



УДК 666.655

© 2007

Член-корреспондент НАН України В. В. Климов, Н. И. Селикова,  
И. К. Скирдина, А. Н. Бронников, А. С. Штонда

### Способ получения низкотемпературного пьезокерамического материала на основе цирконата-титаната свинца

*he technique of production of a low-temperature PZT-based piezomaterial is developed on the basis of the method of power action on the material (vibrating mill), together with the additive of bismuth oxide. The sintering point is 850 °C,  $\epsilon = 1160$ ,  $\text{tg } \delta = 0.0045$ ,  $K_p = 0.46$ ,  $d_{31} = 100$ ,  $Q = 740$ .*

Пьезокерамические материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) известны более полувека и до настоящего времени эти материалы остаются непревзойденными по своим свойствам. Из них изготавливают компоненты различного назначения.

Разнообразие свойств ЦТС-материалов обусловлено введением различных добавок как индивидуальных оксидов элементов, так и в их сочетании. Недостатком этих материалов является то, что при их производстве требуются высокие температуры (1100–1350 °C). Более чем на 60% такая керамика состоит из оксида свинца, упругость паров которого при высоких температурах весьма значительна. Это создает проблему с экологией производства ЦТС-материалов, так как при высоких температурах PbO частично испаряется. Все попытки к уменьшению содержания оксида свинца заменой другими компонентами оказались безуспешными. Так, многочисленные исследования многокомпонентных систем (двойных, тройных и т. д.) не решили проблему с выделением паров PbO [1, 2], поскольку они в своем составе обязательно содержат оксид свинца. Исследования по замене ЦТС-материалов на сегодня не принесли ощутимых результатов.

Появились работы, посвященные разработке и исследованию материалов на основе оксида висмута [3, 4]. По своим токсикологическим показателям оксид висмута превосходит оксид свинца.

Программа, объявленная Европой, по замене ЦТС-материалов на щелочные соединения ниобатов в настоящее время не имеет заметных результатов [5–10]. Наш опыт работы с материалами на основе ЦТС позволяет надеяться, что со снижением температуры спекания и синтеза этих материалов существует реальная возможность сохранения и применения их

в будущем. Снижение температуры спекания и синтеза таких материалов не задействовано в полном объеме. Эффективным способом снижения температуры синтеза и спекания керамики является введение добавок [11–13], энергетическое воздействие на материал во время его помола [14].

Самым эффективным способом снижения температуры синтеза и спекания керамики является помол. Известно, что титанат свинца образуется при комнатной температуре при длительном помоле (10–75 ч) в мельнице с высоким уровнем воздействия на материал (Fritsch Pulverisette) из оксидов свинца и титана [15]. Энергетическое воздействие на материал приводит к тому, что нарушается кристаллическая решетка материала (создаются дефекты в кристаллах), что приводит к повышению подвижности материала при его спекании.

В промышленном производстве помольные устройства типа Fritsch Pulverisette не применяются вследствие их малой мощности и продолжительности помола.

В настоящей работе мы применяем вибромельницы, оказывающие сильное энергетическое воздействие на материал (время помола 0,5–1 ч). Эти мельницы используются в промышленном масштабе с производительностью 10, 50, 250 кг/ч.

**Методика приготовления и исследования образцов.** Для получения низкотемпературной керамики в синтезированную шихту пьезокерамического материала ЦТСС<sub>Т</sub>-3, разработанного нами ранее, добавляют оксид висмута, массовая доля которого 1–4%. Затем проводится механическое активирование указанной выше смеси в течение 0,5–1 ч в помольных устройствах с высоким уровнем энергетического воздействия (вибромельница). Далее готовят контрольные образцы, на которых определяют электрофизические свойства. Для приготовления пресс-порошка помолотую шихту смешивают с пластификатором (в частности, 5% водным раствором поливинилового спирта (ПВС)) в количестве 5% массы шихты. Тщательно перемешивают в агатовой ступке для равномерного распределения раствора ПВС в шихте материала. Шихту с ПВС просеивают через сито № 070 для получения гранул, имеющих примерно одинаковую форму и размеры. Следующим этапом является прессование дисков размером  $(10 \pm 2)$  мм и толщиной  $(1,5 \pm 0,05)$  мм с удельным давлением прессования  $(1–1,5)$  т/см<sup>2</sup>. Спекание спрессованных образцов проводят при температуре 820–850 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 2-х часов. Такой режим спекания керамики является оптимальным и основывается на экспериментальных исследованиях, после спекания образцы шлифуют с обеих сторон до толщины 1 мм. Качество керамики проверяют определением плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>,  $\rho = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), открытой плотности ( $\Pi$ , %) методом гидростатического взвешивания.

Для изучения диэлектрических свойств на образцы, предварительно высушенные и обезжиренные спиртом, наносят электроды путем вжигания пасты при 750–780 °С в течение 10–15 мин. Для изучения пьезоэлектрических свойств образцы поляризуют в сильном постоянном поле. Поляризация образцов осуществляется в полисилоксановой жидкости при температуре  $(150 \pm 10)$  °С в течение 1-го часа в постоянном электрическом поле напряженностью 3–4 кВ/мм. После поляризации образцы обезжиривают в четыреххлористом углероде.

