

Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христич, О.Л. Резинкин
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
г. Харьков, Украина

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ В СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ BaO – SrO – TiO₂

Введение

Получение новых видов сегнетокерамических материалов возможно на основе изучения физико-химических процессов в соответствующих оксидных системах, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Такое изучение важно для понимания и прогнозирования процессов, происходящих в материалах сложного состава при высоких температурах, а также для решения практических задач, связанных с выбором составов, разработкой рациональных методов их обработки и регулированием свойств получаемых продуктов.

Возрастание роли функциональных материалов в процессе развития микроэлектроники предъявляет все более высокие требования к традиционным керамическим сегнетоэлектрическим материалам, что обуславливает необходимость разработки новых материалов с заданным комплексом свойств на основе твердых растворов системы BaO – SrO – TiO₂ [1, 2]. Как показано в работах перспективные материалы могут быть получены на основе соединения барийстронциевого титаната (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃.

Кинетическая оценка протекания реакции представляет как теоретический, так и практический интерес, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе сегнетокерамических материалов на основе титанатов стронция и бария, допированных диоксидом циркония. Для этого были исследованы процессы фазообразования в сырьевых смесях, включающих BaCO₃, SrCO₃ и TiO₂ и взятых в строго заданных стехиометрических соотношениях для синтеза барийстронциевого титаната (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃.

Экспериментальная часть

Для исследования процессов фазообразования в композициях ингредиентов, отвечающих прогнозируемым составам твердых растворов, были приготовлены сырьевые

смеси в виде шлама (влажность – 50 %), где в качестве исходных материалов использовались совместно измельченные углекислый барий, углекислый стронций, оксид титана и диоксид циркония, химический состав которых представлен в табл. 1 [3, 4].

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

где ППП – потери при прокаливании, R₂O – сумма оксидов щелочных металлов

Сушка смеси производилась при температуре 100-110 °С до влажности менее 2 %. Формовались образцы диаметром 36 мм на гидравлическом прессе П-125 при удельном давлении прессования 50 МПа. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной криптоловой печи в интервале температур 900 – 1300 °С с шагом варьирования 100 °С и изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 180 мин. В полученных спеках определяли свободные оксиды ВаО и SrO этил-глицератным методом [5], содержание которых в спеке свидетельствует о том, что синтез еще не завершен. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Степень превращения вещества рассчитывалась по разнице суммы оксидов бария и стронция в исходной композиции и суммы этих оксидов, содержащихся в спеке в свободном состоянии, в соответствии с формулой [6]:

$$G = \frac{\sum(SrO + BaO)_{общ} - \sum(SrO + BaO)_{св}}{\sum(SrO + BaO)_{общ}} \cdot 100\% ,$$

Зависимость степени превращения вещества от времени представлена на рис. 1. Как видно из представленных результатов, с повышением температуры усвоение оксидов бария и стронция происходит быстрее.

Скорость взаимодействия ВаО и SrO с другими компонентами сырьевой смеси изменяется симбатно и рассчитывалась в соответствии с уравнением Гистлинга – Броунштейна [7]:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3},$$

где I – скорость реакции, G – степень превращения реагентов.

Таблица 2

Результаты кинетических исследований

Температура синтеза, °С	Вы-держка, τ, мин.	Σ(SrO+BaO) _{св} , масс. %	Степень пре-вращения, G, %	Скорость реакции, I	tg α · 10 ⁴	lg K	1000/T, К ⁻¹
900	15	54,53	13,72	0,0030	0,33	-4,477	0,8525
	30	54,47	13,81	0,0024			
	60	54,33	13,3	0,0023			
	180	53,79	14,89	0,0030			
1000	15	48,46	23,32	0,0070	6,22	-3,200	0,7855
	30	46,25	26,82	0,0092			
	60	23,68	62,53	0,0630			
	180	18,72	70,38	0,0870			
1100	15	23,18	63,32	0,0660	16,44	- 2,7839	0,7283
	30	19,96	68,84	0,0814			
	60	11,37	82,01	0,1343			
	180	9,91	84,32	0,1470			
1200	15	18,01	71,50	0,0903	4,40	-3,360	0,6789
	30	12,00	80,99	0,1295			
	60	9,51	84,95	0,1508			
	180	8,57	86,44	0,1599			
1300	15	9,52	84,94	0,1508	11,1	-2,960	0,6357
	30	5,17	91,82	0,1995			
	60	3,50	94,46	0,2250			
	180	0	100	0,3330			

Результаты расчетов скорости взаимодействия SrO и BaO с другими компонентами сырьевой смеси, представлены в табл. 2.

