

Е.В. Христич, Г.Н. Шабанова, докт. техн. наук,
С.М. Логвинков, канд. техн. наук, *Ф.А. Васютин*, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ»

СУБСОЛИДУСНОЕ СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ BaO – SrO – TiO₂

Проведено розбиття системи BaO-SrO-TiO₂ на елементарні трикутники, визначено їх основні геометричні дані, наведено геометро - топологічну характеристику фаз системи.

The fragmentation of the BaO-SrO-TiO₂ system on elementary triangles carried out with triangulation method, their base geometrical data are determined, geometrical and topological characteristics of system phases are resulted.

Получение новых эффективных сегнетоэлектрических материалов невозможно без исследования субсолидусного строения многокомпонентных систем. Несомненный интерес для специалистов в области технологии сегнетокерамики представляет трехкомпонентная система BaO – SrO – TiO₂, т.к. материалы, полученные на основе соединений, входящих в состав указанной системы, обладают заданными сегнетоэлектрическими свойствами, а именно: большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса, высокими электрооптическими свойствами и др. [1]

Полное субсолидусное строение трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂ в литературе нами не обнаружено [2]. В данной работе при рассмотрении строения трехкомпонентной системы будут учтены не только известные, но и недавно обнаруженные бинарные соединения [3], что позволит полнее исследовать предлагаемую систему.

Для целенаправленного синтеза сегнетоэлектрических материалов и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазных реакций в системе и стабильность образующихся соединений. Для исследования многокомпонентных систем наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку именно он позволяет теоретически осуществить решение вышперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термодинамических констант участвующих в реакциях соединений и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментальным исследованиям.

Построение диаграммы состояния многокомпонентных систем представляет собой сложную и трудоемкую задачу. Для обеспечения решения задачи исследования субсолидусного строения трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂ использован метод триангуляции, с помощью которого при незначительном количестве экспериментов можно установить стабильные комбинации сосуществующих фаз [4].

Следует отметить, что по данным исследователей [5] в данной системе образуются соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ не устойчивые при комнатной температуре, которые распадаются в более низкие титанаты после нагрева свыше $1300\text{ }^\circ\text{C}$, $1350\text{ }^\circ\text{C}$, $1365\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Фаза $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ кристаллизуется из расплава равновесных кристаллов. Соединение $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ образуется через промежуточную фазу $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ при температурах ниже $1300\text{ }^\circ\text{C}$, а формированию $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ препятствует высокая энергия активации зародышеобразования и высокое межфазное натяжение, чем BaTi_4O_9 . Поэтому при рассмотрении системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ и разбиении ее при температуре $1380\text{ }^\circ\text{C}$ на элементарные треугольники, соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ не учитывались.

Анализ вероятности сосуществования фаз системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ основан на изменении величины свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры соответствующих реакций и учитывает изменение теплоемкости соединений от температуры. По результатам термодинамического анализа обратимости взаимных твердофазных реакций данной системы [6, 7] сосуществуют комбинации фаз, определяющие конноды: $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$; $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaO}$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$, которые должны быть стабильны в соответствии с анализом значений энергии Гиббса для соответствующих реакций. Конноды $\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO}$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$ установлены в соответствии с привлечением геометрического метода анализа, широко применяемого при изучении многокомпонентных систем [8].

Существование коннод $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3$; $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3$, находящихся в области системы, наиболее перспективной, с нашей точки зрения, для получения сегнетокерамических материалов было подтверждено экспериментально. Соединения системы были синтезированы путем твердофазного спекания сырьевых смесей соответствующего стехиометрического состава при температуре $1350 - 1380\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой при максимальной температуре 2 ч. В качестве исходных сырьевых материалов использовались: технический углекислый барий, углекислый стронций марки «ОСЧ», диоксид титана марки «ЧДА» и моноклинный диоксид циркония марки «ХЧ». Полнота протекания реакций синтеза контролировалась химическим и рентгенофазовым методами анализа.

Таким образом, в результате теоретических расчетов и экспериментальных исследований были установлены следующие конноды в трехкомпонентной системе BaO – SrO – TiO₂: BaO – Sr₃TiO₅; BaO – Sr₂TiO₄; Ba₃TiO₅ – Sr₂TiO₄; Ba₂TiO₄ – Sr₂TiO₄; Ba₃Ti₂O₇ – Sr₂TiO₄; BaTiO₃ – Sr₂TiO₄; BaTiO₃ – Sr₃Ti₂O₇; BaTiO₃ – SrTiO₃; BaTi₂O₅ – SrTiO₃; BaTi₄O₉ – SrTiO₃.

В результате проведенной триангуляции трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂ установлено, что она разбивается на 11 элементарных треугольников (рис. 1), что соответствует правилу Курнакова [8]:

$$X_3 = 1 + \Sigma C_2 + 2\Sigma C_3;$$

$$11 = 1 + 10,$$

где C₂ и C₃ – количество бинарных и тройных соединений системы.

