

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. Францевича

на правах рукопису

ВАСИЛЬКІВ ОЛЕГ ОРЕСТОВИЧ

УДК: 621.762

СИНТЕЗ, ЕВОЛЮЦІЯ МОРФОЛОГІЇ І СПІКАННЯ
НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ ТИТАНАТУ БАРІЮ В
НЕІЗОТЕРМІЧНИХ УМОВАХ.

05.16.06 Порошкова металургія та композиційні матеріали

Автореферат дисертації на пошук вченого ступеня
кандидата технічних наук

Київ - 1997.

2

Робота виконана в Інституті

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00752368 (V)

Науковий керівник: академік НАН України,
професор, д.т.н. Скороход В.В.

Офіційні опоненти: д.х.н. Власова М.В.
к.т.н., доцент Морозов В.В.

Провідна організація: Інститут загальної неорганічної хімії
НАН України

Захист відбудеться "9" червня 1997р. о __ год.

на засіданні Спеціалізованої ради Д.01.88.04. при Інституті проблем
матеріалознавства НАН України за адресою: Київ, вул.
Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем
матеріалознавства НАН України.

Автореферат розісланий "26" квітня 1997р.

Вчений секретар

Спеціалізованої ради

доктор технічних наук

Р.В.Мінакова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження.

Одним з ключових напрямів сучасного матеріалознавства є розробка матеріалів електротехнічного і конструкційного призначення на основі оксидної кераміки.

Фізичні властивості матеріалів, виготовлених з нанокристалічних порошків, відкривають виключні по своєму значенню перспективи їх використання в приладобудуванні, ядерній техніці, ракетобудуванні та для одержання нових матеріалів з більш високими діелектричними параметрами, механічною міцністю й ударною в'язкістю.

Особливістю сучасного етапу розвитку нано-технологій є об'єднання стадії накопичення та емпіричної обробки даних зі стадією одержання керамічних матеріалів в суворо контрольованих умовах і з потрібними в кожному конкретному випадку властивостями. Оптимізація процесів синтезу можлива лише після глибокого аналізу механізмів, що лежать в їх основі.

Діелектрики і пьезоелектрики на основі титанату барію використовуються для виробництва конденсаторів, фільтрів, позисторів та інших приладів. Діелектрична константа титанату барію максимальна при розмірі зерна спеченої кераміки $\sim 0,8$ мкм, тому управління розміром зерна кінцевого виробу дозволить отримати конкретні діелектричні характеристики (конкретний розмір зерна \rightarrow конкретна діелектрична константа). Для цього потрібен порошок $BaTiO_3$ в нанодисперсному стані.

Особливістю сучасних процесів отримання нано-порошків на відміну від традиційних є їх неізотермічність та нерівноважність. Оптимальні властивості порошку потрібно задавати шляхом гнучкого управління параметрами процесу синтезу.

У зв'язку з цим викликає особливий інтерес дослідження фізико-хімічних механізмів синтезу нано-порошків та об'єднання в один логічний ланцюг таких важливих ланок, як: отримання нанодисперсного порошку різноманітної морфології, встановлення зв'язку між основними морфологічними особливостями частинок та параметрами неізотермічного процесу їх синтезу, отримання оптимальних умов синтезу нано-порошку, що забезпечують одержання високощільної кераміки при значно нижчих температурах за традиційні.

Мета та задачі роботи: Показати, що оптимальні властивості порошку можна задавати шляхом заданого управління параметрами процесу і температура, як найбільш важливий параметр, повинна бути змінною величиною, а її вибір для кожного етапу перетворення повинен виходити з фізико-хімічних особливостей процесу. Довести, що ефективно управління синтезом нанокристалічного порошку можливе за допомогою

Інститут фізики
НАН України

неізотермічного процесу, в якому швидкість нагрівання - величина змінна і, завдяки багатостадійності та різноманітності конкуруючих механізмів, регламентована швидкістю перетворення.

Задачі:

1. Отримання бази даних по зміні питомої поверхні в процесі розкладу титаніл-оксалату барію з синтезом титанату барію при нагріванні з різними швидкостями.
2. Виконати комплексне дослідження фізико-хімічних закономірностей неізотермічного синтезу нанокристалічних порошків титанату барію з комплексних органічних солей.
3. Розробити методику управління дисперсністю та морфологією синтезованого порошку в процесі неізотермічного синтезу.
4. Визначити закономірності неізотермічного спікання отриманого нанокристалічного порошку титанату барію та порівняти їх з закономірностями спікання мікронного порошку.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в тому, що показано можливість ефективного управління хімізмом процесу розкладу складної комплексної солі з синтезом кінцевого стехіометричного продукту, еволюцією морфології продукту і, як наслідок, дисперсністю та морфологією синтезованого нанокристалічного порошку, за допомогою заданого управління параметрами неізотермічного синтезу.

На захист виносяться наступні положення:

1. Результати експериментального вивчення залежності розвитку питомої поверхні в процесі синтезу титанату барію в неізотермічних умовах від швидкості нагрівання.
2. Залежність хімізму та еволюції морфології продукту розкладу-синтезу в системі в залежності від режимів синтезу. Модель термічного синтезу порошків оксидної кераміки з органічних солей в неізотермічних умовах.
3. Методика організації процесу синтезу нанокристалічного порошку з нелінійною швидкістю нагрівання та результати її реалізації.
4. Результати неізотермічного спікання нанокристалічного порошку, отриманого за розробленою методикою, та закономірності спікання.
5. Висновок про можливість ефективного управління синтезом нанокристалічних оксидних порошків за допомогою швидкості нагрівання. Твердження, що процес синтезу повинен бути неізотермічним і швидкість нагрівання повинна бути величиною змінною і регламентованою швидкістю перетворення, а її вибір для кожного етапу перетворення повинен виходити з фізико-хімічних особливостей процесу.

