



Wpływ temperatury spiekania na strukturę i własności tytanianu baru

N. Macura^a, A. Sidorowicz^b, K. Gołombek^c, G. Matula^d

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii proszków,
email: noemi.macura@gmail.com

^b Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zakład Ceramiki
email: agata.sidorowicz@itme.edu.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: klaudiusz.golombek@polsl.pl

^d Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono proces spiekania swobodnego dwóch różnych przemysłowych proszków tytanianu baru. Przeanalizowano kinetykę spiekania obu proszków, oceniono strukturę oraz wyznaczono gęstość i porowatość spieków. Do badań zastosowano proszek BaTiO₃ firmy Inframat oraz Sakai Chemical Industry. Oceny struktury dokonano na podstawie przeprowadzonych obserwacji z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, iż oba proszki, o zbliżonej granulacji oraz o takiej samej czystości chemicznej tworzą dwie odrębne krzywe zagęszczania oraz wykazują różny stopień rozrostu ziarn w czasie spiekania.

Abstract: The paper presents a free sintering process of two different industrial barium titanate powders produced by Inframat and Sakai Chemical Industry. The sintering kinetics, density and pore content was analyzed as well as the structure of a specimens was examined by Scanning Electron Microscope (SEM). On the basis of the analysis, even though the used powders are of similar purity and grain size, the specimens exhibited differences in compaction and in degree of grain growth during sintering.

Słowa kluczowe: materiały ceramiczne, spiekanie konwencjonalne, tytanian baru, BaTiO₃, mikroskopia SEM

1. WSTĘP

Tytanian baru ze względu na swoje doskonałe własności dielektryczne jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów do konstrukcji wielowarstwowych kondensatorów, termistorów, sensorów i innych urządzeń elektronicznych (duża wartość względnej przenikalności elektrycznej, która w pewnych warunkach może osiągnąć wartość 10 000) [1].

Przy produkcji elementów spiekanych z tytanianu baru, bardzo ważne jest uzyskanie jak najmniejszej wielkości ziarna przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej gęstości spieku. Zapewnia to zachowanie wysokich własności dielektrycznych. Od kilku lat prowadzone są intensywne badania nad wpływem rozrostu ziarna oraz uzyskanej gęstości spiekanej ceramiki BaTiO₃ na jego własności dielektryczne. Z uwagi na możliwość zwiększenia stopnia zagęszczenia ceramiki pod wpływem działania wysokiego ciśnienia w czasie spiekania, odchodzi się od spiekania konwencjonalnego proszków tytanianu baru. Spiekanie pod wysokim ciśnieniem pozwala obniżyć temperaturę oraz czas procesu, co pozwala ograniczyć rozrost ziarna (jak ma się to w przypadku spiekania proszków nanometrycznych metodą konwencjonalną) i uzyskać zagęszczoną, nanokrystaliczną ceramikę [2-6].

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki spiekania przemysłowych proszków tytanianu baru o identycznej specyfikacji, jednak pochodzących od różnych producentów.

2. MATERIAŁ ORAZ PRZEBIEG BADAŃ

Do przygotowania próbek użyto nanometrycznego proszku z tytanianu baru firmy Inframat (50 nm, 99,5%) oraz Sakai Chemical Industry (50 nm, 99,5%). Przygotowanie próbek rozpoczęto od prasowania jednoosiowego przy wstępnym i końcowym obciążeniu równym 1 MPa i 1,5 MPa oraz kolejno poprzez dogęszczanie izostatyczne przy obciążeniu 120 MPa. Wypraski poddano spiekaniu swobodnemu (piec Nabertherm o max. temp. pracy 1700°C) w temperaturze 1100°C, 1200°C oraz 1300°C (tab. 1). Wszystkie kształtki w stanie spiekającym poddano pomiarom gęstości, porowatości oraz przeprowadzono obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) Zeiss Supra 35 wykorzystując obrazowanie SE. Do pomiaru gęstości wykorzystano metodę hydrostatyczną polegającą na pomiarze pozornej masy próbki zanurzonej w wodzie oraz piknometr helowy Accupyc 1340 firmy Micromeritics. Za gęstość wzorcową BaTiO₃ przyjęto wartość 6,02 g/cm³. Przed obserwacją w mikroskopie próbki poddano trawieniu termicznemu przez 30 min w temperaturze o 50°C niższej od temperatury spiekania oraz napyłono warstewką platyny dla poprawy jakości obserwowanych obrazów.

