної партії деталей хвилеводу з розроблених матеріалів,

довідка про впровадження матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу.

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішена науково-практична задача отримання сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , які утворюють тверді розчини заданого складу і кристалічної структури. Таким чином досягається висока нелінійність діелектричної проникності, низькі діелектричні втрати, висока електрична і механічна міцності матеріалу для створення потужних генераторів і загострювачів електричних і магнітних полів. За результатами досліджень зроблені наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання сегнетокерамічних матеріалів на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , які мають високі характеристики міцності, низькі значення пористості, високі сегнетоелектричні показники.

2. Розраховано вихідні термодинамічні константи сполук системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , відсутні в довідковій літературі:  $\text{Ba}_3\text{TiO}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_3\text{TiO}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , що дозволило скоригувати базу термодинамічних даних для бінарних сполук системи.

3. Теоретично досліджено субсолідусну будову трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ , виконано повне розбиття системи на елементарні трикутники і встановлені стабільні бінарні і потрійні комбінації сполук у температурному інтервалі до  $1350 - 1380$  °C. Виявлено, що система розбивається на 11 елементарних трикутників, для яких розраховані площі існування і дана геометро-топологічна характеристика фаз, які входять до складу дослідженої системи.

4. Обрано раціональну область, яка обмежена сполуками  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$ , для отримання сегнетокерамічних матеріалів із заданими електрофізичними властивостями і розраховані температура та склад евтектик.

5. Експериментально визначено вплив хімічного складу, а також виду та кількості добавок на структурозалежні властивості синтезованих матеріалів сегнетокераміки. Визначено їх електрофізичні властивості в різних режимах і умовах: значення діелектричної проникності, пробивної напруги, діелектричні втрати і електрична міцність. Встановлено вид оптимальної допуючої добавки ( $\text{ZrO}_2$ ) і її раціональну кількість (до 0,05 мол. %).

6. Експериментально досліджено процеси фазоутворення і встановлено, що у вихідній сировинній суміші синтезується ряд сполук з різним стехіометричним співвідношенням як оксидів лужноземельних елементів – барію та стронцію, так і оксидів титану і цирконію, що доводить наявність безперервного ряду твердих розчинів в обраній оптимальній області. Разом з тим, при температурі  $1300$  °C і ізотермічній витримці 2 години спек містить, в основному, необхідну фазу – твердий розчин складу  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ . Експериментально доведено, що взаємодія оксидів з помітною швидкістю починає протікати вже при  $900$  °C і практично закінчується при  $1300$  °C (при  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$ ,  $1200$  і  $1300$  °C вступає в реакцію приблизно 14,8; 70,38; 84,32; 86,95 і 94,46 мас. %  $\text{BaO}$  відповідно). Встановлено значення енергії активації ( $Q = 246,93$  кДж/моль).

7. Розроблено сегнетокерамічні матеріали складу  $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  з високими значеннями експлуатаційних характеристик: максимальна діелектрична проникність при температурі  $40\text{ }^\circ\text{C}$  – 12000, електрична міцність зразків при впливі випробувальних імпульсів тривалістю 10 мкс – 80 МВ/м, тривалість переходу в поляризований стан при зниженні діелектричної проникності в 4 рази в порівнянні з її початковим значенням – 20 нс; уявна щільність отриманих матеріалів ( $\rho_y$ ) =  $5100\text{ кг/м}^3$ ; відкрита пористість ( $\Pi_v$ ) < 1 %; межа міцності на вигин ( $\sigma_{\text{виг}}$ ) близько 100 МПа; електрична міцність ( $E_{\text{гр}}$ ) 2,5 кВ/мм, при частоті 50 Гц; питомий об'ємний опір ( $\rho_v$ )  $(0,4 - 1,2) \cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

8. Спроектвана, виготовлена і застосована модель для створення елемента форміруючої лінії електромагнітних хвиль високої напруженості. Проведена дослідно-експериментальна апробація розроблених сегнетокерамічних матеріалів і дослідних елементів в умовах кафедри ТОЕ НТУ «ХП».

