

ФОРМИРОВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ СТЕКЛОФАЗ

**Нестеров А.А., Панич А.А., Свирская С.Н., Криков В.В., Васильев И.В.,
Мараховский М.А.**

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail:lanesan@rambler.ru

Установлено влияние стеклодобавок различного состава на скорость и глубину процессов первичной и вторичной рекристаллизации, а также рост зёрен при формировании керамических каркасов на основе пьезофаз со структурой типа перовскита. Показано, что роль стеклодобавки, вводимой в шихту на этапе изготовления прессзаготовок, может заключаться как в формировании реакционной зоны, характеризующейся высокими значениями коэффициентов диффузии отдельных ионов, так и в активации поверхности частиц порошков, возникающей за счёт химического взаимодействия стеклофазы с основным веществом, приводящего к росту концентрации поверхностных дефектов. Обсуждены способы введения стеклодобавок в шихту пьезоматериалов.

Ключевые слова: керамические каркасы, пьезофазы со структурой типа перовскита, стеклодобавки.

FORMATION OF PIEZOCERAMIC STRUCTURE IN THE PRESENCE OF A SMALL AMOUNT OF GLASS PHASE

**Nesterov A.A. , Panich, A.A., Svirskaya S.N., Krikov V.V., Vasiliev I.V.,
Marakhovskiy M.A.**

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia e-mail: lanesan@rambler.ru

It was determined the effect of of different composition glass-additives on the speed and depth of processes of primary and secondary recrystallization and grain growth during the formation of ceramic-based frameworks piezophase with perovskite structure. Shown that the role glass-additives entered in charge at the time of manufacture greenbody can be concluded in the formation of the reaction zone, characterized by high values of diffusion coefficients of individual ions comprising the piezophase, and in the activation of the surface of the powder particles, arising due to chemical interaction with the main glass phase substance, which leads to an increase in the concentration of surface defects. Have discussed ways of introducing the glass phase in the charge piezomaterials.

Keywords: ceramic frames, piezophase with perovskite structure, the glass-additives.

Электрофизические параметры (ЭФП) предопределяются степенью и видом структурирования пьезокерамических материалов на нано-, мезо-, микро- и макроуровнях. Это связано с тем, что значения ЭФП зависят не только от величины спонтанной поляризации микрочастиц в заданном температурном интервале, которое предопределяется строением элементарных ячеек пьезофаз, размером, дефектностью, формой зёрен керамики, размером, типом, формой и ориентацией доменов в системе, типом и природой доменных стенок, но также от архитектуры образца. Под архитектурой керамического каркаса понимается трёхмерная последовательность соединения элементов микроструктуры каркаса, которая в значительной степени предопределяет его

механические и как следствие пьезоэлектрические характеристики. Многообразие факторов, позволяющих варьировать ЭФП пьезокерамики, с одной стороны, затрудняет создание технологий, призванных повысить воспроизводимость свойств конечного продукта, но с другой (при понимании роли каждого из них) – открывает возможность создания материалов с задаваемой совокупностью механических, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств [2–4].

Целью данной работы явилось исследование влияния наноразмерных порошков стеклофаз различного состава на процессы формирования элементов архитектуры керамических каркасов, а также на процессы возможной деградации пьезофаз.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы:

1) пьезофаза состава $Pb_{0.975}Ca_{0.01}Ba_{0.01}Sr_{0.005}(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3 + 1.4 \text{ вес. \% } Bi_2O_3$ (ЦТС-83), порошок которой со средним диаметром 1,2 мкм был получен методом твёрдофазных реакций (МТФР);

2) одна из фаз, принадлежащая морфотропной области системы $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (ЦТС–ЦННС). Средний диаметр частиц порошка, который также был получен с использованием МТФР, составлял 0,8 мкм;

3) пьезофаза $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, полученная методом «химической сборки» [1], со средним диаметром частиц порошков 0,4 нм (размеры частиц порошков оценивались с использованием силового сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M).

В качестве стеклодобавок были выбраны аморфные порошки:

а) на основе фаз системы $B_2O_3 - PbO - ZnO$;

б) на основе фаз системы $B_2O_3 - Li_2O$;

Выбор стеклодобавок типа предопределялся широкой областью существования стеклофаз в указанных системах, относительно низкими температурами их размягчения (от 360–420 °С до 550–810 °С), хорошим смачиваем зерен керамики расплавом, а также низкой вероятностью химического взаимодействия этих добавок с пьезофазами (различная координация ионов в боратных стеклах и в пьезофазе).