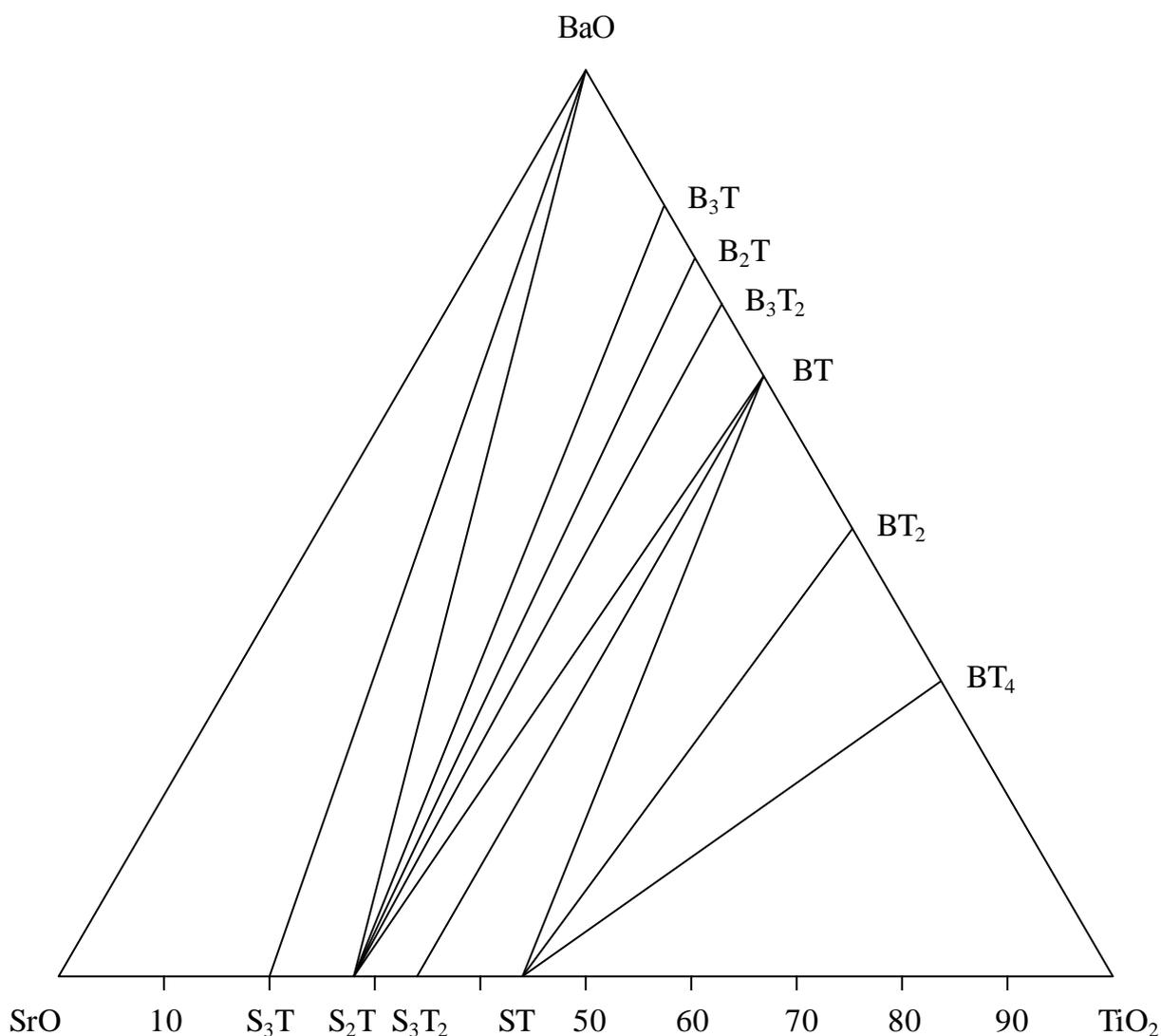


Рис. 1 Триангуляция системы BaO – SrO – TiO₂ при 1380 °C.

Рассчитанные в соответствии с методикой [9] площади элементарных треугольников системы и степень их асимметрии представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Площади элементарных треугольников системы BaO – SrO – TiO₂

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, ‰	Степень асимметрии, L_{\max}/L_{\min}
1	SrO – BaO – Sr ₃ TiO ₅	0,200	5
2	Sr ₃ TiO ₅ – BaO – Sr ₂ TiO ₄	0,080	11,456
3	Sr ₂ TiO ₄ – BaO – Ba ₃ TiO ₅	0,108	5,957
4	Sr ₂ TiO ₄ - Ba ₃ TiO ₅ – Ba ₂ TiO ₄	0,0432	13,217
5	Sr ₂ TiO ₄ - Ba ₂ TiO ₄ – Ba ₃ Ti ₂ O ₇	0,036	15,148
6	Sr ₂ TiO ₄ - Ba ₃ Ti ₂ O ₇ – BaTiO ₃	0,0576	9,1275
7	Sr ₂ TiO ₄ - BaTiO ₃ – Sr ₃ Ti ₂ O ₇	0,0396	11,53
8	Sr ₃ Ti ₂ O ₇ - BaTiO ₃ – SrTiO ₃	0,066	6,6
9	SrTiO ₃ - BaTiO ₃ – BaTi ₂ O ₅	0,0952	3,624
10	SrTiO ₃ - BaTi ₂ O ₅ – BaTi ₄ O ₉	0,0952	3,108
11	SrTiO ₃ - BaTi ₄ O ₉ – TiO ₂	0,1792	1,75

Как видно из представленных результатов, наибольшую площадь имеют треугольники: SrO – BaO – Sr₃TiO₅ и SrTiO₃ - BaTi₄O₉ – TiO₂ (0,200 и 0,1792 ‰ соответственно).

