

Влияние природы порообразователя и пьезоматериала на характер пористости пьезокерамики

**Т. Г. Лупейко, С. Н. Свирская, А. С. Пахомов,
И. В. Рыбальченко, Е. С. Медведева**

Установлено влияние природы порообразователей (ПО) и пьезоматериалов на характер пористости пьезокерамики. Показано, что возгоняющийся при нагревании порообразователь, по сравнению с ПО, претерпевающим предварительное плавление, обеспечивает получение пьезокерамики с преимущественно открытой пористостью.

Ключевые слова: порообразователь, пьезокерамика, пористость.

The influence of the pore-forming material nature and the piezoelectric materials on the ceramic porosity character is investigated. It is shown that the sublimating pore-forming material provides piezoceramics with a predominantly open porosity in contrast to pore-forming agent undergoing to premelting.

Keywords: pore-forming, piezoceramic, porosity.

Введение

Среди композиционных пьезоматериалов, исследование которых активно велось в 80–90 г. 20 в [1–4], особый интерес в связи с высокой объемной чувствительностью вызывает пористая пьезокерамика, представляющая собой керамический каркас, в порах которого находится воздух. В зависимости от характера связности фаз (керамической и газовой) и, следовательно, вида пористости (открытая или закрытая) такие композиты подразделяются на 2 типа: 3:3 (открытая) и 3:0 (закрытая). На основе этих композитов изготавливают устройства, трансформирующие с высокой эффективностью всестороннее переменное давление в электрические сигналы, что представляет интерес при разработке акустических и гидроакустических антенн, приборов, измеряющих переменное давление в газовых и жидких средах, медицинской диагностики, микрофонов различного назначения и других устройств. Кроме того, более низкий по сравнению с плотной пьезокерамикой акустический импеданс пористой керамики позволяет добиться лучшего акустического согласования при работе устройств на ее основе в воздушной и водной средах.

Для получения материалов на основе пористой пьезокерамики предложен целый ряд способов [5–8], из которых наиболее технологичным оказался способ, основанный на термическом удалении твердых ПО из соответствующих пресс-заготовок [9–12]. Несмотря на его достаточно широкое применение, остаются вопросы, связанные с оптимальным выбором ПО для получения пористых матриц с заданными структурными и электрофизическими характеристиками.

Одной из важных характеристик ПО, от которой зависит пористость, является их “поведение” при нагревании. По этому признаку все ПО могут быть разделены на два класса: первый — ПО сначала плавятся, а затем испаряются; а второй — ПО возгоняются без предварительного плавления.

Цель работы — исследование зависимости характера пористости от природы ПО и пьезоматериалов.

Выбор ПО и пьезоматериалов

В качестве потенциальных ПО рассмотрены различные соли аммония: хлорид NH_4Cl , нитрат NH_4NO_3 , ацетат $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Исходные критерии при выборе перспективных ПО:

упругие свойства пьезоматериала и ПО должны быть близки (иначе происходит расслоение образцов уже на этапе прессования); коэффициенты термического расширения ПО и спрессованного материала должны быть близки (иначе происходит расслоение образцов при нагревании); ПО и продукты их разложения не должны при температуре выжигания взаимодействовать с основными и легирующими компонентами пьезоматериала с образованием устойчивых к нагреванию, либо легколетучих соединений; температура окончательного разложения ПО должна быть значительно ниже температуры начала спекания пьезокерамики, чтобы не происходило растрескивания образцов.

Исходя из этих требований, из рассмотрения исключен хлорид аммония, как вещество, взаимодействующее с пьезоматериалом, а также нитрат аммония, как вещество, склонное к взрывному механизму разложения.

В табл. 1 приведены физико-химические свойства ацетата и моногидрата оксалата аммония, отвечающих представленным требованиям к ПО и использованных в дальнейшей работе. Они принципиально различаются между собой по характеру термического разложения. Ацетат аммония сначала плавится, а затем разлагается, а моногидрат оксалата аммония термически разлагается без плавления.

