

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА (IV), ДОПИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ВАНАДИЯ (V)

Ковалева Е. А.

научный руководитель канд. хим. наук Шубин А.А.

Сибирский федеральный университет

Прогресс в различных областях науки и техники неразрывно связан с созданием современных материалов, обладающих комплексом специфических свойств. Одним из наиболее перспективных путей в этом направлении является синтез керамических материалов, которые по сравнению с металлическими и полимерными конструкционными материалами обладают коррозионной стойкостью, механической прочностью, термической стойкостью, изменение состава которых даёт возможность регулировать в широких пределах тепло- и электропроводность, магнитные и другие характеристики материалов.

Среди многочисленных керамических материалов важное место занимают полупроводниковые оксиды металлов на основе SnO_2 , преимуществом которых является стабильность на воздухе, относительная дешевизна и простота получения. Для улучшения свойств керамического материала, например, электропроводности или смачивания, его допируют оксидами различных металлов. Ведутся работы, направленные на подбор подобных допирующих добавок.

Целью работы является получение керамического материала на основе SnO_2 , допированного V_2O_5 , и изучение смачивания полученного материала расплавом серебра.

В работе получены керамические образцы на основе чистого оксида олова, системы $(99,9-x)\text{SnO}_2 - x\text{V}_2\text{O}_5 - 0,1\text{CuO}$, где $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 1$ мол. %. Выбор составов произведен с учетом предела растворимости допирующего компонента в матрице оксида олова. По литературным данным предел растворимости ионов V^{5+} в $\text{SnO}_2 - 3$ мол. %.

Механические смеси $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$ (0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 1 % V_2O_5) были получены путем смешивания в чашке Петри препаративного оксида олова (IV) и раствора метаванадата аммония. Последний при нагревании до 823К разлагается на оксид ванадия (V) V_2O_5 и газообразные соединения. Для лучшего спекания во все образцы был добавлен ацетат меди, который разлагается при нагревании до оксида меди (содержание в образце 0,1 мол. %) и летучие соединения.

Приготовленные порошкообразные прекурсоры отжигали при 873К для разложения NH_4VO_3 до V_2O_5 . Для определения оптимального давления прессования была построена кривая уплотнения, т.е. зависимость плотности образца от давления прессования для чистого оксида олова (IV). Давление варьировали от 100 до 380 МПа с шагом в 40 МПа.

После охлаждения и перетирания с добавлением связки ПВБ в агатовой ступке шихту прессовали при давлении 260 МПа и спекали при 1373К в течение 3 часов. Полученные образцы имели окраску от белой до темно-оранжевой, в зависимости от процентного содержания оксида ванадия. Полученные образцы керамического материала обладают прямоугольной формой, длина которой 16 мм, ширина 13 мм и высота ≈ 2 мм. Для полученных образцов проводилась оценка формальной пористости и остаточной пористости.

Изучение смачивания керамики расплавом серебра проводилось методом лежащей капли. Измерение осуществляли при совместном нагревании подложки и металла на

воздухе при температуре 1273 К. Процесс изменения угла смачивания фиксировали с помощью цифровой фотокамеры. Краевой угол смачивания Θ оценивали с помощью специализированного программного обеспечения, при этом измерение проводили с правой и левой стороны капли и рассчитывали как среднее арифметическое:

$$\theta = (\theta_{\text{п}} + \theta_{\text{л}})/2. \quad (1)$$

После застывания капли был сделан поперечный шлиф образцов с целью детального изучения природы взаимодействия.

На рисунке 1 представлена кривая уплотнения для образца чистого SnO_2 .