Результаты геометро – топологического анализа соединений, к которым относят данные о количестве сосуществующих с ним фаз, количестве элементарных треугольников, в которых присутствует данное соединение, и их суммарной относительной площади, а также вероятности существования соединения в рассматриваемом концентрационном треугольнике [4], представлены в табл. 2.

Наибольшую вероятность существования в системе имеют фазы: SrTiO₃ (0,1452 ‰); BaO (0,1293 ‰); Sr₂TiO₄ (0,1215 ‰), сосуществующие с наибольшим количеством фаз, а значит имеющие наибольшую площадь существования и как следствие значительную область стабильности в рассматриваемой системе. Наименьшую вероятность существования имеет фаза Ba₂TiO₄ (0,0264 ‰), входящая в состав треугольников, имеющих наименьшую площадь.

Таблица 2.

Геометро–топологическая характеристика фаз системы BaO – SrO – TiO₂

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, ‰	Вероятность существования, ω, ‰
1	BaO	3	4	0,3880	0,1293
2	SrO	1	2	0,2000	0,0667
3	TiO ₂	1	2	0,1792	0,0597
4	SrTiO ₃	4	5	0,4356	0,1452
5	Sr ₂ TiO ₄	6	7	0,3644	0,1215
6	Sr ₃ TiO ₅	2	3	0,2800	0,0933
7	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	2	3	0,1056	0,0352
8	BaTiO ₃	4	5	0,2584	0,08613
9	BaTi ₂ O ₅	2	3	0,1904	0,0635
10	BaTi ₄ O ₉	2	3	0,2744	0,0915
11	Ba ₂ TiO ₄	2	3	0,0792	0,0264
12	Ba ₃ TiO ₅	2	3	0,1512	0,0504
13	Ba ₃ Ti ₂ O ₇	2	3	0,0936	0,0312

Также были рассчитаны длины коннод [8], результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Длины коннод в системе BaO – SrO – TiO₂

№ п/п	Коннода	L, ‰
1	BaO – Sr ₃ TiO ₅	0,9165
2	BaO – Sr ₂ TiO ₄	0,8935
3	Ba ₃ TiO ₅ – Sr ₂ TiO ₄	0,7930
4	Ba ₂ TiO ₄ - Sr ₂ TiO ₄	0,7574
5	Ba ₃ Ti ₂ O ₇ - Sr ₂ TiO ₄	0,7302
6	BaTiO ₃ - Sr ₂ TiO ₄	0,6919
7	BaTiO ₃ – Sr ₃ Ti ₂ O ₇	0,6600
8	BaTiO ₃ – SrTiO ₃	0,6161
9	BaTi ₂ O ₅ – SrTiO ₃	0,5284
10	BaTi ₄ O ₉ – SrTiO ₃	0,4866

Как видно из представленных результатов, наибольшую длину имеют конноды: $\text{BaO} - \text{Sr}_3\text{TiO}_5$ и $\text{BaO} - \text{Sr}_2\text{TiO}_4$ (0,9165 и 0,8935 %о соответственно).

Таким образом, в результате произведенных термодинамических и геометро – топологических расчетов, а также экспериментальных исследований трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ определена перспективная область для получения материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами. Эта область, по нашему мнению, ограничена соединениями BaTiO_3 , SrTiO_3 , Sr_2TiO_4 , поскольку именно данное сечение содержит элементарные треугольники обладающие наибольшей вероятностью существования в системе $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$, что предопределяет их стабильность.

Список литературы: 1. Казарновский Д.М. Сегнетокерамические конденсаторы. Госэнергоиздат, М. 1956. – 224 с. 2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. // М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 3. Глушко В.П. Термические константы веществ. // М.: Изд. АН СССР, Вып. IX, 1979. – 574 с. 4. Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. // - К.: НМК ВО, 1992. – 172 с. 5. *YC Wu*. An analysis of defects in metastably retained hexagonal barium titanate. – Taiwan: National Sun Tai-Su University, 2004. – 536 p. 6. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Васютин Ф.А., Лисачук Г.В., Проскурня Е.М., Леденев В.В. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 7. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Резинкин О.Л., Нагорный А.О. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82. 8. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем: Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров. Вып. 10. – М.: Металлургия, 1967. С. 3 – 14. 9. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. // К.: Наукова думка, 1970. – 541 с.