Стеклодобавки систем $B_2O_3 - PbO - ZnO$ и $B_2O_3 - Li_2O$ были получены двумя способами. В рамках первого из них исходные оксиды в виде ультрадисперсных порошков при интенсивном перемешивании добавлялись в 25%-ный водный раствор борной кислоты H_3BO_3 при $T \approx 100$ °С. После удаления из системы воды были получены рентгеноаморфные порошки, частицы которых имели диаметр менее 0,22 мкм, а также высокую склонность к агломерации и набуханию на воздухе. Другой метод заключался в варке стекла заданного состава с последующим измельчением и диспергированием стеклофазы в спирте (конечный диаметр частиц составлял менее 0,34 мкм). Перед формированием заготовок методом прессования суспензия порошка стеклодобавки в этаноле смешивалась в барабанном смесителе с порошком пьезофазы. После удаления

спирта шихта прессовалась. Температура обжига заготовок варьировалась от 800 до 1200 °С (время изотермической выдержки составляло от 1 до 6 часов).

Обсуждение результатов

Усадка прессзаготовок на основе свинецсодержащих пьезоматериалов наблюдалась начиная с минимальной температуры обжига. Плотность образующейся керамики, содержащей добавки любого вида, с ростом температуры сначала росла, а затем начинала снижаться (рис. 1, 2). Следует отметить, что в присутствии стеклодобавок наиболее плотная керамика формировалась при более низких температурах, чем в их отсутствии.

Результаты, представленные на рисунке 3, свидетельствуют, что микроструктура спеченной свинецсодержащей керамики также зависит как от природы стеклодобавки, так и от ее содержания в системе.

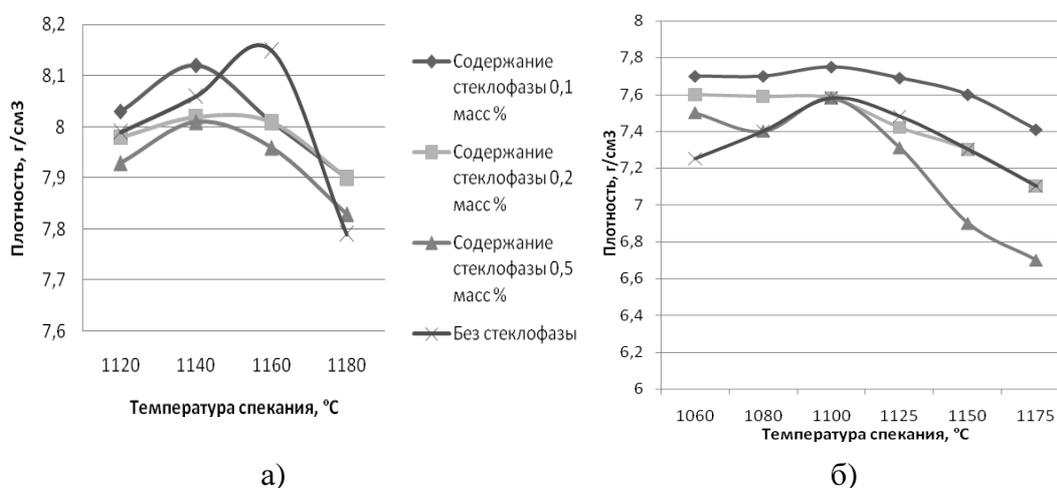


Рис. 1. Зависимость плотности керамики ЦТС–ЦНС от температуры и времени обжига прессзаготовок, содержащих различное количество добавок системы $V_2O_3 - PbO - ZnO$: а) время обжига – 3 ч; б) время обжига – 2 ч.

