

I. Zajc, M. Drogenik
 Institut Jožef Stefan
 Univerza E. Kardelja v Ljubljani
 Jamova 39, 61000 Ljubljana

VPLIV ZRNAVOSTI TiO_2 NA PROCES KALCINACIJE IN
 MORFOLOGIJO $BaTiO_3$

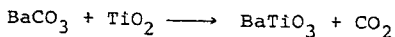
INFLUENCE OF THE TiO_2 PARTICLE SIZE ON THE FORMATION
 AND MORPHOLOGY OF $BaTiO_3$

POVZETEK- Preiskovali smo vpliv zrnivosti TiO_2 na proces nastanka trdne raztopine $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$. Opazili smo, da zrnivost izhodnega TiO_2 , kakor tudi dodatek CaO bistveno vplivata na mehanizem nastanka trdne raztopine in morfologijo kalcinata.

ABSTRACT - The influence of TiO_2 powder morphology on the formation of the $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ solid solution was studied. It was found that the average grain size of the starting TiO_2 powder as well as the amount of CaO addition determine to a great extent the formation of the $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ solid solution. Further it was observed that the morphology of the final $BaTiO_3$ is related to that of the starting TiO_2 powder.

1. UVOD

$BaTiO_3$, ki se uporablja za pripravo dielektrične keramike in PTC uporov, se običajno pripravlja s sintezo iz barijevega karbonata in titanovega oksida:



V večini primerov vplivajo lastnosti izhodnega $BaTiO_3$ (velikost in porazdelitev velikosti delcev ter fazni sestav) na potek sintranja in formiranje mikrostrukture keramike. Mikrostruktura, ki se razvije med sintranjem, določa končne električne lastnosti PTC keramike.

Namen našega dela je bil proučevati vpliv morfologije izhodnega TiO_2 , pogojev priprave in dodatka CaO na morfologijo in proces

nastanka trdne raztopine (Ba, Sr, Ca)TiO₃ kakor tudi na mikrostrukturo in električne lastnosti PTC uporov.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Zmesi Ba, Sr in Ca karbonatov ter TiO₂ z dodatkom Sb₂O₃ smo dobro shomogenizirali ter kalcinirali 1 uro pri različnih temperaturah. Sestava zmesi je bila tako izbrana, da je bila temperatura prehoda polprevodne keramike pripravljene iz te zmesi 70°C.

Čistoča izhodnih surovin je bila > 99,0 %. TiO₂ ki smo ga uporabili, je imel povprečno zrnastost $\bar{d} > 1 \mu\text{m}$ oz. $\bar{d} < 0,5 \mu\text{m}$ (slika 3 a in 4 a).

Proces kalcinacije smo zasledovali s TGA in rentgensko analizo. Izhodni TiO₂, kalcinat in površino sintrane keramike (PTC upori) smo preiskovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

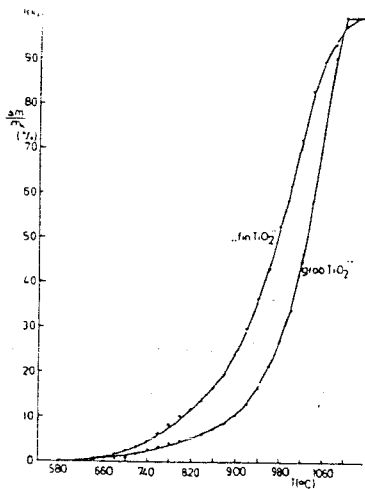
Iz kalcinata, ki smo ga predhodno zmelili, smo stisnili tablet $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ter jih sintrali pri maksimalni temperaturi (1280-1350°C) pol ure. Hitrost ohlajanja je bila 5°C/min.

Sintranim vzorcem smo nanесли elektrode iz zlitine In-Ga in izmerili električno upornost pri 25°C ($U < 1,5 \text{ V}$) in pri 175°C ($U_{\text{mer}} = 220 \text{ V}$).

