

ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ОКСИДНЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ПЬЕЗО- И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Л. С. Тарасова, В. И. Кирко, В. П. Жереб, В. Ф. Каргин

Научно-исследовательский физико-технический институт,
660036 Красноярск

Методами физико-химического анализа исследовано влияние ударно-волнового нагружения на оксиды висмута и германия, их механические смеси и соединения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Bi_2GeO_5 в моно- и поликристаллическом виде. Установлена неравномерность распределения элементов Bi, Ge, а также Fe, связанная с эффектом перемещения слоев с поверхности в объем. В оксидах висмута и германия после нагружения обнаруживается влияние примеси (оксид железа, кислород) и искажение кристаллических решеток. Исходные компоненты в смеси состава 6:1 при ударно-волновом нагружении реагируют с образованием метастабильной фазы Bi_2GeO_5 . Дифференциально-термический анализ образцов при нагреве и охлаждении в сопоставлении с диаграммами метастабильного состояния позволяет разделить влияние искажения структуры и примесей на свойства материалов после нагружения.

В системах, содержащих оксид висмута, образуются фазы, обладающие уникальным набором физических свойств. Так, пьезоэлектрики со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) являются к тому же фотопроводниками и перспективными материалами для электрооптики [1]. Пьезоэлектрик со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ — один из лучших сцинтилляторов для потоков высоких энергий [2], метастабильные фазы Bi_2GeO_5 , Bi_2SiO_5 — это сегнетоэлектрики со слоистой структурой и высокими значениями температуры Кюри [3]. Одна из полиморфных модификаций оксида висмута — высокотемпературная δ -форма с ОЦК-решеткой типа флюорита, и твердые растворы на ее основе являются твердыми электролитами — суперионными проводниками [4].

Ударно-волновое нагружение (УВН) изменяет структуру [5] и физические свойства материалов. Особый интерес представляет влияние УВН на такие чувствительные к структуре и давлению свойства висмутосодержащих оксидных соединений как пьезо- и сегнетоэлектричество. Однако прежде чем изучать непосредственную связь между УВН и этими электрофизическими свойствами, необходимо исследовать физико-химические последствия воздействия УВН на исходные компоненты и образованные ими соединения. Этому и посвящается данная работа.

Задача исследования — оценить методами физико-химического анализа — дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), электронно-микроскопическим (РЭМ) и локальным рентгеноспектральным (ЛРСА) — изменения после УВН в исходных оксидах Bi_2O_3 и GeO_2 , механических смесях состава $6\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3/3\text{GeO}_2$, в порошках метастабильной фазы Bi_2GeO_5 , а также в монокристаллических образцах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурами силленита и эвлитина соответственно.

Дифференциально-термический анализ выполняли на дериватографе фирмы МОМ, РФА — на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α -излучении с Ni-фильтром, РЭМ и ЛРСА — на РЭММА-202.

Образцы нагружали ударными волнами (УВ) по следующей методике. Предварительно спрессованные статическим прессом таблетки (кроме

монокристаллических образцов, когда готовили шайбы тех же размеров) размещали в стальной ампуле сохранения, которую закрывали стальной пластиной толщиной 10 мм. Заряд ВВ (аммонит 6ЖВ или гексоген) с электродетонатором располагали над пластиной. При подрыве детонатора инициировалась скользящая детонация ВВ, которая формировала ударную волну в ампуле.

Особенности в распределении компонентов. В образцах, подвергнутых УВН, кроме исходных компонентов (GeO_2 и Bi_2O_3) обнаружены примеси, попадающие в процессе обработки из стальной обоймы.

