

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА И БОРА

**Матвеев И.В., Бабицкий Н.А.,
научный руководитель канд. химич. наук Корягина Т. И.
Сибирский федеральный университет**

Поиск и получение новых полифункциональных материалов с ценными для практики свойствами является важной задачей современного материаловедения. Особое место среди материалов электронной техники занимают кристаллы и стекла на основе оксида висмута. В системе с оксидом висмута могут реализовываться кристаллические структуры одновременно с магнитным и электрическим упорядочением структуры, с пьезо-, сегнето- электрическими и другими полезными свойствами. Висмутовые стекла нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров.

Керамические фазы, включающие в свой состав оксид висмута с оксидами других металлов, обладают высокой проводимостью при температурах 500—700К и применяются для производства высокотемпературных топливных элементов. Получение оксидной керамики традиционным методом твердофазного синтеза является очень трудоемким и высокотемпературным процессом, что значительно влияет на стоимость изделий из неё. Поиск материалов с аналогичными свойствами, но с возможностью получения их по упрощенной технологии, является актуальной задачей. Решением задачи может быть исследование процессов метастабильного фазообразования в оксидных висмут содержащих системах, а также определение роли метастабильных фаз в формировании структуры и свойств керамических материалов на основе оксида висмута.

Это определило наш интерес к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Рис. 1), уточнение характера фазовых равновесий в ней и установление корреляционных зависимостей «состав-структура-свойство». Выбор системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обусловлен наличием в ней у ряда фаз уникальных нелинейно оптических, пьезоэлектрических и др. свойств [1].

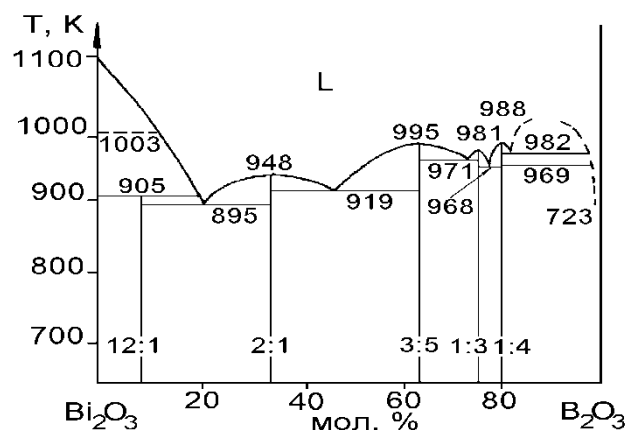


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [1]

Цель исследовательской работы состояла в разработке технологии получения стеклокерамики состава $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ с участием метастабильных состояний в системе с оксидами висмута и бора и изучение ее свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- уточнить фазовые взаимоотношения в системе V_2O_3 - V_2O_5 ;
- отработать методику получения фаз $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ в системе V_2O_3 - V_2O_5 в стекловидном и кристаллическом состоянии.

Исходные вещества и условия синтеза

Образцы состава $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ были получены путем плавления, закалки и последующей кристаллизации. В качестве исходных компонентов использовали оксиды V_2O_3 (марки Ос.ч) V_2O_5 (марки х.ч.). Синтез стеклообразных образцов проводили плавлением их в закрытых платиновых тиглях при температурах 950-1100 °С с выдержкой в течение 40 минут для гомогенизации расплава с последующим его закаливанием между двумя медными дисками. Состав синтезированных образцов контролировали с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Полученные в результате закалки стекловидные (аморфные) образцы подвергали дополнительной термообработки с целью их кристаллизации. Температуру кристаллизации выбирали по данным ДТА. При получении стеклокристаллических образцов для регулирования фазового состава, размера и количества кристаллических частиц в матрице стекла изменяли три параметра - температуру, плотность и время отжига.

Методы исследования.

Методами исследования фазовых равновесий являлись ДТА и РФА. ДТА проводили на дериватографе NETZSCH STA 449 C Jupiter 2. РФА выполняли на дифрактометре Xpert PRO с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Визуальные наблюдения фаз проводили с помощью оптического микроскопа Observer A1m AXIO фирмы Karl Zeiss.

Результаты эксперимента.

В результате проведенных нами исследований были определены условия получения образцов составов $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ в стекловидном и кристаллическом состоянии. По данным РФА закаленные образцы содержали аморфную фазу. Аморфные образцы, находящиеся в энергонасыщенном состоянии после плавления и закалки на воздухе, становились кристаллическими в результате непродолжительного отжига при сравнительно невысокой температуре. В закаленном состоянии в аморфной фазе имеется множество центров кристаллизации, благодаря которым во время отжига происходит практически мгновенный переход вещества из аморфного в кристаллическое состояние с высокой степенью дисперсности частиц, что является преимуществом по сравнению с длительным твердофазным синтезом и способствует улучшению механических, электрофизических и других свойств вещества.

Нами определены температуры фазовых переходов в исследуемых образцах, что позволяет управлять процессом кристаллизации их. РФА образцов состава $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ после их кристаллизации показал следующее. Образец состава $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$, помимо основной фазы, содержал небольшое количество метастабильной фазы, а образец состава $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ был полностью однофазным.

Проведена оценка изменения плотности стекловидных и кристаллических состояний образцов в зависимости от температуры и времени отжига. Образцы перетирали в виде порошка до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке, затем прессовали на лабораторном прессе с усилием 150 кгс/мм² и получали таблетки диаметром ~ 10 мм и толщиной ~ 2 мм. Плотность образцов определяли с помощью пикнометра и методом гидростатического взвешивания. В процессе проведения эксперимента резкое повышение плотности образцов свидетельствовало о том, что в стеклах образуются кристаллы.

Результаты исследований позволяют использовать их в технологии получения стеклокерамики на основе V_2O_3 с заданными функциональными характеристиками.

Список литературы:

1. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. - М.; МАКС Пресс, 2003. – 162 с.