Tablica 1. Parametry spiekania swobodnego (rodzaj proszku: I – Inframat, S – Sakai)

Table 1. Free sintering parameters (powder: I – Inframat, S – Sakai)

Próbka	Temperatura, °C	Nagrzewanie, min	Wygrzewanie, min	Studzenie, min
1I	1100	360	60	180
1S				
2I	1200			
2S				
3I	1300			
3S				

W celu weryfikacji specyfikacji proszków podanych przez producentów, obydwie proszki tytanianu baru poddano badaniom strukturalnym oraz zmierzono wartości rozwinięcia powierzchni metodą izotermy adsorpcji fizycznej BET przy użyciu aparatu Quadrasorb-SI firmy Quantachrome.

Pomiarów średniej wielkości ziarna proszku tytanianu baru przed i po spiekaniu wykonano w programie SigmaScan Pro 5. Porowatość spieków określono przy użyciu programu Image-Pro Premier. Analizę pomiarów przeprowadzono za pomocą programu OriginPro 8.

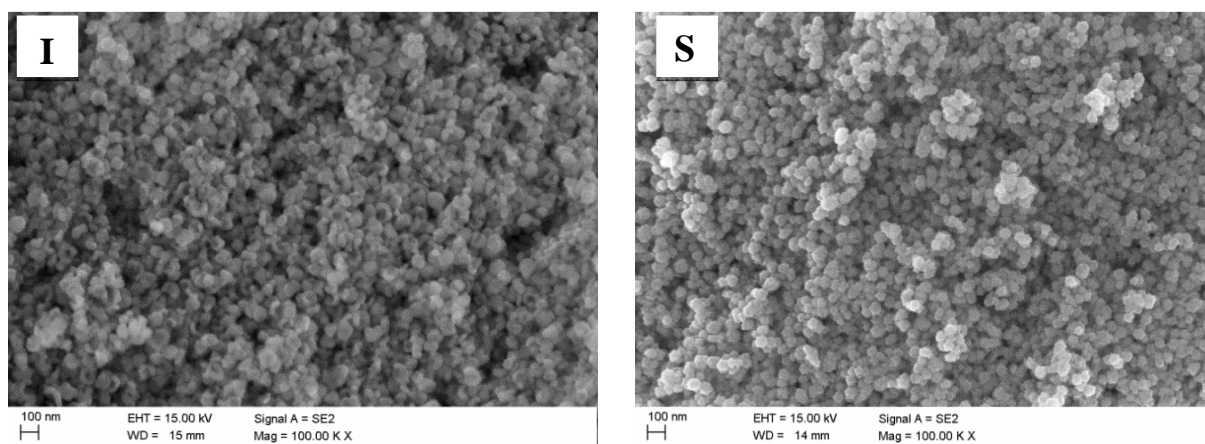
3. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań wielkości cząstek zakupionych proszków tytanianu baru wykazały podobne wartości w stosunku do zamieszczonych w specyfikacji producenta (tab. 2, rys. 1).

