

Холодное спекание керамики титаната бария при пониженном давлении

М.В. Корнюшин^{1,2}, Ю.Д. Ивакин^{1,3}, А.А. Холодкова^{1,3}, А.Н. Хрусталеv¹, Л.А. Арбанас¹,
В.Е. Базарова¹, И.Д. Акиншин¹, А.В. Смирнов¹

¹РТУ МИРЭА

²Московский Политех

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Аннотация: в работе показана возможность изготовления керамики титаната бария методом холодного спекания при температуре 300 °С и механическом давлении 220 МПа, пониженном по сравнению с ранее опубликованными данными. В условиях холодного спекания получена керамика с относительной плотностью 91 % и диэлектрической проницаемостью более 2600 при комнатной температуре на частоте 1 кГц. Особенности формирования микроструктуры материала и его диэлектрические характеристики сопоставлены для метода холодного спекания и традиционного высокотемпературного обжига. Полученные данные продемонстрировали применимость метода холодного спекания для изготовления конденсаторной керамики на основе титаната бария.

Ключевые слова: холодное спекание, титанат бария, конденсаторная керамика

1. Введение

Титанат бария (BaTiO_3) – один из важнейших электрокерамических материалов, широко применяемый для производства конденсаторной керамики, обладающий высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь [1]. Температура спекания керамических материалов оказывает непосредственное воздействие на свойства материала. Процесс спекания при высоких температурах может привести к укрупнению зерен и снижению диэлектрических характеристик материала [2–3]. Размер зерен имеет решающее значение для повышения электрических характеристик материала. В связи с этим необходимо избегать укрупнения зерен во время термической обработки.

В последние десятилетия ведутся работы по созданию и развитию новых низкотемпературных подходов спекания керамических материалов. Были разработаны такие методы как горячее прессование, микроволновое спекание, искровое плазменное спекание, флэш-спекание и гидротермальное спекание [4]. Наиболее перспективным для снижения температуры спекания является процесс холодного спекания (англ. cold sintering process – CSP, далее ХС) [5]. Сущность данной технологии заключается в совмещенном воздействии на исходный порошковый материал высокого давления (до 500 МПа) и температуры (до 300–450 °С) в присутствии жидкой фазы (как правило, воды или раствора кислот). Выдержка материала при заданных условиях составляет от нескольких минут до нескольких часов. Существенное снижение температуры спекания керамического материала сочетается в ХС с возможностью получения мелкозернистой структуры за счёт ограниченного роста зёрен, а также адаптируемостью метода для изготовления композиционных (керамика-полимер, керамика-металл) и термически неустойчивых материалов.

В работах [6–8], посвященных исследованию процесса холодного спекания BaTiO_3 , были успешно получены керамические образцы при температуре от 15 до 300 °С. При этом относительная плотность керамики достигала 90–95 %, а относительная диэлектрическая проницаемость составляла от 800 до 1440 при частоте

1 МГц. Однако в указанных работах давление, при котором происходил процесс ХС, составляло не менее 350 МПа. По мнению авторов [4], высокое механическое давление является одним из ограничивающих факторов потенциального использования метода ХС в промышленном производстве керамики, в том числе, конденсаторной. При этом в современной научной литературе возможность понижения механического давления при ХС практически не исследована.

Целью данной работы является получение конденсаторной керамики титаната бария методом холодного спекания при пониженном механическом давлении и сопоставление полученных результатов со свойствами керамики, полученной «традиционным» способом.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

В качестве исходного материала был использован порошок $BaTiO_3$ (ЗАО «НПФ «Люминофор», Россия, Марка ТБК-2, ТУ 20.59.59-057-48591565-2018). Добавку $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (АО «Реахим», Россия, «Бария гидроокись 8-водный», ГОСТ 4107-78) использовали как флюс при проведении ХС.

Процесс ХС проводили в стальной пресс-форме, содержащей два составных пуансона диаметром 17 мм, между которыми располагался исходный порошок. Между двумя составными частями пуансонов устанавливали медные кольца для герметизации пресс-формы и предотвращения выдавливания и быстрого испарения воды через зазоры в форме при предварительном уплотнении порошка и его нагреве. Для предотвращения отвода тепла из пресс-формы, матрицу и кольцевой нагреватель обматывали алюминиевой фольгой и теплоизоляционной корундовой ватой. Под форму и верхний пуансон устанавливали камни из габбро-диабазы толщиной 50 мм для дополнительной теплоизоляции. Схема установки для холодного спекания и схема сборки пресс-формы представлены на рисунке 1.

