

Jerzy Raabe, Mikołaj Szafran
Jerzy Ranachowski

TWORZYWA PIEZOELEKTRYCZNE
W UKŁADZIE PbNb_2O_6 — BaNb_2O_6

16/1985

P. 269



WARSZAWA 1985

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 30 listopada 1984 r.



56933



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 170 egz. Ark.wyd. 2,1 Ark.druk. 3,5

Oddano do drukarni w kwietniu 1985 r.

Nr zamówienia 394/85

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Jerzy Raabe, Mikołaj Szafran
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Jerzy Ranachowski
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Tworzywa piezoelektryczne w układzie
 $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$

Praca wykonana w ramach podtematu
MR. I. 24/IV. 10

1. Wstęp

Własności ferroelektryczne zostały stwierdzone u szeregu niobanów o różnej strukturze krystalicznej ^{1/}:

KNbO_3 - o strukturze perowskitu /Shirane, Donner i Pepinsky, 1951/

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - o strukturze pirochloru /Jona, Shirane i Pepinsky, 1955/

LiNbO_3 - o strukturze pseude-ilmenitu /Matthias i Remika, 1949/.

Związki te spełniają warunki podane przez Matthiasa /1951/

/1/ aby struktura krystaliczna zawierała jon łatwo polaryzujący się o strukturze elektronowej gazu szlachetnego - warunek ten spełnia jon Nb^{5+} ,

/2/ aby ten jon znajdował się wewnątrz ośmiościanu tlenowego.

Własności ferroelektryczne niobanu o innej strukturze krystalicznej, tj. metaniobanu ołowianego PbNb_2O_6 , odkrył w 1953 r. Goodman ^{2/}. W latach sześćdziesiątych badania nad ceramiką piezoelektryczną z niobanów baru i ołowiu, szczególnie w zastosowaniu do akustoelektroniki, opublikował Pajewski ^{3/}.

Preparatykę PbNb_2O_6 opisał po raz pierwszy Goodman w 1953 ^{2/}.

zaś bardziej szczegółowo opisali ją w 1958r Francomb i Lewis ^{1/}. Badania Francomba i Lewisa wykazały, że PbNb_2O_6 posiada dwie postacie strukturalne:

- /1/ postać tetragonalną o własnościach paramagnetycznych, której struktura może być opisana jako zdeformowana struktura typu perowskitu,
- /2/ postać rombowa posiada własności ferroelektryczne i tworzy się w temperaturach powyżej 1250°C .

Zwykle metanioban ołowiaowy PbNb_2O_6 jest preparowany metodą dwuetapową:

Pierwszy etap obejmuje proces kalcynacji i syntezy tlenków o odpowiednim stosunku molowym i jest przeprowadzany w temp. 1000°C . Badania rentgenowskie wykazują, że po tym etapie preparatyki otrzymuje się postać tetragonalną / paraelektryczną/ ze śladami postaci rombowej. Po rozkruszeniu i zmieleniu, proszek otrzymany w pierwszym etapie preparatyki stanowi surowiec do drugiego etapu.

Drugi etap obejmuje formowanie i spiekanie próbek, najczęściej w kształcie pastylek. Spiekanie jest zwykle przeprowadzane w zakresie temperatur $1250 - 1280^\circ\text{C}$, a następnie spiek poddawany jest szybkiemu studzeniu. W przypadku syntezy PbNb_2O_6 otrzymuje się zwykle żółte lub żółto-zielonkawe /beżowe/ próbki z rombowa ferroelektryczną strukturą, o gęstości pozornej pomiędzy $5,8$ a $6,0 \text{ g/cm}^3$. Uwzględniając, że gęstość teoretyczna niobanu ołowiaowego wynosi $6,7 \text{ g/cm}^3$, daje to wartości pomiędzy 86 a 89% gęstości teoretycznej.

