



УДК 621.315.592

А.Г.Білоус, О.І.В"юнов, Т.В.Колодяжний, В.В.Ковиляев,
О.Д.Васильєв

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІЗО- І ГЕТЕРОВАЛЕНТНИХ ЗАМІЩЕНЬ
В КАТІОННИХ ГРАТКАХ НА УМОВИ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ
ПОЗИСТОРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО
 BaTiO_3 .

Методами рентгенофазового, термогравіметричного аналізів і електронної мікроскопії досліджені умови утворення позисторних матеріалів на основі напівпровідникового BaTiO_3 . Показано, що гетеровалентні заміщення в катіонних ґратках зменшують температуру початку утворення метатитанату барію та проміжних фаз, значно впливають на мікроструктуру кераміки. Ізовалентні заміщення дозволяють в широких межах змінювати температуру позисторного ефекту. Встановлено зв'язок між величиною зерен і електрофізичними властивостями позисторної кераміки.

Тверді розчини на основі BaTiO_3 використовуються для виготовлення позисторних матеріалів, для яких характерне значне збільшення електричного опору (на декілька порядків у вузькому температурному інтервалі $\Delta T=50-100$ градусів). Поаисторні властивості виникають при гетеровадентному заміщенні в одній із катіонних ґраток. Варто підкреслити, що основними хімічними реакціями, які відповідають за виникнення напівпровідникових і позисторних властивостей, є реакції відновлення при синтезі (високотемпературне прожарювання) і окислення при охолодженні. В значній мірі питання, які відносяться до синтезу поаисторної кераміки, залишаються відкритими. Не до кінця з'ясовані також питання, що стосуються природи позисторного ефекту. Враховуючи літературні дані щодо взаємодії еквімолярних сумішей BaCO_3 і TiO_2 , можна констатувати, що існують значні розбіжності в результатах, які відносяться до механізму утворення BaTiO_3 . Причинами цього є різні методики дослідження, а також різна передісторія TiO_2 . Автори більшості робіт вважають [1,2], що первинним продуктом взаємодії карбонату барію (BaCO_3) і TiO_2 (рутил) є метатитанат барію, який утворюється згідно реакції $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ (1). Ряд авторів вказує [3], що спочатку утворюється ортотитанат барію (Ba_2TiO_4): $2\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{TiO}_4 + 2\text{CO}_2$ (2). Вказують також на можливість

процесу $\text{BaTiO}_3 + \text{BaCO}_3 \xrightarrow{750-950^\circ\text{C}} \text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{CO}_2$ (3) [1,2]. Говорять і про паралельність протікання реакцій (2) і (3) [4]. В деяких роботах [1,4] говорять також про наявність інших проміжних фаз (BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9). Тільки при температурах вище 1100-1200°C проміжні фази переходять в метатитанат барію: $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{BaTiO}_3$; $\text{BaTi}_3\text{O}_7 + 2\text{BaO} + 2\text{BaO} \rightarrow 3\text{BaTiO}_3$; $\text{BaTi}_4\text{O}_9 + 3\text{BaO} \rightarrow 4\text{BaTiO}_3$. Важливою інформацією є повідомлення, що незалежно від співвідношення BaCO_3 і TiO_2 склад первинного продукту при їх взаємодії залежить тільки від дисперсності TiO_2 [5]. Так при розмірах часток менше 5 мкм первинним продуктом взаємодії BaCO_3 і TiO_2 являється BaTiO_3 ; при розмірах часток TiO_2 близько 20 мкм первинний продукт Ba_2TiO_4 . Оскільки ентальпії утворення 4BaTiO_3 і Ba_2TiO_4 із вихідних оксидів близькі (138,6 і 144,4 кДж/моль, відповідно), то у випадку крупнодисперсного TiO_2 ефективна зона реакції, яка визначається довжиною дифузії компонентів, при відносно невисоких температурах включає тільки невелику частину об'єму часток TiO_2 (приповерхневий шар), що й обумовлює утворення сполук з надлишком барію (Ba_2TiO_4). При синтезі напівпровідникового титанату барію дуже важливо виявити присутність фази Ba_2TiO_4 , оскільки її наявність затруднює протікання відновних процесів при високій температурі і в значній мірі впливає на властивості позисторних матеріалів [6]. На появу небажаних фаз при одержанні напівпровідникового титанату барію може впливати і наявність донорної домішки, її концентрація. Крім того, небажані фази можуть виникати внаслідок ізовалентних заміщень в катіонних ґратках, а також із-за необхідності використання вихідних реактивів високої чистоти.