Наукова та практична цінність.

Результати, отримані в роботі, показують переваги неізотермічного синтезу нанокристалічних порошків над ізотермічним. В роботі дані закономірності фазоутворення, газовиділення та еволюції морфології.

продукту в системі в процесі неізотермічного синтезу, знання яких дає можливість оптимізувати процес отримання нано- порошків з потрібною дисперсністю та морфологією і, як наслідок, з потрібними властивостями. Використання в роботі комплексу методів досліджень та узагальнення, зроблені за їх результатами, дали можливість розробити методику гнучкого управління дисперсністю та морфологією синтезованих порошків в залежності від вимог, що пред'являються до кінцевого продукту. Неізотермічне спікання виробів з порошку, отриманого за даною методикою, дало можливість суттєво (~ 130 °C) зменшити температуру досягнення густини, близької до теоретичної. Останнє не можливо при використанні більш крупних і менш активних порошків та при ізотермічному спіканні нано-порошку. З'являється можливість управління розміром зерна кінцевого продукту, починаючи з синтезу вихідного порошку і до готового виробу (що прямо впливає на властивості виробу).

На основі методик, що розвиваються в роботі, можуть бути вибрані оптимальні режими контрольованого неізотермічного синтезу нано-порошку потрібної дисперсності й морфології та неізотермічного спікання з отриманням спеченої кераміки з чітко визначеним розміром зерна та густиною.

Апробація роботи:

Основні результати дисертаційної роботи доповідались на міжнародній конференції "International Conference under auspices of European Materials Research Society (E-MRS)." Poland May-1996, та доповідатимуться на: "Fifth Conference of the European Ceramic Society", Versailles, France, June 1997.

Публікації:

За результатами виконаних досліджень опубліковано 4 статті, ще 3 статті публікуються.

Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається з преамбули, п'яти розділів, загальних висновків та списку цитованої літератури; викладена на 192 сторінках, містить 77 рисунків та 5 таблиць.

Зміст роботи.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та основні задачі роботи і представлено основні положення, що виносяться на захист.

В першому розділі зроблено огляд літературних даних.

Розглянуто властивості ультрадисперсних-нанокристалічних матеріалів, їх класифікацію, структуру та властивості. Показано, що детальне дослідження процесів, що протікають при одержанні нанодисперсних матеріалів, а також при їх структурній та морфологічній релаксації, дає змогу виявити вплив кожного з них на фізико-технічні характеристики нано-дисперсних систем і, як наслідок, дає можливість вибрати оптимальні режими кристалізації, що забезпечать задані

параметри кінцевого продукту.

Зроблено огляд виробів на основі титанату барію (BaTiO_3) з точки зору перспективності його використання. Показано, що існує необхідність розробки технологій синтезу спеціальних матеріалів, що мають комплекс потрібних фізико-хімічних властивостей і електричних параметрів, а також способів управління величинами останніх з ціллю їх підгонки до заданих значень.

Розглянуто вплив розмірного фактору та домішок на мікроструктуру та діелектричні властивості виробів на основі титанату барію. Показано, що легування титанату барію викликає додаткові технологічні проблеми. З суттєвими проблемами зустрічаються і при спіканні легованих титанатів. Тому для одержання щільної кераміки з потрібним розміром зерна і пористістю, близькою до теоретичної, що є необхідною умовою для хороших діелектричних характеристик, і для забезпечення можливості зниження температури спікання необхідно одержати порошок титанату барію в нанокристалічному стані.

Розглянуто методи одержання нанокристалічних порошоків. Показано, що, наприклад, плазмохімічний синтез, який використовуються для отримання багатьох сполук та композицій, йде в сильно нерівноважних умовах. Лише процеси синтезу, які йдуть в більш помірних квазірівноважних умовах тепло-масообміну ніж плазмові, дозволяють контролювати тепловий режим та більш гнучко управляти дисперсністю й чистотою синтезованого продукту.

Термічний розклад прекурсорів один з найпростіших методів, дає однорідний гранулометричний та хімічний склад, що принципово важливо для одержання компактних нанокристалічних матеріалів. Вузкий розподіл частинок по розмірам визначає міру стійкості ансамблю зерен по відношенню до рекристалізації при спіканні. Відсутність домішок - важлива перевага термічного синтезу над прямим твердофазним синтезом та диспергуванням, що визначає властивості границь зерен, яких в нано-матеріалі до 20 % з усього об'єму. Найбільш відповідає названим умовам процес термічного синтезу титанату барію з титаніл оксалату барію ($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Розглянуто особливості морфології порошоків в залежності від умов їх формування

Зроблено припущення, що ефективне управління синтезом BaTiO_3 через розпад органічних солей повинно спиратись на процес, в якому швидкість нагрівання - величина змінна і регламентована швидкістю перетворення. Багатостадійність та різноманітність конкуруючих механізмів - фундаментальна властивість цих процесів, що допускає можливість їх кінетичної оптимізації. Температура процесу, як найбільш важливий параметр, повинна бути змінною величиною, а її вибір для кожного рівня ступеню перетворення повинен виходити з фізико-хімічних особливостей процесу. В наслідок конкуренції мікромеханізмів перетворення таких, як: розпад складної

комплексної солі, синтез метастабільних проміжних сполук, зародкоутворення і ріст частинок кінцевої фази: та конкуренції макромеханізмів: диспергування вихідних реагентів і проміжних продуктів розкладу потоками газів та припікання дисперсних частинок, - температура повинна бути оптимальною для кожного поточного ступеню перетасерення.