Tablica 2. Porównanie własności zbadanych proszków tytanianu baru

Table 2. Barium titanate powders characteristics

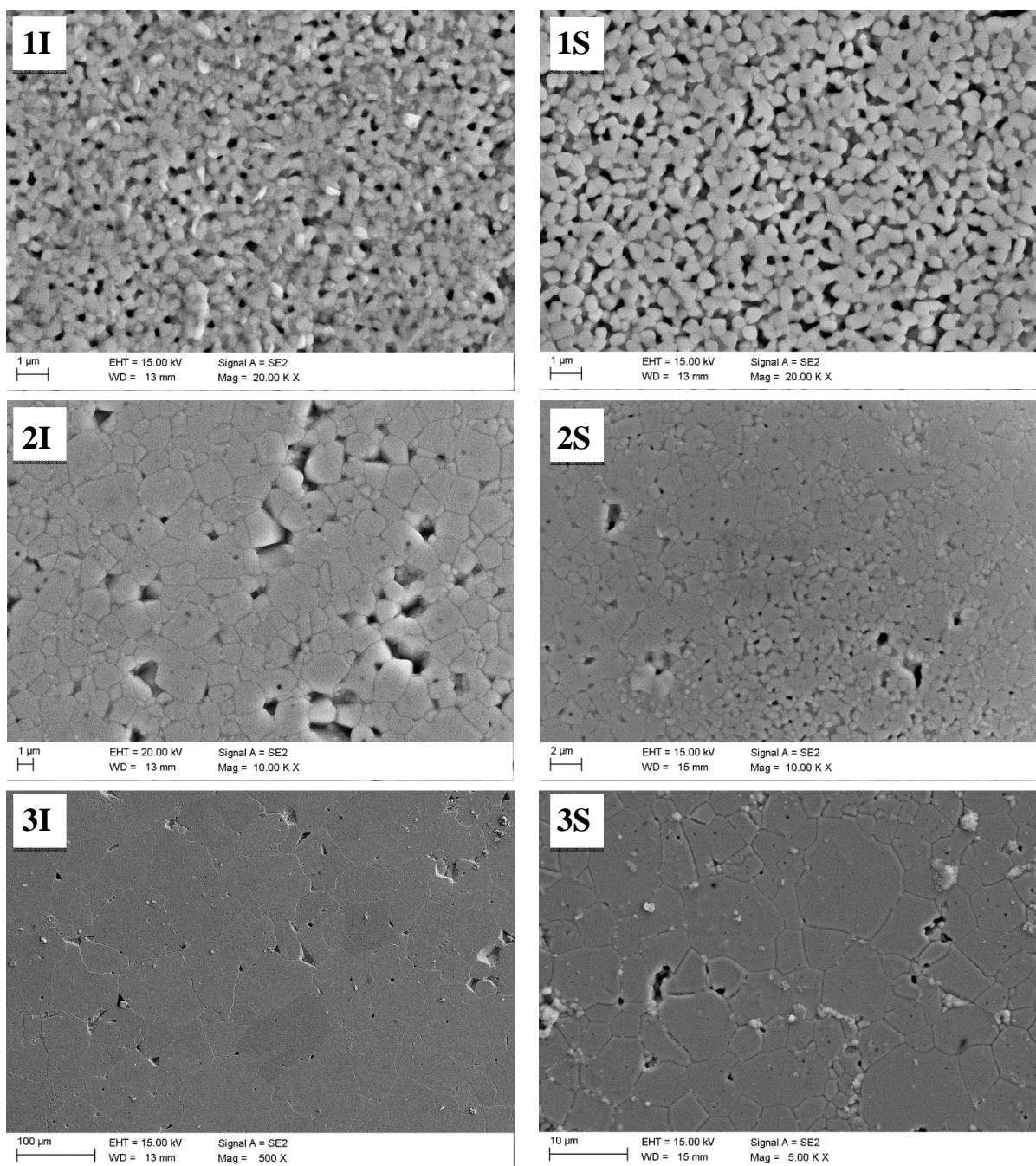
Rodzaj proszku	Specyfikacja	Średnia wielkość ziarna, nm	BET, m ² /g
Inframat	wg producenta	~50	20
	wynik badań	~75	20.51
Sakai	wg producenta	~50	b.d.
	wynik badań	~56	20.64



Rysunek 1. Proszek tytanianu baru: (I) – Inframat, (S) – Sakai

Figure 1. Barium titanate powder: (I) – Inframat, (S) – Sakai

Spieki BaTiO₃ poddano analizie mikroskopowej. Określono wielkość ziaren po spiekaniu w różnej temperaturze. Na podstawie zdjęć mikroskopowych stwierdzono, że najmniejszą wielkością ziaren w co najmniej w jednym z trzech wymiarów charakteryzowały się próbki BaTiO₃ spiekane w temperaturze 1000°C, jednak jednocześnie nie uległy one całkowitemu i prawidłowemu zagęszczeniu (proszek jest luźno związany, ziarna nie uległy przegrupowaniu i zespoleniu, widoczne są obszary o dużej porowatości) (rys. 2). Kolejne kształtki wykazują znacznie lepsze zagęszczenie układu, lecz towarzyszy temu przemieszczenie się granic międzyziarnowych i rozrost ziarn.



