

УДК 546.822—325'431'41'815

Т. Ф. ЛИМАРЬ, А. П. НАХОДНОВА, Ю. А. КАГАН,
Р. Е. САВЕНКОВА, Д. И. СТОЛШТЕЙНПОЛУЧЕНИЕ ТРОЙНОГО ТИТАНАТА ($\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\text{Ca}_{0,08}$) TiO_3

В системе твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ оптимальным по электрофизическим свойствам является тройной титанат состава $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\text{Ca}_{0,08})\text{TiO}_3$, который применяют в пьезотехнике [1]. В настоящей работе рассматривается синтез тройного титаната на основе метода совместного осаждения [2—4], исследование состава и свойств полученных образцов и влияния на них примесей Fe, Si и Al. Для приготовления исходных растворов (0,8—1,2-молярных) использовали соли реактивных квалификаций: хлористый барий, азотнокислые свинец и кальций, четыреххлористый титан. Осадителями служили 25%-ный раствор аммиака и 2,3—2,5-молярный раствор карбоната аммония. Выбор условий осаждения проводили на основании результатов исследования системы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{BaCl}_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{TiCl}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ методами растворимости и рН-метрии. Постановка экспериментов описана ранее [3, 4]. Количественное осаждение компонентов происходит в широком интервале температур от 20 до 100°С при рН 8,5—9,5 в том случае, если осадитель содержит на каждый γ -моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2—3 моля аммиака. Лучшее всего фильтруется и отмывается от хлор-ионов осадок, выделенный из растворов при 60—70°С, при параллельном сливании трех смесей: $\text{BaCl}_2 + \text{TiCl}_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ в реакционный сосуд с мешалкой. Осадок сушили на воздухе или в сушильном шкафу до остаточной влажности ~1%. На рис. 1 приведены данные термического анализа такого осадка. Потери в весе продолжают входить до 1000°С и составляют ~24%. На дифференциальной кривой нагревания наблюдаются эндотермический эффект при 140°С, соответствующий обезвоживанию гидроксида титана, и еще ряд тепловых эффектов. Для расшифровки их пробы осадка выдерживали выше 500°С до постоянного веса и подвергнуты рентгенофазовому анализу. Так как рентгенофазовый анализ отмечает в продуктах разложения выше 650°С существование только твердого раствора на основе

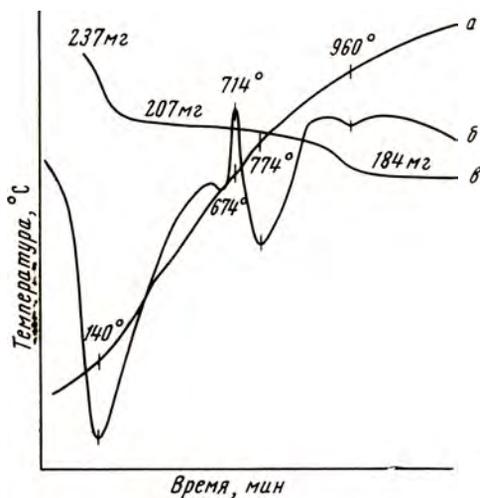


Рис. 1. Кривые нагревания осадка совместно-осажденных соединений Ba, Ca, Pb и Ti
а — потеря в весе, б — дифференциальная, в — потеря в весе

на основе $\text{BaCl}_2 + \text{TiCl}_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ в реакционный сосуд с мешалкой. Осадок сушили на воздухе или в сушильном шкафу до остаточной влажности ~1%. На рис. 1 приведены данные термического анализа такого осадка. Потери в весе продолжают входить до 1000°С и составляют ~24%. На дифференциальной кривой нагревания наблюдаются эндотермический эффект при 140°С, соответствующий обезвоживанию гидроксида титана, и еще ряд тепловых эффектов. Для расшифровки их пробы осадка выдерживали выше 500°С до постоянного веса и подвергнуты рентгенофазовому анализу. Так как рентгенофазовый анализ отмечает в продуктах разложения выше 650°С существование только твердого раствора на основе

$BaTiO_3$ и все уменьшающегося количества карбоната Ba, можно считать, что экзотермический эффект при $714^\circ C$ соответствует образованию тройного титаната, в который входят синтезированные к этому моменту полностью $PbTiO_3$ и $CaTiO_3$ и частично образовавшийся $BaTiO_3$. В дальнейшем твердый раствор обогащается титанатом Ba, и в образцах, выдер-