Окремо розглянуто особливості спікання тонких порошоків в неізотермічних умовах. Швидкість ущільнення найбільш повно акумулює в собі всі властивості порошоків і умови проведення процесу. Вона залежить від температури, швидкості нагрівання, густини заготовки, дисперсності порошку, структури поруватого тіла та природи хімічного зв'язку даної речовини. Швидкість ущільнення тим вища за даної густини матеріалу, чим вища його температура, у повній відповідності з "арреніусовським" поглядом на спікання як термічно активований процес. За умови однакових стартових температури та густини швидкість ущільнення залежить від швидкості нагрівання не монотонно. Залежність швидкості ущільнення від дисперсності однозначна: якомога мілкіше зерно - найвища швидкість ущільнення.

Другий розділ присвячено методам дослідження. З початку описано устаткування, що використовувалось при термічному розкладі:

- робочий інтервал температур 20 - 1050 °С;
- діапазон швидкостей нагрівання 10 - 1000 °С/год.;
- потужність 1 кВт;
- відносна похибка контролю температури ± 1 °С.

Характеристика досліджуваних об'єктів: Вихідний титаніл-оксалат барію (ОСЧ7-7 ТУ 6-09-3554-79), стехіометрична формула $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$. Порошок титаніл оксалату барію з питомою поверхнею 0,9 - 1,1 м²/грам ущільнювали без пластифікатору в сталій пресформі. Тиск ущільнення 300 МПа. Зразки ущільнювались у вигляді циліндрів діаметром 6 мм та висотою 7 мм, маса наважки 0,001 моль.

Цирконіл-карбонат, був отриманий осадженням з розчину при взаємодії $Zr_2O_3(NO_3)_2$ з NH_4CO_3 .

Далі послідовно описані методики, що використовувались в роботі: - дослідження кінетики розкладу-синтезу в неізотермічних умовах; - одержання даних по зміні інтегральної питомої поверхні матеріалу в процесі синтезу; - дослідження еволюції морфології продукту під час неізотермічного синтезу та еволюції зерна під час неізотермічного спікання; - фазового аналізу продуктів реакцій, що проходять під час розкладу-синтезу; - хроматографічного аналізу газів, що виділяються при розпаді титаніл-оксалату барію та синтезі титанату барію; - неізотермічного спікання порошоків титанату барію. Окремо дано характеристику об'єктів, що спікались в неізотермічних умовах.

Обробку експериментальних даних виконано на ПЕОМ ІВМ-РС/АТ-486.DX100.

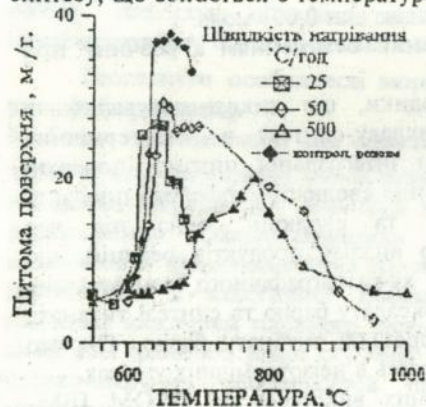
В третьому розділі дисертації викладено результати експериментального дослідження термічного розкладу титаніл-оксалату барію з синтезом титанату барію в неізотермічних умовах.

Набрано базу даних по розкладу-синтезу при безперервному нагріванні з постійними швидкостями від 10 до 1000 °С/год.

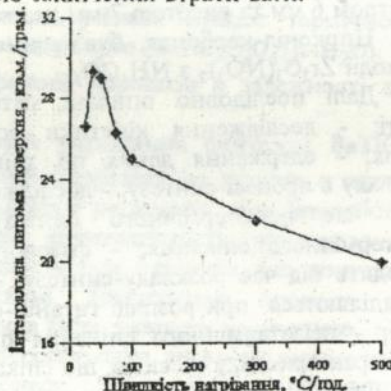
Кристалогідрат титаніл-оксалату барію розпадається в декілька стадій. Температурні інтервали стадій розкладу - синтезу суттєво залежать від темпу нагрівання. При малих швидкостях інтервали стадій зводжуються й зміщуються в область більш низьких температур. Процес розпаду - синтезу проходить в чотири стадії, які плавно переходять одна в одну. При підвищенні швидкості нагрівання процес стає тристадійним, стадії розпаду кристалогідрату та синтезу проміжних продуктів зміщуються в більш високотемпературну область, а їх температурні інтервали розширюються, завдяки накладенню кількох процесів. Подальше збільшення швидкості нагрівання веде до розширення температурних інтервалів процесу в область високих температур і відбувається накладення, паралельний хід і змішування механізмів розкладу та саме синтезу титанату барію.

На рисунку 1 показана зміна інтегральної питомої поверхні в залежності від температури при різних швидкостях нагрівання. Для всіх швидкостей залежність носить екстремальний характер. Розвиток питомої поверхні продуктів перетворення проходить через дві стадії (на рисунку показана друга стадія). Перша стадія збігається з стадіями розкладу кристалогідрату та утворенням проміжних метастабільних фаз, питома поверхня матеріалу збільшується з $\sim 0,9 \text{ м}^2/\text{грам}$ до $5 - 9 \text{ м}^2/\text{грам}$ - в залежності від швидкості нагрівання.