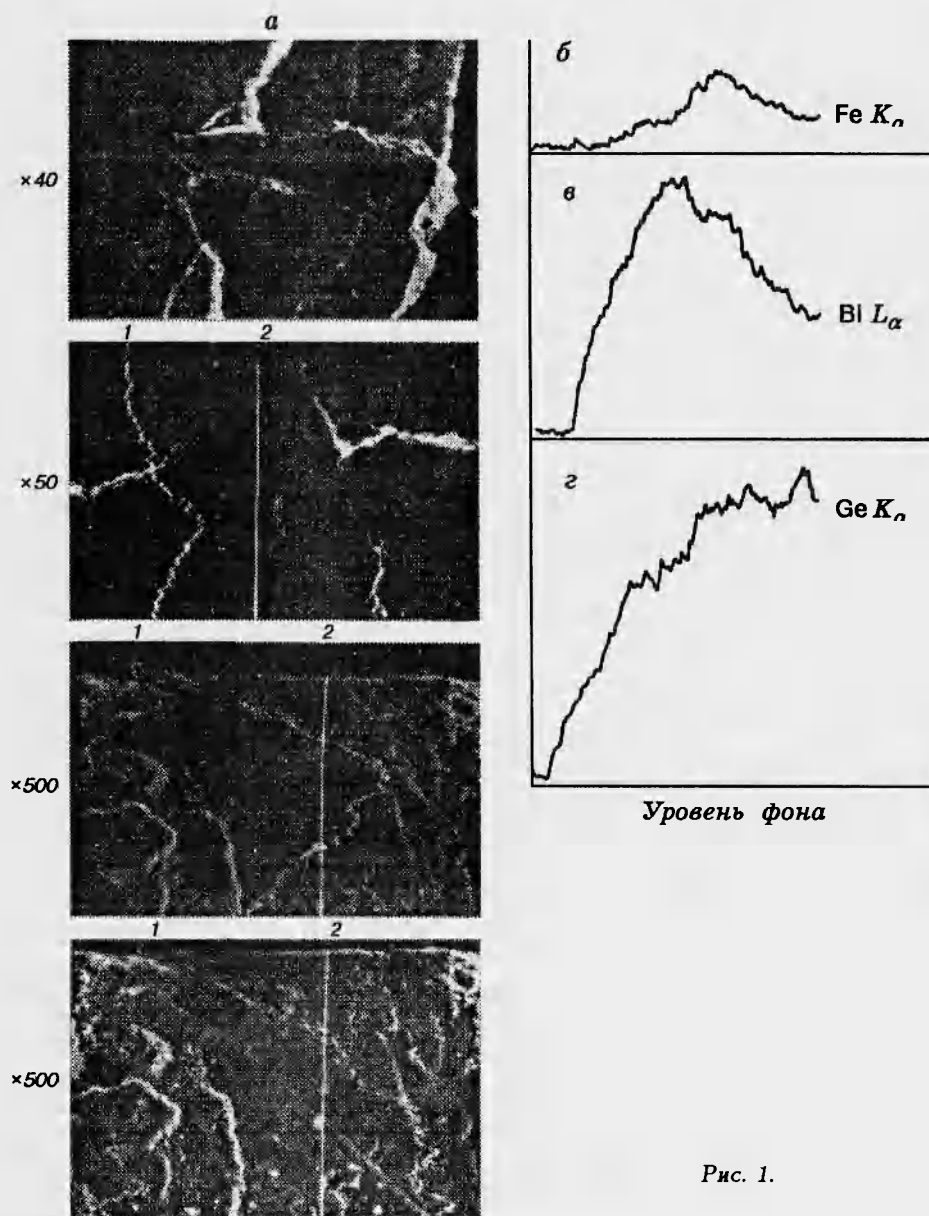


Рис. 1.

На рис. 1,а представлен поперечный разрез (в направлении слева направо) образца метастабильной фазы Bi_2GeO_5 после однократного нагружения. В поперечном разрезе после обработки поверхности визуально на-

блюдается тонкий поверхностный слой черного цвета (железная окалина). Остальная часть образца имеет светло-серый цвет. На рис. 1, б-г представлены результаты ЛРСА распределения железа, висмута и германия, совмещенные с РЭМ изображением поперечного разреза по толщине шлифа таблетки метастабильного соединения Bi_2GeO_5 после УВН. Кривая 1 показывает концентрационный профиль распределения элемента в образце по линии сканирования, 2 — путь сканирования поверхности шлифа. По данным ЛРСА (см. рис. 1, б), в середине таблетки обнаружена повышенная концентрация железа, причем это наблюдается по всему образцу метастабильной фазы и характерно для других изученных таблеток. Повидимому, отмеченная неоднородность — результат специфических процессов перемещения (перемешивания) вещества, т. е. переноса поверхностных слоев, обогащенных железом, в объем таблетки. Перемещение тонкого слоя радиоактивного покрытия в образец никелевого сплава на глубину до 25 мкм отмечено в [6], в настоящих же опытах перенос железа после УВН наблюдался на глубину до 600 мкм.