W szeregu przypadkach powstaje również postać tetragonalna PbNb_2O_6 , postać ta posiada barwę pomarańczową i jest łatwa do odróżnienia. Jest ona stabilna do 1200°C , lecz również może być otrzymywana czasami w próbkach spiekanych w 1250°C , a nawet w 1280°C . Niekiedy spotyka się występowanie nielicznych, dużych pomarańczowych kryształów wśród drobnoziarnistej matrycy złożonej z kryształów rombowych, a w innym przypadku zaobserwowano, że większa część próbki była tetragonalna, natomiast na powierzchni występowała zwykle postać rombowa. W tym jednak przypadku gęstość spieków wynosiła $5,5 \text{ g/cm}^3$ lub nawet mniej, wielkość krystalitów była bardzo duża i

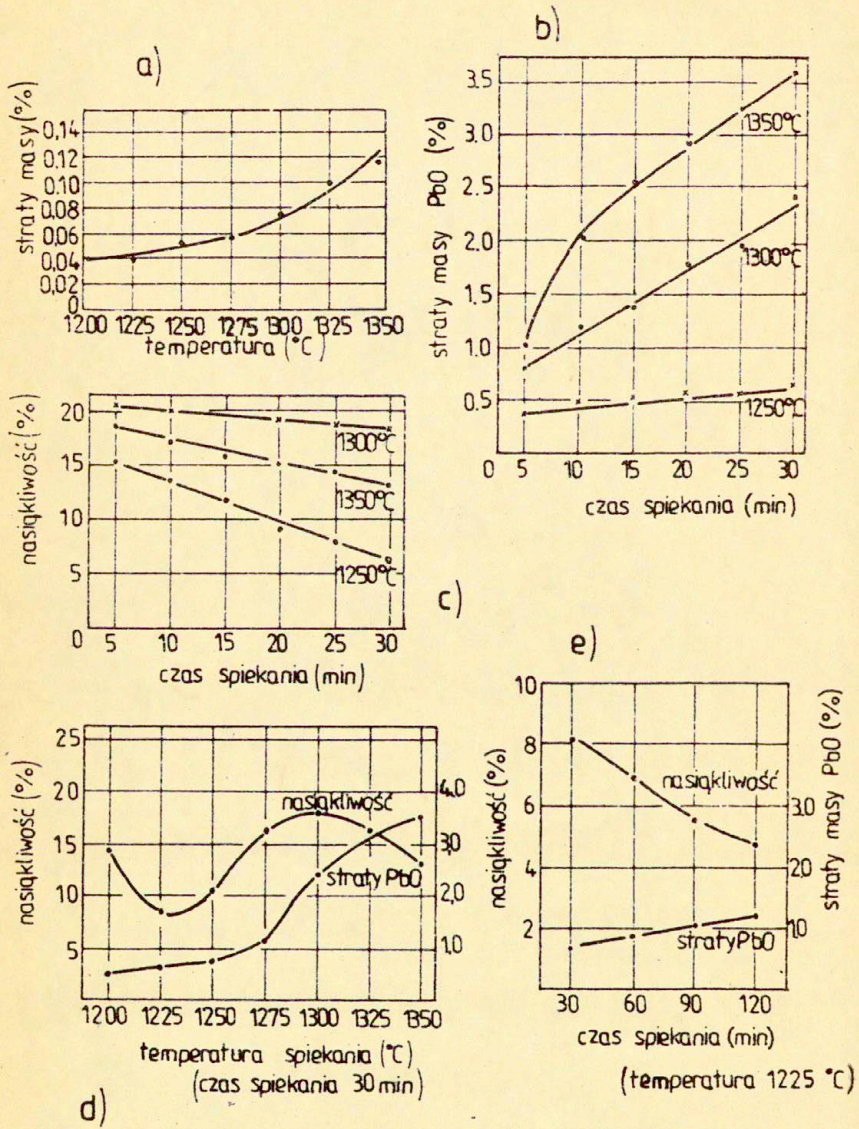
otrzymany spiek był bardzo kruchy. Należy przypuszczać, że postać tetragonalna jest metastabilna w temp. 1250°C i nie zawsze ulega całkowitej przemianie w postać rombowa w tej temperaturze, szczególnie w obecności dużych kryształów. Istotne szczegóły preparatyki metaniobanu ołowiu podali Nelson i Cook^{4/}. Wyniki badań tych autorów przedstawia rys.1 na którym pokazano:

