**Вовк Олена Олександрівна. Розробка модифікованих оксидних керамічних матеріалів на основі титанатів лужноземельних елементів : Дис... канд. наук: 05.02.01 - 2006.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Вовк О.О. Розробка модифікованих оксидних керамічних матеріалів на основі титанатів лужноземельних елементів. –Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. - Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2006.  Робота присвячена виявленню закономірностей впливу модифікуючих домішок на синтез та спікання оксидних керамічних матеріалів на основі титанатів лужноземельних елементів, вивченню реологічних та електрофізичних властивостей розроблених матеріалів.  Розглянуто метод зниження температури спікання матеріалів на основі BaTiO3-CaZrO3, BaNd2Ti5O14, Ca0,25Cu0,75TiO3 шляхом спікання у присутності рідкої фази. Одержано керамічний матеріал на основі титанату барію-цирконату кальцію, в якому завдяки введенню склодомішки, що складається з LiF, B2O3 та Bi2O3, знижено температуру спікання на 300 градусів у порівнянні з вихідним матеріалом та покращено його реологічні характеристики. Розроблено керамічний матеріал на основі титанату барію-неодиму з температурою спікання 1050 оС, який додатково містить склодомішку, що складається з BaO, ZnO, B2O3 та Bi2O3.  Вивчено утворення твердих розчинів на основі перовскитоподібної структури титанату кальцію-міді Ca0,25Cu0,75TiO3 шляхом його допування ізовалентними (Sn4+) відносно Ti4+ та гетеровалентними (Bi3+ та La3+) відносно Ca2+ та Cu2+ катіонами. Встановлено існування твердих розчинів, склад яких відповідає формулі Ca0,25-3x/2Cu0,75Nxx/2TiO3, де N=Bi, La, х0,116, - катіонна вакансія. Синтезовано ряд твердих розчинів на основі (Ca0,25Cu0,75)TiO3, допованого оловом у межах концентрацій до 27 мол.%. Розроблено новий керамічний матеріал на основі Ca0,25Cu0,75Ti0,9Sn0,1O3 із склодомішкою ZnO-B2O3-Bi2O3 з величиною діелектричної проникності 11000, яка є постійною в інтервалі температур 0-140 оС. | |
| |  | | --- | | У дисертації встановлено закономірності впливу модифікуючих домішок на синтез та спікання оксидних керамічних матеріалів на основі титанатів лужноземельних елементів. Досліджено вплив модифікування, здійсненого шляхом введення легкоплавких домішок або допування ізо- та гетеровалентними катіонами, на реологічні та електрофізичні властивості цих матеріалів. Отримано наступні **наукові та практичні** результати:  1. Встановлено, що введення легкоплавких домішок, що складаються з фториду літію, оксидів кремнію, цинку, бору та вісмуту, в матеріал на основі твердого розчину BaTiO3-CaZrO3, знижує його температуру спікання на 150-300 оС у порівнянні з вихідним матеріалом, збільшує вдвічі усадку при спіканні, що дозволяє підвищити щільність та знизити пористість кераміки на його основі. Визначено, що введення легкоплавких домішок у вигляді спеціально приготованого скла є ефективнішим, ніж введення їх у вигляді механічної суміші вихідних компонентів домішок. Температура спікання титанату барію-цирконату кальцію із склодомішками на 50-100 оС нижча, а величина усадки на 3-7 % більша, ніж при додаванні сумішей компонентів аналогічного складу.  2. Розроблено матеріал на основі твердого розчину титанату барію-цирконату кальцію з температурою спікання 1000 оС, який містить 6 мас.% скловидної технологічної домішки, що складається з LiF, B2O3 та Bi2O3 (у масових співвідношеннях 2:1:1). Одержаний матеріал має щільноупаковану структуру зерен без видимих пор, виявляє високу температурну стабільність діелектричної проникності. Розроблено разовий технологічний регламент одержання конденсаторної маси та кераміки на основі титанату барію-цирконату кальцію.  3. Встановлено, що введення легкоплавких домішок, які складаються з фториду літію, оксидів цинку, бору та вісмуту, в BaNd2Ti5O14 знижує його температуру спікання на 200-300 оС. Показано, що найбільш ефективною є склодомішка, що складається з BaO, ZnO, B2O3 та Bi2O3 (в масових співвідношеннях 2:0,5:1:3), введення 12 масс.% якої в титанат барію-неодиму дозволяє знизити температуру спікання одержаного матеріалу до 1050 оС без погіршення його електрофізичних параметрів.  4. Визначено параметри твердофазного синтезу титанату кальцію-міді (Ca0,25Cu0,75)TiO3(CCTO) з CaСO3, CuO та TiO2. Титанат кальцію-міді кристалізується у кубічну перовскитоподібну структуру з параметром кристалічної гратки *а*=7,392 . Вивчено температурну залежність діелектричної проникності для зразків з різним вмістом основної фази ССТО, одержаних при різних режимах синтезу. Встановлено, що для зразків із вмістом фази ССТО 100 % діелектрична проникність *e* досягає 20000. Показано, що наявність сторонніх фаз сприяє зниженню значення *e* та розмиванню максимуму піку на кривій її температурної залежності.  5. Синтезовано ряд твердих розчинів на основі (Ca0,25Cu0,75)TiO3 з вісмутом (CCBTO) та лантаном (CCLTO) в межах концентрацій 0-11,6 мол.%, та 0-4,3 мол.%, відповідно. Визначено, що катіони Bi3+ та La3+ входять у позицію А2+ перовскитної структури ABO3 з утворенням катіонних вакансій та незначним збільшенням параметру елементарної комірки *а*від 7,392 для не допованого ССТО до 7,398 для ССВТО з 11,6 мол.% вісмуту та 7,399 для CCLTO з 4,3 мол.% лантану. Склад синтезованих твердих розчинів відповідає формулі Ca0,25-3x/2Cu0,75Nxx/2TiO3, де N=Bi, La, х0,116, - катіонна вакансія.  6. Синтезовано ряд твердих розчинів на основі (Ca0,25Cu0,75)TiO3 з оловом в межах концентрацій від 0 до 27 мол.%. Встановлено, що параметр елементарної комірки *а* зростає від 7,392 до 7,472 при збільшенні вмісту допанту від 0 до 27 мол.%. Допування титанату кальцію-міді 10 мол.% оловa дозволяє одержати керамічний матеріал з високим значенням діелектричної проникності (біля 9000) та її великою температурною стабільністю в інтервалі 0-180 оС.  7. Вивчено вплив легкоплавких склодомішок, що складаються з оксидів бору, вісмуту, цинку та фториду літію, на спікання CCTO. Встановлено, що введення склодомішок знижує температуру спікання матеріалу на 100 0С, збільшує ступінь усадки до 13-15 % незалежно від якісного та кількісного складу домішки. Введення 4 мас.% склодомішки, що складається з ZnO, B2O3 та Bi2O3 (у масових співвідношеннях 1:1:1), дозволяє одержати матеріали зі значенням діелектричної проникності у максимумі кривої її температурної залежності до 100 тисяч у ССТО і до 40-50 тисяч у CCBTO та CCLTO. У результаті модифікування цією склодомішкою Ca0,25Cu0,75Ti0,9Sn0,1O3 отримано керамічний матеріал з високим значенням діелектричної проникності (11000), яке є постійним в інтервалі температур 0-140 оС. | |