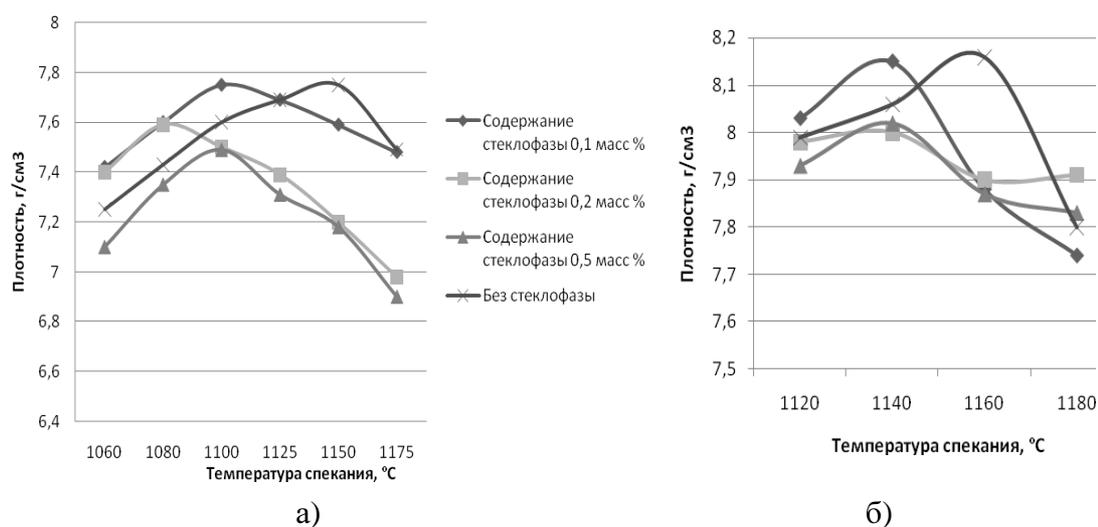


Рис. 2. Зависимость плотности керамики ЦТС–ЦНС от температуры и времени обжига прессзаготовок, содержащих различное количество добавок системы $V_2O_3 - Li_2O$: а) время обжига – 2 ч; б) время обжига – 3 ч.

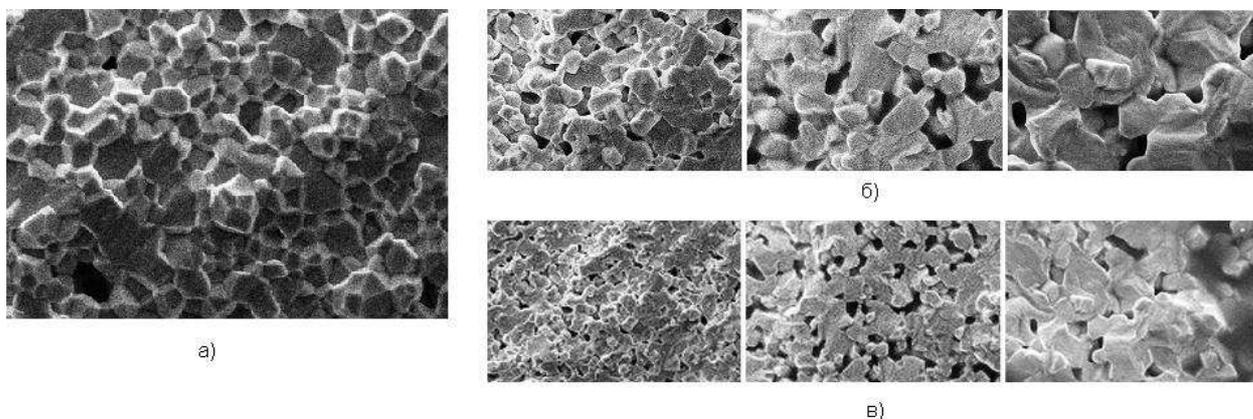


Рис. 3. Микроструктура керамики ЦТС-ЦНС, спеченной при $T = 1140^\circ C$: а) без добавок; б) содержит добавку системы $V_2O_3 - PbO - ZnO$; в) содержит добавку системы $V_2O_3 - Li_2O$ (слева направо концентрация добавок составляет 0,1, 0,2 и 0,5 масс %, соответственно).

В то же время влияние боратных стёкол на скорости процессов вторичной рекристаллизации и рост зёрен для керамики на основе фазы $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ значительно меньше (рис. 4).