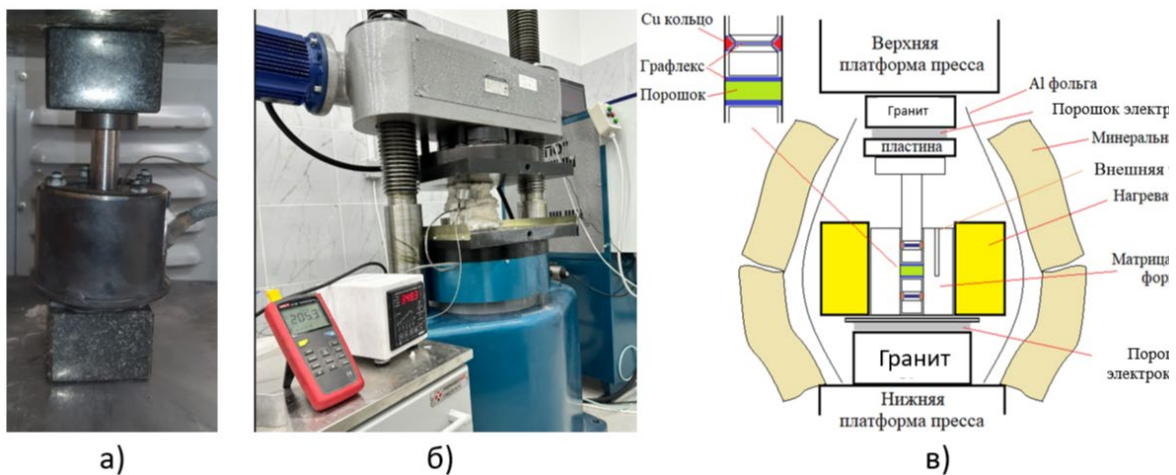


Рисунок 1. Установка для холодного спекания керамики. а) – собранная пресс-форма для ХС без теплоизоляции; б) – собранная установка для ХС, в) – схема установки для ХС

Холодное спекание проводили следующим образом. 0,75 г порошка $BaTiO_3$ смешивали с 0,12 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в агатовой ступке, как и в работе [6]. Шихту пересыпали в пресс-форму диаметром 17 мм. Спекание проводили при постоянном давлении 220 МПа. Температура спекания составила 300 °С. Все образцы выдерживали при максимальной температуре и постоянном давлении в течение 1 ч. Поскольку $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ плавится при 78 °С, перед повышением температуры до максимального значения проводили выдержку при температуре 90 °С в течение 30 мин для однородного распределения расплава по поверхности порошка $BaTiO_3$ [6, 8].

Изготовление керамики по «традиционной» технологии проводили путем формования заготовок в виде дисков диаметром 13 мм и толщиной не более 3 мм при давлении 100 МПа с использованием 5 масс. % водного раствора ПВС как временного технологического связующего. Обжиг заготовок происходил при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

Плотность изготовленных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Определение фазового состава исходного порошка и измельченных образцов керамики BaTiO₃ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра PowDIX600 (ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ», Республика Беларусь) с CuK α -излучением в диапазоне от 10° до 80° 2 θ . Количественный фазовый анализ образцов и расчет параметров кристаллической решетки входящих в них фаз проводили с помощью метода Ритвельда [9]. Микроструктуру образцов керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390 LA (JEOL Ltd., Япония). Для определения диэлектрических характеристик керамические образцы в форме дисков были отшлифованы и металлизированы с торцевых сторон. Емкостные измерения проводилось с использованием измерителя иммитанса серии LCR-78200 (GW Instek, Тайвань) при комнатной температуре на частоте приложенного поля 1 кГц, 100 кГц и 1 МГц.

Исходный порошок и изготовленные из него керамические образцы содержат в качестве основной фазы BaTiO₃ в тетрагональной модификации (рисунок 2). В образце керамики ХС обнаружена примесь 2,1 % BaCO₃, присутствие которой обусловлено взаимодействием флюса Ba(OH)₂ с углекислым газом воздуха. Аналогичное явления наблюдалось в работе [6], где удалить BaCO₃ удалось за счет увеличения длительности изотермической выдержки в условиях ХС до 15 ч.

