

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Гайворонская А. В.

Прилипко Ю. С., канд. хим. наук, старший научный сотрудник
Донецкий национальный технический университет
nafanya_1995@mail.ru

Обладая комплексом ценных электрофизических свойств, пьезокерамические материалы находят широкое применение при разработке электронных устройств с высокими эксплуатационными характеристиками. По мере развития керамического производства составы постоянно усложняются, и в последнее время значительное внимание уделяется технологии их производства.

Многокомпонентные твердые растворы получают в основном по методу твердофазного взаимодействия оксидов и карбонатов, поскольку реализация методов растворной химии в некоторых случаях не представляется возможной из – за различных условий осаждения входящих в состав компонентов. Реализация керамической технологии требует учета целого ряда факторов, влияющих на формирование электрофизических свойств пьезокерамических материалов, а именно [1,2]: физико – химическое состояние сырьевых компонентов (предыстория получения, примесный состав, структура, дисперсность) и их подготовка; вид модифицирующих добавок; погрешность взвешивания и способ приготовления смеси исходных компонентов; активность механически приготовленной шихты (однородность, дисперсность, субструктура); вид аппаратного оформления технологических операций; температурно – временной режим, способ заборки шихты (в виде порошка, брикетов, гранул), атмосфера; дисперсность синтезированного материала, примесный состав.

Учет и преодоление технологических факторов керамической технологии, негативно влияющих на электрофизические свойства порошковых пьезоматериалов, позволяет преодолевать преимущества методов растворной химии и производить материалы с высокими и воспроизводимыми эксплуатационными свойствами.

Сегнетожесткий материал ЦТСС_T – 3 находит широчайшее применение в акустических преобразователях, работающих на излучение. Его состав расположен вблизи морфотропного фазового перехода со стороны тетрагональной области.

Согласно технологического регламента при производстве данного материала используются карбонаты свинца и стронция и целый ряд модифицирующих добавок в виде оксидов (ZnO, Bi₂O₃, MnO₂, La₂O₃).

Карбонат стронция используется в составе для частичного замещения оксида свинца оксидом стронция. При внедрении данного материала в производство возникал целый ряд вопросов, связанный с его аттестацией по электрофизическим параметрам.

Согласно технических условий при аттестации температура спекания изделий в виде дисков размером 10×1 мм осуществлялась на воздухе в интервале температур $1120 - 1160$ °С с шагом 20 °С. Однако был замечен существенный разброс параметров, и в некоторых случаях необходимо было повышать температуру до 1180 °С. Исследования показали, что причиной таких негативных результатов является то обстоятельство, что температура синтеза твердых растворов 860 ± 20 °С не является достаточной для разложения карбоната стронция и проведения реакции его взаимодействия с TiO_2 и ZrO_2 [1].

Фактически карбонат стронция не претерпевает изменений в процессе синтеза, и его разложение очевидно осуществляется уже при спекании керамики, а его степень разложения влияет на разброс электрофизических свойств. С другой стороны повышение температуры синтеза является недопустимым, поскольку велика вероятность потери оксида свинца, и затруднительным становится процесс дальнейшей обработки материала, в частности его измельчения. Для подтверждения приведенной гипотезы были проведены гравиметрические исследования, и показано, что действительно карбонат стронция разлагается в интервале температур $1180 - 1200$ °С (в зависимости от квалификации сырья). Химического замещения свинца фактически не происходит в процессе синтеза, а осуществляется лишь при спекании керамики.

Несмотря на незначительное содержание SrO в составе (табл. 1) на кривой усадки (рис. 1) наблюдается плавное увеличение усадки вплоть до температуры 1200 °С, связанное с разложением карбоната стронция и окончательным формированием структуры керамики.

Таблица 1 – Состав материала ЦТССТ – 3 при различных соотношениях ZrO_2 и TiO_2

Компоненты шихты	Соотношение ZrO_2 и TiO_2 в материале ЦТССТ – 3		
	0,530 : 0,470	0,525 : 0,475	0,520 : 0,480
PbO	64,6543	64,6970	64,7398
SrO	1,5797	1,5808	1,5818
ZrO ₂	19,9130	19,7381	19,5631
TiO ₂	11,4504	11,5799	11,7096
Bi ₂ O ₃	0,9665	0,9671	0,9677
MnO ₂	0,2705	0,2706	0,2706
ZnO	0,5064	0,5067	0,5070
La ₂ O ₃	0,6589	0,6593	0,6598

Было принято решение использовать более высокую температуру спекания керамики с применением атмосферосоздающих свинецсодержащих циркониевых засыпок. Спекание проводили в интервале температур 1220 – 1260 °С. В результате оказалось, что при температуре спекания 1240 °С были получены оптимальные результаты, превышающие по своему уровню примерно на 8 – 10 % свойства керамики, спеченной при низких температурах. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости изменения технических условий аттестации материалов по электрофизическим параметрам.

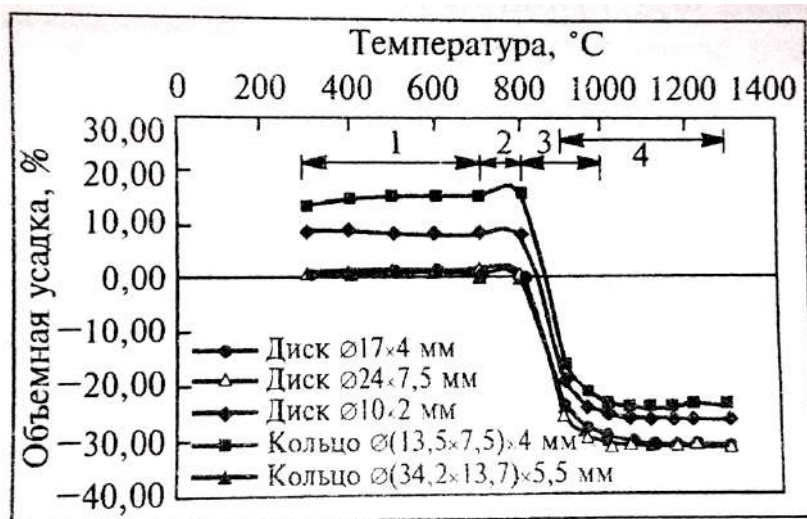


Рисунок 1 – Зависимость объемной усадки образцов керамики ЦТССТ – 3 различных типоразмеров от температуры.

На втором этапе исследования в качестве сырья использовали оксид стронция, предварительно полученный из карбоната. Преследовалась цель все – таки спечь керамику при низких температурах и повысить уровень свойств как при высоких температурах. Однако результаты показали, что хотя и удалось несколько повысить свойства при спекании в интервале температур 1120 – 1160 °С с шагом 20 °С, тем не менее они все равно оставались ниже, чем при высокотемпературном обжиге, хотя разброс их был незначительный. Предложенный вариант нетехнологичен, поскольку оксид стронция не является товарной продукцией из – за его гигроскопичности.

Таким образом, в результате проведенных исследований наряду с вышеперечисленными факторами выявлен еще один технологический фактор, влияющий на электрофизические свойства пьезокерамического материала.

Список литературы

1. Прилипко Ю. С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: монография. Донецк: Норд – пресс, 2007. – 497 с.
2. Приседский В. В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^{II}B^{IV}O_3$. Донецк: Ноулидж, 2011. – 267 с.