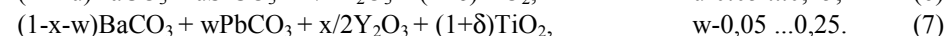
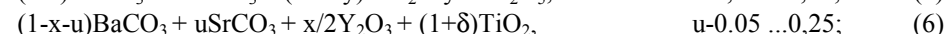
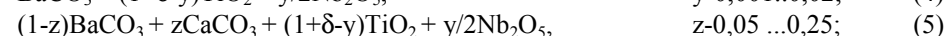
Тому метою даної роботи є вивчення впливу ізо- і гетерова- лентних заміщень в катіонних ґратках на умови одержання і властивості позисторних матеріалів на основі напівпровідникового титанату барів.

Методики експерименту та матеріали

Для синтезу використовували такі реактиви: BaCO_3 , TiO_2 , SrCO_3 , Y_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 - марки ОСЧ; PbTiO_3 - марки ЧДА; CaCO_3 - марки ХЧ. Вихідні реактиви перед шихтовкою просушували а метою видалення води. Помол відбувався на вібро-млині GKML-16 (Угорщина) в агатових барабанах з використанням холцедонових кульок. Після

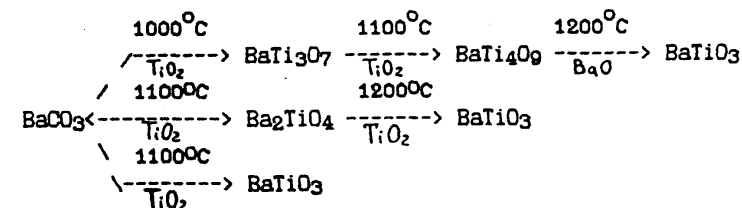
цього шихту висушували у сушильний шафі. Приготовані суміші прожарювали при температурах від 700 до 1300°C із кроком 100°C протягом однієї години. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-ЗМ ($\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання). Фазові перетворення вивчали методом термогравіметрії на дериватографі Q-1000 ОД-102, швидкість нагріву 10 град/хв. Омічні контакти отримували випалюванням алюмінієвої пасти. Вимірювання електрофізичних властивостей проводили в інтервалі температур 10 - 600°C і напруженостей електричного поля до 150 В/мм. Розміри кристалітів вивчали за допомогою рентгенівського мікроаналізатора JCSA Superprobe 733 (JEOL, Японія).

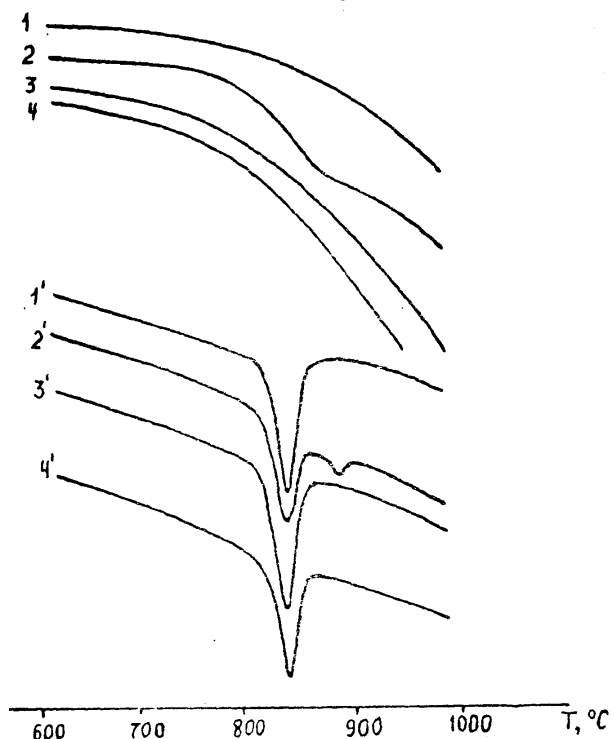
Дослідження впливу домішок, що призводять до ізо- і гетерова- лентних заміщень в катіонних ґратках, на умови утворення і властивості позисторних матеріалів проводили в таких системах:



Експериментальні результати і обговорення

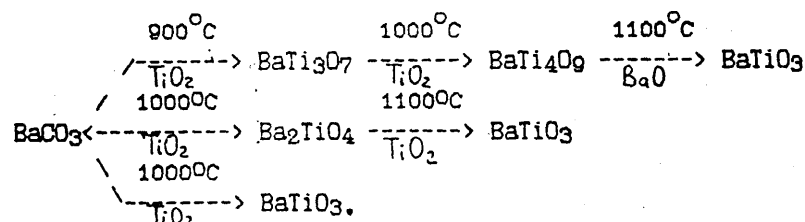
Згідно а результатами термогравіметричного (мал. 1) і рентгенофазового аналізів системи 1 (табл.1) в інтервалі температур 900-1200°C BaCO_3 розкладається, при цьому оксиди барію і титану взаємодіють, утворюючи BaTiO_3 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 . В інтервалі температур 1000-1200°C проміжні фази BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 переходять в BaTiO_3 :





Мал. 1. Криві нагрівання, ТГ /1-4/, ДТА /1'-4'/ систем:
BaCO₃-TiO₂ (1,1'); BaCO₃-TiO₂-CaCO₃ (2,2');
BaCO₃-TiO₂-SrCO₃ (3,3'), BaCO₃-TiO₂-PbTiO₃ (4,4').