Таблица 1

Физико-химические свойства солей – порообразователей

Состав	Температура плавления, $T_{пл}$, °С	Температура разложения, $T_{разл}$, °С	Продукты разложения
NH_4CH_3COO	114	125 – 187	NH_3 , CH_3COOH
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	—	110 – 256	NH_3 , CO_2 , H_2O , CO

Общим требованиям к технологии получения пористых керамических каркасов является также то, что размеры частиц ПО должны быть больше критического размера пор, которые способны “залечиваться” при спекании. В связи с этим мелкие частицы порошков ацетата и оксалата аммония перед их использованием отсеивались на сите.

Образцы для исследования изготавливали из трех различных пьезоматериалов: ЦТС-19, ЦТС-БС-ЛВ и ЦТС-83 Г, которые нашли применение для изготовления различного рода датчиков.

Основой этих материалов является твердый раствор со структурой перовскита с общей формулой $PbTi_xZr_{1-x}O_3$, легированный ионами бария и стронция. Все рассмотренные материалы принадлежат морфотропной области ($x \approx 0,465$). Отличие

материалов между собой заключается в природе легирующих добавок. Легирующая добавка материала ЦТС-83Г образует при спекании высокотемпературную стеклофазу и тем самым способствует процессу спекания, пьезоматериала ЦТС-БС-ЛВ усиливает тетрагональное искажение структуры. Сделанный выбор позволяет проследить влияние природы пьезоматериала на характер пористости получаемых пьезокерамических образцов.

Методика эксперимента

Образцы для исследования готовили в виде дисков диаметром 12 и высотой 4 мм следующим образом. К шихте пьезоактивного материала добавляли 2%-й раствор поливинилового спирта в качестве пластификатора. Затем порошок пьезоматериала смешивали с ПО. Приготовленную смесь прессовали для придания образцам необходимой формы. ПО удаляли, нагревая образцы со скоростью 50°С/ч с изотермической остановкой при температурах их разложения. Полученные после удаления ПО пористые образцы спекали в закрытых никелевых тиглях на предварительно спеченной подсыпке из исходного пьезоматериала. Температура спекания — 1250°С, время спекания — 2 ч. На торцевые поверхности спеченных керамических образцов наносили серебряные электроды вжиганием серебросодержащей пасты и поляризовали при комнатной температуре в среде жидкого легколетучего диэлектрика. Напряженность электрического поля при поляризации составляла 20 – 25 кВ/см. После поляризации и удаления из пор легколетучего диэлектрика образцы герметизировали.

Оценка пористости керамики

Основными характеристиками пористого каркаса являются общая ($P_{общ}$), открытая ($P_{откр}$), и закрытая ($P_{закр}$) пористости.

Общая пористость

$$P_{общ} = 100 - \gamma,$$

где γ — процент заполнения материала,

$$\gamma = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot 100\%,$$

ρ_1 — плотность пористой керамики, г/см³; ρ_2 — рентгенографическая плотность материала, г/см³.

Плотность спеченной пористой керамики ρ_1 рассчитывали, как отношение массы образцов (m), которую определяли взвешиванием на аналитических весах к их объему (V), который рассчитывался, исходя из линейных размеров образцов

$$\rho_1 = \frac{m}{V}.$$

Геометрические размеры образцов определяли с помощью микрометра. Открытая пористость по ГОСТу 2409-80 [13] равна

$$P_{\text{откр}} = \frac{V_1}{V_2} \cdot 100\%,$$

где V_1 — объем поглощенной воды, см³; V_2 — объем образца, см³.

Объем поглощенной воды определяли по приросту массы пропитанного водой образца

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{воды}}},$$

где m_1 — масса сухого пористого образца, г; m_2 — масса пропитанного водой образца, г; $\rho_{\text{воды}}$ — плотность воды.