Для измерения используют образцы в форме дисков диаметром  $(10 \pm 2)$  мм и толщиной  $(1 \pm 0,05)$  мм. Диаметр и толщина определяются микрометром. Измерение емкости образцов проводят на частоте 1 кГц на приборе LCR цифровой Е-7–8. Для определения пьезоэлектрических характеристик используют резонансный метод.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведена дериватограмма смеси активированного порошка, идущего на изготовление керамики (смесь ЦТСС<sub>Т</sub>-3 и оксид висмута).

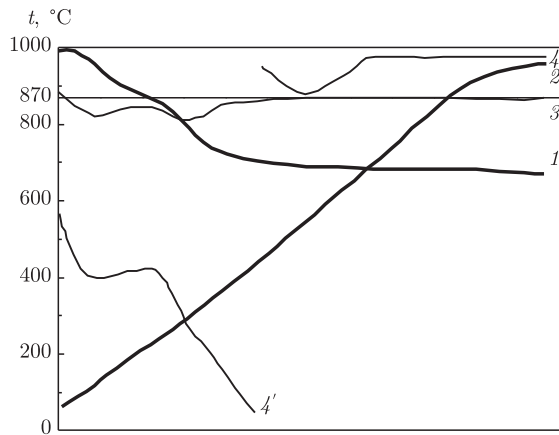


Рис. 1. Термограммы шихты материала ЦТСС-3 с добавкой 2% по массе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  
 1 — кривая абсолютных потерь массы; 2 — кривая изменения температуры; 3 — дифференциальная кривая потерь массы; 4,4' — дифференциальная кривая нагревания

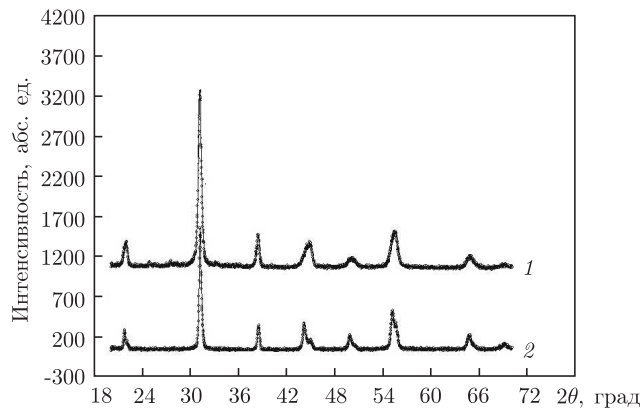


Рис. 2. Рентгенограмма шихты (1) и керамики (2) материала ЦТСС-3 с добавкой 2% по массе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Как видно из рисунка (кривая 3), до  $870\text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдается потери массы, незначительная ее потеря наблюдается вплоть до  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Для подтверждения были проведены опыты с навеской более 25 г продолжительностью 2 ч. Незначительное изменение массы в пределах ошибки опыта до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдалось.

По данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 2), рентгенограммы шихты и спеченной керамики на основе ЦТСС-3 с добавкой 2% идентичны и характеризуются перовскитовой ячейкой с тетрагональным искажением решетки. На рентгенограмме шихты замечены некоторые изменения, связанные с небольшими количествами добавки оксида висмута, не прореагировавшего с основной массой.

На рис. 3 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) для низкотемпературной керамики состава ЦТСС-3 с добавкой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и керамики ЦТСС-3 ( $t_{\text{сп}} = 1180\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч). Как видно из рисунка, основные параметры, при которых работает керамика, почти совпадают с параметрами керамики ЦТСС-3.

Электрофизические свойства керамики на основе ЦТСС-3 с добавкой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 1. Таким образом, наиболее подходящими условиями для синтеза керамики являются следующие: добавка висмута 2% и температура обжига  $820\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ .

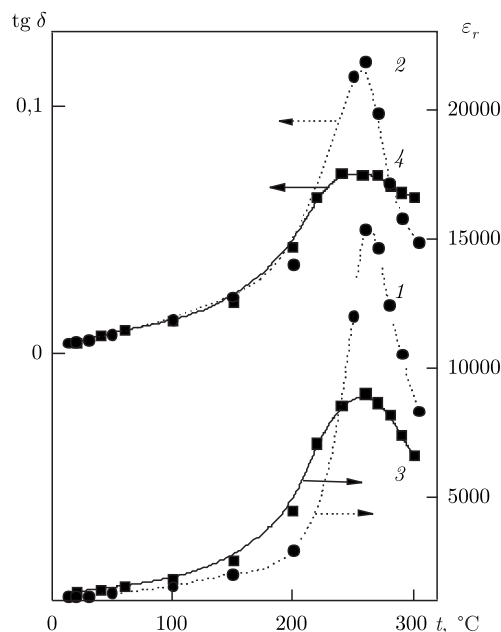


Рис. 3. Температурные зависимости  $\varepsilon_r$  и  $\text{tg } \delta$  обычной керамики ЦТССТ-3 (кривые 1, 2) и керамики ЦТССТ-3 с добавкой 2% по массе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кривые 3, 4)