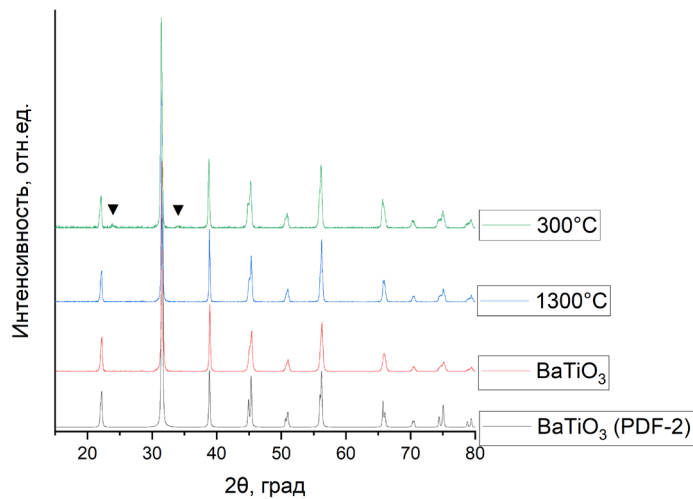


Рисунок 2. Дифрактограммы исходного порошка и образцов керамики. Символом отмечены рефлексы, характерные для BaCO₃.

В порошке BaTiO₃ частицы имеют форму, близкую к сферической, со средним размером кристаллов 0,58 мкм (рисунок 3 а, г). Наряду с субмикронными кристаллами в порошке присутствуют более крупные частицы диаметром от 1 до 3 мкм. В процессе спекания произошло взаимное ориентирование и уплотнение частиц. Структура керамики ХС имеет более узкое распределение по размеру зерен в сравнении с исходным порошком. Примечательно, что после ХС в керамике отсутствуют зерна микронных размеров, что может быть связано с проявлением твердофазной подвижности и перераспределением массы в процессе ХС, как это ранее наблюдалось

в случае ZnO [10].

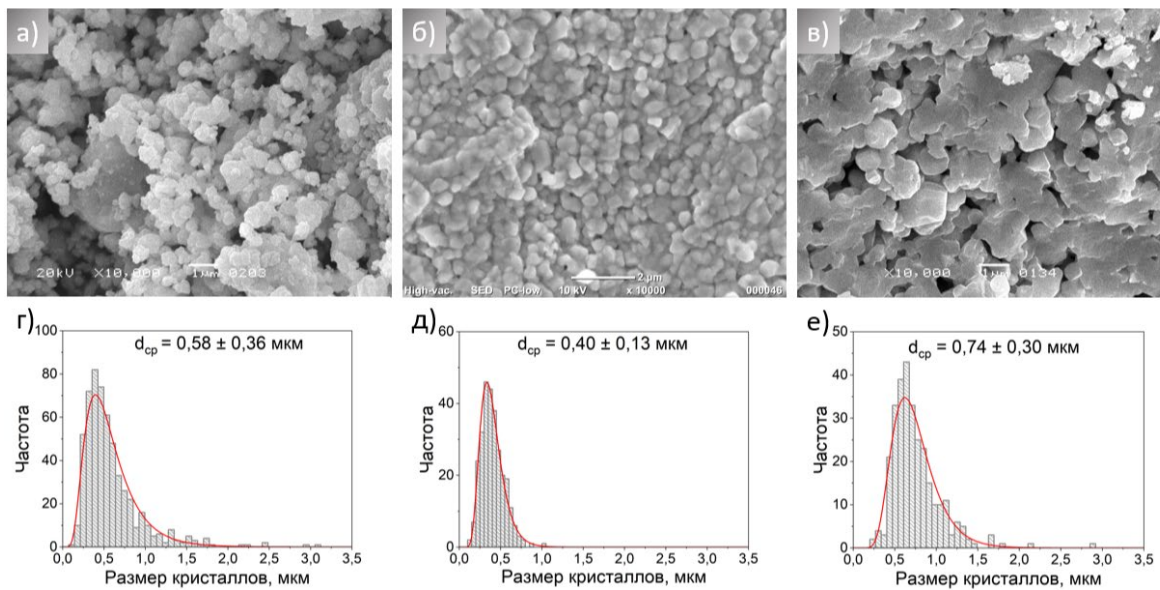


Рисунок 3. СЭМ-изображения и распределения кристаллов по размеру исходного порошка (а, г) и образцов керамики ХС (б, д) и изготовленных по традиционной технологии (в, е).