Але - головний фактор, що впливає на розвиток питомої поверхні порошку, - те, за яких умов відбувається дореагування та кристалізація - друга стадія. Питома поверхня розвивається до моменту закінчення синтезу, що збігається з температурою закінчення втрати ваги.



Рисунку 1 Зміна інтегральної питомої поверхні при нагріванні з різними швидкостями.



Рисунку 2 Залежність інтегральної питомої поверхні від швидкості нагрівання при 100% перетворенні.

Головним результатом є екстремальність залежності питомої поверхні від швидкості нагрівання (Рисунок 2) при повному перетворенні. Максимальна дисперсність відповідає інтервалу швидкостей нагрівання 35 - 60 °С/год. Нагрівання повільніше чи швидше даних режимів також веде до синтезу чистого стехіометричного титанату, але з крупнішим розміром зерна. Залежність інтегральної питомої поверхні від швидкості нагрівання має три чітко визначені ділянки: швидкості - оптимальні, швидкості - дооптимальні та післяоптимальні.

Багатостадійність та кінетичні обмеження процесу синтезу титанату барію в широкому температурному інтервалі свідчать про конкуренцію термодинамічно можливих механізмів перетворення та їх відмінності в термічній активації. Внесок різних механізмів окислення-піролізу безводного титаніл-оксалату барію та продуктів його розпаду залежить від морфології продуктів розпаду, окислювального потенціалу газового середовища та його рухливості. Все це в свою чергу залежить від швидкості нагрівання.

Незалежно від передісторії в усіх випадках синтез титанату барію йде з перетворенням аморфного "смолоподібного" продукту розпаду титаніл-оксалату на карбонат барію та діоксид титану і частковим прямим синтезом титанату барію, з виділенням різної кількості CO та CO₂. При швидкісному нагріванні може утворитись деяка кількість BaO, що практично відразу буде реагувати з нестехіометричним діоксидом титану з утворенням титанату барію. Карбонат барію і TiO₂, при досягненні сприятливих термодинамічних умов, реагують між собою з утворенням титанату.

Характерні кардинальні відмінності синтезу в повільному-оптимальному та швидкісному режимах. По-перше, при низьких швидкостях нагрівання весь процес синтезу титанату відбувається в аморфному стані, і після 600°C кристалізується тільки титанат. Реакція між аморфними карбонатом барію та діоксидом титану йде на поверхні кристалічних зародків титанату.

При високих швидкостях нагрівання температура закінчення розпаду "смолоподібного" залишку достатньо висока, і карбонат барію з нестехіометричним рутилом встигають закристалізуватись перед тим, як прореагувати між собою.

Вільний кисень відіграє більш активну роль, ніж при малих швидкостях, при яких власного кисню оксалат-аніону, дифузійно підведеного в реакційну зону, достатньо для реакції. Участь в реакції вільного кисню стає тим більш вірогідною, чим більша питома поверхня - ступінь розпушення "смолоподібних" проміжних фаз, що залежить від швидкості газовиділення, яка на порядок вища ніж при низьких швидкостях нагрівання. Завдяки тому, що в реакції при швидкісному нагріванні бере участь вільний кисень карбонат барію та рутил превалює відносно титанату барію.

Найбільш яскраво динаміка синтезу проміжних карбонату та рутилу та їх подальшого реагування з утворенням титанату барію видна при нелінійному режимі нагрівання (Рисунок 3). До 500°C матеріал рентгеноаморфний.

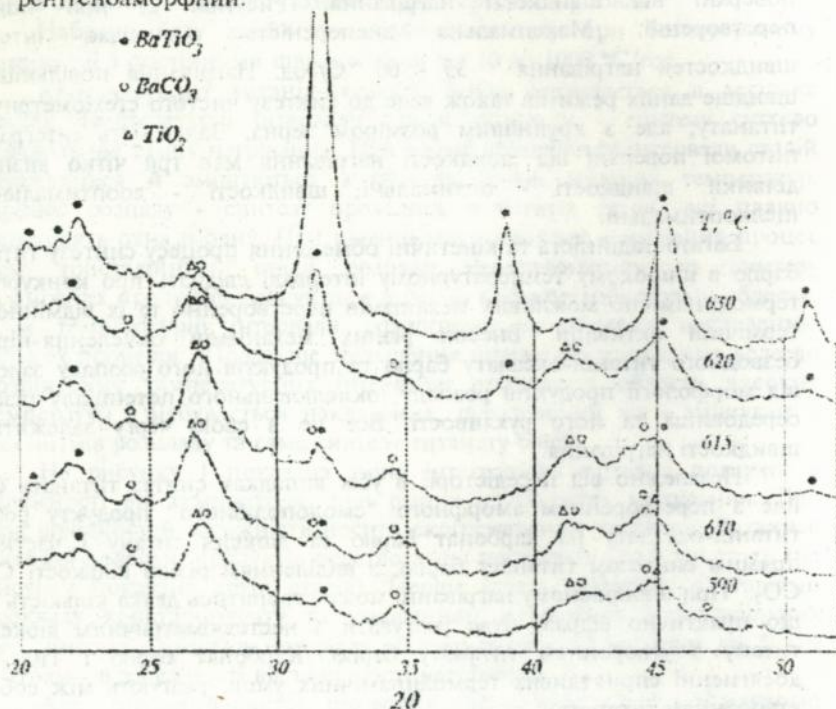


Рисунок 3 Зміна фазового складу продуктів розкладу титаніл-оксалату барію при нагріванні в нелінійному режимі.

