



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84476 (13) C2

(51) МПК (2006)

C04B 35/49

C01G 21/00

C01G 23/00

C01G 25/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ П'ЄЗОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНАТУ-ТИТАНАТУ СВИНЦЮ

1

(21) а200613702

(22) 25.12.2006

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 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) JP 62241823 A, 22.10.1987

JP 62162623 A, 18.07.1987

SU 530869 A1, 11.02.1977

SU 367074 A1, 23.01.1973

2

RU 2047563 C1, 10.11.1995

(57) 1. Спосіб сумісного осадження реагентів для отримання п'єзокерамічних матеріалів на основі цирконату-титанату свинцю, який включає контактування розпиленних реагентів з осаджувачем, віджимання суспензії, промивку осаду, сушку, термообробку порошку, який **відрізняється** тим, що осаджувач розпилюють одночасно із реагентами, а їх контактування проводять в дисперсній фазі, при цьому розпилення реагентів і осаджувача проводять за допомогою ультразвуку.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що частоту ультразвуку змінюють.3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що дисперсну фазу механічно перемішують.

Винахід відноситься до виробництва п'єзокерамічних матеріалів (ПКМ) на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС), що використовуються в різних областях радіоелектроніки, електротехніки та акустики.

П'єзоелектрики і сегнетоелектрики вже давно знаходять використання в різноманітних пристроях в різних галузях промисловості і техніки: радіоелектроніці, акустиці, гідроакустиці, машинобудуванні, медичній техніці, дефектоскопії і інше. Функціональні можливості пристроїв і їх характеристики суттєво залежать від властивостей п'єзоматеріалів. Велика кількість видів і марок п'єзокераміки з різними фізико-хімічними властивостями в якійсь мірі дозволяють конструювати багато типів традиційних пристроїв і систем на їх основі.

Проте розробка і виготовлення сучасних пристроїв на основі п'єзо - і сегнетоелектриків вимагає створення високоефективних перетворювачів із підвищеними і спеціальними характеристиками.

Такі перетворювачі базуються на синтезі нових марок п'єзоматеріалів.

Тому розробка нових і вдосконалення відомих способів (технологій) виробництва п'єзо - і сегнетоматеріалів є актуальною.

Відомий спосіб отримання сегнетоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів цирконату-титаната свинцю [Ас. СРСР №8791701, МПК C04B 35/00, 1980], що включає приготування суміші водних розчинів солей вихідних елементів і одночасно триваючі процеси розпилювальної сушки розчинених солей, їх розкладення до оксидної суміші і синтезу із неї цільового продукту в потоці теплоносія з 1500-2500°C на протязі  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  с з наступним охолодженням продуктів синтезу до 400-300°C.

Недоліком способу є понижені електрофізичні характеристики виробів із отриманого ПКМ на основі твердого розчину ЦТС, що спричинено порушенням хімічного складу із-за підвищеного випаровування оксиду свинцю із суміші, що взаємодіє при неузгодженості енергомисткості теплоносія з витратами розчину і повітря, що його розпилює.

Також недоліком є погіршення технологічних властивостей отриманого порошку, що обумовле-

(13) C2

(11) 84476

(19) UA

но формою його частинок в виді пустотілих розколотих сфер. Така форма порошку утворюється із-за недостатньо високої температури теплоносія і відсутності в вихідному розчині речовини, що руйнує ці сфери. При виготовленні п'єзокерамічних виробів із такого порошку більша їх частина виявляється некондиційною із-за наявності в них тріщин і пор.

Наявність грубого і тонкого пилоуловлювання ускладнює технологічний процес, а необхідність знешкодження отруйних окисів азоту створює екологічні і економічні проблеми.

Відомий метод сумісного осадження [Смажевская Е.Г., "Пьезоэлектрическая керамика", М., 1911, "Советское радио", с.55, рис. 28а], при якому одночасно подають розчин гідроксидного осаджувача, їх контактування і відділення осаду гідроксидів із пульпи, що утворилася, за допомогою фільтрації. Осад гідроксидів після фільтрації піддають промивці, тривалій сушці і подрібненню.

