

УДК 666.655:621.315.434

ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ЦТС

Гайворонская Анастасия Владимировна, Прилипко Юрий Степанович
Донецкий национальный технический университет
г. Донецк, Донецкая народная республика

Рассмотрены факторы, негативно влияющие на технологические параметры получения и электрофизические свойства твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца, модифицированного сложными добавками. Намечены пути решения задач по их преодолению.

Ключевые слова: пьезокерамика, спекание, добавки, усадка, синтез, засыпки.

THE PROPERTIES OF POWDER MATERIALS FORMATION

Gayvoronsky Anastasia Vladimirovna, Prylypko Yuri Stepanovich
Donetsk national technical University
Donetsk, Ukraine

The factors negatively influencing technological parameters of production and electrophysical properties of solid solutions on the basis of zirconate-lead titanate modified by complex additives are considered. The ways of solving problems on their overcoming are outlined.

Keywords: piezoelectric ceramics, sintering, additives, shrinkage, synthesis, backfill.

Обладая набором ценных электрофизических свойств, чувствительных к внешним воздействиям (тепловым, электрическим, механическим, радиоактивным и др.) материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Расширение областей их использования стимулирует как создание новых составов, так и ужесточение требований к технологии изготовления существующих материалов.

При создании силовых устройств, работающих в динамических условиях, наиболее затребованными являются пьезокерамические материалы многокомпонентных составов различной «сегнетожесткости» ЦТСС_T-3, ЦТС_TБС-2 и ЦТС_TБС-1, модифицированные сложными добавками разного типа. Для получения таких составов оптимальной является керамическая технология – метод твердофазного взаимодействия механически приготовленной смеси оксидов и карбонатов.

Исследования материалов ЦТС сопровождаются значительными трудностями, связанными со степенью сложности получаемых систем твердых растворов, возможностью улетучивания оксида свинца, многостадийностью технологического цикла, непосредственно влияющего на формирование структурно-чувствительных свойств [1, 2].

Свойства пьезокерамики существенно зависят от наличия в ней ионов других элементов, специально вводимых в качестве модифицирующих добавок или присутствующих в виде примесей, имеющих в сырье, и существенно влияют на технологические параметры синтеза твердых растворов.

По характеру действия сложные добавки-модификаторы можно разделить на «мягкие» и «жесткие» [3]. Сложные добавки, состоящие из 2 – 4 оксидов, по характеру действия относятся к «мягким», если содержат, в том числе оксиды ниобия или вольфрама, и относятся к «жестким», если содержат, в том числе оксиды марганца. К тому же сложные добавки, содержащие по крайней мере один оксид из группы Bi_2O_3 , ZnO , CdO , Li_2O , GeO_2 , способствуют снижению температуры спекания примерно на 80 – 100 °С.

Установлена корреляция между типом модифицирующих добавок в составе материала ЦТС и температурой его синтеза. Показано, что чем выше «сегнетожесткость» пьезокерамического материала, тем ниже температура его синтеза. Оптимальная температура синтеза «сегнетожесткого» материала ЦТСС_T-3 составляет 860 ± 10 °С, «средней жесткости»

(ЦТС_{ТБС}-2) – 880 ± 10 °С и «сегнетожесткого» (ЦТС_{ТБС}-1) – 930 ± 10 °С при продолжительности 4 часа.

Немаловажным фактором при окончательном выборе сырьевых компонентов является температура синтеза. С одной стороны, она должна быть достаточно высокой для обеспечения образования устойчивой структуры перовскита, а, с другой, – достаточно низкой, чтобы предупредить потери летучего компонента (PbO) и не затруднить последующее диспергирование. При замене сырья температуру всегда необходимо корректировать, что подтверждается данными таблицы 1.