Графическая зависимость $I = f(\tau)$ для каждой температуры представлены на рис. 2. На основании проведенных расчетов определяли константу скорости реакции минералообразования для каждой температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

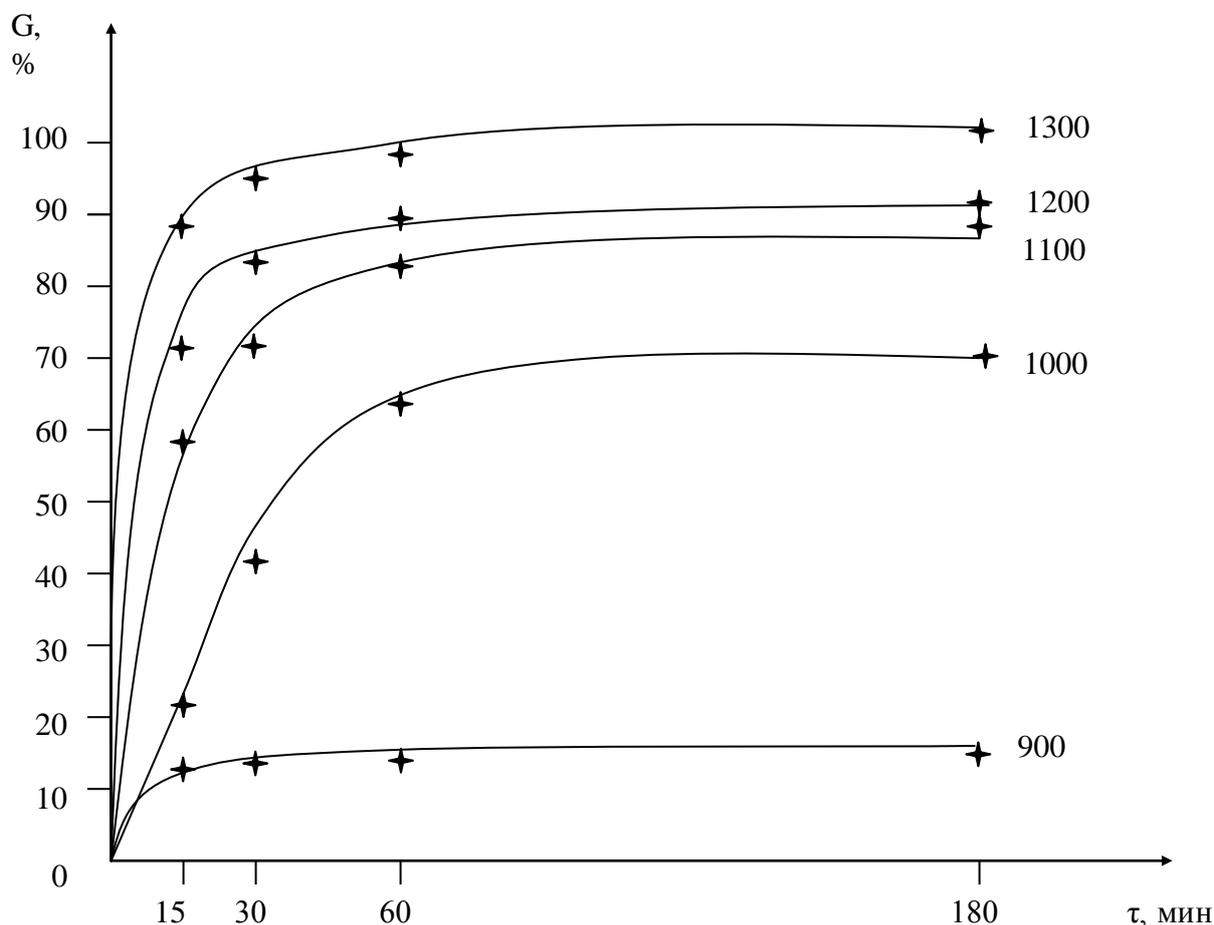
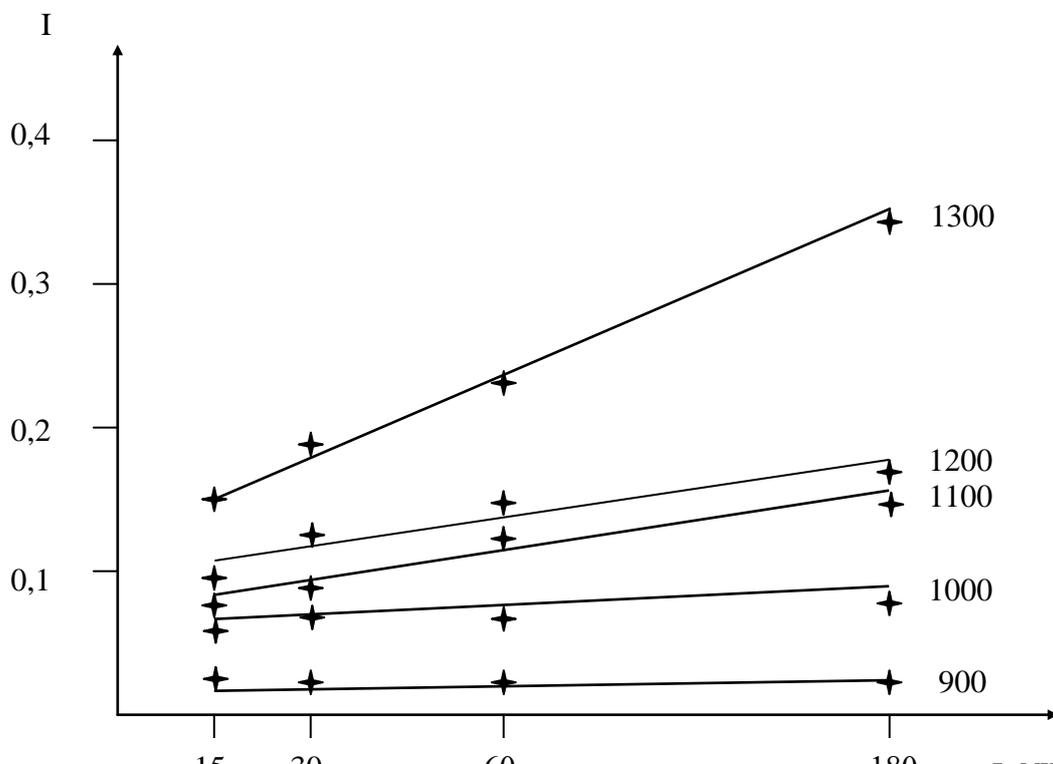