Недоліком відомого способу є низьке питоме навантаження при згущенні пульпи гідроксидів, низькі фільтруючі властивості осадів, їх висока вологість, що веде до збільшення фільтраційного і відстійного устаткування і часу обробки. Сушка пастоподібних осадів високої вологості ставить в високотонажному виробництві складну й енергоємну технічну задачу. Осад при сушці грудкується, сильно твердне, із-за чого необхідний інтенсивний помел висушеного продукту, що приводить до неконтрольованого забруднення гідроксидів і, як наслідок цього, погіршення електрофізичних властивостей п'єзокерамічних матеріалів.

Найбільш близьким до запропонованого способу по сукупності ознак і технічному результату є спосіб співосадження гідроксидів металів для отримання ПКМ на основі ЦТС [пат. Великобританії № III 2187, МПК C04B 35/49, 1967], що полягає в розпиленні розчинів, що містять свинець, цирконій і титан в гідроксидний осаджувач - розчин аміаку. Для запобігання значної сегрегації компонентів розпилення розчинів в аміак ведуть у вигляді мікрокрапель.

При використанні складного осаджувача, наприклад, суміші гідроксиду амонію і карбонату амонію ( $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) парів аміаку над розчином осаджувача буде мало, тому реакція осадження буде проходити більшою мірою не в газовій фазі (дрібнокапельній), а в розчині. Тому продукту осадження ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) більше попаде в осад, а не буде звітнено із реактора, що потребує тривалішої промивки осаду. При цьому сегрегація ("запаковка") вихідних компонентів в осаді гідроксидів в значній степені визначає неоднорідність ПКМ, що спричиняє погіршення електрофізичних характеристик п'єзоелектричних виробів.

Достатньо грубодисперсне розпилення вихідних компонентів (мала площа контакту), обмежена кількість парів осаджувача робить спосіб мало-придатним для використання в промислових масштабах із-за малої продуктивності (невелика швидкість хімічних реакцій).

В основу винахідта поставлена задача сумісного осадження реагентів для отримання ПКМ на основі ЦТС, що включає контактування розпилен-

них розчинів реагентів із осаджувачем, віджимання суспензії, промивку осаду, сушку, термообробку порошку, а для збільшення швидкості хімічних реакцій в дисперсній фазі збільшують і регулюють контакти реагентів і осаджувача, що збільшить швидкість осадження і відмивки осаду, зменшить витрати промивочної води, дасть можливість регулювати гранулометричний сход порошку.

Для вирішення поставленої задачі в способі сумісного осадження реагентів для отримання ПКМ, що включає контактування розпиленних розчинів реагентів із осаджувачем, віджимання суспензії, промивку осаду, сушку, термообробку порошку, згідно винахідта осаджувач розпилюють одночасно із реагентами, а їх контактування проводять у дисперсній фазі, при цьому розпилення реагентів і осаджувача проводять за допомогою ультразвуку.

Поставлена задача вирішується також тим, що частоту ультразвуку змінюють.

Поставлена задача вирішується також тим, що дисперсну фазу механічно перемішують.

Відомо, що збільшення площі контакту реагуючих речовин пришвидшує хімічні реакції, тому розпилення осаджувача разом із реагентами збільшує швидкість осадження. Процес розпилення рідин може бути реалізований з допомогою механічного, газового, або акустичного (ультразвукового) способу.

Механічне розпилення має ряд недоліків, до яких в першу чергу слід віднести складність в виготовленні й експлуатації розпилювальних пристроїв, великі габарити установок, високу енергоємність процесу. Також механічні установки забруднюють хімічні реагенти продуктами тертя своїх рухомих елементів.