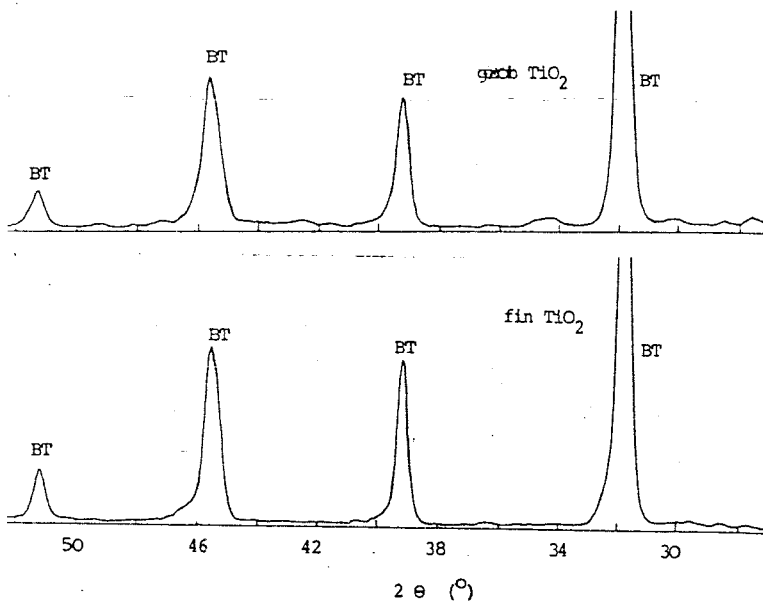
3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Slika 1 kaže TGA zmesi BaCO₃, SrCO₃ z 2 mol % CaCO₃ in TiO₂ z grobo zrnastvijo ($\bar{d} > 1 \mu\text{m}$) in fino zrnastvijo ($\bar{d} < 0,5 \mu\text{m}$).

Razkroj karbonatov prične pri 600°C in se konča pri 1100°C. Iz poteka TGA je razvidno, da je pri isti temperaturi delež razkrojenih karbonatov v zmesi z drobnozrnatim TiO₂ večji. Ustrezno z večjim deležem razkrojenih karbonatov je večji tudi delež trdne raztopine, kot je razvidno iz primerjave intenzitet uklonov karakterističnih za polititanate in trdno raztopino (Ba,Sr,Ca)TiO₃. Na sliki 2 so podani difraktogrami zmesi z grobim in finim TiO₂, kalciniranih pri 1000°C.



Slika 1: TGA zmesi Ba, Sr, Ca karbonatov (2 mol % $CaCO_3$) in TiO_2 z grobo zrnastostjo ($\bar{d} > 1 \mu m$) in fino zrnastostjo ($\bar{d} < 0,5 \mu m$)



Slika 2: Difraktograma zmesi Ba, Sr, Ca karbonatov (2 m % $CaCO_3$) in TiO_2 z grobo in fino zrnastostjo, kalciniranih pri $1000^\circ C$ (BT= $BaTiO_3$)

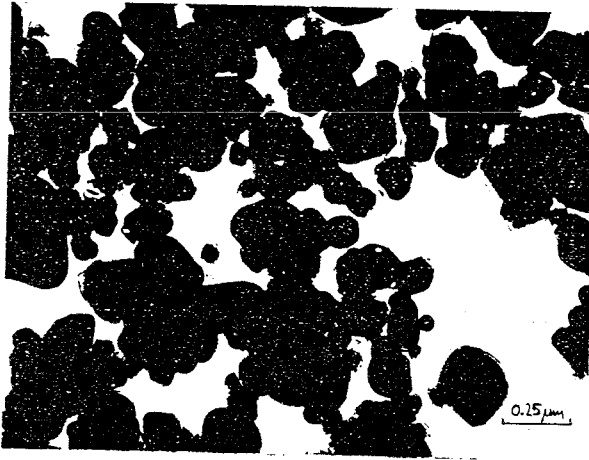
Kalcinat pripravljen iz finozrnatega TiO_2 ima homogeno zrnavost in manjšo povprečno velikost delcev. Na slikah 3 in 4 sta izhodna prahova TiO_2 in ustrezna kalcinata.