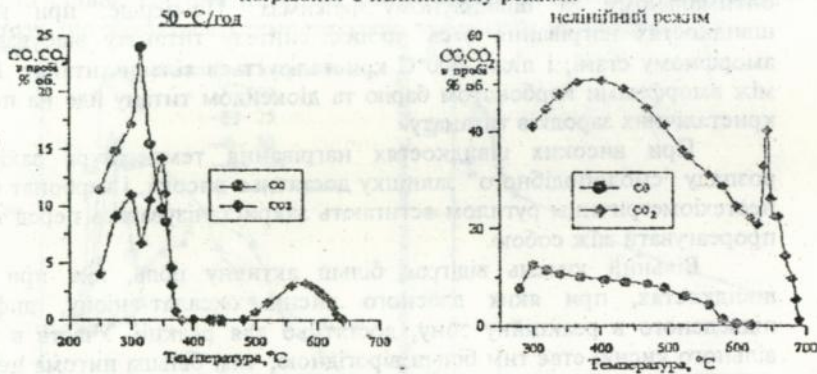


Рисунок 4 Хроматографічний аналіз газів, що утворюються під час неізотермічного синтезу титанату барію при нагріванні з швидкістю 50 °C/год та в нелінійному режимі.

Газовиділення під час розкладу-синтезу при різних швидкостях нагріву кардинально відрізняється (Рисунок 4). Якщо при оптимальній лінійній швидкості нагрівання виділення CO закінчується ще до 400 °С, то при високих-післяоптимальних швидкостях виділення CO не завершується практично до завершального етапу синтезу. Вміст газів в пробах в 2-6 разів більший ніж при повільному-квазірівноважному нагріві. Відразу при переході на повільний нагрів виділення CO завершується і відбувається різкий-лавиноподібний викид запасеного CO₂, по реакції між карбонатом і діоксидом титану.

Багатостадійність процесу в залежності від швидкостей нагрівання по-різному впливає на кінетику термічного розкладу, продуктів синтезу та морфологію отриманих частинок. Зміна швидкості нагрівання відображується на етапності росту питомої поверхні і на швидкостях цих етапів. Саме вся сукупність наслідків, викликаних зміною швидкості нагрівання, і викликає зміну ходу еволюції морфології продукту в процесі розкладу-синтезу.

За результатами виконаного електронномікроскопічного дослідження запропонована модель термічного синтезу порошків оксидної кераміки з органічних солей в неізотермічних умовах (рисунок 5). При термічному розкладі, незалежно від швидкості нагрівання, кристалогідрати органічних солей (1) втрачають кристалізаційну воду і перетворюються на аморфну "смолоподібну" субстанцію (2). В залежності від швидкості нагрівання подальша поведінка системи може мати два варіанти. При малих швидкостях нагрівання розклад органічних солей та утворення проміжних сполук супроводжується газовиділенням, що не викликає розрихлення щільних агрегатів "смоли" газ дифундує з об'єму речовини (3). При досягненні температури початку синтезу кінцевої сполуки в об'ємі "смолоподібної" субстанції починається інтенсивне зародкоутворення (4).

Якщо швидкість нагрівання забезпечує оптимальну швидкість зародкоутворення і якщо процес розпаду проміжних сполук до цього моменту завершився, то процес зародкоутворення буде поступово переходити в кристалізацію частинок кінцевого продукту. Цей процес закінчиться одночасно-з закінченням реакцій в системі. Результатом є отримання керамічного порошку, що знаходиться в м'яких агрегатах (5). Важливим для синтезу в даних умовах є своєчасне закінчення нагрівання тому, що надактивний порошок відразу починає коагулювати й "схлоплюватись" в агломерати, не зважаючи на порівняно невисоку температуру. Подальше розділення порошинок є проблематичним (6).

За умови, коли швидкість нагрівання є меншою, ніж потрібна для оптимального зародкоутворення при досягненні достатніх умов і утворення деякої кількості зародків, процес може йти наступним чином: синтез титанату з проміжних фаз відбувається на поверхні зародків, що утворилися раніше (7). Такий режим веде до утворення великих

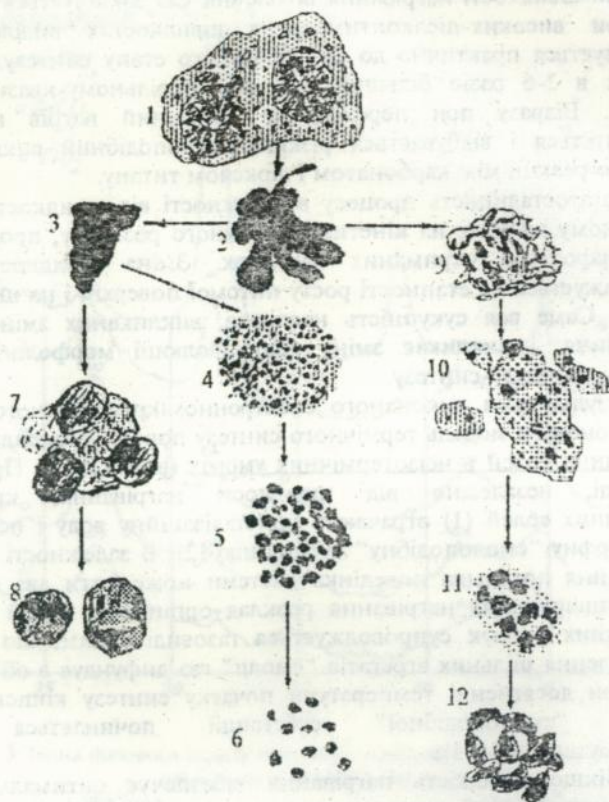


Рисунок 5 Графічна модель термічного синтезу порошків оксидної кераміки з органічних солей в ізоіотермічних умовах.

