



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83110 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01G 23/00
C01G 25/00
C04B 35/491 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ ШИХТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЦИРКОНАТУ-ТИТАНАТУ СВИНЦЮ

1

(21) a200609007

(22) 14.08.2006

(46) 10.06.2008, Бюл. № 11, 2008 р.

(72) ПРИЛИПКО ЮРІЙ СТЕПАНОВИЧ, UA, ПРИЛИПКО СЕРГІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA, ЛУГОВСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ФЕДОРОВИЧ, UA, ЧОРНИЙ ВАЛЕРІЙ ІВАНОВИЧ, UA

(73) ПРИЛИПКО ЮРІЙ СТЕПАНОВИЧ, UA, ПРИЛИПКО СЕРГІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA, ЛУГОВСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР ФЕДОРОВИЧ, UA, ЧОРНИЙ ВАЛЕРІЙ ІВАНОВИЧ, UA

(56) SU 587128 A1, 05.01.1978

JP 62162623 A, 18.07.1987

JP 62241823 A, 22.10.1987

JP 07187779 A, 25.07.1995

2

DE 4332831 C1, 06.10.1994

US 3331659 A, 18.07.1967

(57) 1. Спосіб приготування шихти для синтезу матеріалів на основі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю шляхом помелу первинних компонентів, порційного введення порошку в рідку фазу і ультразвукової обробки, який **відрізняється** тим, що як рідку фазу використовують дистильовану воду в об'ємному співвідношенні до порошку не менше як 7 до 1, а суміш піддають ультразвуковій обробці в режимі кавітації протягом 20-40хв.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ультразвукову обробку проводять в імпульсному режимі.

Винахід відноситься до хімічної промисловості, зокрема, до синтезу матеріалів на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС), що використовуються в різних галузях електронної техніки, радіоелектроніки (наприклад виготовлення п'єзокерамічних елементів для п'єзоперетворювачів, п'єзофільтрів, п'єзотрансформаторів і т. п.).

Властивості п'єзоелектриків чи сегнетоелектриків вже давно знаходять використання в різних галузях промисловості і техніки, як то: радіоелектроніка, акустика, гідроакустика, машинобудування, медична техніка, дефектоскопія і інше. Функціональні можливості цих пристроїв і їх характеристики суттєво залежать від властивості п'єзоматеріалів. На сьогоднішній день існує багато видів (марок) п'єзокераміки з різними фізико-механічними властивостями, що необхідно для різних пристроїв. Проте виготовлення сучасних пристроїв на основі п'єзо - і сегнетоелектриків ставить вимоги по створенню спеціальних високоефективних перетворювачів із підвищеними характеристиками, що вимагає синтезу нових п'єзоматеріалів. Тому розробка нових способів (технологій) виробництва п'єзо - і сегнетоелектриків є актуальною.

Відомий спосіб отримання порошку твердого розчину титанату і цирконату двохвалентних металів [А. с. СРСР №1439948, МПК C04B35/49, 1999], що включає змішування оксидів свинцю, цирконію, титану і карбонатів барію, стронцію в вібромліні, термообробку суміші, розміщення в нікелевому пакеті при 840-860°C на протязі 30-40хв. з наступним помолом отриманих сполук в вібромліні.

Недостатком цього способу є необхідність тривалого помолу в вібромліні, що спричиняє забрудненість кінцевого продукту домішками матеріалу вібромліна, але не дає необхідної дрібнодисперсності і гомогенності порошку.

Відомий спосіб отримання порошків титанату або цирконату двохвалентного металу і твердого розчину на їх основі [Патент Росії №2273601, МПК C016 23/00, C016 25/00, 2004], які отримують формуванням шихти із еквівалентних кількостей сполук цирконію, титану або їх суміші сполук одного або декількох двохвалентних металів. Потім настає змішування компонентів, яке виконують шляхом ультразвукового впливу в середовищі інертної органічної рідини. Наступне прожарювання суміші компонентів ведуть при температурі 650-

(13) C2

(11) 83110

(19) UA

700°C. В якості сполуки титану використовують оксигідрооксид титану. В якості сполук цирконію беруть азотнокислий цирконій. Сполуку двохвалентного металу вибирають із групи, що містить азотнокислий барій, стронцій і свинець. Технічним результатом є зниження температури синтезу порошків титанату і цирконату двохвалентного металу і твердого розчину на основі цих сполук з забезпеченням дрібнодисперсності, монофазності і високої чистоти порошків, що отримуються.