Керамика, изготовленная по традиционной технологии (ТТ), имеет выраженную пористую структуру (рисунок 3 в), что коррелирует с результатами измерения плотности. Относительная плотность ТТ керамики составила 82,7 %, что значительно ниже, чем у керамики ХС, - 91,0 % (таблица 1). При этом средний размер зерен в керамике ТТ оказался существенно выше, чем в результате ХС: 0,74 и 0,40 мкм, соответственно. Как и в исходном порошке, в структуре керамики ТТ присутствуют крупные кристаллы с размером до 3 мкм. Полученные данные указывают на различие механизмов, лежащих в основе ХС и традиционной керамической технологии. В первом случае при сравнительно низкой температуре и в присутствии водной среды основной вклад в формирование структуры материала осуществляет поверхностная диффузия. При традиционном высокотемпературном обжиге уплотнение керамики и формирование зерен происходит главным образом благодаря объемной диффузии.

Таблица 1. Свойства образцов керамики BaTiO₃

Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Частота (<i>f</i>)	Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	Тангенс угла потерь (<i>tgδ</i>)
300	91,0	1 кГц	2607	0,42
		100 кГц	1680	0,079
		1 МГц	1564	0,064
1300	82,7	1 кГц	2614	0,40
		100 кГц	1845	0,04
		1 МГц	1760	0,02

Результаты измерения диэлектрических свойств образца керамики ХС ($\epsilon = 1564$ при частоте 1 МГц) и керамики, спеченной при температуре 1300 °С ($\epsilon = 1760$ при частоте 1 МГц) демонстрируют сопоставимые значения, характерные для данного материала [11]. Для сравнения, в работе [6] керамика BaTiO₃ с относительной диэлектрической проницаемостью 1440 была получена методом ХС при температуре 225 °С и давлении 350 МПа с использованием исходного нанопорошка. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что конденсаторная керамика BaTiO₃ может быть изготовлена методом холодного спекания при более «мягких» условиях и

без использования дорогостоящего нанодисперсного сырья.

3. Заключение

В проведённом исследовании керамика титаната бария получена методом холодного спекания в более мягких условиях по сравнению с ранее известными работами: при температуре 300 °С и давлении 220 МПа. При этом была достигнута более высокая плотность материала (91 % от теоретической) и сопоставимые диэлектрические свойства в сравнении с традиционной керамической технологией. Диэлектрическая проницаемость керамики BaTiO₃, изготовленной путем холодного спекания, оказалась выше, чем в аналогичных работах других авторов. Исследование микроструктуры керамики BaTiO₃ свидетельствуют о реализации механизма поверхностной диффузии, а также перераспределении массы благодаря возникновению твердофазной подвижности при формировании зерен в процессе ХС.

Работа выполнена в рамках учета индикаторов по проектам, финансируемым из гос. бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)». **FSFZ-2022-0003.**

Список литературы

1. Lu W., Quilitz M., Schmidt H. Nanoscaled BaTiO₃ powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: Preparation, characterization and sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 10. – С. 3149-3159. Вендик О. Г. (ред.). Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. – Сов. радио, 1979.
2. Zhang Y. et al. High performance BaTiO₃-based BME-MLCC nanopowder prepared by aqueous chemical coating method //Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – Т. 95. – №. 5. – С. 1628-1633.
3. Jiao T. J. et al. High tunability and low loss via establishing an internal electric field in LiFe₅O₈/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ composite films using chemical solution deposition method //Applied Surface Science. – 2022. – Т. 590. – С. 153112.
4. Guo J. et al. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities //Annual Review of Materials Research. – 2019. – Т. 49. – С. 275-295.
5. Guo J. et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics //Angewandte Chemie. – 2016. – Т. 128. – №. 38. – С. 11629-11633.
6. Sada T. et al. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – №. 1. – С. 409-417.
7. Sada T. et al. Enhanced high permittivity BaTiO₃-polymer nanocomposites from the cold sintering process //Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 128. – №. 8.
8. Sada T. et al. Surface modification of BaTiO₃ with catechol surfactant and effects on cold sintering //Journal of Applied Physics. – 2021. – Т. 129. – №. 18.
9. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures //Journal of applied Crystallography. – 1969. – Т. 2. – №. 2. – С. 65-71.
10. Ивакин Ю. Д. и др. Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании //Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16. – №. 1. – С. 17-51.
11. Толкачева А. С., Павлова И. А. Технология керамики для материалов электронной промышленности: учебное пособие: в двух частях: Часть 1. – 2019.