частинок кінцевого продукту (8).

При високих швидкостях нагрівання всі стадії процесу зміщуються в більш високотемпературну область. Завдяки цьому реакції розкладу солей та синтезу проміжних сполук йдуть набагато інтенсивніше. Результатом протікання реакції в таких умовах є інтенсивне газовиділення, що завдяки своєму імпульсу розрихлює і "розпушує" аморфну смолоподібну субстанцію (9). При подальшому нагріванні система на великій швидкості входить в зону інтенсивного зародкоутворення. Але завдяки тому, що на відміну від попередніх випадків розклад метастабільних проміжних сполук ще не закінчився і завдяки великій швидкості, з якою система проходить цю область, кількість зародків кінцевого продукту на кілька порядків менша, ніж за попередніх умов синтезу, крім того кристалізуються всі продукти

розпаду, а не лише титанат (10). При подальшому збільшенні температури відбувається дорозпад проміжних фаз. Синтез же кінцевого продукту відбувається, як і в випадку з малими швидкостями нагрівання, на поверхні зародків (11). Паралельно синтезу, при порівняно високих температурах, починається прип'якання, а згодом і спікання синтезованого порошку (12). Порошок, отриманий при таких швидкостях нагрівання, має досить грубу дисперсність (на порядок гіршу, ніж при використанні оптимальних умов ведення процесу) і знаходиться в твердих підпечених агломератах, руйнування яких проблематичне.

Врахувати переваги та уникнути недоліків лінійних режимів дозволив процес з контрольованим-нелінійним режимом нагрівання. Даний режим на етапі синтезу частинок титанату барію забезпечує утворення оптимальної кількості зародків з, по можливості, одночасним їх виходом. При досягненні термодинамічних умов сприятливих для синтезу кінцевого продукту відбулося швидке зародкоутворення і питома поверхня зросла з $\sim 8 \text{ м}^2/\text{г}$ до $\sim 39 \text{ м}^2/\text{г}$. При оптимальному лінійному режимі нагрівання питома поверхня складає $\sim 29 \text{ м}^2/\text{г}$.

Інтегральна питома поверхня порошку, отриманого в умовах низькотемпературних ізотермічних витримок, $6 \pm 2 \text{ м}^2/\text{грам}$, що в 4-5 разів менше ніж при неізотермічному синтезі.

Виконане дослідження дозволяє сказати, що:

Оптимальні властивості порошку задаються шляхом гнучкого впливу на параметри процесу розкладу-синтезу. Тому температура, як найбільш важливий параметр, за допомогою якого можливий вплив на хід процесу в цілому, повинна бути величиною змінною. Вибір швидкості нагрівання (режиму синтезу) для кожного етапу процесу повинен витікати з його фізико-хімічних особливостей.

Чітка уява про поведінку системи на всіх етапах синтезу при нагріванні з лінійною швидкістю дала змогу оптимізувати процес від розкладу титаніл-оксалату до отримання кінцевого порошку титанату барію з потрібною морфологією і нано-дисперсним розміром зерна.

В четвертому розділі описані результати експериментального дослідження оптимізації дисперсності порошку діоксиду цирконію при розкладі цирконіл-карбонату в неізотермічних умовах. Підтверджена можливість застосування розробленої методики оптимізації дисперсності. При синтезі порошку ZrO_2 в неізотермічних умовах була знайдена оптимальна швидкість нагрівання, при якій питома поверхня синтезованого порошку максимальна. Але в даному випадку процеси розкладу йдуть в кристалітах без аморфізації, що ускладнює газовиділення (дифузія з кристалітів ускладнена різницею в їх розмірах). Тому механізм розкладу значно ускладнюється, і ефективність управління процесом за допомогою лише швидкостей нагріву (зміни швидкостей реакцій) зменшується. Ця обставина дещо зменшує ефективність управління морфологією кінцевого продукту.

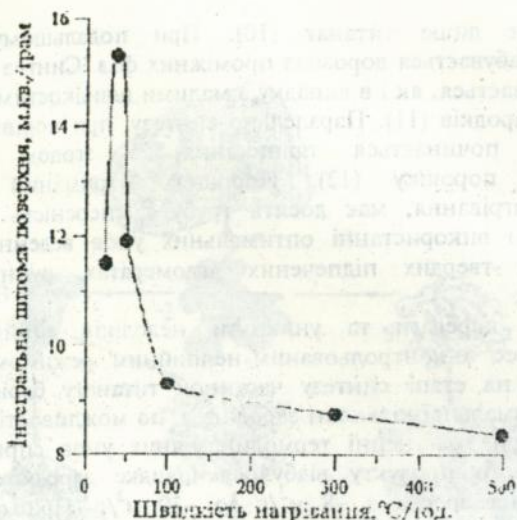


Рисунок 6 Залежність інтегральної шитоми поверхні пороху діоксиду цирконію від швидкості нагрівання (ступінь перетворення $\alpha = 1$).

Розуміння та контроль кожного етапу синтезу порошків дає можливість не лише оптимізувати процес, що означає визначити оптимальний температурно-часовий профіль для отримання порошку з максимальною дисперсністю, але й, змінюючи умови синтезу, отримувати потрібні в кожному конкретному випадку фізичні та технологічні властивості кінцевого продукту. Останнє ж, в свою чергу, дає можливість вже на етапі синтезу порошку закласти передумови оптимізації кінцевого матеріалу по визначеним параметрам.