Недостатком відомого способу є наявність спеціальної фази приготування азотнокислих солей цирконію, барію, стронцію, свинцю і оксигідрооксид титану, що збільшує затрати на виробництво. Використання в якості рідкого середовища уайт-спіріту при дії ультразвуку з питомою потужністю до 100Вт/см² приводить до його інтенсивного випаровування і розпилення в навколишнє середовище, куди також при прожарюванні виділяються отрутні окиси азоту.

Використання в якості рідкої фази уайт-спіріту, що має ерозійну активність приблизно в 25 раз меншу ніж у воді потребувало багатократного збільшення питомої потужності (до 100Вт/см²) тому при використанні відомого способу в промислових масштабах багатокіловатні установки будуть значно впливати на вартість продукції.

Найбільш близьким до запропонованого способу по сукупності ознак і технічному результату є спосіб приготування термопластичних шлікерів [А.с. СРСР №590297, МПК С04В33/02, 1328 В1/24, 1979] шляхом порційного введення порошку в рідину зв'язку, механічного перемішування і ультразвукової обробки. Згідно винаходу рідину зв'язку попередньо обробляють ультразвуком, а порційне введення мінеральної фази здійснюють послідовно порціями, що послідовно зменшуються, при цьому вага кожної наступної порції порошку в 2-3 рази менше попередньої.

У відомому способі ультразвуком обробляють рідину з метою граничного її насичення по визначеному закону уже синтезованою мінеральною фазою.

Тому відомим способом неможливо впливати на гранулометричний склад шихти, його однорідність і, відповідно, неможливо підвищити електрофізичні властивості п'єзокераміки виготовленої із згаданої шихти.

В основу винаходу поставлена задача розробки способу приготування шихти для синтезу матеріалів на основі твердих розчинів ЦТС шляхом механічного перемішування помолу первинних компонентів, порційне введення порошку в рідку фазу і ультразвукової обробки, а оптимізація якості шихти проводять зміною співвідношення твердої і рідкої фази, які одночасно піддають обробці ультразвуком у визначених режимах, що покращить електрофізичні характеристики кераміки, виготовленої із даної шихти, зменшить розкид цих характеристик.

Для вирішення поставленої задачі в способі приготування шихти для синтезу матеріалів на основі твердих розчинів ЦТС шляхом механічного перемішування помолу первинних компонентів порційне введення порошку в рідку фазу і ультра-

звукової обробки, згідно винаходу в якості рідкої фази використовують дистильовану воду в об'ємному співвідношенні до порошку не менше як 7 до 1, а суміш піддають ультразвуковій обробці в режимі кавітації на протязі 20-40хв.

Поставлена задача вирішується також тим, що ультразвукову обробку проводять в імпульсному режимі.

Механізм ультразвукової дії на суміш можливо представити як сумарну дію вторинних ефектів, що супроводжують поширення ультразвукової хвилі в рідині, зокрема у воді: кавітація, яка сприяє руйнуванню коагуляційної структури, частинок порошку, твердих поверхневих плівок; акустичних течій, що забезпечують перемішування суміші; радіаційного тиску, який активує процес змочування поверхні дисперсної фази. Основною перевагою ультразвукового способу обробки суміші порошків в воді перед іншими відомими методами є комплексна дія на суміш починаючи з мікро- і закінчуючи макрорівнем. Під комплексним впливом розуміється одночасне протікання процесів руйнування структури компонентів, дегазації суміші, гомогенізації, диспергування.

Використання в якості рідкої фази води із-за її фізико-хімічних властивостей (висока ерозійна активність) підвищує ефективність процесу диспергування компонентів суміші. Нормування співвідношення між рідкою фазою і порошком необхідно для ефективної і рівномірної обробки всього об'єму суміші. При високій концентрації твердої фази можлива ефективна обробка тільки шару порошку, що прилягає до джерела ультразвуку, ступінь обробки всієї суміші буде спадати по мірі віддалення від випромінювача.

Порошок містить в собі частинки мікронних розмірів, що розподілені в рідкій фазі (воді). Внаслідок великої питомої поверхні твердої фази на фрагментах поверхні частинок адсорбується значна кількість газової фази - ідеального середовища для виникнення зародків кавітації.