Таблица 1 - Влияние физико-химического состояния исходных компонентов на температуру синтеза материала ЦТС_{ТБС}-2 (τ = 4 часа)

№ п/п	Исходное сырье и его характеристики			T _{синт.} , °С
	свинцовое	циркониевое	титановое	
1	PbCO ₃ , «ч»	СЭТ, S _{уд.} = 0,29 м ² /г	СЭТ, ТС, анатаз	900
2				880
3		СЭТ, S _{уд.} = 0,5 м ² /г	ТС, рутил (~1/3)	900
4				920
5				960
6				930
7	Глет, Г-2	ТС, рутил (~1/2)	950	
8			980	
9			1020	
		СЭТ, S _{уд.} = 0,29 м ² /г	ТС, рутил (~2/3)	

Если для синтеза шихт материала ЦТС_{ТБС} – 2, составленных на основе специальных для электронной техники диоксидов ZrO₂ и TiO₂ (или TiO₂ для тугоплавкого стекла) анатазной модификации, достаточно температуры 880 °С, то повышение содержания рутила в диоксиде титана вынуждает синтезировать шихты при более высоких температурах. Таблица 1 наглядно иллюстрирует также влияние вида свинцового сырья и дисперсности ZrO₂ и TiO₂ на температуру синтеза.

О существенной роли физико - химического состояния исходных компонентов в формировании свойств материала ЦТС_{ТБС}-2 свидетельствуют данные таблицы 2.

Таблица 2 – Электрофизические свойства материала ЦТС_{ТБС} – 2 при использовании различных видов сырья

№ п/п	Сырье:			Электрофизические свойства:					
	свинцовое	циркониевое	титановое	ϵ_{33}/ϵ_0	tgδ, %	$d_{31} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	K_p	$V_{зв}$, м/с	Q_m
1	PbCO ₃ , «ч»	СЭТ*, S _{уд.} = 0,5 м ² /г	СЭТ анатаз	2020	0,28	175	0,592	3140	540
2	Глет, Г-2			1990	0,44	189	0,610	3130	520
3				1610	0,45	143	0,530	3130	530
4	PbCO ₃ , «ч»	СЭТ, S _{уд.} = 0,29 м ² /г	ТС**, рутил (~ 2/3)	1510	0,46	134	0,510	3150	530
5	Глет, Г-2			ТС, рутил (~ 1/3)	1880	0,27	159	0,570	3220
6		2020	0,31		176	0,580	3120	540	
7		СЭТ, S _{уд.} = 0,5 м ² /г	ТС, рутил (~ 1/2)		2000	0,33	175	0,590	3140
Требования согласно технических условий				2200 ± 220	≤ 0,8	180±18	≥ 0,58	3100 ± 50	≥450

* СЭТ – сырье специальное для электронной техники.

** ТС – диоксид титана для тугоплавкого стекла.

Обобщение результатов таблицы 1 и таблицы 2 показывает, что оптимальное сочетание сырьевых компонентов с точки зрения условий синтеза (табл. 1, п. 2) и электрических свойств (табл. 2, п. 1) достигается при использовании карбоната свинца квалификации «ч», диоксида циркония для ЭТ $S_{уд} \geq 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, диоксида титана для ЭТ или ТС анатазной модификации.

Электрофизические свойства очень чувствительны к положению состава в морфотропной области (рис. 1), определяемого соотношением $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, закладываемого при составлении смеси исходных компонентов. От положения состава относительно границы морфотропного фазового перехода с одной и другой стороны зависит конкретное применение разработанных материалов. Например, для пьезоэлектрических фильтров наиболее оптимальным является использование твердых растворов Rh-фазы с модифицирующими добавками, улучшающими температурную стабильность резонансной частоты, для акустических преобразователей – использование твердых растворов T-фазы вблизи морфотропной области.