- straty masy Nb_2O_5 wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 1200 - 1350°C /rys.1a/,
- straty masy PbO z zestawu wraz z czasem izotermicznego wygrzewania w temperaturze 1250, 1300 i 1350°C /rys.1b/,
- zmiany nasiąkliwości spieków wraz z czasem izotermicznego spiekania w temp. 1250, 1300, 1350°C /rys.1c/,
- zmiany nasiąkliwości oraz strat PbO spieków wraz z temp. spiekania przy stałym czasie izotermicznego wygrzewania 30 min. /rys.1d/,
- oraz zmiany nasiąkliwości i strat PbO wraz z czasem spiekania w temperaturze 1225°C /rys.1e/.

Z danych wynika, że straty masy spowodowane lotnością PbO podczas spiekania $PbNb_2O_6$ są liniową funkcją temperatury spiekania i gwałtownie rosną ze wzrostem tej temperatury. Minimum porowatości spieków metaniobanu ołowiowego odpowiada temperaturze spiekania 1225°C i wynosi 8%, natomiast wartość maksymalna wynosiła 18 % porowatości i odpowiadała temperaturze 1300°C. /Przytoczone na wykresach wartości odpowiadają jedynie wartościom nasiąkliwości związanej z porowatością otwartą i dlatego są znacznie niższe/.

Małe kryształy rombego $PbNb_2O_6$ i o składzie $PbO_x/Nb_2O_5/$ stosowane w badaniach rentgenowskich i optycznych, a także w niektórych pomiarach dielektrycznych, są otrzymywane przez wzrost ze stopu, w łódkach platynowanych lub tyglach w zakresie temperatur 1330 - 1350°C / 50 + 100°C wyżej niż temperatura spiekania $PbNb_2O_6/$.

Dla czystego $PbNb_2O_6$ kryształy mają barwę jasnożółtą lub żółtozieloną, natomiast przy $x = 1$ są one zielone. Powolne



Rys. 1. Wyniki badań metaniobanu ołowiu wg Nelsona i Cooka.

studzenie we wszystkich przypadkach daje produkt krystaliczny, z którego można wypreparować kryształki o średnicy do 1 mm. Rzadziej otrzymuje się kryształy płytkowe PbNb_2O_6 z dużymi płaszczyznami o przekroju 3 mm.

Jak już wspomniano, rombowa odmiana niobanu ołowiawego posiada własności ferroelektryczne z punktem Curie w temperaturze 570°C i przy przejściu przez tę temperaturę w kierunku wyższych temperatur, struktura rombowa przechodzi w tetragonalną, której nie towarzyszą już własności ferroelektryczne kryształu. Ferroelektryczny nioban ołowiawy może znaleźć bezpośrednie zastosowanie jako ceramika piezoelektryczna lub też wchodzić w skład roztworów stałych z innymi niobanami /np. bizmutu czy wapnia/, znajdującymi praktyczne zastosowania. Ceramika piezoelektryczna z czystego niobanu ołowiawego charakteryzuje się dużymi współczynnikami sprzężenia elektromechanicznego drgań grubościowych, małą dobrocią mechaniczną oraz stosunkowo małą, jak na ferroelektryki, przenikalnością elektryczną $/\epsilon^T/\epsilon_0 = 250/$.

W temperaturze pokojowej rombowa struktura niobanu ołowiawego jest silnie naprężona i reorientacja domen wymaga znacznego napięcia elektrycznego. Napięcie niezbędne do polaryzacji ceramiki niobanowej w temp. $200 - 250^\circ\text{C}$ wynosi ok. 4 kV/mm.

Wytwarzanie ceramiki piezoelektrycznej z czystego niobanu ołowiawego utrudnia więc szereg niekorzystnych zjawisk, do których należy zaliczyć:

- /1/ występowanie w temperaturze pokojowej dwu faz:
 - paraelektrycznej tetragonalnej
 - ferroelektrycznej rombowej
- /2/ duża porowatość spieków otrzymywanych metodą konwencjonalną - 11-14% - /bezcisnieniową/
- /3/ duża lotność tlenu ołowiu w zakresie temperatur spiekania i związana z tym konieczność zapobiegania temu zjawisku dla uniknięcia zmian składu końcowego spiekane go zestawu
- /4/ brak możliwości regulacji struktury ziarnowej zmianą warunków spiekania /czasu i temperatury/
- /5/ wysoka temperatura spiekania konwencjonalnego /ok. 1300°C / zbliżona do temperatury topnienia czystego PbNb_2O_6 wynoszą-

cej 1340°C.