Кроме различия вида использованных материалов (металлический сплав и таблетка, полученная холодным прессованием порошка оксидного соединения с развитой поверхностью) на глубину перемещения влияет, вероятно, и тот факт, что образец метастабильной фазы способен к необратимому распаду при повышении температуры, который сходен с фазовым переходом [7], что и способствует переносу примеси с поверхности образца внутрь. С помощью ЛРСА обнаруживается пониженное содержание и других компонентов образца в приповерхностном слое — оксида висмута и оксида германия (см. рис. 1, в, г).

Исходные компоненты Bi_2O_3 и GeO_2 . По данным РФА и ДТА, оксид висмута после УВН остается в α -модификации, но дифракционные максимумы этой структуры существенно уширены, причем уширение возрастает при переходе от аммонита к гексогену. Природа этого явления

требует дальнейших исследований. Необходимо заметить, что при нагревании, по данным ДТА (рис. 2, кривая 2), исходные образцы оксида висмута (рис. 2, кривая 1) претерпевают экзотермическое превращение в интервале температур 240–330 °С, частично снимающее это уширение. Кроме того, в образцах Bi_2O_3 после УВН с помощью аммонита (А) наблюдается экзотермический эффект при 870 °С, который можно интерпретировать как реакцию взаимодействия расплава Bi_2O_3 с примесью. Такая примесь, вероятно, состоит из оксида железа. Однако нельзя исключать и одновременное присутствие примеси из воздуха. В основ-

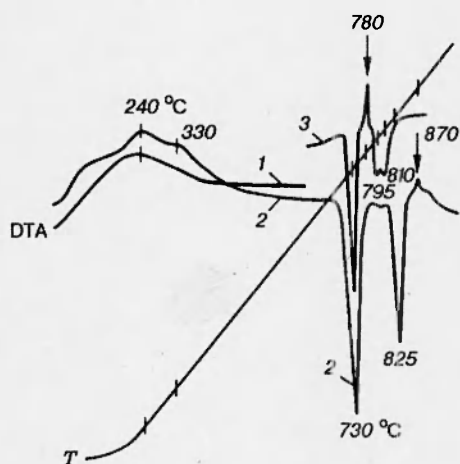


Рис. 2.

ном это кислород, который оставался в порах спрессованной таблетки и в момент нагружения растворился в структуре Bi_2O_3 .

Использование более мощного ВВ — гексогена (Г) вызывает при 780 °С экзотермическую реакцию взаимодействия высокотемпературной δ -модификации Bi_2O_3 с этой примесью (рис. 2, кривая 3). Наиболее чувствительны к содержанию примесей процессы, происходящие при охлаждении расплава образцов после УВН. Естественно, что в этом случае

влияние напряжений и микроискажений решетки, обусловленных ими и за счет измельчения кристаллитов, отсутствует, и изменение на термограмме можно объяснить целиком влиянием примесей. Отметим, что, по данным РФА, образцы Bi_2O_3 — Γ после ДТА состояли из α - Bi_2O_3 и фазы со структурой силленита (γ - Bi_2O_3). Полученные результаты анализа позволили построить гипотетическую диаграмму метастабильного состояния системы Bi_2O_3 (III)-примесь (оксид железа или (и) кислород) по данным охлаждения образцов исходного оксида висмута и подвергнутого нагружению с помощью аммонита (Bi_2O_3 — А) и гексогена (Bi_2O_3 — Γ) (рис. 3).

Таким образом, использование результатов ДТА и РФА образцов в процессе охлаждения из расплава позволяет разделить влияние физических эффектов и примеси на структуру образцов при ударно-волновом нагружении.