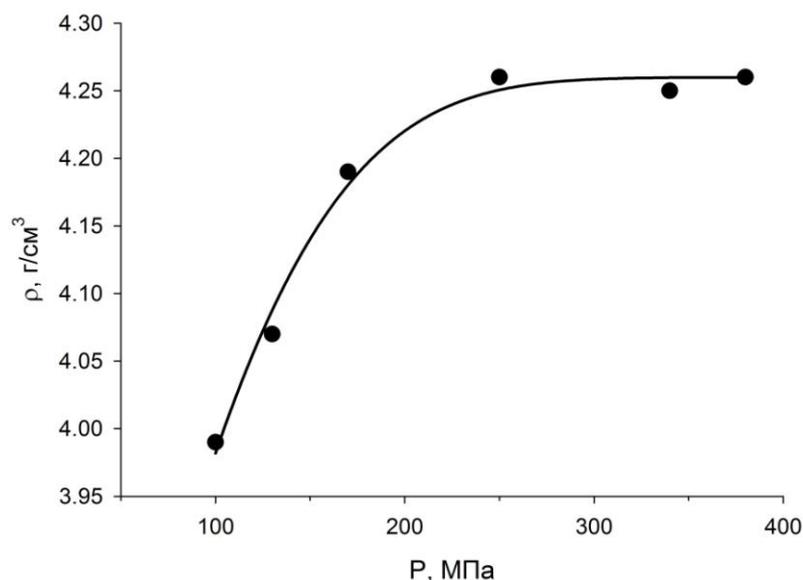


Рисунок 1 – Кривая уплотнения образца чистого SnO_2

Как видно из рисунка 1, при возрастании давления прессования происходит плавное увеличение плотности образцов, при достижении $P=250$ МПа происходит перегиб, и дальнейшее увеличение давления прессования не приводит к существенному изменению плотности. На основании кривой уплотнения выбрано оптимальное значение давления прессования 260 МПа, так как большее давление не оказывает влияние на величину плотности, а только может привести к появлению закрытой пористости в объеме заготовок.

В процессе эксперимента для каждого состава было получено по несколько керамических образцов. На каждой стадии изготовления керамических образцов контролировались значения плотности и пористости путем измерения массы и геометрических параметров. Результаты усреднялись по каждому составу. На рисунках 2 и 3 представлены зависимости плотности и пористости образцов от состава керамики.

До спекания значения плотности и пористости изменяются в малых пределах, однако после спекания наблюдается увеличение плотности (и соответственно уменьшение пористости) с возрастанием содержания допирующего компонента. Как видно из приведенных данных (рисунки 2 и 3), образцы, не содержащие оксид ванадия, после спекания характеризуются меньшими значениями плотности, чем до него, что можно объяснить тем, что температура 1373 К недостаточна для спекания оксида олова. Можно отметить, что введение оксида ванадия ведет к неоднозначному влиянию на плотность и пористость, что может быть связано с недостатками метода синтеза, такими как недостаточно однородное смешивание компонентов или крупный размер частиц в системе. При содержании допирующего компонента в системе 0,25 мол. % достигается минимальное значение пористости, затем пористость возрастает.

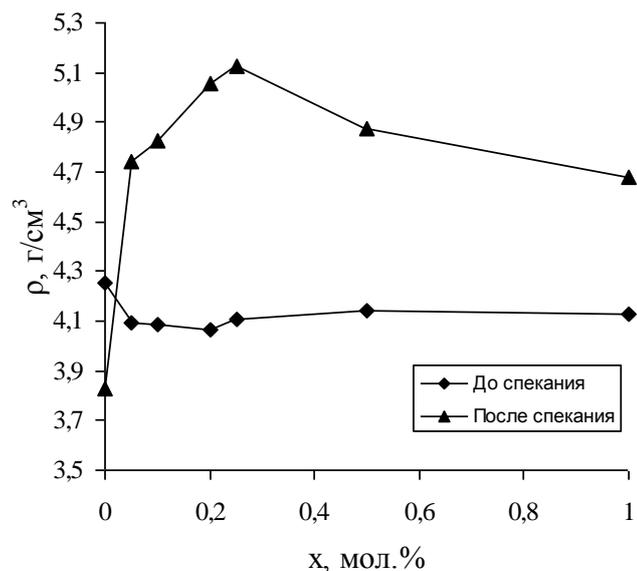


Рисунок 2 – Зависимость плотности керамики от содержания оксида ванадия

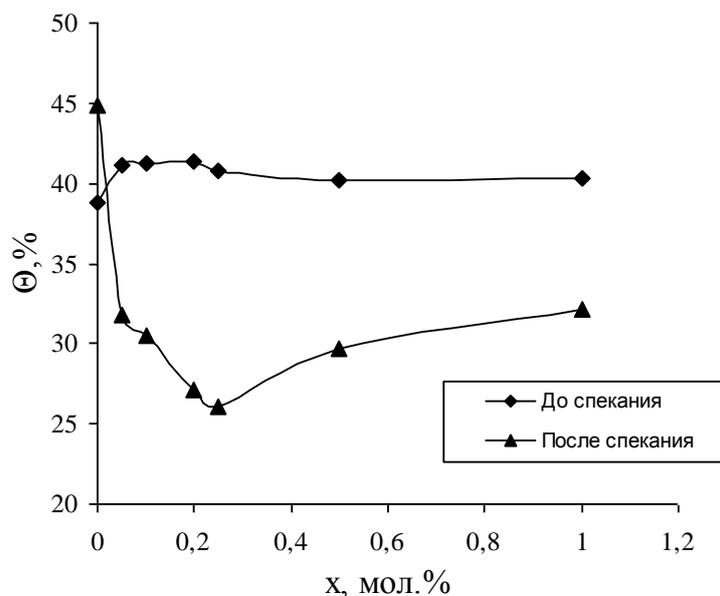


Рисунок 3 – Зависимость пористости керамики от содержания оксида ванадия

Анализируя результаты, представленные на рисунках 2 и 3, можно сказать, что использование механического метода синтеза не привело к получению низкопористых керамических образцов.