Таблица 1

Состав и свойства тройного титаната, полученного методом совместного осаждения

Наименование показателей		Величина показателей
Основные компоненты, %	BaO	52,12 — 52,75
	PbO	11,26 — 11,38
	CaO	1,92 — 2,05
	TiO	34,15 — 34,35
Свободные окислы, %	BaO	0,3 — 0,7
	CaO	0,1 — 0,3
Примеси, %	Fe	$< 0,004$
	Al	$< 0,005$
	Cu	$< 0,004$
	Si	$< 0,003$
Физические характеристики порошков	удельная поверхность, $см^2/г$	4500 — 5500
	удельный вес, $г/см^3$	6,2 — 6,3
Свойства керамики	плотность, $г/см^3$	5,7 — 5,9
	водопоглощение, %	0,01 — 0,04
	ϵ	540 — 650
	$tg \delta$	0,01 — 0,02
	d_{31} , $см/стат \cdot в$ $T_K, ^\circ K$	$(0,70 — 0,94) \cdot 10^{-6}$ 445 — 463

жанных при 1000, 1100, 1150, $1200^\circ C$, обнаруживается чистый твердый раствор со структурой типа перовскита, решетка которого становится совершеннее с повышением температуры. Что касается эндотермических эффектов при $674, 780$ и $960^\circ C$, то, по-видимому, они относятся к полиморфным превращениям: первый — окисл свинца, другие — карбоната бария, хотя они несколько смещены в сторону низких температур по сравнению с превращениями, происходящими в индивидуальных веществах [5, 6].

Таким образом, полный синтез тройного титаната можно осуществлять, согласно данным рентгенофазового анализа, при $1000^\circ C$. Однако при этой температуре более чувствительный фазовый химический анализ, основанный на избирательном растворении непрореагировавших окислов BaO, CaO, PbO в уксусной кислоте, показывает наличие 2,0—2,5% свободных окислов. Только после прокалики при $1150^\circ C$ их количество не превышает 0,8—1,0%.

В табл. 1 приведены пределы, в которые укладываются значения состава, свойств 50 партий порошков и спеченной из них керамики, показывающие, что метод совместного осаждения позволяет получать тройной титанат с хорошо воспроизводимым составом и свойствами, некоторые из которых (температура Кюри T_K , величина пьезомодуля d_{31}) улучшаются по сравнению со свойствами керамики, спеченной из порошков, синтезированных керамическим методом.

Для изучения влияния примесей на свойства керамики Fe, Si и Al вводили в исходные растворы, используемые для синтеза тройного титаната. Свойства керамики, спеченной из полученных порошков, показаны в табл. 2.

Примесь Fe при содержании до 1% не оказывает влияния на температуру спекания керамики. Относительная плотность керамики составляет 96—98% от рентгеновской. Образцы с содержанием Fe от 0,1 до 1%

имеют тетрагональное искажение кубической структуры типа перовскита. С повышением содержания Fe параметр c и степень тетрагональности решетки уменьшаются, что согласуется с данными работы по изучению монокристаллов титаната бария [7]. Примеси Fe почти не влияют на величину d_{31} , $\text{tg } \delta$ (при содержании Fe до 1%), диэлектрическую проница-

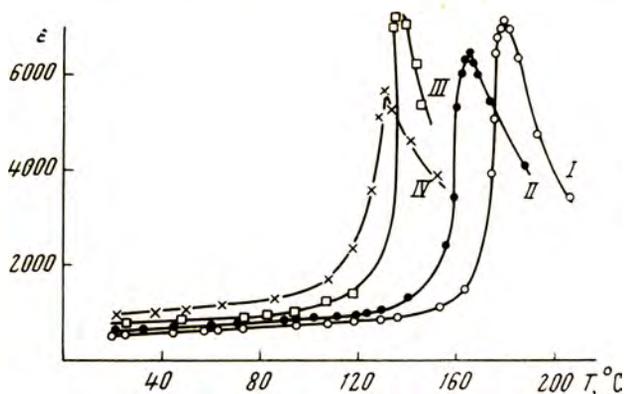


Рис. 2. $\epsilon = f(T)$ пьезокерамики состава $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.12}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3)$ с различным содержанием примеси железа (вес.%)

I — 0,1, II — 0,3, III — 0,6, IV — 1,0

емость T_K (до 0,1% Fe). При содержании Fe выше 0,1% наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и понижение температуры фазового перехода (рис. 2).