Рис. 1. Зависимость степени превращения от температуры и времени выдержки



$$K = A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (1)$$

где A - предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/(моль·К); T – температура, К; Q – энергия активации кристаллической решетки, кДж/моль.

Численное значение константы скорости реакции соответствует отношению разницы между значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры

(tg α) на рис. 2. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Уравнение (1) в логарифмическом выражении представлено формулой $\ln K = \ln A + e^{\frac{-Q}{RT}}$ или $\lg K = b - \frac{a}{T}$, где $a = \frac{Q}{2,303R}$; $b = \lg A$; отсюда $Q = a \cdot 4,575$; a - находится из графика зависимости $\lg K = f(T)$ (рис.3) и численно равно отношению разниц между числовыми значениями координат линии; b - равно численному значению отрезка, отсекаемому прямой на оси ординат ($\lg K$); 4,575 – коэффициент перевода натурального логарифмического выражения в десятичное.

Результаты расчетов представлены на рис.3.

Расчет « b » и « a » дал следующие значения:

$$a = \frac{|5,60 - 2,70|}{(0,90 - 0,66)} = 12,9$$

$$b = 2,1$$

$$A = 10^b = 10^{2,1} = 125,89$$

Имея все необходимые данные, вычисляли значение энергии активации:

$$Q = 12,9 \cdot 4,575 = 59,0175 \text{ ккал/моль} = 246,93 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, константа скорости реакции выражается формулой:

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

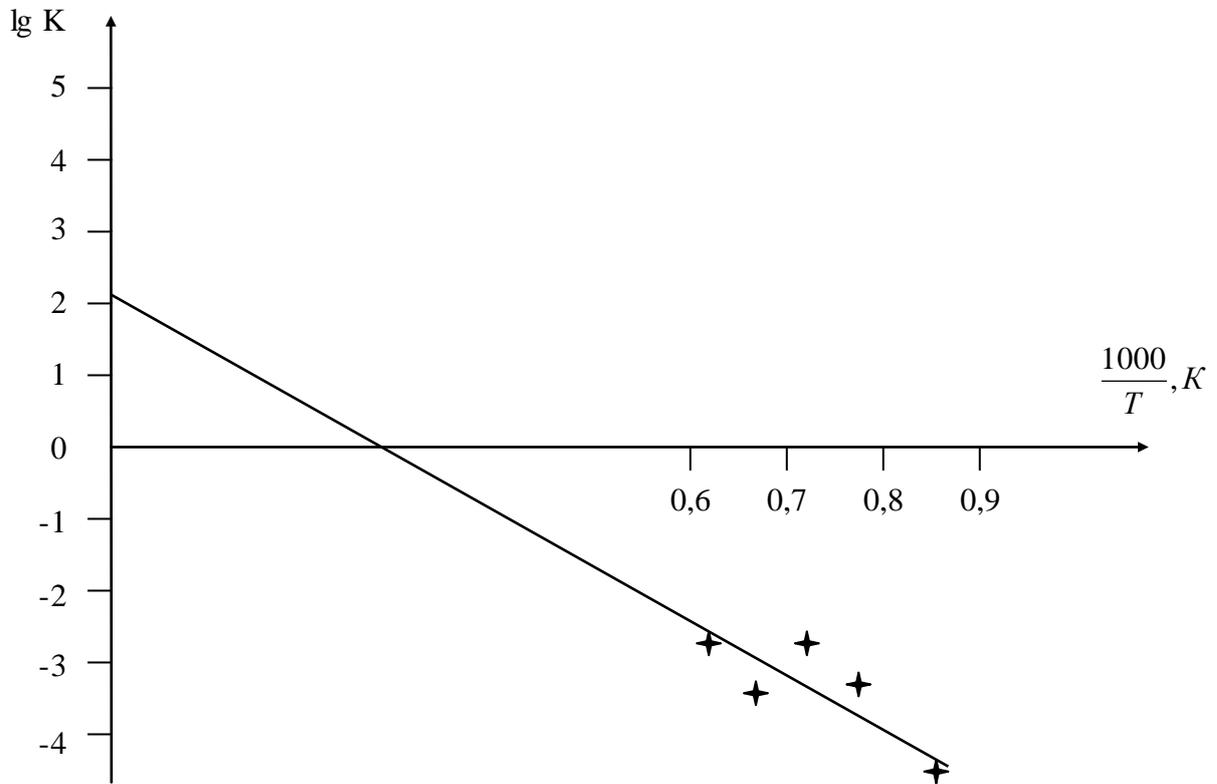


Рис. 3. Зависимость $\lg K$ от температуры

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов показывают, что взаимодействие оксидов стронция и бария с оксидом титана с заметной скоростью начинают протекать уже при 900° и заканчиваются при 1300°C , к этому времени при $900, 1000, 1100, 1200$ и 1300°C соответственно, вступает в реакцию примерно $14,8; 62,5; 84,3; 95,0$ и $97,0$ масс.% суммарного количества BaO и SrO .

Графическая зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе

раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией. Установлено, что для всех значений температур скорость взаимодействия BaO и SrO с другими компонентами сырьевой смеси удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

С целью подтверждения проведенных кинетических исследований полноты усвоения оксидов стронция и бария, а также образования тех или иных твердых растворов при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенофазовый анализ спеков.

После обжига при 1300 °С в течение 30 мин. на рентгенограммах спеков отмечается наличие только дифракционных максимумов, характерных для образовавшихся твердых растворов $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ при полном отсутствии дифракционных максимумов, относящихся к исходным сырьевым компонентам, которые окончательно прореагировали или же присутствуют в следовых количествах вне чувствительности прибора.

В результате взаимодействия вышеперечисленных оксидов в сырьевой смеси заданного фазового состава образуется твердый раствор состава $\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{TiO}_3$. Введение малых добавок ZrO_2 (до 2 масс. %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени электрофизических свойств сегнетокерамических материалов [8 статья к 125]. При этом составы, на основе твердых растворов системы BaO – SrO – TiO_2 обнаруживают более высокие нелинейные свойства. Для дальнейших исследований выбран такой вариант синтезированного барийстронциевоциркониевого титаната $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$.

Заключение

Проведенными кинетическими исследованиями установлено, что процессы фазообразования в исследуемой системе BaO – SrO – TiO_2 происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна, а рациональные температура и изотермическая выдержка для обжига сегнетокерамики исследуемой системы рекомендуется выше 1300 °С и 1 часа, в частности 1350 °С и 2 часа, что гарантированно определяет полноту протекания твердофазового процесса и получение материала строго заданного состава на основе образовавшегося твердого раствора.

Библиографический список

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика / Балкевич В.Л. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Кинджери В.Д. Кинетика высокотемпературных процессов. / Кинджери В.Д.; [пер. с англ. И.А. Захарова, М.В. Артомоновой и др.]. – М.: Металлургия, 1965. – 444 с.
3. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы SrO – BaO – TiO₂ / [Шабанова Г.Н., Христин Е.В., Логвинков С.М. и др.] // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 41. – С. 169 - 174.
4. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO₂ / [Шабанова Г.Н., Христин Е.В., Логвинков С.М. и др.] // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.
5. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В. – М.: Высш. шк., 1973. – 504 с.
6. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 486 с.
7. Гинстлинг А.М. О диффузионной кинетике реакций в сферических частях / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // Журнал прикладной химии. – Т. XXIII № 12, 1950. – С 1249 – 1259.
8. Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов // [Христин Е.В., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., и др.]