Rysunek 2. Struktura próbek prasowanych i spiekanych w temperaturze: (1I),(1S) 1100°C, (2I), (2S) 1200°C, (3I), (3S) 1300°C

Figure 2. SEM micrographs of $BaTiO_3$ samples sintered at: (1I), (1S) 1100°C, (2I), (2S) 1200°C, (3I), (3S) 1300°C

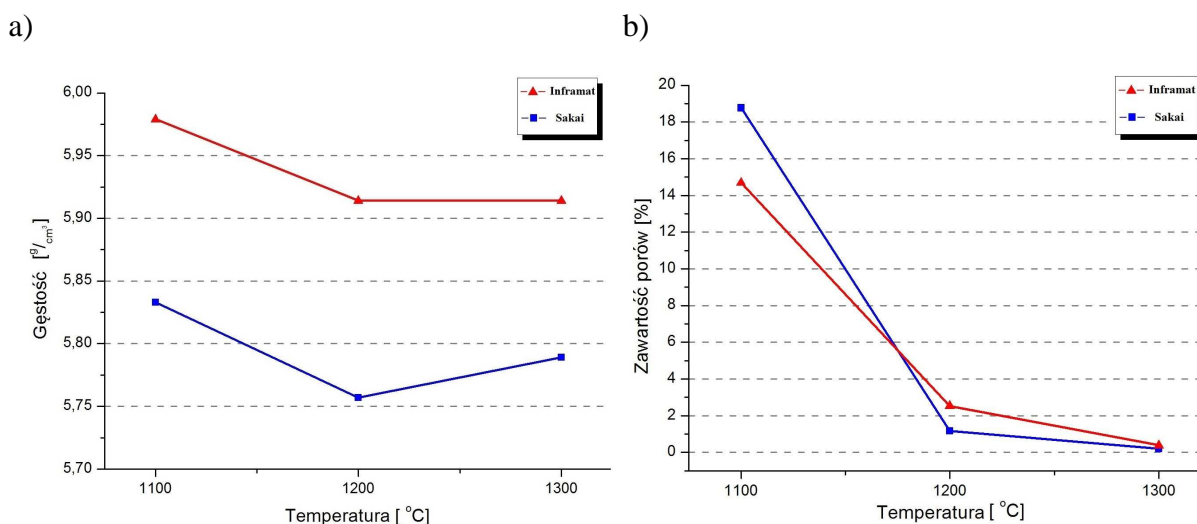
Gęstość próbek prasowanych i spiekanych dwóch różnych przemysłowych proszków nie jest jednak zależna od wzrostu temperatury spiekania (tab. 3). Wraz ze wzrostem temperatury spiekania widoczny jest stopniowy rozrost ziarn oraz przemieszczenie się porów na granice ziarn. Kształtka spiekana z proszku Inframat w temperaturze 1300°C (3I) charakteryzuje się prawidłowym zagęszczeniem, zauważalna jest również intensyfikacja procesu zanikania

porów w porównaniu do pozostałych spieków. Skala rozrostu ziarna kształtek spiekanych z proszku Inframat w stosunku do kształtek spiekanych z proszku firmy Sakai jest porównywalna za wyjątkiem temperatury spiekania wynoszącej 1300°C, gdzie stopień rozrostu ziarn pomiędzy spiekami 3I i 3S okazał się dziesięciokrotnie większy. Zauważalne różnice w kinetyce spiekania pomiędzy proszkami tytanianu baru (rys. 3) można tłumaczyć różną strukturą cząsteczek proszków [6].