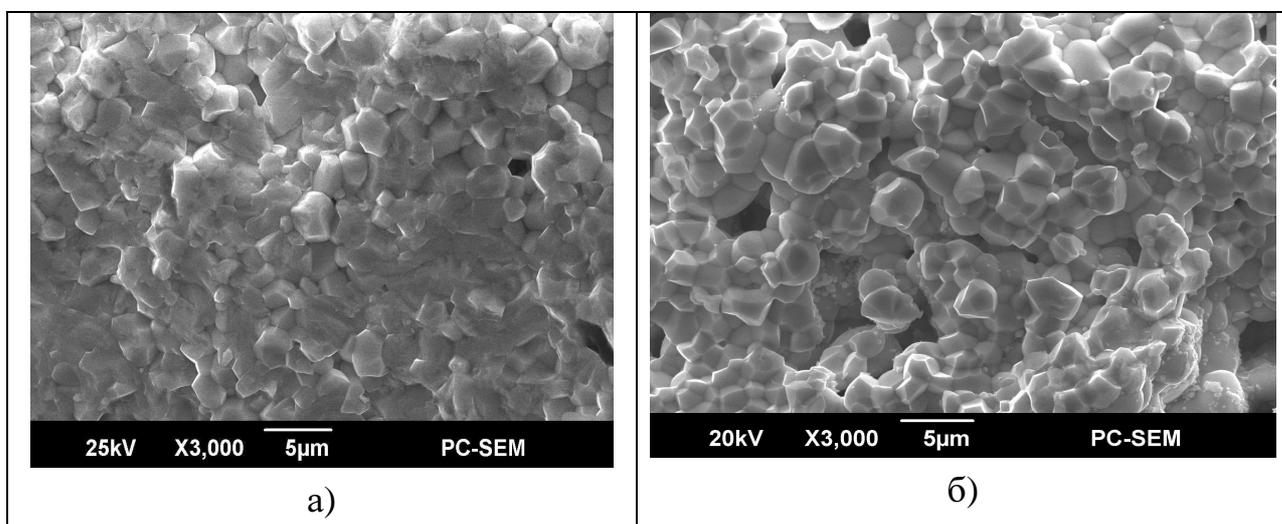


Рис. 4. Микроструктура керамики на основе фазы состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (температура обжига $T_{обжиг} = 950^\circ C$): а) без добавки; б) с добавкой 0,2 масс % боратного стекла системы $V_2O_3 - Li_2O$.

Представленные результаты свидетельствуют, что влияние стеклодобавок на свойства спеченной пьезокерамики определяется как природой стеклодобавки и ее содержанием, так и природой и способом получения пьезопорошков. Причина этого кроется в характере взаимодействия в системе пьезопорошок – стеклофаза. Так, частицы свинецсодержащих

пъезофаз (ЦТС–83 и ЦТС–ЦННС), по-видимому, при температурах спекания легко растворяются в боратных стеклах за счет образования легкоплавких боратов свинца. Причем этот процесс идет преимущественно по поверхности гранул и усугубляется с ростом температуры. Это приводит к росту концентрации поверхностных дефектов и, как следствие, к повышению скорости диффузионных процессов. В свою очередь повышение скорости диффузионных процессов облегчает процессы спекания керамики, а также способствует образованию сравнительно небольшого числа стабильных зародышей, выступающих в качестве центров вторичной рекристаллизации. Однако соотношение этих процессов зависит от состава боратного стекла и его концентрации. Свинцоводержащие боратные стекла в большей степени способствуют процессам вторичной рекристаллизации.

Влияние боратных стекол на вторичную рекристаллизацию в процессе спекания фазы состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ выражено гораздо меньше (рис. 4). Пьезопорошок состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ получен методом «химической сборки» и в связи с этим характеризуется более низкими температурами спекания (порядка 950–1000 °С). Растворимость боратных стекол, безусловно, зависит и от температуры: она тем меньше, чем ниже температура. Этим в значительной степени и объясняется тот факт, что влияние стеклодобавок на зерновую структуру спеченной керамики состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ практически отсутствует.

В настоящей работе было также исследовано влияние в качестве добавки ортофосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота добавлялась к порошку ЦТС в виде 10%-ного водного раствора. Ортофосфорная кислота при нагревании взаимодействует с частицами свинцоводержащих пьезофаз по поверхности, образуя стеклофазы системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{TiO}_2$, имеющие температуру размягчения ≥ 550 °С. В случае $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ образующиеся стеклофазы характеризуются температурой размягчения более 800 °С.