Температурное изменение d_{31} определяли через три месяца после поляризации. Полученные данные показывают, что зависимость d_{31} , f_p ,

Таблица 2
Данные о свойствах керамики тройного титаната с примесями Fe, Si, Al

Примеси	Количество добавки, %	$T_{\text{слек}}, ^\circ\text{C}$	Открытая пористость, %	Относительная плотность, г/см^3	ϵ при		$\text{tg } \delta$	$T_K, ^\circ\text{K}$	$d_{31} \cdot 10^6$	Параметры решетки, Å		
					25°C	T_K				a	c	c/a
Без до- бавок	—	1280	0,21	5,78	621	7200	0,016	446	0,94	—	—	—
Fe	0,1	1300	0,5—0,8	5,87	584	7220	0,015	453	0,73	3,974	4,041	1,016
	0,6	1280	0,3—0,8	5,78	750	7230	0,012	411	0,92	3,985	4,029	1,011
	1,0	1280	0,2—0,9	5,89	555	5570	0,016	404	0,76	3,958	3,979	1,005
Al	0,1	1300	0,2—0,9	5,75	615	5967	0,029	445	0,93	3,981	4,038	1,014
	0,3	1280	0,2—0,4	5,77	563	6359	0,039	455	0,65	3,976	4,039	1,016
	0,6	1250	0,1—0,4	5,80	605	5715	0,014	469	0,90	3,976	4,039	1,016
	1,0	1230	0,5—0,8	5,40	624	3638	0,040	469	0,60	3,973	4,036	1,016
Si	0,1	1300	0,4	5,59	426	4847	0,01	468	0,6	3,979	4,039	1,015
	0,3	1260	0,4	5,62	476	4640	0,03	468	0,53	3,978	4,038	1,015
	0,6	1200	2,6	5,53	490	1800	0,07	493	0,18	3,972	4,031	1,015
	1,0	1200	2,7	5,40	445	1590	0,04	493	0,16	3,967	4,035	1,017

$\epsilon = f(T)$ имеет одинаковый характер для образцов с разным содержанием Fe (до 0,6%), однако с повышенным его содержанием до 1% относительное изменение d_{31} несколько уменьшается, а величина резонансной частоты возрастает (рис. 3).

При содержании Al до 1% температура спекания снижается на 70°C . Рентгеновая плотность образцов, содержащих примесь Al, — $6,09 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и

пьезомодуль при комнатной температуре с увеличением содержания Al от 0,02 до 1,0% изменяются в пределах обычного колебания этих величин для данного состава.

Температура фазового перехода с увеличением содержания Al несколько смещается в сторону более высоких температур (рис. 4). Рентгенографические исследования показали, что с увеличением содержания Al от 0,1 до 1,0% наблюдаются небольшое уменьшение параметра ячейки a и увеличение тетрагональности кристаллической решетки. Зависимость пьезомодуля $d_{31} = f(T)$ с увеличением содержания Al практически не изменяется.

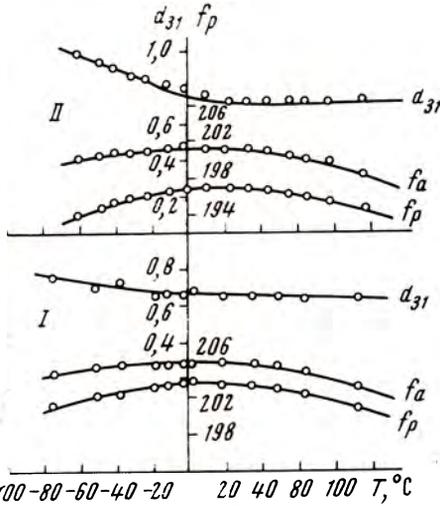


Рис. 3. $d_{31} = f(T)$; $f_p = f(T)$; $f_a = f(T)$ пьезокерамики состава $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.12}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.9}\text{Fe})$, содержащей примесь железа (вес.%)

I — 0,1, II — 1,0

го перехода при содержании $\text{Si} \geq 0,6\%$ резко уменьшается, и происходит размытие пика на кривой $\epsilon = f(T)$ (рис. 5). Пьезоактивность керамики с увеличением содержания Si заметно повышается. Данные рентгеноструктурных исследований показывают, что с увеличением содержания Si происходит небольшое уменьшение параметра ячейки a . Степень тетрагональности кристаллической решетки образцов с содержанием до 0,6% Si практически не изменяется, при содержании 1,0% Si тетрагональность решетки несколько увеличивается.