W związku z trudnościami napotykanymi po otrzymaniu tworzyw piezoelektrycznych z czystego PbNb_2O_6 podejmowano szereg badań nad otrzymywaniem ceramiki piezoelektrycznej z PbNb_2O_6 domieszkowanego innymi kationami. Badania nad niobanem ołowiu-bismutowym $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ zapoczątkowali Nakamuro i współprac.^{5/}, którzy otrzymywali pod ciśnieniem spieki o różnym stopniu uteksturowania od 0 do 0,75. Wprowadzenie Bi_2O_3 /1 mol Bi_2O_3 na 1 mol PbNb_2O_6 / pozwala na znaczne obniżenie temperatury spiekania.

W 1972 r. badaniami układu $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ zajmowali się R. Lane, D.L. Mack i K.R. Brewn^{6/}. Autorzy ci stwierdzili bardzo szeroki zakres zastosowań tworzyw ceramicznych otrzymywanych na bazie tego składu:

- /1/ część tworzyw charakteryzuje się dużym współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego i wysoką stałą dielektryczną, co jest szczególnie przydatne dla zastosowań przetwornikowych,
- /2/ inne posiadają stosunkowo duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego i mały współczynnik dobroci mechanicznej Q_m , co z kolei jest przydatne w badaniach ultradźwiękowych,
- /3/ wreszcie część tego układu wykazuje bardzo dobre własności piroelektryczne, stwarzając możliwości ich zastosowania w detekcji podczerwieni.

Podstawienie Pb^{2+} kationami Ba^{2+} powoduje początkowo zmniejszenie zniekształcenia rombowego sieci PbNb_2O_6 , a następnie prowadzi do pojawienia się fazy tetragonalnej. Faza pozostaje tetragonalną zarówno powyżej, jak i poniżej punktu Curie, pomimo znacznej zmiany parametrów komórki elementarnej. W pobliżu zawartości Ba^{2+} równej 40% mol. obserwuje się znaczne zwiększenie stałej dielektrycznej i parametrów piezoelektrycznych. Maksimum tych własności przypada w pobliżu morfotropowej granicy faz, podobnie jak w układzie Pb/Ti,Zr/C_3 . Dodatni wpływ morfotropowej granicy faz jest prawdopodobnie pomniejszany jednoczesnym występowaniem obu faz /rombowej i tetrago-

nalnej/ w obszarze zmiany składu masy odpowiadającej 10% mol.^{5/}
Lane i współautorzy^{6/} podali schemat otrzymywania

$Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, przedstawiony w tabelicy I.

Do preparatyki ceramiki niobanowej Lane i współautorzy stosowali tlenek ołowiu i węgiel baru o czystości technicznej oraz Nb_2O_5 o czystości analitycznej. Charakterystykę tych surowców podano w tabelicy II.

Wspomniani autorzy stosowali dwie metody spiekania:

/1/ z powolnym ogrzewaniem i chłodzeniem / $120^\circ C/h$ /

/2/ z szybkim ogrzewaniem i chłodzeniem / $520^\circ C/h$ /

Przy szybkim ogrzewaniu i ochłodzeniu stwierdzono występowanie niszczenia próbek o większych średnicach wskutek pęknięcia.

Spiekanie czystego metaniobanu ołowianego prowadzone jest zwykle w temp. 1225 - $1300^\circ C$.

Spiekanie tworzyw $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ / $x \leq 0,2$ / prowadzi się również w podanym wyżej zakresie temperatur^{8,3/}.

I tak Lane^{6/} zaleca spiekanie tworzywa $Pb_{0,8}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ w $1300^\circ C/1h$, a tworzywa $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ w $1310^\circ C/1h$.