Полимерная структура образующихся фосфатов свинца в случае свинцоводержащих пьезоматериалов препятствует резкому увеличению скорости диффузии в системе, и формирующиеся на поверхности частиц фазы, скорее, играют роль аппретов, а не растворителя, как в предыдущих случаях. Этим можно объяснить как возможность получения в присутствии H_3PO_4 керамики с высокой плотностью и повышенными значениями продольного пьезомодуля (при низком содержании добавки в системе), так и снижение значений пьезопараметров образцов при содержании добавки в системе более 2,5 масс % (рис. 5).

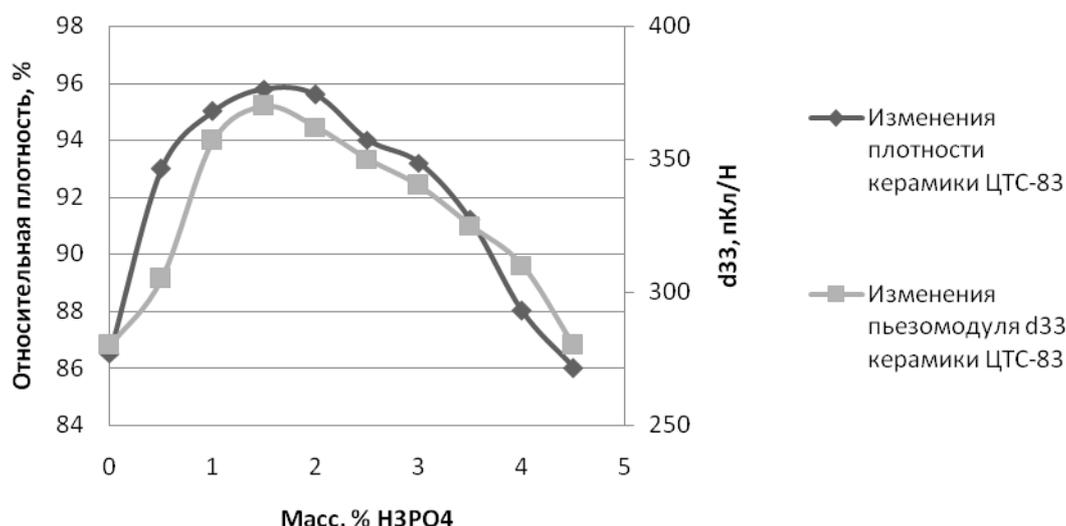


Рис. 5. Изменения относительной плотности и значений пьезомодуля d_{33} керамики ЦТС–83 от содержания ортофосфорной кислоты.

Полученные результаты свидетельствуют, что управлять свойствами спеченной керамики (плотностью, зерновой структурой, пьезосвойствами) возможно путем введения в систему стеклодобавок. Но следует учесть, что влияние стеклодобавок на совокупность характеристик керамики противоречиво. При их низкой концентрации в системе создаются условия увеличения скорости процесса спекания за счёт формирования неравновесных поверхностных дефектов. При этом оптимальное количество добавки в системе зависит как от состава и физико-химических свойств стекла, так и от состава и структуры пьезофазы. Увеличение массовой доли добавки в системе способствует формированию протяжённой реакционной зоны, а следовательно, усиливается влияние на скорость рекристаллизации образцов.

Выводы

1. Показано, что свойства спеченной керамики зависят как от природы и содержания стеклодобавок в системе, так и от природы пьезопорошка.
2. Боратные стекла в случае свинецсодержащих пьезоматериалов в большей степени способствуют процессам вторичной рекристаллизации.
3. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления свойствами спеченной керамики путем введения в систему стеклодобавок, но следует учесть, что влияние стеклодобавок на совокупность характеристик керамики противоречиво.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 16.552.11.7024).

Список литературы

1. Нестеров А.А. [и др.] // Изв. АН. Сер. физ. – 2004. – Т. 68. – № 5. – С. 711–713.
2. Нано- и микросистемная техника / под ред. П.П. Мальцева. – М. : Техносфера, 2005. – 589 с.
3. Химическая технология керамики / под ред. И.Я. Гузмана. – М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
4. Баринов В.Я., Шевченко С.М. Техническая керамика. – М. : Наука, 1993. – 187 с.

Рецензенты:

Евстифеев Е.Н., д.т.н., профессор кафедры химии, ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону.

Коган В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета, ФГБОУ ВПО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону.

Работа получена 26.10.2011