Проведено изучение смачивания образцов керамического материала расплавом серебра и построены зависимости угла смачивания от состава керамики при температуре 1273 К. С ростом содержания оксида ванадия в керамическом материале наблюдается уменьшение угла смачивания (рисунок 4) вплоть до значения около 40°.

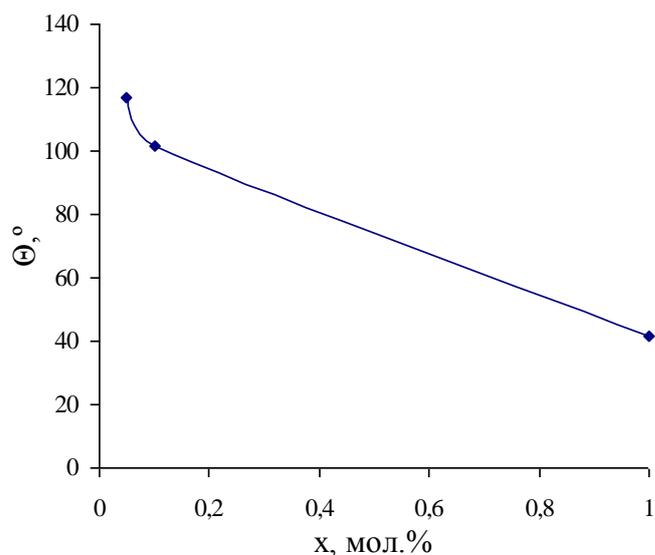


Рисунок 4 – Зависимость равновесного краевого угла смачивания от содержания оксида ванадия в системе (99,9-х) мол.% SnO₂ – х мол.% V₂O₅ – 0,1 мол.% CuO

После остывания расплава серебра на поверхности керамики наблюдалось закрепление капли. При увеличении содержания допирующего компонента имеет место не только смачивание расплавом серебра керамического материала, но реализуются также и явление, вероятно, капиллярной природы. Ниже капли расплава серебра в объеме керамического материала выделяется область, которая, скорее всего, обусловлена взаимодействием серебра и компонентов оксидной фазы (рисунок 5). Отмечается корреляция между содержанием оксида ванадия и степенью «пропитки» керамики расплавом серебра, в то время как пористость всех образцов достаточно близка.

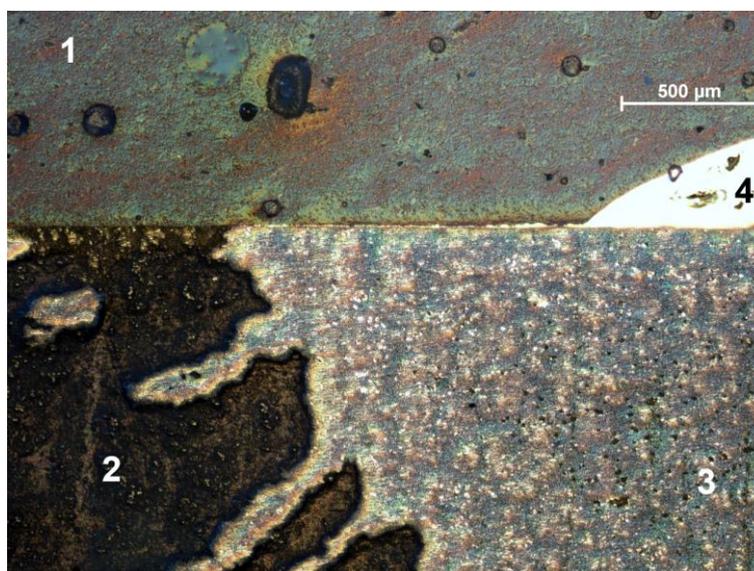


Рисунок 4 – Поперечный шлиф контактной области капля-оксидная керамика (отмеченные области: 1 – эпоксидная смола, 2 – оксидная фаза, 3 – область «пропитанной» керамики, 4 – фаза серебра)

Выяснение природы взаимодействия расплава серебра и изучаемой оксидной керамики на основе SnO₂ требует дополнительного отдельного исследования, как минимум с привлечением РФА.