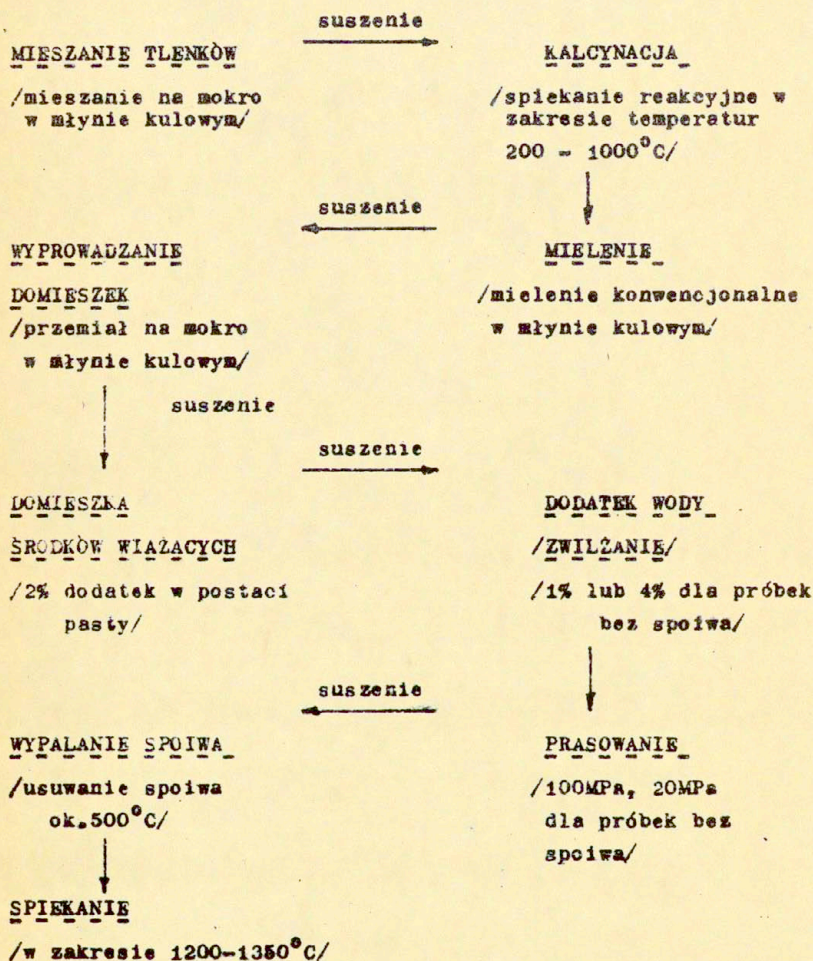
Tabela II. Surowce stosowane do syntezy $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$
przez R. Lane i wsp.^{6/}

surowiec	producent	zanieczyszczenia
PbO	Associated Lead	poniżej 0,2% /Fe, Ag, Sb, Bi/
BaCO ₃	Barium Chemicals	poniżej 1% /Na, K /
Nb ₂ O ₅	London Scandinavian Metallurgical	poniżej 0,01%

Szybkość ogrzewania do temperatury spiekania podawana jest w literaturze w bardzo szerokim zakresie, od $60^\circ C/h$ ^{8/} do $500^\circ C/min$ ^{2/}. Wszyscy autorzy są jednak zgodni, że spieki tworzywa $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ / $x \leq 0,2$ / należy studzić szybko, po

Tablica I.

Schemat otrzymywania tworzyw $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$



przez wyjęcie z temp. spiekania i studzenie na powietrzu lub też studzenie w otwartym piecu.

Podczas spiekania tworzywa $PbNb_2O_6$ jak i tworzyw $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ / $x \leq 0,2$ / bardzo łatwo zachodzi rekrystalizacja. Prowadzi to do otrzymania spieków o dużym, nierównomiernym rozmiarze ziaren, o niskiej wytrzymałości mechanicznej. Z tego powodu konieczne jest, jak m.in. zaleca Jaffe^{7/} prowadzenie szybkiego spiekania.

Bardzo ważną rolę w procesie wytwarzania ceramiki piezoelektrycznej odgrywa polaryzacja. Proces ten polega na przyłożeniu silnego pola elektrycznego pomiędzy elektrodami nałożonymi na spieczoną kształtkę ceramiczną. Przyłożone pole elektryczne może być stałe w czasie lub też typu impulsowego o różnym czasie trwania impulsu i różnej przerwie pomiędzy impulsami.