Proces nastanka BaTiO_3 iz karbonatov in TiO_2 poteka tako, da Ba ioni difundirajo v zrna TiO_2 (1,2). Med tem procesom nastajajo polititanati in dibarijev titanat, ki je v večini primerov zadnji vmesni produkt (3). Zaradi specifičnosti mehanizma je morfologija kalcinata odvisna od morfologije TiO_2 (4,5).

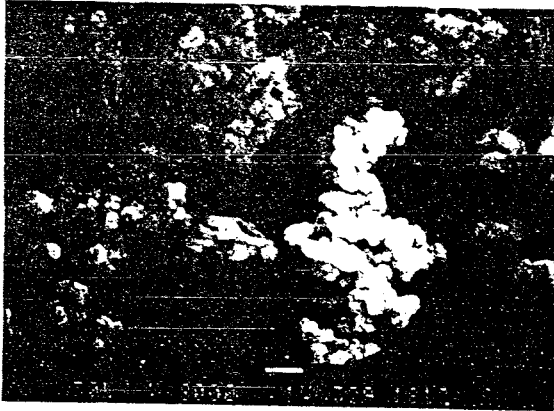
V primeru, ko sodelujejo v procesu formiranja trdne raztopine poleg Ba in Sr tudi večje množine Ca ionov (nad 2 mol %) se bistveno spremeni mehanizem nastanka perovskita. Na sliki 5 sta difraktograma kalcinata z 11 mol % CaO. Prisotnost CaO med procesom kalcinacije in formiranja trdne raztopine bistveno poveča množino nerazkrojenega BaCO_3 , zlasti pri nižji temperaturi priprave oz. ob uporabi grobozrnatega TiO_2 . Pri povišani temperaturi oz. ob uporabi finega TiO_2 je formiranje trdne raztopine in vgraditev Ba popolnejše (slika 5).

Zaradi različnih ionskih radijev kationov, ki so udeleženi v reakciji, je tudi hitrost difuzije med ioni in s tem hitrost nastanka posameznih perovskitov različna. Najhitreje difundira Ca ion, ker ima najmanjši ionski radij. Zaradi tega bo najprej nastala spojina, ki bo vsebovala pretežno kalcij. Gost kisikov sklad perovskitne strukture močno upočasni vgradnjo Ba ionov v mrežo že nastalega perovskita. Višja temperatura kalcinacije in majhna povprečna velikost zrn izhodnega TiO_2 bistveno pospešita proces nastanka trdne raztopine (Ba, Sr, Ca) TiO_3 , ki ima homogen fazni sestav (slika 5 a).

Priprava PTC uporov iz kalcinata, ki ima homogen fazni sestav in homogeno zrnavost, vodi do keramike s homogeno mikrostrukturo, s homogeno sestavo in boljšimi visokonapetostnimi karakteristikami kot v primeru, če izhajamo iz grobozrnatega TiO_2 (slika 6, tabela 1).



a)



b)

Slika 3: Izhodni TiO_2 ($\bar{d} < 0,5 \mu\text{m}$) (a) in kalcinat z 2 mol % CaCO_3 pripravljen pri 1000°C (b).