Контрольні випробування виробів з розробленого сегнетокерамічного матеріалу, що використовується як робоче тіло високовольтних форміруючих пристроїв проводилися в умовах Науково-дослідного і проектно-конструкторського інституту «Молнія». Випробувані матеріали та вироби з них мають набір експлуатаційних характеристик, що відповідають матеріалам форміруючої лінії.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Христин Е.В. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Г.В. Лисачук, Е.В. Христин, Е.М. Проскурня, В.В. Леденев // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120.

*Здобувачем розраховано відсутні у довідковій літературі вихідні термодинамічні характеристики сполук системи.*

2. Христин Е.В. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, О.Л. Резинкин, Е.В. Христин, А.О. Нагорный // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.

*Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки зміни енергії Гіббса для аналізу протікання основних твердофазних реакцій у дослідженій системі.*

3. Христин Е.В. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, О.Л. Резинкин, Е.В. Христин, С.В. Тищенко // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2008. – № 41. – С. 169 – 174.

*Здобувачем досліджено особливості синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук системи  $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ .*

4. Христин Е.В. Субсолидусное сроеение системы  $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христин, Ф.А. Васютин // Вопросы химии и химической технологи. – Днепропетровск: Новая Идеология. – 2010. – № 2. – С. 126 – 128.



*Здобувачем проведено триангуляцію системи  $BaO - SrO - TiO_2$  на елементарні трикутники, наведено геометро-топологічну характеристику фаз системи.*

5. Христич Е.В. Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Е.В. Христич, О.Л. Резинкин // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 130 – 136.

*Здобувачем досліджено вплив виду та кількості добавок на взаємозв'язок «фазовий склад – мікроструктура – електрофізичні властивості» синтезованих матеріалів.*

6. Христич Е.В. Установление последовательности образования минералов в сегнетокерамических материалах системы  $BaO - SrO - TiO_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христич, О.Л. Резинкин // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2011. – № 111. – С. 105 – 111.

*Здобувачем проведено аналіз послідовності процесів фазоутворення у дослідженій системі  $BaO - SrO - TiO_2$ .*

7. Христич Е.В. Изготовление сегнетокерамических изделий из материалов на основе барийстронциевых титанатов / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христич, О.Л. Резинкин // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 82 – 86.

*Здобувачем наведено результати розробки технології сегнетокерамічних виробів із застосуванням твердофазного спікання.*

8. Христич Е.В. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе  $BaO - SrO - TiO_2$  / Е.В. Христич, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: ООО «Меттекс». – 2012. – № 7 - 8. – С. 35 – 40.

*Здобувачем узагальнено результати власних досліджень щодо розробки складів на основі матеріалів системи  $BaO - SrO - TiO_2$  з сегнетоелектричними властивостями.*

9. Христич Е.В. Исследование свойств сегнетокерамик  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  допированных Zr, Pb и Sn в сильных электрических полях / В.В. Вытришко, О.Л. Резинкин, Е.В. Христич // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – № 21. – С. 33 – 42.

*Здобувачем досліджено взаємозв'язок «склад – структура – сегнетоелектричні властивості» синтезованих матеріалів.*

10. Христич Е.В. Расчетная оценка температур службы сегнетокерамических барийстронциевых титанатов / Е.В. Христич, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2013. – № 113. – С. 137 – 140.

*Здобувачем проведено оцінку температур служби розроблених сегнетокерамічних матеріалів.*

11. Христич Е.В. К вопросу о субсолидусном строении системы  $BaO - SrO - TiO_2$  / Е.В. Христич, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 25-27 апр. 2009 г.: тезисы докл. – Х., 2009. – С. 36 – 38.

*Здобувачем наведено субсолідусну будову оптимальної області системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>.*

12. Христин Е.В. Получение электрокерамики на основе титанатов бария и стронция / Е.В. Христин, А.С. Зеленцов // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23-24 мар. 2009 г.: тезисы докл. – X., 2009. – С. 52.

*Здобувачем досліджена можливість та отримано сегнетокераміку на основі титанатів барію та стронцію.*

13. Христин Е.В. Исследование сегнетокерамических материалов на основе системы твердых растворов BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Е.В. Христин, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова // Информационные технологии: наука, техника, технология, обучение, здоровье: XVIII Междунар. науч.-практ. конф., 12-14 мая 2010 г.: тезисы докл. – X., 2010. – С. 269.