Надлишок TiO₂ (система 2) не змінює послідовності реакцій, але впливає на температуру початку утворення мета- та ортотитанату:

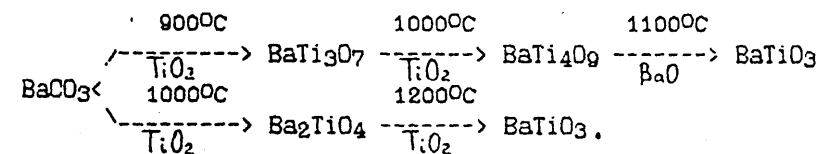


В системі 1 ці фази утворюються після 1100°C, а в системі 2 – після 1000°C.

Т а б л и ц я 1. Фазові перетворення в системі BaCO₃-TiO₂ при отриманні діелектричного метатитанату барію з вихідних компонентів кваліфікації "ОСЧ"

T, °C	Система 1	Система 2
20-800	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂
900	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTi ₃ O ₇
1000	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTi ₃ O ₇	TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉
1100	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	TiO ₂ (сліди), BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ (сліди)
1200-1300	BaTiO ₃	BaTiO ₃

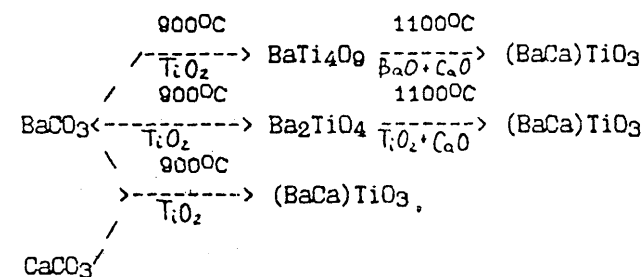
Введення домішок Y₂O₃ або Nb₂O₅ (таблиця 2, системи 3,4) не змінює послідовності хімічних реакцій, але знижує температуру початку утворення метатитанату барію та проміжних фаз, а також впливає на їх кількість: зменшується вміст фаз, збагачених барієм (Ba₂TiO₄), і збільшується вміст фаз, збагачених титаном (BaTi₃O₇, BaTi₄O₉). Фазові перетворення в системі BaCO₃ - TiO₂ при малих кількостях домішки Y₂O₃ описуються схемою:



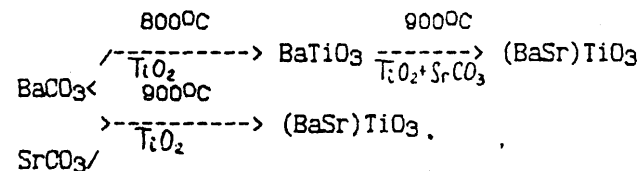
В той же час, при введенні малих кількостей Nb₂O₅ фазові перетворення в системі BaCO₃ - TiO₂ можна представити у вигляді:

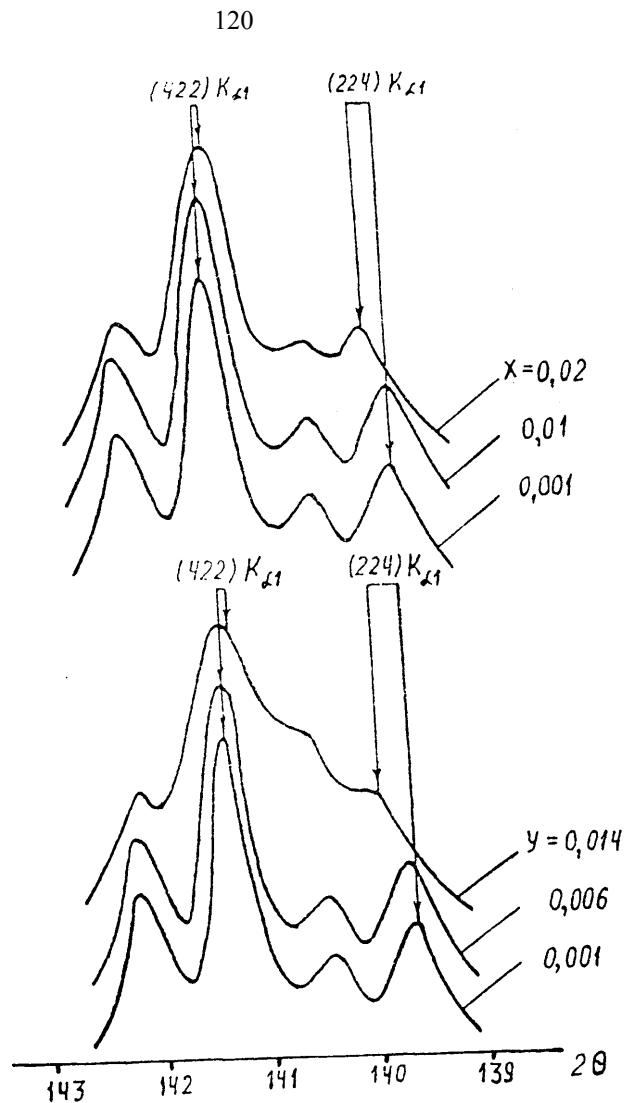
T, °C	Система 3	Система 4	Система 5	Система 6	Система 7
20-600	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂ , CaCO ₃ .	BaCO ₃ , TiO ₂ , SrCO ₃ .	BaCO ₃ , TiO ₂ , PbTiO ₃ .
700	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , CaCO ₃ TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , SrCO ₃ TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , TiO ₂ , PbTiO ₃ .
800	BaCO ₃ , TiO ₂	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃ BaTi ₃ O ₇ (сл)	BaCO ₃ , CaCO ₃ TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , SrCO ₃ TiO ₂ , BaTiO ₃	BaCO ₃ , TiO ₂ , PbTiO ₃ .
900	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTi ₃ O ₇	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	BaCO ₃ , CaCO ₃ TiO ₂ , BaTi ₄ O ₉ (сл) Ba ₂ TiO ₄ , (BaCa)TiO ₃	(BaSr)TiO ₃	BaCO ₃ , TiO ₂ , PbTiO ₃ , BaTiO ₃ (сл)
1000	TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	BaCO ₃ , TiO ₂ , BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	BaCO ₃ , TiO ₂ , (BaCa)TiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , BaTi ₄ O ₉	(BaSr)TiO ₃	(BaPb)TiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , TiO ₂
1100	BaTiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ (сл) TiO ₂ (сл)	BaTiO ₃	(BaCa)TiO ₃	(BaSr)TiO ₃	(BaPb)TiO ₃ , Ba ₂ TiO ₄ , TiO ₂ (сл)
1200 1300	BaTiO ₃	BaTiO ₃	(BaCa)TiO ₃	(BaSr)TiO ₃	(BaPb)TiO ₃

На термограмах сумішей, що містять CaCO_3 (система 5) ефекти спостерігаються при 850 та 900°C (мал. 1, криві 2, 2'). Карбонат барію та карбонат кальцію розкладаються в інтервалі температур 800...1000 та 880...920°C відповідно. Тверді розчини $(\text{BaCa})\text{TiO}_3$ утворюються при температурах вище 900°C:

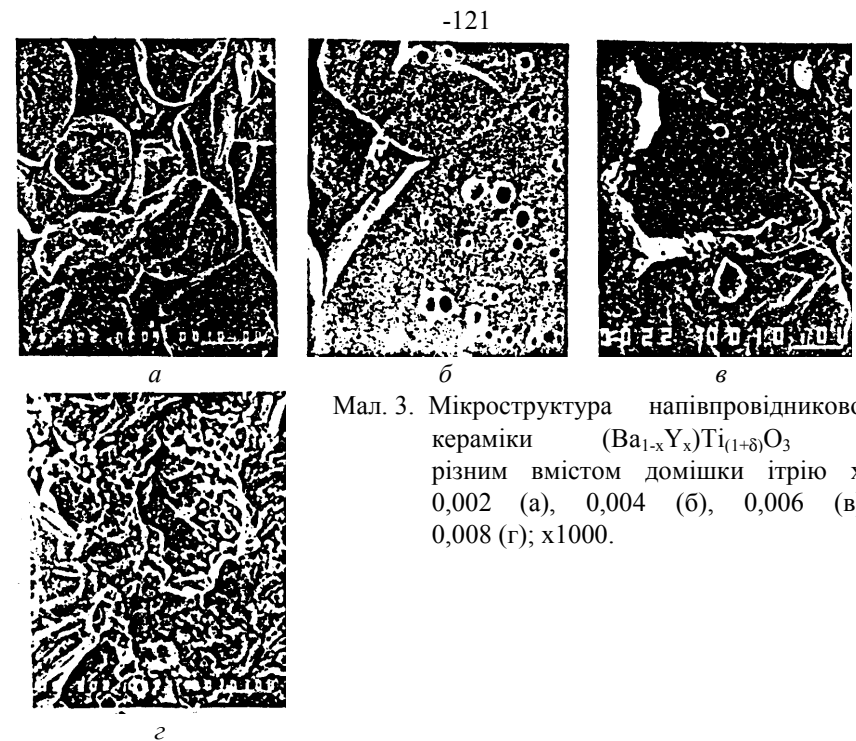


На термограмах сумішей, що містять SrCO_3 (система 6), спостерігається лише один ендоефект при температурі 850°C (мал. 1, криві 3, 3'). Виходячи з цього, можна стверджувати, що процеси розкладу карбонату барію і карбонату стронцію в системі проходять паралельно в інтервалі температур $800\ldots 1000^\circ\text{C}$:



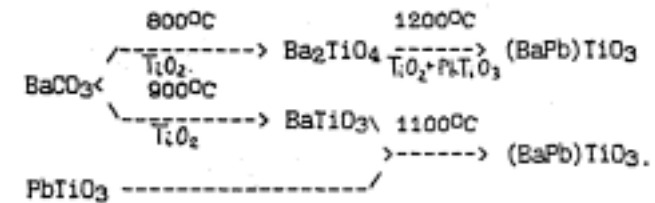


Мал. 2 Фрагменти дифрактограм матеріалів $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Ti}_{1+\delta}\text{O}_3$ і $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-d}\text{Nb}_y)\text{O}_3$ з різним вмістом донорних домішок ітрію (x) чи ніобію (y).



Мал. 3. Мікроструктура напівпровідникової кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Ti}_{1+\delta}\text{O}_3$ з різним вмістом домішки ітрію x: 0,002 (а), 0,004 (б), 0,006 (в), 0,008 (г); $\times 1000$.

Введення метатитанату свинцю (PbTiO_3) в систему $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ сприяє зниженню температури розкладу карбонату барію. PbTiO_3 змінює схему протікання реакцій в системі Ba-Y-Pb-TiO_2 , перешкоджаючи утворенню збагачених титаном фаз BaTi_3O_7 та BaTi_4O_9 :



Кристалографічні параметри зразків метатитанату барію (системи 1 і 2) після спікаєння при 1360°C дорівнюють $a=0,3992$ нм, $c=0,4036$ нм, що узгоджується з даними [7]. Введення до 1,2 ат.% ітрію чи до 0,8 ат.% ніобію не супроводжується зміною параметрів ґратки кераміки. При збільшенні концентрації ітрію або

ніобію розщеплення піків (422) і (224) зменшується, піки асиметрично розширюються (мал.4), що пояснюється присутністю в кераміці поряд з тетрагональною кубічної фази. Кристалографічні параметри зразків, в яких іони барію з великим іонним радіусом заміщуються іонами з меншим іонним радіусом (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}), зменшуються (системи 5, 6, 7), що свідчить про утворення твердих розчинів.

Порівнюючи вміст ортотитанату барію в системах 1,2,3,4 при 1000°C і 1100°C , який якісно можна визначити відношенням найбільш інтенсивних піків Ba_2TiO_4 і BaTiO_3 , необхідно зазначити, що як надлишок TiO_2 (системи 1,2), так і домішки Y_2O_3 та Nb_2O_5 (системи 2,3 та 2,4 відповідно), сприяють швидкому переходу небажаної фази Ba_2TiO_4 в метатитанат барію. Введення домішки CaCO_3 пригнічує утворення проміжних фаз. Вплив домішки SrCO_3 найбільш значний: усі проміжні фази утворюються у слідових кількостях при відносно низьких температурах (нижче 900°C). Введення до 5 мол.% свинцю сприяє деякому зростанню вмісту Ba_2TiO_4 , але великих кількостях свинець впливає на утворення ортотитанату барію пригнічуюче.

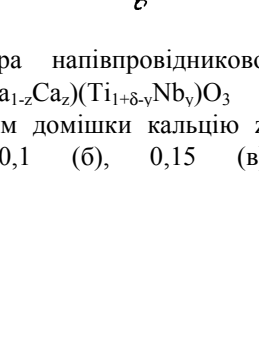
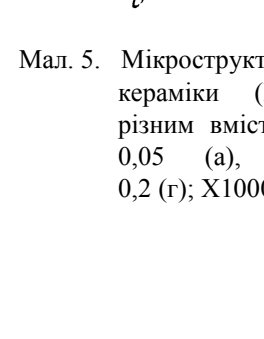
Дослідження мікроструктури кераміки показало, що як гетеровалентні заміщення (введення ітрію та ніобію, мал. 3,4 відповідно), так і ізовалентні (введення кальцію, стронцію чи свинцю, мал. 5,6,7 відповідно) значно впливають на розміри зерен кераміки (мал. 3). Залежність середнього розміру зерен від концентрації ітрію або ніобію проходить через максимум ($d_{\text{сер}}=100\ldots120$ мкм). Збільшення розмірів зерен при малих концентраціях можна пояснити дією електричного поля, що виникає в частках під час спікання за рахунок різниці в зарядах катіонів основного і заміщаючого елементів [10,11]. При великих концентраціях ріст зерен гальмується із-за обмеженої розчинності ітрію і ніобію в катіонних ґратках барію і титану, відповідно [12]. В той же час, при заміщенні барію кальцієм, стронцієм чи свинцем середній розмір зерен зменшується, що пояснюється різницею в іонних радіусах барію, з одного боку, та кальцію, стронцію чи свинцю - з іншого. Барій серед названих елементів має найбільший іонний радіус, тому при ізовалентному заміщенні в кристалічній ґратці виникають стискуючі напруги, що призводить до зменшення відстані між іонами, уповільнює дифузійні процеси і пригнічує ріст кристалітів [10]. Тому кераміка з ізовалентними заміщеннями має найбільш дрібнозернисту структуру (табл.3).