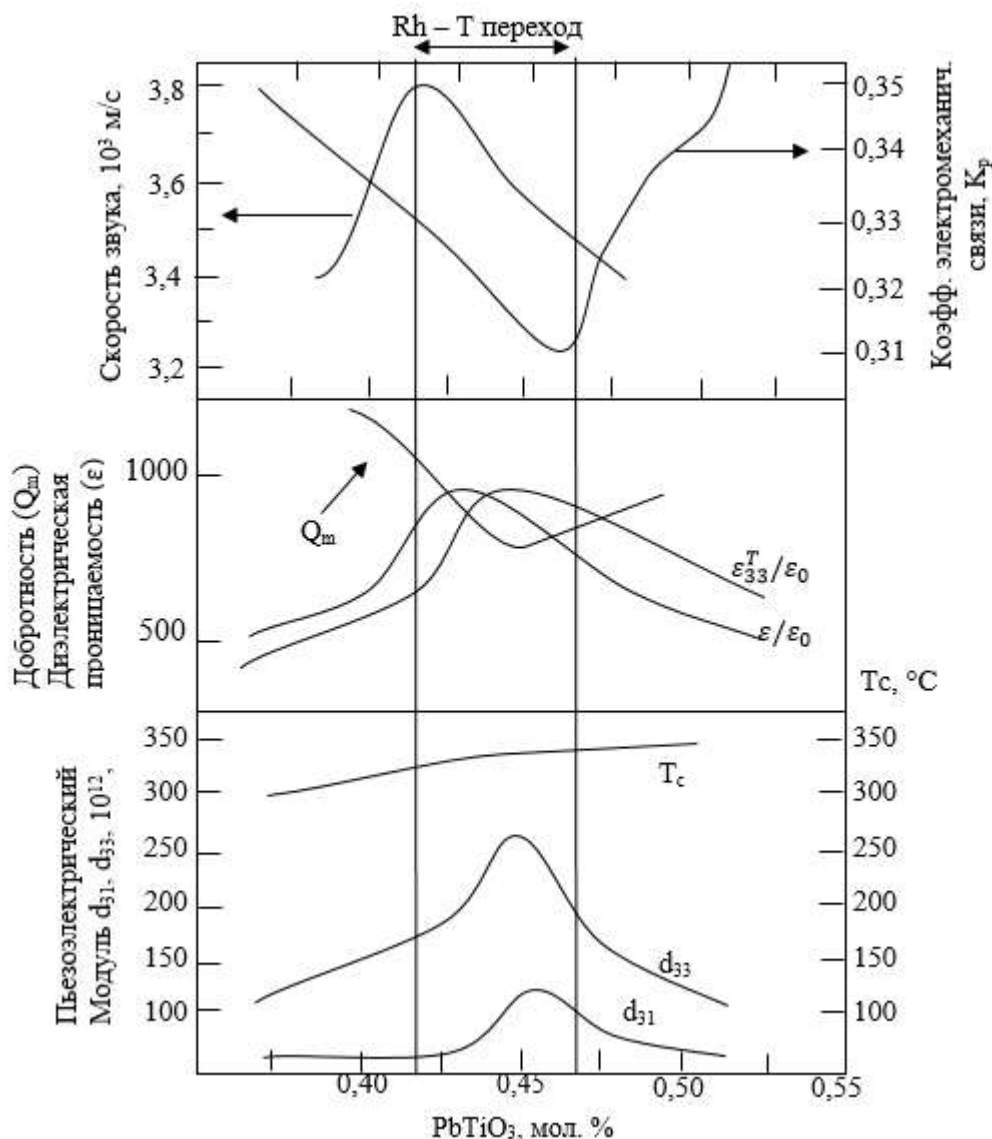


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости электрофизических параметров материалов ЦТС

Согласно технических условий, при аттестации материалов, температура спекания изделий в виде дисков $\varnothing 10 \times 1 \text{ мм}$ в воздушной среде следующая: для «сегнетомягкой» керамики (ЦТС_ТБС-2) – 1240 – 1280 °С, для «сегнетожесткой» керамики (ЦТСС_Т-3) – 1120 ÷ 1160 °С, с шагом 20 °С и продолжительностью 2 часа.

Однако при спекании «сегнетожесткой» керамики наблюдался существенный разброс

параметров на образцах и не всегда высокий уровень свойств. Возникал ряд вопросов, связанных с аттестацией такой керамики.