В п'ятому розділі вивчалися закономірності ущільнення при спіканні стандартного мікронного порошку ($\sim 1,2$ мкм), що використовується для виготовлення керамічних позисторів і конденсаторів та нанокристалічного порошку (~ 25 нм). Спікали в неізотермічних умовах при нагріванні з постійними швидкостями ($dT/dt = \text{const}$) та в контрольованому режимі ($dT/dt \neq \text{const}$).

Вироби з титанату випускаються мільйонними серіями і навіть невелике зменшення температури досягнення максимальної густини, за умови збереження (або покращення) високих властивостей кінцевої кераміки, робить економічно доцільним застосування нанокристалічних порошків.

Окремо виконано серію експериментів з ізотермічного спікання нанокристалічного порошку титанату барію, отриманого за розро-леною

методикою. Незалежно від температур, при яких витримувались зразки (температурний інтервал 1100 - 1330 °С), та часу ізотермічної витримки ($t = 0,25 - 6$ годин) кінцевої густини більше 75 % досягти не вдалось.

Під час ізотермічних витримок при температурах вищих за 1100 °С відбувається лавиноподібний аномальний ріст зерна і одночасна коалесценція пор, що утворюють суцільні незаростаючі порові канали та великі закриті пори, що й унеможливує подальше ущільнення. Ріст зерна, в свою чергу, робить марними усі попередні зусилля по отриманню тонкого порошку.

Не зважаючи на складність та багатоступінчатість процесу спікання нано-порошку, зниження температури досягнення густини, близької до теоретичної, на 130 °С робить перспективним його використання.

Спікання з оптимальною лінійною швидкістю нагрівання дозволило отримати кераміку з відносною густиною 98 % та середнім розміром зерна $\sim 0,6$ мкм.

Головним недоліком, що кардинально ускладнює спікання нанокристалічного порошку, є підвищена схильність порошку до агломерування, що призводить до неконтрольованого аномального росту зерна на високотемпературній (після 1200 °С) стадії спікання. Низькотемпературний етап ущільнення є наслідком зонального обособлення спікання всередині агломератів. При вищих температурах спікання йде як в агломератах, так і між агломератами.

Причиною збільшення активності нано-порошків відносно стандартних є їх висока дисперсність та більш висока активність.

Неізотермічне спікання з контрольованою швидкістю ущільнення дозволило отримати кераміку з відносною густиною 99,9%. Температура закінчення спікання 1287 °С. Середній розмір зерна в кераміці, отриманій в контрольованому режимі склав 200-300 нм, що дозволяє подальшу оптимізацію процесу отримання діелектричної кераміки на основі BaTiO_3 , з потрібними в кожному конкретному випадку властивостями.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Експерименти по неізотермічному синтезу титанату барію показали екстремальність залежності питомої поверхні отриманих порошків від швидкості нагрівання.

2. Показано, що оптимальні властивості порошку можна задавати шляхом заданого управління параметрами процесу. Температура, як найбільш важливий параметр повинна бути змінною величиною, а її вибір для кожного етапу перетворення повинен виходити з фізико-хімічних особливостей процесу.

3. Ефективне управління синтезом нанокристалічних оксидних порошків можливе за допомогою неізотермічного процесу, в якому

швидкість нагрівання - величина змінна і регламентована швидкістю перетворення завдяки багатостадійності та різноманітності конкуруючих механізмів, що є фундаментальною властивістю цих процесів.

4. Комплексне дослідження синтезу титанату барію з титанілоксалату барію дозволило встановити закономірності впливу неізотермічних умов на хід синтезу тонких порошоків. Показано, що при зміні швидкостей нагрівання відбувається суттєва зміна механізму фазоутворення та газовиділення, що разом з температурним фактором впливає на еволюцію морфології в системі, зародкоутворення та кристалізацію і, як наслідок, на дисперсність та морфологію синтезованого порошоків.

5. Головним результатом вивчення закономірностей синтезу в неізотермічних умовах є створення методики синтезу надтонких порошоків оксидної кераміки з вихідних комплексних солей та управління морфологією порошоків в процесі синтезу.

6. Дієздатність методики перевірено при оптимізації дисперсності під час синтезу порошоків діоксиду цирконію і показано, що методика прийнятна, як при синтезі через аморфний стан (синтез титанату барію) так і при синтезі в кристалічному стані (без аморфізації проміжних продуктів) у випадку синтезу діоксиду цирконію. Показано, що незалежно від дисперсності вихідних солей існує можливість синтезувати порошок в нанодисперсному стані.

7. Використання отриманого за розробленою нами методикою неізотермічного синтезу нанокристалічного порошоків титанату барію дозволило знизити температуру неізотермічного спікання на 130 °C відносно стандартного порошоків.

8. Показано можливість управління кінцевим розміром зерна під час спікання в неізотермічних умовах, що є головною умовою отримання потрібних діелектричних властивостей.

Особистий внесок дисертанта:

1. Васильків О.О. повністю виконав експериментальне дослідження по неізотермічному синтезу титанату барію та діоксиду цирконію.

2. В постановці задачі, розробці комплексної методики контрольованого неізотермічного синтезу та в поточному обговоренні результатів досліджень разом з дисертантом приймав безпосередню участь к.т.н. А.В. Рагуля.

3. Допомога в хроматографічному аналізі та в осмисленні результатів даного дослідження - к.х.н. В.П. Клименко.

4. Рентгенівська зйомка Т.В. Мосіна. Допомога в виконанні та осмисленні рентгено-фазового аналізу к.ф.-м.н. В.Г.Чуприна.