Під дією ультразвукового поля відповідної інтенсивності в порошку проходить захоплення кавітаційних бульбашок з утворенням у воді ударних хвиль. Під дією останніх в першу чергу на протязі короткого часу руйнуються слабкі зв'язки, тобто коагуляційних систем, агрегатів частинок порошку. Використання ультразвукових коливань з інтенсивністю, що забезпечує режим кавітації протягом тривалого часу (не менше 20хв.) приводить до диспергування частинок компонентів порошку. Виникаюча дефектність, як показали експериментальні дослідження, приводить до зміни розмірів частинок з 20мкн до 5мкн і до 20% фракції з розміром до 1мкн. Тобто проходить зсув гранулометричного складу в бік зменшення розмірів частинок з 20мкн до 5мкн і додаткової дефектності самих частинок, що виражається в підвищенні активності шихти.

Відомо, що найбільша ефективність ультразвукового диспергування досягається при оптимальному часі обробки [Агранат Б.А. и др. "Ультразвук в порошковой металлургии", М., "Металлургия", 1986, с.47]. При короточасній обробці проходить недостатнє подрібнення, а при

дуже подовженій виникає агрегація частинок з утворенням достатньо грубих конгломератів. Тому існує оптимальний час обробки шихти.

Матеріал і вибори з нього отримують в наступній послідовності.

Приклад 1. У відомому традиційному способі вихідні компоненти піддають помолу і змішуванню в вібромліні на протязі 40хв. Отриману шихту обпалюють (в виді брикетів або порошку) при $900 \pm 20^\circ\text{C}$ на протязі 2-3год. І розмелюють в вібромліні до питомої поверхні більше $0,4\text{м}^2/\text{г}$. В синтезований матеріал добавляють зв'язку (3% водний розчин полівінілового спирту) і пресують заготовки, наприклад у вигляді дисків необхідного діаметру при тискові $1-1,5\text{т}/\text{см}^2$. Спресовані заготовки розміщують на керамічні підкладки в металеві капсули і засипають тонким шаром (до 3мм) грубозернистою засипкою, що містить оксид свинцю і діоксид цирконію в молярних відсотках: $\text{PbO}-30$, $\text{ZrO}_2 - 70$. Заготовки в капсулах встановлюють в робочу зону печі і спікають при $1240 \pm 20^\circ\text{C}$ на протязі 2-3год. Швидкість підйому температури $200 \pm 20^\circ\text{C}/\text{год}$. Охолодження проводять разом із піччю. Спечені вибори шліфують до заданого розміру, потім на них наносять електроди і поляризують, в кінці заміряють електрофізичні характеристики.

Приклад 2. Технологічні операції отримання п'єзокерамічного матеріалу по запропонованому способу, аналогічному прикладу 1 за виключенням стадії приготування шихти. Зважені кількості вихідних компонентів піддають помолу - змішуванню в вібромліні на протязі 20хв., а потім проводять ультразвукову обробку порошку в режимі кавітації на частоті 7кГц. В якості рідкої фази (технологічної рідини) використовують дистильовану воду в об'ємному співвідношенні твердої фази до рідкої 1 до 7. Час обробки в титановому ванні-контейнері складає 20хв. Термогравітометричні дослідження показали збільшення реакційної здатності шихти, обробленої ультразвуком. Утворення перовскітового твердого розчину починається приблизно при 700°C і закінчується при 800°C , що на 100°C нижче ніж у випадку звичайної (відомої) шихти. Тому синтез озвученої шихти проводять при $800 \pm 20^\circ\text{C}$ на протязі 2-3год. При помолі синтезованого матеріалу при одному і тому ж часі досягають більш високу питому поверхню порошку більш $0,5\text{м}^2/\text{г}$.

Усереднені електрофізичні характеристики п'єзокераміки ЦТСС-3, отриманої по відомому (приклад 1) і запропонованому (приклад 2) способу приведені в таблиці.

Таблиця

Приклади	Показники					
	Температура синтезу шихти $T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	Відносна діелектрична проникність $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	Тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$	Коефіцієнт електромеханічного зв'язку K_p	П'єзоелектричний модуль $d_{31} 10^{12}, \text{Кл/Н}$	Механічна добротність Q
1	900	1300	0,0058	0,585	127	880
2	800	1270	0,0058	0,597	129	1050

В порівнянні із існуючим способом запропонований дозволяє отримувати синтез цільових продуктів при понижений (800°C) температурі, а п'єзокераміка буде мати більшу (1050) механічну добротність, що дозволить виготовляти п'єзоелек-

тричні перетворювачі з меншими енергетичними витратами. Виключення стадії додаткового тонкого помолу спрощує технологічну схему процесу приготування шихти, скорочує кількість домішок в кінцевому продукті.