*Здобувачем визначено основні властивості досліджених сегнетокерамічних матеріалів.*

14. Христин Е.В. Исследования особенностей и механизма фазообразования сегнетокерамических материалов на основе соединений системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Е.В. Христин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2011 г.: тезисы докл. – X., 2011. – С. 28 – 29.

*Здобувачем досліджено процеси фазоутворення гомогенного твердого розчину Ba<sub>0,88</sub>Sr<sub>0,12</sub>TiO<sub>3</sub>.*

15. Христин Е.В. Анализ температур и составов эвтектик двух- и трехкомпонентных сечений системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> / Е.В. Христин, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 16-17 апр. 2013 г.: тезисы докл. – X., 2013. – С. 32 – 33.

*Здобувачем розраховано температури та склади евтектик перспективних перетинів дослідженої системи.*

16. Христин О.В. Синтез сегнетокерамічних матеріалів для створення нелінійних форміруючих ліній / О.В. Христин, Г.М. Шабанова, С.М. Логвинков, О.Л. Резінкін // Львівські хімічні читання: XIV наук. конф., 26-29 трав. 2013 р.: тези доп. – Львів, 2013. – Т 11.

*Здобувачем отримано сегнетокерамічні матеріали з комплексом заданих експлуатаційних характеристик та вироби з них.*

## АНОТАЦІЇ

**Христин О.В. Сегнетокерамічні матеріали в системі BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> з нелінійними електрофізичними властивостями.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2014.

Дисертація присвячена питанням розробки та отримання сегнетокерамічних матеріалів і виробів з них на основі сполук системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> з комплексом експлуатаційних властивостей: високою діелектричною проникністю, відносно низькими діелектричними втратами, високою електричною і механічною міцностями і малим часом релаксації при нормальних температурах.

Досліджено субсолідусну будову діаграми стану трикомпонентної системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, виконано її повне розбиття на елементарні трикутники і встановлені всі стабільні комбінації сполук, надано геометро-топологічну характеристику. Встановлено, що дана система розбивається на 11 елементарних трикутників, що значно відрізняються один від одного по геометричних показниках.

Встановлено особливості протікання процесів фазоутворення у сировинній суміші, що складається з вуглекислих барію, стронцію та оксиду титану. Виявлено, що твердофазні реакції починають протікати з помітною швидкістю вже при температурі 900 °C і повністю завершуються при температурі 1300 °C з ізотермічною витримкою 2 години. Розраховано константу швидкості сумарного процесу фазоутворення.

Розроблено нові склади сегнетокерамічних матеріалів, досліджено вплив допуючих добавок на експлуатаційні властивості складів одержаних у перспективній області системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Визначено фізико-механічні та технічні характеристики розроблених нових сегнетокерамічних матеріалів. Матеріали складу (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> характеризуються високими значеннями експлуатаційних характеристик: відносна діелектрична проникність в полях  $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  В/м при температурах близьких до  $T_K$  дорівнює  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; тангенс кута діелектричних втрат становить  $(\text{tg}\delta \cdot 10^3)$  не більше 30; межа міцності при вигині 100 МПа, уявна щільність  $\rho_y = 5100$  кг/м<sup>3</sup>, питомий об'ємний опір ( $\rho_v$ )  $(0,4 \div 1,2) \cdot 10^6$  Ом·см (при 20 °C).

*Ключові слова:* технологія сегнетокераміки, трикомпонентна система, синтез, триангуляція, добавки, фазоутворення, діелектрична проникність, нелінійність властивостей.

**Христич Е.В. Сегнетокерамические материалы в системе BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> с нелинейными электрофизическими свойствами.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2014.

Диссертация посвящена вопросам разработки и получения сегнетокерамических материалов и изделий из них, на основе соединений системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, с комплексом эксплуатационных свойств: высокой диэлектрической проникаемостью, относительно низкими диэлектрическими потерями, высокой электрической и механической прочностями и малым временем релаксации при нормальных температурах.