Закрытую пористость $P_{\text{закр}}$ определяли по разности между общей и открытой пористостью

$$P_{\text{закр}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{откр}}.$$

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследованы высокопористые пьезоэлементы. Содержание ПО в исходной шихте составляло 70 об.%.
Полученные результаты (табл. 2) позволили проследить влияние на характер пористости, природы

ПО, температуры спекания, природы пьезоматериала.

Характер пористости образцов существенно зависит от применяемого ПО. При использовании в качестве ПО моногидрата оксалата аммония при всех изученных температурах обжига и вне зависимости от природы исходного пьезоматериала $P_{\text{откр}}$ образцов существенно больше $P_{\text{закр}}$. В случае ПО — ацетата аммония, наоборот, $P_{\text{откр}}$ за небольшим исключением, ниже $P_{\text{закр}}$ при всех температурах обжига и вне зависимости от природы исходного пьезоматериала. Этот факт, по-видимому, можно объяснить различным характером разложения ПО при нагревании. Наличие жидкой фазы ПО на этапе его разложения, очевидно, способствует капсулированию пор, что и приводит к преимущественно закрытой пористости образцов. Таким образом, для получения пористой керамики преимущественно с открытой пористостью (тип связности 3-3) более пригоден оксалат аммония, разлагающийся при нагревании без плавления, а для получения образцов преимущественно закрытой пористостью (тип связности 3-0) — ацетат аммония, который при нагревании сначала плавится, а затем испаряется с разложением.

Из табл. 3 следует, что при повышении температуры отношение $P_{\text{откр}}$ и $P_{\text{закр}}$ для всех образцов вне зависимости от природы ПО и исходного пьезоматериала имеет тенденцию к снижению.

Снижение отношения $P_{\text{откр}}$ и $P_{\text{закр}}$ происходит особенно быстро при обжиге в области температур

Таблица 2

Изменение $P_{\text{общ}}$, $P_{\text{откр}}$ и $P_{\text{закр}}$ пористостей образцов в зависимости от природы ПО, пьезоматериала и температуры обжига

T, °C	P _{общ} , об.%	ЦТС-19				ЦТС-83Г				ЦТС-БС-ЛВ			
		Оксалат аммония		Ацетат аммония		Оксалат аммония		Ацетат аммония		Оксалат аммония		Ацетат аммония	
		P _{откр}	P _{закр}	P _{откр}	P _{закр}	P _{откр}	P _{закр}	P _{откр}	P _{закр}	P _{откр}	P _{закр}	P _{откр}	P _{закр}
900	68 – 69	60	9	35	33	57	12	33	36	64	5	42	26
1000	65 – 67	53	13	29	36	50	17	25	42	60	7	33	33
1100	63 – 64	46	17	23	40	43	21	18	46	56	8	38	26
1200	62	43	19	17	45	38	24	13	49	53	9	40	22
1250	59 – 61	40	20	14	45	36	25	10	50	51	10	41	19

Таблица 3

Изменение отношения $P_{\text{откр}}$ и $P_{\text{закр}}$ образцов в процессе их обжига

T, °C	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O			CH ₃ COO NH ₄		
	ЦТС-19	ЦТС-83Г	ЦТС-БС-ЛВ	ЦТС-19	ЦТС-83Г	ЦТС-БС-ЛВ
900	6,3	4,75	12,8	1,1	0,9	1,6
1000	4,1	2,9	8,6	0,8	0,6	1,0
1100	2,7	1,95	7,1	0,6	0,4	0,7
1200	2,3	1,6	5,9	0,4	0,25	0,55
1250	2,0	1,45	5,1	0,3	0,2	0,4