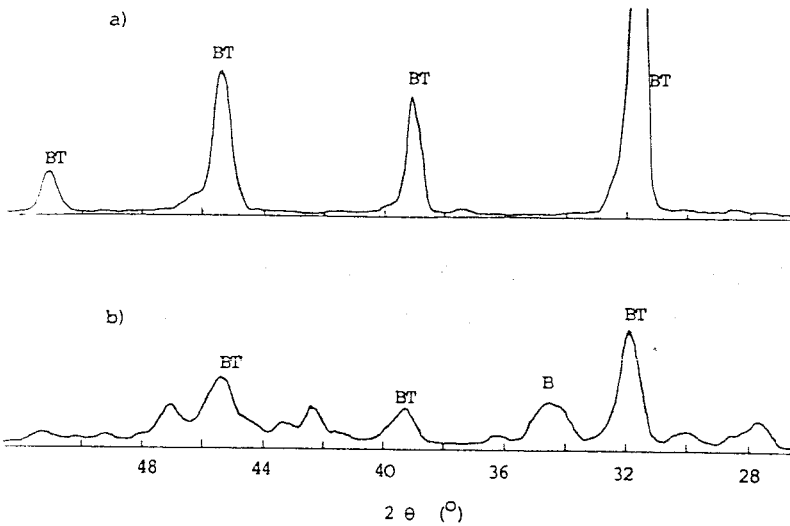


a)

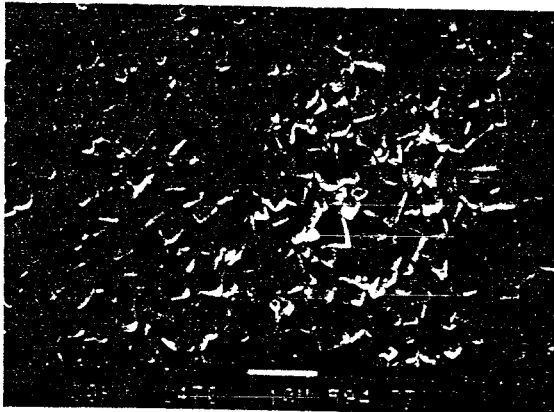


b)

Slika 4: SEM posnetki izhodnega TiO_2 ($\bar{d} > 1 \mu\text{m}$) (a) in kalcinata z 2 mol % CaCO_3 ($T_{\text{kalc.}} = 1000^\circ\text{C}$) (b)



Slika 5: Difraktograma zmesi karbonatov z 11 mol % CaCO_3 , kalciniranih pri 1000°C , s finim (a) in grobim TiO_2 (b) (BT= BaTiO_3 , B= BaCO_3)



Slika 6: Površina PTC upora z 11 mol % CaO , pripravljen iz finega TiO_2
($T_{\text{sintranja}} = 1280^{\circ}\text{C}$)

Tabela I: Električne specifične upornosti PTC uporov sintranih pri 1350°C

\bar{d}_{TiO_2}	$\rho_{25^\circ\text{C}}$	$\rho_{\substack{220\text{ V} \\ 175^\circ\text{C}}}$
< 0,5 μm	600 $\Omega\text{ cm}$	1250 k $\Omega\text{ cm}$
> 1 μm	740 $\Omega\text{ cm}$	750 k $\Omega\text{ cm}$

4. SKLEPI

Kot so pokazali rezultati preiskav so lastnosti kalcinata v veliki meri odvisne od izbire izhodnih sestavin, zlasti od povprečne velikosti in porazdelitve velikosti zrn TiO_2 . Homogena zrnavost izhodnega TiO_2 vodi do homogene zrnavosti kalcinata. Poleg tega pa fino zrnat in homogen TiO_2 pospeši nastanek trdne raztopine s perovskitno strukturo v primeru, ko izhajamo iz sestave, ki vsebuje nad 2m%CaO. Dodatek CaO zavre rast zrn med sintranjem PTC uporov.

Rezultati so pokazali, da je homogena in fino zrnata mikrostruktura sintranega PTC upora v veliki meri odvisna od morfologije izhodnega TiO_2 .

LITERATURA

1. A. Amin, M. A. Spears, B. M. Kulwicki, J. Am. Cer. Soc., 66 (10) 733 (1983)
2. Y. Suyama, A. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1361 (1977)
3. A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, J. Mat. Sci., 18, 3041 (1983)
4. T. Nomura, T. Yamaguchi, Cer. Bull., 59 (4) 453 (1980)
5. T. Yamaguchi, S. H. Cho, M. Hakomori, H. Kuno, Ceramurgia Int., 2 (2) 76 (1976)