В ходе работы рассчитаны термодинамические константы бинарных соединений исследуемой системы, отсутствующие в справочной литературе. Исследовано субсолідусное строение трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, выпол-

нено ее полное разбиение на элементарные треугольники и установлены все стабильные комбинации соединений, дана геометро-топологическая характеристика входящих в нее фаз. Установлено, что данная система разбивается на 11 элементарных треугольников, значительно отличающихся друг от друга по геометрическим показателям.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из углекислых бария, стронция и оксида титана. Установлено, что твердофазные реакции начинают протекать с заметной скоростью уже при температуре 900 °С и полностью завершаются при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 2 часа. Рассчитана константа скорости суммарного процесса фазообразования.

Основываясь на проведенных исследованиях разработаны новые составы сегнетокерамических материалов, изучено влияние допирующих добавок на эксплуатационные свойства составов, получаемых в перспективной области системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Определены физико-механические и технические характеристики разработанных новых сегнетокерамических материалов: материалы состава (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> с высокими значениями эксплуатационных характеристик: относительная диэлектрическая проницаемость в полях  $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  В/м при температурах близких к T<sub>К</sub> составляет  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; тангенс угла диэлектрических потерь составляет ( $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ ) не более 30; предел прочности на изгиб 100 МПа, кажущаяся плотность  $\rho_k = 5100$  кг/м<sup>3</sup>, удельное объемное сопротивление ( $\rho_v$ )  $(0,4 - 1,2) \cdot 10^6$  Ом·см (при 20 °С).

Разработана модель для изготовления элемента формирующей линии электромагнитных волн высокой напряженности и проведена опытно-экспериментальная апробация разработанных сегнетокерамических материалов и опытных элементов в условиях кафедры ТОЭ Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Испытания изделий из разработанного сегнетокерамического материала, используемого в качестве рабочего тела высоковольтных формирующих устройств, проводились в условиях Научно-исследовательского и проектно-конструкторского института «Молния».

*Ключевые слова:* технология сегнетокерамики, трехкомпонентная система, синтез, триангуляция, добавки, фазообразование, диэлектрическая проницаемость, нелинейность свойств.

**Khrystych O. V. Segnetoceramic materials in the system BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> with nonlinear physical properties.** As a manuscript.

Dissertation for the degree of Ph.D., specialty 05.17.11 – technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkov, 2014.

The thesis is devoted to developing and obtaining segnetoceramic materials and products on its based in terms of compounds of the system BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, with a set of performance properties: high dielectric permittivity, relatively low dielectric losses, high electrical and mechanical strength as well as small relaxation time at normal temperatures.

Subsolidus composition of constitution diagram for ternary system BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> has been studied, its complete division into elementary triangles has been accomplished and all compound stable compositions have been determined, phase geometrotopological characteristic has been given. It is ascertained that the system is divided into 11 elementary triangles which are different considerably one from other in geometric characteristics.

Phase formation proceed features in the raw mix consisting of barium carbonate, strontium carbonate and titanium oxide have been determined. It is revealed that solid-phase come begin to proceed with considerable rate as early as at temperature of 900 ° C and are ended completely at temperature 1300 ° C (isothermic burning time 2 h).

New compositions of segnetoceramic materials have been developed, influence of dopant on performance properties of compositions obtained in the prospective region of the system BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> has been investigated. Physical, mechanical and technical characteristics of new developed materials have been ascertained. Materials of (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> composition are characterized with high performance properties: relative dielectric permittivity in the fields  $E = 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  V/m at temperatures close to  $T_K$  is equal  $\epsilon_r = 4 \cdot 10^3 \div 1,2 \cdot 10^4$ ; the loss tangent of dielectric  $\text{tg}\delta \cdot 10^3$  no more than 30; compressive bending limit – 100 MPa; apparent density  $\rho_k = 5100$  kg/m<sup>3</sup>, volume resistivity ( $\rho_v$ )  $(0,4 - 1,2) \cdot 10^6$  Ohm·cm (20 °C).

*Key words:* technology segnetoceramic, ternary system, synthesis, triangulation, additives, phase-formation, dielectric permittivity, properties non-linearity.





Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки  
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»  
Пітак Я.М.

Підписано до друку 02.09.2014 р. Формат 60x84/16.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.  
Друк – різнограф. Ум. друк. арк. 0,9  
Наклад 100 прим. Замовлення № 801287

---

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16  
ЄДРПОУ 31251 від 19.12.2000 р.

---