Оксид германия (IV) в исходной гексагональной модификации после нагружения структуры не изменяет. Однако сравнение дифрактограмм обнаруживает существенное изменение соотношения интенсивностей дифракционных максимумов, которое можно было бы объяснить текстурированием образца при УВН, а также возможным влиянием примеси, образующей твердые растворы с оксидом германия. Последнее подтверждается низкотемпературными экзотермическими эффектами и некоторым изменением термических превращений, в частности, исчезновением фазовых переходов вплоть до плавления образца.

Механические смеси состава $6\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3/3\text{GeO}_2$. Смесь $6\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$, соответствующая составу соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), после УВН, по данным РФА, содержит кроме исходных фаз значительное количество Bi_2GeO_5 — промежуточной метастабильной фазы, образующейся при твердофазном синтезе силленита при $T < 730^\circ\text{C}$. В этом случае, по данным ДТА, изменяются процессы взаимодействия компонентов при высоких температурах, особенно в присутствии расплава оксида висмута. Эквимолярная смесь, соответствующая метастабильной фазе Bi_2GeO_5 , и смесь эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ после нагружения не изменили фазового состава.

Важно отметить, что экзотермические эффекты образования соединений во всех смесях, подвергнутых УВН, значительно снижены (на 15 – 30°C) и, если судить по температурам охлаждения, компоненты взаимодействуют полностью, так как термические эффекты в метастабильном состоянии лучше соответствуют равновесной диаграмме метастабильного состояния [7].

Монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и метастабильная фаза Bi_2GeO_5 . С помощью ДТА и РФА не удается обнаружить существенных изменений в структуре и термических превращениях монокристаллических и поликристаллических соединений после УВН. Кроме некоторого уширения дифракционных максимумов и связанных с ними искажений кристаллической структуры, релаксирующих в низкотемпературной обла-

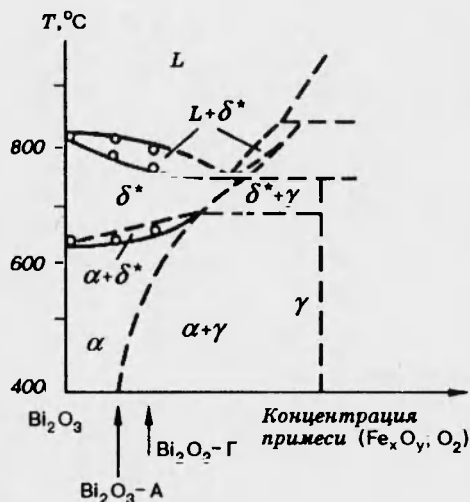


Рис. 3.

сти при нагревании, в соединениях, по-видимому, присутствует примесь оксидов железа, газов воздуха (например, O_2). Однако в отличие от оксидов висмута и германия эти примеси не оказывают заметного влияния на состав и структуру данных соединений. Последнее вселяет надежду на модификацию физических свойств синтезированных пьезо- и сегнето-электриков с помощью УВН без существенного изменения состава этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983.
2. Bol A., Leleux P., Lipnik P. a. o. Sensitivity of BGO and NaI(Tl) scintillators to fast neutrons // Nucl. Instr. Methods. 1982. V. 202, N 3. P. 511–512.
3. Aurivillius B., Lindblom C. J., Stenson P. The crystal structure of Bi_2GeO_3 // Acta Chem. Scand. 1964. V. 18, N 6. P. 1555–1557.
4. Takahashi T., Iwachara H., Tarao T. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $Bi_2O_3 - U_2O_3$ // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5, N 3. P. 187–195.
5. Калашников Я. А. Физическая химия веществ при высоких давлениях. М.: Высш. шк., 1987.
6. Зворыкин Л. О., Румянцев Б. В., Фальченко В. М., Филатов А. В. Закономерности изменения зоны массопереноса в металлах, деформированных взрывом, в различных условиях деформации // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по детонации, Черноголовка, 1988. Т. 1. С. 90–96.
7. Жереб В. П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах $Bi_2O_3 - ЭО_2$, где Э — Si, G, Ti: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, 1980.

Поступила в редакцию 22/VII 1994 г.,
в окончательном варианте — 24/XI 1994 г.