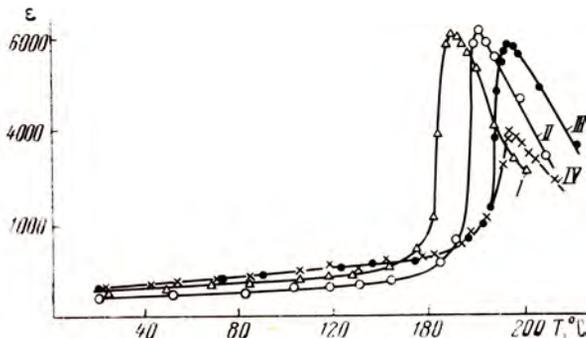


Рис. 4. $\epsilon = f(T)$ пьезокерамики тройного титаната, содержащего примесь алюминия (вес.%)

I — 0,1, II — 0,3, III — 0,6, IV — 1,0

Примеси Si также понижают $t_{\text{пер}}$ состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{TiO}_3$. С увеличением содержания Si от 0,1 до 1,0% температура обжига понижается от 1300 до 1200°C. Рентгеновская плотность образцов находится в пределах от 6,07 до 6,11 г/см³. При этом наблюдается небольшое понижение относительной плотности керамики, что объясняется, по-видимому, тем, что Si способствует образованию закрытых пор в керамике.

Диэлектрическая проницаемость образцов, содержащих примесь Si, меньше, чем у образцов, в которые Si не вводили. Температура фазового перехода с увеличением содержания Si смещается в сторону высоких температур. Величина диэлектрической проницаемости в области фазового

На основании литературных данных и полученного нами экспериментального материала можно считать, что в твердом растворе $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\cdot\text{CaO}_{0,08})\text{TiO}_3$ ионы Fe, Al, Si либо замещают ионы титана, либо заполняют соответствующие вакансии в кристаллической решетке. Железо, которое имеет отличную от алюминия и кремния электронную структуру атома и относится к элементам переходной группы, понижает температуру фазового перехода и увеличивает диэлектрическую проницаемость тройного титаната. Степень тетрагональности кристаллической решетки понижается. Кремний и алюминий, которые имеют однотипные электронные структуры атомов, снижают температуру спекания керамики, повышают температуру фазового перехода и оказывают одинаковое влияние на кристаллическую структуру состава $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\text{Ca}_{0,08})\text{TiO}_3$. При этом следует отметить, что Si, имеющий меньший ионный радиус (0,39—0,41 Å) по сравнению с Al (0,57—0,58 Å), оказывает большее влияние на T_K , характер фазового перехода, пьезоэлектрические свойства, и при содержании примеси $\text{Si} \geq 0,3\%$ керамика становится практически непригодной для использования в качестве пьезоэлемента.

На основании изложенного нельзя допускать получение тройного титаната $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\text{Ca}_{0,08})\text{TiO}_3$ с содержанием примесей $\text{Fe} > 0,1\%$, $\text{Si} \geq 0,05\%$. Поэтому целесообразно применять исходное сырье реактивных квалификаций и контролировать содержание Si, Fe в синтезированном материале; Al же можно рекомендовать в качестве добавки, понижающей температуру спекания керамики и особо не влияющей на свойства тройного титаната.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения тройного титаната $(\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,12}\text{Ca}_{0,08})\cdot\text{TiO}_3$, основанный на совместном осаждении Ba, Pb, Ca, Ti из водных растворов и последующей термической обработке осадков.

Метод позволяет получать материал с хорошо воспроизводимым составом и электрофизическими свойствами.

Изучено влияние добавок Fe, Si, Al на параметры решетки тройного титана и его электрофизические свойства. Установлено, что примеси Fe и Si в количествах соответственно $> 0,1$ и $> 0,05\%$ ухудшают свойства керамики; содержание до 1% Al на свойствах не сказывается.

Литература

1. И. А. Глозман. Пьезокерамика. «Энергия», М., 1967.
2. McNamee J. Canad. Ceram. Soc., 34, 103 (1965).
3. Т. Ф. Лимарь, А. И. Савоскина. Сб. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 276.
4. Т. Ф. Лимарь, В. И. Андреева, К. А. Уварова. Ж. неорганич. материалы, 1, 591 (1965).
5. А. И. Цветков, В. Иванова, К. М. Федотьев, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. петрографическая, вып. 120, 1949, стр. 1.
6. С. Д. Шаргородский, О. Н. Шор. Укр. хим. ж., 20, 357 (1954).
7. R. G. Graf. Ceramic Age, December, 16 (1951).

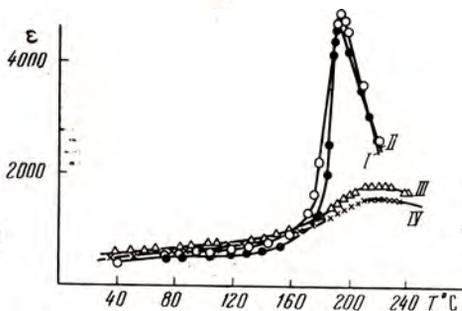


Рис. 5. $\epsilon = f(T)$ пьезокерамики тройного титаната, содержащего примесь кремния (вес. %)

I — 0,1, II — 0,3, III — 0,6, IV — 1,0