Недостатками газового розпилення є необхідність в розпилюючому газі і зв'язаному з ним устаткуванні, високі витрати газу, підвищені витрати енергії на розпилення. Загальним недостатком описаних способів є полідисперсність отриманих крапель і низький вихід дрібнодисперсних фракцій. Ультразвукове розпилення осаджувача і реагентів, в порівнянні з іншими відомими, характеризується найбільшою дисперсністю, що різко збільшує площу контакту і дисперсність порошку. Поряд з отриманням більш однорідних по розміру частинок ультразвукові розпилювачі дозволяють суттєво зменшити габарити факелу розпилю в порівнянні із, наприклад, пневматичним (більш ніж в 3 рази), що в свою чергу визначає розміри реакторів. Ультразвуковий розпил економічний в порівнянні із механічним і газовим методами розпилю (приблизно в 8 раз менше енергії ніж при механічному і в 30 раз менше ніж при газовому способах розпилю). Відмінною рисою ультразвукового розпилення є усунення умов, що сприяють засміченню соплових отворів, низькій швидкості руху рідин в розпилюючому пристрої, що зменшує його ерозійний знос і підвищує стабільність роботи.

Результати експериментальних досліджень підтверджують залежність розміру розпиленних крапель рідини від частоти ультразвукових коливань. З ростом частоти відбувається зменшення розміру отриманих крапель. Ця закономірність

характерна для розпилення любых рідин, розчинів, суспензій. Так при інших рівних умовах частоти коливань випромінюючої поверхні, рівні 18-25 і 53кГц забезпечують середній розмір крапель води відповідно в межах 50 і 20мкм. Збільшення частоти до 1МГц приводить до отримання крапель розміром 1-5мкм. Таким чином, змінюючи частоту ультразвуку можливо впливати на дисперсність реагентів, що розпилюються і, відповідно, змінювати гранулометричний склад отриманого порошку ПКМ до заданого.

В промислових масштабах при великій продуктивності розміри реактора можуть збільшуватися. Тоді для однорідності отриманих матеріалів і для пришвидшення хімічних реакцій дисперсну фазу можливо механічно перемішувати за допомогою мішалок.

Сутність винахода пояснюється рисунками, де на Фіг.1 показана схема реактора для сумісного осадження реагентів (розпилювальний гідроліз) по відомому способу, Фіг.2 - схема реактора для сумісного осадження реагентів (ультразвуковий розпилювальний гідроліз) по запропонованому способу.

Сумісне осадження реагентів для отримання ПКМ проводять в наступній послідовності.

Приклад 1. У відомому традиційному способі суміші розчинів солей ( $TiCl_4$ /  $Zr_2OCl_2$ /  $Pb(NO_3)_2$  і інших) вводять через розпилювальну форсунку 1 реактора 2 (Фіг.1) в простір над водним розчином гідрооксиду алюмінію ( $NH_4OH$ ), який заливають через штуцер 3. Хімічні реакції розчинів солей із осаджувачем проходять в основному в газовій (дисперсній) фазі між паром аміаку і краплями розчину. Непотрібний  $NH_4Cl$  виходить із реактора 2 через штуцер 4 в верхній частині не "запаковуючись" в суспензію (осад) повністю, а лише частково. Після цього суспензію віджимають на нутч-фільтрах, барабанних вакуумних фільтрах або інших, а далі промивають від  $Cl^-$ -іону, який може з'єднатися із свинцем і разом з ним зв'язатися при прокалюванні, чим порушить стехіометрію суміші. Промивку дистильованою водою ведуть до зникнення в пасті іонів  $Cl^-$  (перевіряють розчином  $AgNO_3$ ).

Потім прокалюють осад до розсипчатого порошку. Якщо використовується складний осаджувач: суміш розчинів карбонату амонію  $(NH_4)_2CO_3$  і того ж аміаку  $NH_4OH$  при визначеному рН.

Пари аміаку над розчином осаджувача буде менше і  $NH_4Cl$  більше попаде в осад, який прийдеться промивати довше і, відповідно, буде використано більше дистильованої води.