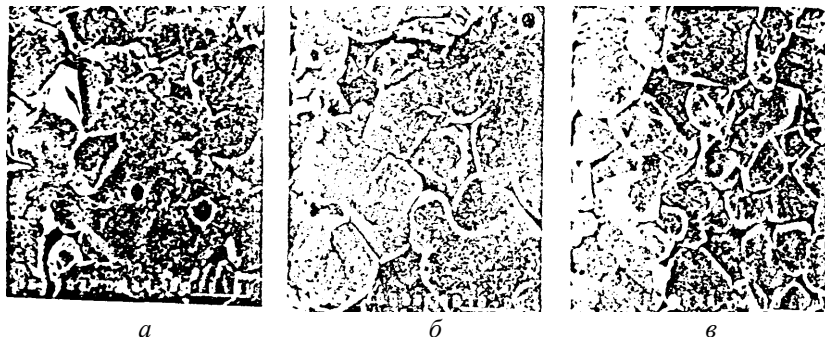


Мал. 4. Мікроструктура напівпровідникової кераміки $\text{Ba}(\text{Ti}_{1+d-y}\text{Nb}_y)\text{O}_3$ з різним вмістом домішки ніобію у: 0,001 (а), 0,002 (б), 0,004 (в), 0,006 (г); $\times 1000$.

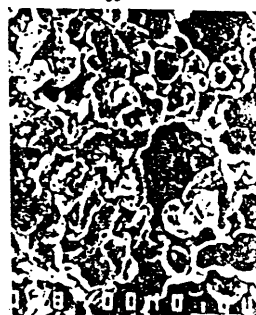


Мал. 5. Мікроструктура напівпровідникової кераміки $(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_z)(\text{Ti}_{1+\delta-y}\text{Nb}_y)\text{O}_3$ з різним вмістом домішки кальцію z: 0,05 (а), 0,1 (б), 0,15 (в), 0,2 (г); $\times 1000$.





Мал. 6. Мікроструктура напівпровідникової кераміки $(Ba_{1-x-u}Sr_uY_x)Ti_{1+\delta}O_3$ з різним вмістом домішки стронцію u : 0,05 (а), 0,1 (б), 0,2 (в), 0,25 (г); $\times 1000$.



Мал. 7. Мікроструктура напівпровідникової кераміки $(Ba_{1-x-w}Pb_wY_x)Ti_{1+\delta}O_3$ з різним вмістом домішки свинцю w : 0,05 (а), 0,1 (б), 0,15 (в), 0,2 (г); $\times 1000$.

Т а б л и ц я 3. Властивості позисторної кераміки $(Ba_{1-x-z-u-w}Ca_zSr_uPb_wY_x)(Ti_{1+\delta-y}Nb_y)O_3$ в залежності від концентрації домішок.

Сис-тема	X	Y	Z	U	W	$T_{пер}, ^\circ C$	TKр, %	$d_{сер}, мкм$	$\rho_{кімн}, Ом \cdot см$	$K_{вар}, \%$
3	0,002					120	12	30	100	12
	0,004					120	14	100	40	30
	0,006					120	15	60	50	15
	0,008					120	11	40	70	12
4		0,001				120	16	10	320	5,2
		0,002				120	12	35	21	20
		0,004				120	7,0	15	540	8,1
		0,006				120	-	2	10^5	-
5			0,05			120	11	30	8,3	9
			0,10			120	10	20	2,8	4,1
			0,15			120	8,0	15	1,5	3,7
			0,20			120	6,6	8	2,1	3,5
6				0,05		100	12	30	35	8,1
				0,10		90	10	20	30	5,1
				0,20		40	11	10	50	3,5
				0,25		30	10	7	61	1,2
7					0,05	140	14	30	60	8,9
					0,10	160	11	20	80	6,5
					0,20	200	8,5	10	120	4,6
					0,25	220	6,3	8	160	2,8

Відомо [9], що температура позисторного ефекту матеріалів на основі титанату барію пов'язана з переходом із сегнетоелектричної в параелектричну фазу (точка Кюрі). Введення ізовалентних домішок зміщує точку Кюрі, що дозволяє керувати температурою початку зростання електричного опору (мал. 8). Температура позисторного ефекту зменшується на 3,5°C/моль при заміщенні барію на стронцій і збільшується на 4°C/моль при заміщенні барію на свинець. Вплив кальцію на температуру початку зростання опору в інтервалі концентрацій до 20 мол.% незначний (мал. 8).