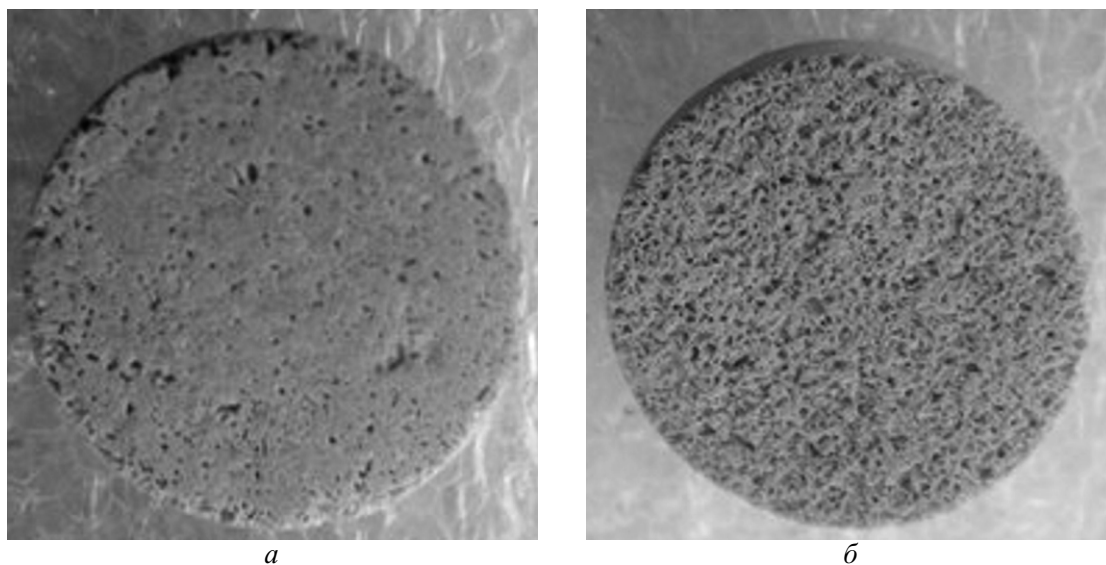


Рис. 1. Типичная микроструктура образцов из пористой пьезокерамики с пористостью 70 об.%. *а* — нешлифованный образец, *б* — шлифованный.

900 – 1100°C, а при дальнейшем повышении температуры изменяется мало. Образцы в зависимости от природы исходного пьезоматериала по значению этого отношения располагаются в следующий ряд в порядке уменьшения этого значения: ЦТС-БС-ЛВ — ЦТС-19 — ЦТС-83Г. В случае ПО — моногидрата оксалата аммония изменение по этому ряду, например, при температуре 1250°C больше чем трехкратное, в то время как в случае ПО — ацетата аммония разница относительно небольшая. Полученные данные позволяют сделать вывод, что на отношение $P_{откр}$ и $P_{закр}$ пористостей образцов, помимо природы ПО и температуры обжига, также существенно влияет природа исходных пьезоматериалов. По-видимому, самые низкие значения $P_{откр}$ у материала ЦТС-83Г связано с образованием стеклофазы в процессе спекания, которое способствует образованию закрытых пор.

Из табл. 2, 3 также видно, что снижение отношения $P_{откр}$ и $P_{закр}$ пористостей образцов при нагревании происходит параллельно с практически одинаковым уменьшением $P_{общ}$ керамики всех трех пьезоматериалов. При этом $P_{общ}$ образцов при температуре обжига 900°C практически совпадает с объемом твердого ПО в исходном образце (70 %), а затем по мере повышения температуры закономерно снижается, достигая при 1250°C 60 об.%. Эту тенденцию можно объяснить процессами “залечивания” пористости, которые особенно активно идут при температурах 900 – 1100°C. Исходя из полученных данных, следует также сделать вывод, что залечиванию при

обжиге подвержена открытая пористость образцов, в то время как закрытая даже возрастает.

Такой характер изменения пористости в процессе обжига согласуется с известным фактом образования “корки” на поверхности образцов за счет уплотнения поверхностного слоя, что свидетельствует о повышенной способности к залечиванию приповерхностных пор (рис. 1).

Из табл. 2 также следует, что общая пористость образцов практически не зависит от природы ПО и исходных пьезоматериалов, а изменяется только в зависимости от температуры обжига. Полученные данные можно использовать для прогнозирования общей пористости в керамических образцах, связывая ее только с содержанием ПО в исходных заготовках.