Таблица 1

Добавка $\text{Bi}_2\text{O}_3$ % (мас.)	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}^*$	$\varepsilon^T - 33/\varepsilon_0$	$\text{tg } \delta$	$K_p$	$Q$	$D_{31}, 10^{12}$ нК/Н	$\rho, \text{г/см}^3$	П, %
ЦТССТ-3	1110	1300	0,005	0,55	800	120	7,63	0,3
	1150							
1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	820	694	0,0042	0,276	422	51	7,45	1,2
	850	959	0,007	0,388	632	79	7,47	1,1
2% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	820	1160	0,0045	0,450	740	90	7,50	1,0
	850	1160	0,0045	0,460	700	100	7,60	0,5
3% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	820	1245	0,008	0,230	304	34	7,42	0,9
	850	1176	0,007	0,276	340	58	7,46	0,6
4% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	820	903	0,016	0,196	360	34	7,44	1,4
	850	912	0,009	0,209	230	40	7,33	1,5

\* Продолжительность выдержки при спекании 2 ч.

Из приведенных данных видно, что совместное введение добавки и помола в вибрмельнице приводит, в конечном счете, к получению керамики с довольно хорошими свойствами. При этом сохраняется промышленная экология производства.

1. Климов В. В., Дидковская О. С., Савенкова Г. Е., Веневцев Ю. Н. Пьезокерамика различного назначения // Неорган. материалы. – 1995. – **31**, № 3. – С. 419–422.
2. Савенкова Г. Е., Дидковская О. С., Климов В. В., Веневцев Ю. Н. Влияние добавок, содержащих висмут и марганец, на свойства твердых растворов цирконата-титаната свинца // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – **7**, № 6. – С. 996–1000.
3. Takenaka T. Piezoelectric Properties of Some Lead-Free Ferroelectric Ceramics // Ferroelectrics. – 1999. – **230**. – P. 87–98.
4. Xiao D., Lin D., Zhu J. Synthesis and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{La}_x)(\text{Na}_{1-y-z}\text{Li}_z)0.5\text{BaYTiO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics // 11th International Meeting on Ferroelectricity, Argentina. – Brazil. – 5–9 Sept., 2005.

5. Ringgaard E., Wurlitzer T., Wolny W. W. Properties of Lead-Free Piezoceramics Based on Alkali Niobates // *Ferroelectrics*. – 2005. – **319**. – P. 97–107.
6. Malic B., Bernard J., Holc J., Kosec M. Strontium Doped  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  Based Piezoceramics // *Ibid.* – 2005. – **314**. – P. 149–156.
7. Chu S.-Y., Water W., Juang Y.-D., Liaw J.-T. Properties of  $(Na,K)NbO_3$  and  $(Li,Na,K)NbO_3$  Ceramic Mixed Systems // *Ibid.* – 2003. – **287**. – P. 23–33.
8. Ainger F. W., Beswick J. A., Bickley W. P. *et al.* Ferroelectrics in the Lithium Potassium Niobate System // *Ibid.* – 1971. – **2**. – P. 183–189.
9. Saito Y., Takao H. High Performance Lead-Free Piezoelectric Ceramics in the  $(K,Na)NbO_3$ – $LiTaO_3$  Solid Solution System // *Ibid.* – 2006. – **338**. – P. 17–32.
10. Chu S.-Y., Water W., Juang Y.-D. *et al.* Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Lithium Potassium Niobate Ceramic System // *Ibid.* – 2003. – **297**. – P. 11–17.
11. Hayashi T., Inoue T., Akiyama Y. Low-Temperature Sintering and Properties of  $(Pb,Ba,Sr)(Zr,Ti,Sb)O_3$  Piezoelectric Ceramics Using Sintering Aids // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – **38**. – P. 5549–5552.
12. Corcer D. L., Whatmore R. W., Ringgaard E., Wolny W. W. Liquid-phase sintering of PZT ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – **20**, No 12. – P. 2039. – 2045.
13. Cherdhirunkorn B., Hall D. A. The Effect of Sintering Processes on the Properties of Mn-F Doped PZT Ceramics // *Integr. Ferroelectrics*. – 2004. – **62**. – P. 61–67.
14. Hayashi T., Tomizawa J., Hasegawa T., Akiyama Y. Low-Temperature Fabrication of  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  Ceramics with  $LiBiO_2$  as a Sintering Aid // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – **24**, No 6. – P. 1037–1039.
15. Kong L., Zhu W., Tan O. K. Direct Formation of Nano-Sized  $PbTiO_3$  Powders by High Energy Ball Milling // *Ferroelectrics*. – 1999. – **230**. – P. 281–286.

*Донецкий национальный университет*

*Поступило в редакцию 04.06.2007*