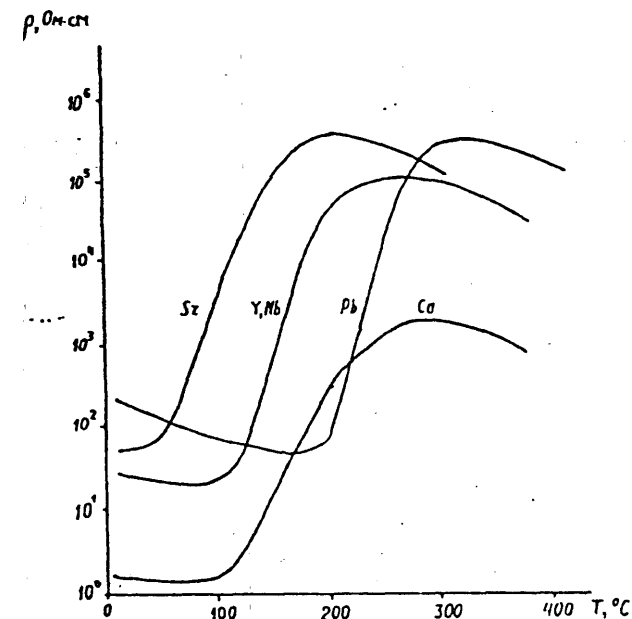
Однією з важливих електричних характеристик позисторних матеріалів є температурний коефіцієнт опору (ТКр), який чисельно дорівнює величині зміни опору зразка при зміні його температури на один градус $TKp = \Delta \ln(\rho) / \Delta T$. Величини температурних коефіцієнтів опору позисторів, що вивчалися, наведені в таблиці 3. Одержані результати свідчать, що кореляції між ступенем гетеровалентного заміщення і ТКр немає. Ізовалентне заміщення призводить до зменшення температурного коефіцієнту опору, що обумовлено збільшенням ширини температурного інтервалу фазового переходу із сегнетоелектричної в параелектричну фазу. Результати, наведені у табл.3, показують, що кераміка з домішками ітрію чи ніобію має мінімальний електричний опір у випадку, коли середній розмір зерен найбільший. Це свідчить про взаємний вплив ступеня гетеровалентного заміщення і мікроструктури кераміки. При малих степенях гетеровалентного заміщення ростуть зерна, кількість високоомних міжзеренних шарів при цьому зменшується, що призводить до зменшення питомого опору позисторної кераміки.

Як показують дослідження, питомий опір позисторної кераміки залежить від величини прикладеного електричного поля: із збільшенням напруженості опір зменшується (варисторний ефект). Коефіцієнт варисторного ефекту розраховували аналогічно роботі [8]:

$$K = - \frac{\ln(\rho_{E1} / \rho_{E2})}{E_1 - E_2} * 100 \% ,$$

де ρ_{E1} і ρ_{E2} - питомий опір зразків при напруженостях електричного поля E_1 і E_2 (В/мм), відповідно.

Результати розрахунків варисторного ефекту, представлені в табл. 3, показують, що стабільність роботи позисторної кераміки в



Мал. 8. Вплив легуючих домішок на температуру позисторного ефекту в матеріалах на основі напівпровідникового титанату барію.

сильному електричному полі значно залежить від мікроструктури зразків. Варисторний ефект в зразках з меншим розміром кристалітів менший. Ступінь гетеровалентного заміщення, на відміну від ізовалентного, і впливав не тільки на мікроструктуру, але й на провідність кераміки. Цим можна пояснити факт значної різниці коефіцієнтів варисторного ефекту при гетеро- та ізовалентному заміщеннях для зразків з приблизно однаковим розміром часток. Як слідує з табл.3, ізовалентні заміщення барів на кальцій і стронцій найбільш впливають на зміну опору зразків у сильному електричному полі (при 20 мол. % домішки варисторний ефект складає 3,5 %/В порівняно з 25 %/В для зразків без домішок). Вплив свинцю менший (4.6% /В).