5. Допомога в виконанні електронної мікроскопії - Н.В. Даниленко.

Основні положення дисертації одбілювані в роботах:

1. Рагуля А.В., Васильків О.О., Скороход В.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в термических условиях: I. Управление дисперсностью титаната бария в процессе его синтеза из титанил - оксалата бария. // Порошковая металл., тиз.-1997, N 3/4.
2. Васильків О.О., Рагуля А.В., Скороход В.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермічних умовах: II. Фазовий аналіз продуктів розкладання титанил - оксалата барія і синтезу титаната барія. // Порошкова металургія.-1997, N 5/6.
3. Рагуля А.В., Васильків О.О., Скороход В.В. Синтез нанокристаллических порошков керамики и металлов в неізотермічних умовах с контролюємою швидкістю превращення. / Proceedings of the International Conference under auspices of European Materials Research Society (E-MRS). Poland May-1996.
4. Васильків О.О. Необхідність отримання нанокристаллического порошка ZrO_2 і особливості тонкої кристаллическої структури в залежності від умовий синтезу (Обзор) // Актуальні проблеми фізического матеріалознавства. Сб. науч. тр. под ред. В.В.Скорохода/ НАН України. Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.П. Францевича. - Київ.-1996.
5. Васильків О.О., Рагуля А.В. Получение порошка ZrO_2 в неізотермічних умовах // Актуальні проблеми фізического матеріалознавства Сб. науч. тр. под ред. В.В.Скорохода/ НАН України. Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.П. Францевича. - Київ.-1996.
6. Васильків О.О., Рагуля А.В., Скороход В.В., Загребельний А.В. Спекание порошков титаната бария, полученных с применением методов механической активации. // Современные достижения в области физического матеріалознавства. Сб. науч. тр./ НАН України. Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І.П. Францевича. Київ 1995.
7. Васильків О.О., Рагуля А.В., Скороход В.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермічних умовах: III. Хроматографічний аналіз газообразних продуктів розкладання титанил оксалата барія // Порошковая металургія. -1997, в печати.
8. Васильків О.О., Рагуля А.В., Скороход В.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермічних умовах: IV. Електронномікроскопічне дослідження еволюції морфології порошків титаната барія // Порошковая металургія.-1997, в печати.
9. Ragulya A.V., Skorokhod V.V., Vasykiv O.O. Peculiarities non-isothermal synthesis of fine ferroelectric powders // Proceedings of the Fifth Conference of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 1997.

Олег Васильків

АННОТАЦИЯ

Васьків О.О. Синтез, еволюція морфології і спекання нанокристалічного порошку титанату барія в неізотермічних умовах.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06. Порошковая металлургия и композиционные материалы. Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, 1997.

Выполнена серия экспериментов по разложению титанил-оксалата бария ($BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$) и синтеза титаната бария $BaTiO_3$ в неізотермічних умовах. Исследовано влияние режимов нагрева на изменение удельной поверхности синтезированного порошка титаната бария. Выявлены преимущества синтеза в неізотермічних умовах над низкотемпературным ізотермічним синтезом. Показана возможность контроля удельной поверхности синтезированного керамического материала с помощью скорости разложения - синтеза.

Установлено, что в зависимости от режимов нагрева механизмы синтеза $BaTiO_3$ изменяются. Показаны особенности нелинейного режима нагрева: быстрого на этапе разложения кристаллогидратов, синтеза высокодисперсной смеси оксидов титана, бария и карбоната бария и затухающего при уравнивании системы и синтезе титаната бария. Показано, что в зависимости от режимов неізотермічного синтеза механизмы эволюции морфологии продукта изменяются. Подробно показаны различия в ходе синтеза при различных режимах нагрева и доказана необходимость использования нелинейного режима нагрева. Показаны изменения в эволюции морфологии продукта разложения при изменении режимов нагрева. Неізотерміческое спекание полученного нанокристаллического порошка $BaTiO_3$ понижает температуру спекания на $130^\circ C$ по сравнению с традиционными режимами.

SUMMARY

Vasylkyv O.O. Synthesis, morphology evolution and sintering of nanocrystalline barium titanate powders under non-isothermal conditions.

This is competing the scientific degree of the Ph. Doctor on speciality 05.16.06 - powder metallurgy and composition materials. Institute for Problems of Material Science of the Ukrainian National Academy of Science, Kiev, 1997.

Synthesis process of barium titanate powder resulting from barium titanil-oxalate precursor under non-isothermal conditions was investigated. The influence of heating rates on its specific surface area was studied. The advantages of nonisothermal mode in respect of isothermal one have been established. First of all the possibility of flexible control over barium titanate grain size was found. Mechanisms of $BaTiO_3$ nonisothermal synthesis are shown to be changed due heating regimes. The peculiarities of nonlinear heating regimes are considered: rapid heating during both dissociation of crystalohydrates and ultra-fine blend of oxide powders of titania, baria and barium carbonate synthesis and following slow heating stage corresponding to aspiration of the system to equilibrium state. The heating rate dependence of the powders morphology is established. Non-isothermal sintering of nanocrystalline barium titanate powders under both linear and rate-controlled conditions results in sintering temperature decrease of $130^\circ C$ in comparison with the conventional schedules.

Подп. в печ. 23.04.97. Формат 60x84/16. Бум.офс.
Усл. печ. л. 1.28. Усл. кр.-отт. 1.29. Уч.- изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 262.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича
НАН Украины
252142 Киев 142, ул. Кржижановского, 3.
Участок оперативной полиграфии Института
проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
252142 Киев 142, ул. Кржижановского,3.

435506

AB 37.610