Tablica 3. Wyniki pomiarów gęstości, porowatości oraz wielkości ziarna (M1 – metoda Archimedes, M2 – przy użyciu piknometru helowy, M3 – oprogramowanie Image-Pro Premier)

Table 3. Linear shrinkage, density, pore content and particle size of $BaTiO_3$ powders (M1 – with usage of helium pycnometer, M2 – Archimedes method, M3 – Image-Pro Premier software)

Próbka	Skurcz liniowy, %	Gęstość pomiarowa, g/cm^3		Gęstość względna, %		Zawartość porów, %	Średnia wielkość ziarna, μm
		M1	M2	M1	M2		
1I	16.04	5.880	5.979	97.7	99.3	14.69	0.5 ± 0.01
1S	16.62	5.490	5.833	91.2	96.9	18.74	0.6 ± 0.01
2I	21.10	5.923	5.914	98.4	98.2	2.53	1.6 ± 0.06
2S	18.67	5.774	5.757	95.9	95.6	1.18	1.5 ± 0.07
3I	20.66	5.904	5.914	98.1	98.3	0.39	58 ± 3
3S	18.86	5.816	5.789	96.6	96.2	0.2	5.2 ± 3



Rysunek 3. Wpływ temperatury spiekania na gęstość (na podstawie pomiarów z piknometru helowego) (a) oraz temperatury od procentowej zawartości porów spieków (b)
Figure 3. Influence of sintering temperature on density of $BaTiO_3$ compacts (a) and pore content (b) over the sintering temperature

Rozbieżności w pomiarach gęstości metodą hydrostatyczną względem piknometru helowego wynikają z ograniczonej możliwości medium jakim jest woda do penetracji i wypełnienia wszystkich porów otwartych w spiekach. Na zdjęciach mikroskopowych struktury spieków widoczne są mikropeknięcia spowodowane nieprężeniami cieplnymi lub mechanicznymi (rys. 2).

4. WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań oraz obserwacji mikroskopowych spieków wytworzonych z proszków tytanianu baru dostarczonych przez dwie różne firmy stwierdzono, że obydwie proszki wykazują między sobą zauważalne różnice w kinetyce spiekania. Różnice te rosną wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Wielkość ziaren w spiekanych materiałach w temperaturze 1100 i 1200°C jest porównywalna. Rozrost ziarna dla kształtek spiekanych z proszku Inframat w temperaturze 1300°C okazał się dziesięciokrotnie większy od kształtek spiekanych z proszku firmy Sakai. W niskiej temperaturze 1100°C spieki charakteryzują się najwyższą porowatością i zarazem najniższą gęstością. W temperaturze 1200°C spiek z proszku Inframat osiąga porowatość wynoszącą 2,5%, natomiast spiek z proszku firmy Sakai jedynie 1,18%. Dopiero kształtki powstałe podczas spiekania w temperaturze 1300°C wykazują prawidłowe zagęszczenie układu. Niska porowatość nie przekraczająca 0,4% jest bardzo dobrym wynikiem. W celu zmniejszenia rozrostu ziarna należy obniżyć temperaturę spiekania do ok. 1250°C, co zapewne spowoduje nieznaczny wzrost porowatości. Na podstawie przeprowadzonych wyników badań trudno jednoznacznie określić jakie warunki spiekania powinny być stosowane dla przedstawionych proszków. Niewątpliwie dopiero planowane badania własności elektrycznych szczegółowo odpowiedzą na pytanie czy istnieje możliwość zastosowania tych spieków.

LITERATURA

1. K. Kogut, K. Kasprzyk, B. Zboromirska-Wnukiewicz, Materiały o dużej przenikalności elektrycznej wykorzystywane do konstrukcji układów pojemnościowych, Pracownia Materiałów Ceramicznych i Biotworzyw, Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 248, Wrocław, 2010.
2. H.T. Kim, Y.H. Han, Sintering of nanocrystalline BaTiO₃, *Ceramics International* 30 (2004) 1719-1723.
3. W.D. Kingery, H.K. Brown, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Academic Press/John Wiley and Sons, New York, 1975.
4. C.J. Xiao, C.Q. Jin, X.H. Wang, The fabrication of nanocrystalline BaTiO₃ ceramics under high temperature and high pressure, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 2033-2037.
5. W. Luan, L. Gao, H. Kawaokac, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering, *Ceramics International* 30 (2004) 405-410.
6. Ł. Zych, *Formowanie i spiekanie nanometrycznego proszku tlenku cyrkonu*, Rozprawa doktorska, Wydział inżynierii materiałowej i ceramiki, AGH, Kraków, 2006.
7. P. Szczyrek, *Badanie gęstości, porowatości i nasiąkliwości materiałów ceramicznych*, *Protetyka Stomatologiczna LVI/5* (2006) 390-392.