Выводы

1. От характера термического пиролиза ПО существенно зависит соотношение открытой и закрытой пористостей пьезокерамических образцов. ПО — моногидрат оксалата аммония, возгоняющийся при нагревании без плавления приводит к преимущественно открытой пористости, а ПО — ацетат аммония, при нагревании сначала плавящийся, а затем разлагающийся — к закрытой пористости керамики.

2. Установлено, что отношение $P_{откр}/P_{закр}$ зависит от природы пьезоматериала. Максимальное значение этого отношения имеет керамика из материала ЦТС-БС-ЛВ, а минимальное — ЦТС-83 Г.

3. Показано, что общая пористость образцов и характер ее изменения в процессе обжига практически не зависят от природы ПО и исходного пьезоматериала.

Литература

1. Wersing W., Lubitz K., Moliaupt J. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. *Ferroelectrics*, 1986, v. 68, no. 1 – 4, p. 77 – 97.
2. Kahn M. Acoustic and elastic properties of PZT ceramics with anisotropic pores. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1985, v. 68, no. 11, p. 623 – 628.
3. Kahn M., Dalzell A., Kovel W. PZT ceramic-air composites for hydrostatic sensing. *Adv. Ceram. Mater.*, 1987, v. 2, no. 4, p. 836 – 840.
4. Лопатин С.С., Лупейко Т.Г. Свойства пористой пьезоэлектрической керамики типа цирконата-титаната свинца. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1991, v. 27, no. 9, p. 1948 – 1951.
5. Kumar B. Praveen, Kumar H.H., Kharat D.K. Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT. *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2006, V. 127, S. 130 – 133.
6. Chen Yeong-Chin, Wu Sean. Piezoelectric composites with 3-3 connectivity by injecting polymer for hydrostatic sensors. *Ceramics International*, 2004, v. 30, p. 69 – 74.
7. Федотов Г. Н. Метлин Ю. Г. Третьяков Ю.Д. Получение высокопористых каркасов ЦТС криохимическим методом. В сб.: *Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве*. М., 1984. с. 99 – 102.
8. Piazza D., Capiani C., Galassi C. Piezoceramic material with anisotropic graded porosity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, v. 25, p. 3075 – 3078.
9. Лупейко Т.Г., Нестеров А.А., Лопатин С.С., Вихрянова И.В. А.С. СССР. 1988, № 257403.
10. Лупейко Т. Г., Нестеров А. А., Летовальцев А. О., Вихрянова И. В. Композиционные материалы со связностью типа 3-3 на основе ЦТС и эпоксидных смол. *Пьезоэлектрические материалы и преобразователи*. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1987, с. 10 – 13.
10. Zhang H.L., Li Jing-Feng, Zhang Bo-Ping. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents. *Acta Materialia*, 2007, v. 55, p. 171 – 181.
11. Lupeiko T.G., Lopatin S.S. Old and new problems in piezoelectric materials research: materials with high hydrostatic sensitivity. *Inorganic Materials*, 2004, v. 40, S. 1, p. 19 – 32.
12. Земляков В.Л. Измерительные технологии в пьезоэлектрическом приборостроении. Ростов-на-Дону: "ЦВВР", 2008, 114 с.

Статья поступила в редакцию 08.11.2011 г.

Лупейко Тимофей Григорьевич — Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), доктор химических наук, профессор. Специалист в области пьезокерамического материаловедения. E-mail: lupейko@rsu.ru.

Свирская Светлана Николаевна — Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), кандидат химических наук, доцент. Специалист в области пьезокерамического материаловедения тел. E-mail: swirskaya_49@mail.ru

Пахомов Александр Сергеевич — Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), старший преподаватель. Специалист в области пьезокерамического материаловедения.

Рыбальченко Ирина Владимировна — Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), кандидат химических наук, старший преподаватель. Специалист в области пьезокерамического материаловедения.

Медведева Екатерина Сергеевна — Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), аспирант первого года обучения. Специализируется в области пьезокерамического материаловедения. E-mail: katerina325a@rambler.ru.