Приклад 2. В запропонованому способі сумісного осадження суміш розчинів тих же солей через ультразвуковий п'єзокерамічний розпилювач (диспергатор) 1 (Фіг.2) вводять в реактор 2. Ультразвуковий розпилювач з'єднаний із ультразвуковим генератором 3, електричні коливання якого збуджують механічні вібрації в зоні розпилення диспергатора, що в свою чергу приводить до дрібно-капельного розпилення рідини. Розчин аміаку або його суміш із карбонатом амонію також розпилюють, наприклад, аналогічним ультразвуковим розпилювачем 4. Хімічні реакції осадження проходять в дрібнодисперсній фазі з великою поверхнею контакту. Для підвищення швидкості реакцій і однорідності осаду дисперсну фазу додатково механічно перемішують мішалкою 5. У цьому випадку  $NH_4Cl$  і  $NH_4NO_3$  із достатньо великою швидкістю вивітряться із реактора через штуцер 6 у верхній частині.

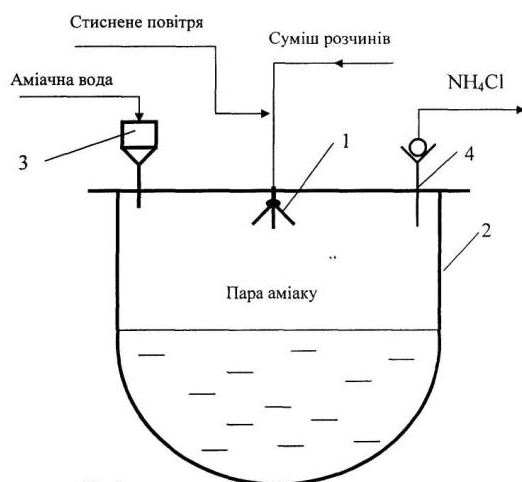
Далі процес іде аналогічно прикладу 1, але при цьому осад легко фільтрується і відмивається від аніонів. Швидкість відмивки збільшується більш ніж в 10 раз, а дистильованої води потрібно в 5 раз менше. Після прокалювання осад перетворюється в дрібнодисперсний розсипчастий порошок і не потребує помолу. Якщо змінювати частоту ультразвукового розпилення можливо змінювати розміри крапель і, відповідно, задану по технології дисперсність порошку, що потім іде на виготовлення ПКМ.

В порівнянні із відомим способом, запропонований із-за того, що хімічні реакції всієї маси реагентів проходять в дисперсній фазі при великій площі контакту, має більшу швидкість осадження. Швидкість осадження зростає також за рахунок пришвидшення хімічних реакцій із-за того, що ультразвукове розпилення активує краплинки розчинів (вплив імпульсних гідравлічних ударів, температури і т.д.).

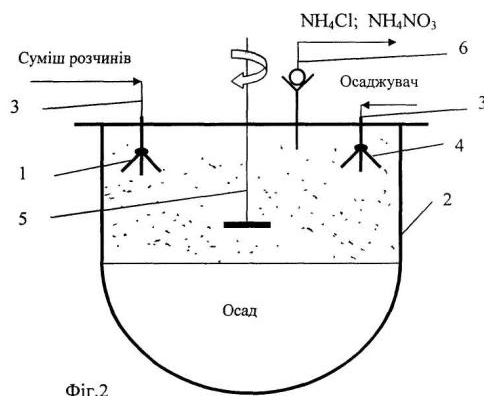
Набагато менша сегрегація шкідливих аніонів в осад багатократно збільшує швидкість їх відмивки і зменшує витрати дистильованої води.

Якісніша відмивка осаду від шкідливих аніонів, що покращує стехіометрію матеріалу і заданий гранулометричний склад порошку дозволить підвищити електрофізичні характеристики виробів.

Таким способом можливо отримувати матеріали цирконату-титанату-свинцю марок ЦТС-23, ЦТС-19, ЦТС-24, ЦТСЛ і конденсаторні матеріали ТБНВ (титанат барію, ніобію, вісмуту), ТЦОЛ (титанат-цирконий-олово-лантану), АЛТК (алюмінат лантану, титану, кальцію) та інші.



Фіг.1



Фіг.2