Висновки

На основі проведеної експериментальної роботи можна зробити такі висновки:

1. Введення надлишку TiO_2 (1 мол.%) не впливає на напрямок протікання хімічних реакцій в системі BaO-TiO_2 , але сприяє зменшенню вмісту фази Ba_2TiO_4 , а також знижує температуру початку утворення метатитанату барію і проміжних фаз.
2. Введення донорних домішок (Y_2O_3 та Nb_2O_5) не змінює послідовності хімічних реакцій, але знижує температуру початку утворення метатитанату барію і проміжних фаз.
3. При введенні домішок CaCO_3 і SrCO_3 тверді розчини $(\text{BaCa})\text{TiO}_3$ або $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ утворюються при температурах вище 900°C .
4. Введення домішок PbTiO_3 і SrCO_3 змінює напрямок реакцій, пригнічуючи утворення фаз, в яких співвідношення барію до титану менше одиниці.
5. Домішки Y_2O_3 , Nb_2O_5 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbTiO_3 впливають на розмір зерен кераміки, що позначається на стабільності роботи зразків у сильному електричному полі.
6. При введенні домішок ітрію та ніобію кераміка набуває напівпровідникових властивостей в інтервалі концентрацій 0,2...0,8 мол. % (Y_2O_3) та 0,1...0,4 мол. % (Nb_2O_5).
7. Домішки стронцію і свинцю дозволяють в широких межах змінювати температуру позисторного ефекту.

Література

1. Templeton L.K., Pask J.A. // *J.Am.Ceram.Soc.*, - 1959. - 42, N 5, - P.212-216.
2. Kubo T., Kato M., Fudzita T. // *J.Chem.Soc.Japan, Induser. Chem. Sec.* - 1967. - 70, N 6. - P.847-853.
3. Ishii T., Furuichi R., Nagasawa T., Jokoyama K. // *J.Therm.Anal.* - 1980. - 19, N 3. - P.467-474.
4. Ребров Г.Я., Гороховский А.Г., Щелоков И.И. // *Электронная техника, сер.6, Материалы.* - 1972. - Вып.10. - С.112-119.
5. Квантов М.А., Тарабанов Г.А. О роли последовательности химических реакций в формировании легированной керамики из TiO_2 // *Известия АН СССР. Неорг.матер.* - 1991. - 27, № 11, С.2402-2405.
6. Текстер-Проскурякова Г.Н., Шефтель И.Т., Лаверко Е.Н., Поляков С.М. // *Изв. АН СССР. Неорг.матер.* - 1989. - 25, № 3. - С.446-449.

7. Mitsui T., Wesphal W.B. // *Phys.Rev.* - 1961. - 124, N5. - P.1354-1359.
8. Патент 47-41153 Японии. МКИ Н 01 С, С 04 В. Полупроводниковая керамика на основе титаната бария / Ф.Нагао. - Оpubл. 18.10.1972.
9. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японского И.Б.Реута. - М.: Энергоиздат, 1982. - 326 с.
10. Беляков А.В., Лукин Е.С. // *Тр. МХТИ.* - 1987. - Вып. 146. - С. 5-18.
11. Hwang S.L., Chen I.W. // *J.Am.Ceram.Soc.* - 1990. - 73, N 11. - P.3269-3277.
12. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. // *Mater. Sci.and Engin.* - 1988. - Vol. B1. - P. 193-201.

УДК 539:539.379

О.В.Шинкарук, О.А.Бабій, О.Д.Васильев, А.В.Семелюк,
С.О.Фірстов

ФРАКТОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ РУЙНУВАННЯ ЧАСТКОВОСТАБІЛІЗОВАНИХ МОНОКРИСТАЛІВ ЦИРКОНІЇ

Досліджені міцність, тріщиностійкість та механізм руйнування діоксиду цирконію /Y-ЧСДЦ/ в температурному інтервалі від кімнатної до 1700°C . Міцність та тріщиностійкість змінюється немонотонно, і їх поведінка є типовою для матеріалів з крихко-пластичним переходом. Механізмом руйнування в усьому температурному інтервалі є відкол з елементами пластичності, які виникають при температурі вище 1000°C . Нижня температурна межа крихко-пластичного переходу становить 1000°C . Верхня межа не була досягнута; за нашими оцінками вона знаходиться приблизно біля $2000-2100^\circ\text{C}$.

Кераміка на основі діоксиду цирконію /цирконії/ довгий час застосовувалась при низьких /кімнатних/ температурах. Це викликалось відсутністю систематичного дослідження поведінки Y-ЧСДЦ. Дослідники не сягали вище температурної межі трансформаційного переходу, тобто не вище $1000-1200^\circ\text{C}$, при якій механічні властивості ЧСДЦ зменшуються /1,2/. Між тим дослідження крихкопластичного переходу в різних матеріалах, як металевих, так і керамічних, показали, що після деякого зменшення може наступити значне підвищення міцності та тріщиностійкості крихких матеріалів /3/.

© О.В.Шинкарук, О.А.Бабій, О.Д.Васильев, А.В.Семелюк,
С.О.Фірстов, 1995