Согласно технического регламента, при производстве материала ЦТСС_T-3 применяются карбонаты свинца и стронция и сложная добавка в виде оксидов ZnO, Bi₂O₃, MnO₂, La₂O₃. Карбонат стронция используется для частичного замещения оксида свинца оксидом стронция при высокотемпературной обработке. Частичное замещение свинца стронцием для образцов, состав которых отвечает Т-фазе (рис. 1), представляет практический интерес, поскольку позволяет снижать диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) в сильных электрических полях при увеличении пьезомодуля примерно при том же значении диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$.

Гравиметрические исследования показали, что причиной такой невоспроизводимости свойств является то обстоятельство, что фактически карбонат стронция не разлагается в процессе синтеза (860 °С), а разложение осуществляется при спекании (1180 – 1200 °С) с последующим замещением свинца.

Несмотря на незначительное содержание SrO в составе (~ 1,6 масс %) на кривой усадки (рис. 2) наблюдается плавное увеличение усадки вплоть до температуры 1200 °С, свидетельствующее об окончательном разложении карбоната стронция и формировании структуры керамики. Спекание при более высоких температурах (1220 – 1260 °С) в течение двух часов с применением атмосферосоздающих свинецсодержащих засыпок показало, что при $T_{\text{спек.}} = 1240$ °С на пьезокерамике получены оптимальные результаты, примерно на 8 – 10 % по своему уровню превышающие свойства керамики, спеченной при низких температурах. Полученные результаты являются очень важными при выпуске крупногабаритных изделий для практического применения.

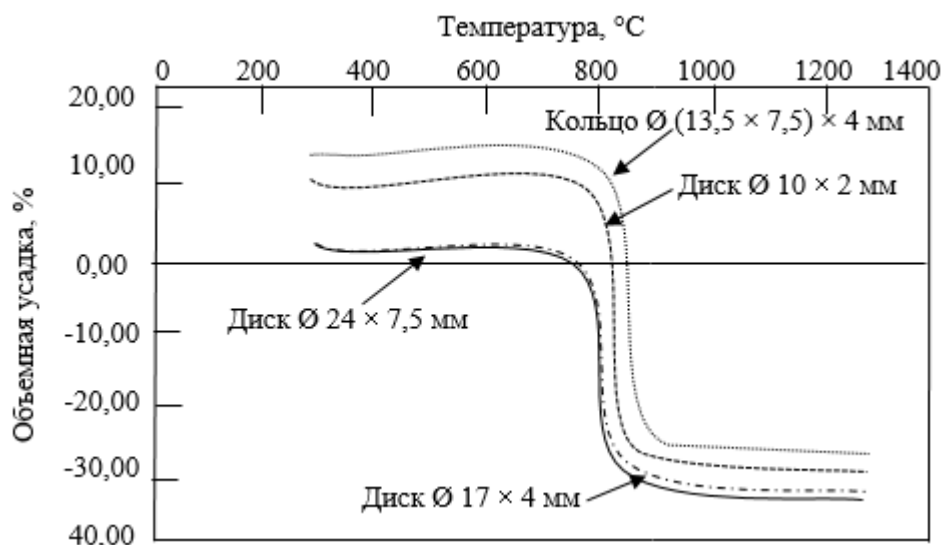


Рисунок 2 – Зависимость объемной усадки образцов керамики ЦТСС_T – 3 различных типоразмеров от температуры

Рассмотренные мероприятия по усовершенствованию керамической технологии производства материалов ЦТС позволят существенно влиять на технологические параметры, уровень и воспроизводимость свойств, что способствует внедрению пьезокерамики в реальные устройства различного назначения.

1. Приседский В. В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^{II}B^{IV}O_3$: монография/ В.В. Приседский. – Донецк: Ноулидж, 2011. -267 с.
2. Прилипко Ю. С. Оптимизация технологии: монография/ Ю.С. Прилипко. – Донецк: Норд – пресс, 2007. -492 с.
3. Климов В. В. Пьезокерамические материалы для электронной техники/ В.В. Климов, О. С. Дидковская. –М.: НИИТЭХИМ, 1991. -33 – 34 с.