Polaryzacja prowadzi często do tzw. dielektrycznego "przebiecia". Tendencja ta szczególnie wzrasta, gdy w polaryzowanej kształtce ceramicznej znajdują się pory, spękania czy inne defekty fizyczne. Wytrzymałość na "przebiecie" zależy także od grubości i kształtu próbki oraz od rodzaju i sposobu naniesienia elektrod.

Na warunki polaryzacji szczególnie wpływają różnego rodzaju zanieczyszczenia wprowadzane często do produkcji w sposób przypadkowy. Dwie partie surowca różniące się bardzo nieznacznie rodzajem i ilością zanieczyszczeń polaryzują się zupełnie w inny sposób., jedna np. w czasie kilku sekund przy natężeniu pola elektrycznego 2 kV/mm polaryzuje się całkowicie, a druga w tych samych warunkach ma zerowy współczynnik sprzężenia elektromechanicznego.

Proces polaryzacji prowadzi często do powstawania spękań ceramiki. Spowodowane to jest deformacją polikryształów dochodzącą nawet do 0,5% w kierunku równoległym do kierunku pola elektrycznego i do 0,2% w kierunku prostopadłym do polaryzującego pola.

Z tych powodów, jak podkreśla m.in. Jaffe^{7/}, polaryzacja jest niekiedy jedną z najtrudniejszych operacji w technologii otrzymywania przetworników piezoceramicznych.

Ceramika niobanowa, podobnie jak inne rodzaje ceramiki piezoelektrycznej, musi być poddana polaryzacji. G. Goodman^{2/} podaje, że ceramikę z czystego niobanu ołowiawego poddawał polaryzacji przy natężeniu pola 2 kV/mm w zakresie temperatur 200-250°C przez 30. minut. Powyżej tej temperatury obserwowano spadek rezystywności próbek uniemożliwiający utrzymanie właściwego dla polaryzacji natężenia pola elektrycznego. Ten spadek rezystywności znajdował również swoje odbicie we wzroście $\text{tg } \delta$ powyżej 250°C.

Polaryzacja ceramiki typu $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ /szczególnie w przypadku $x \leq 0,2$ / jest operacją bardzo trudną z uwagi na silne naprężenia występujące w tego typu ceramice.

W literaturze można znaleźć wiele różnych, a niekiedy sprzecznych danych na temat warunków polaryzacji tworzywa

$\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$. Według Lane^{6/} materiały tego typu mogą być polaryzowane w oleju silikonowym przy zastosowaniu natężenia pola 2,5 kV/mm i temperatury 200°C. Autor ten jednocześnie stwierdza, że 2,5 kV/mm jest niewystarczającym natężeniem pola do osiągnięcia całkowitej polaryzacji czystego metaniobanu ołowiawego, lecz przy zastosowaniu pola o wyższym natężeniu zachodzi "przebicie" polaryzowanej próbki.

Próbki $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ o $x=0,4$ osiągają najlepszy stopień polaryzacji, jeśli poddaje się je chłodzeniu w zakresie 200-80°C, nie obniżając natężenia pola. Wyłączenie pola elektrycznego w temp. powyżej 100°C może prowadzić do całkowitej depolaryzacji. Lane^{6/} stwierdził również, że na własności polaryzowanych próbek nie wpływa rodzaj stosowanych elektrod srebrowych, tj. pasty srebrowej wpalanej w temp. 500°C lub tzw. srebra "zimnego", tj. zawiesiny cząstek srebra w kompozycji składników organicznych, nanoszonej pędzlem i suszonej. Wielu autorów jest jednak odmiennego zdania, np. Jaffe^{7/}, który podaje, że szczególnie w przypadku pasty srebrnej wpalanej w ceramikę niobanową, może to prowadzić do reakcji termochemicznych pomiędzy srebrem a ceramiką. Z tego powodu zaleca on stosowanie elektrod ze złota.

Inni, jak Illyn^{8/}, zalecają prowadzenie procesu polaryzacji ceramiki tego typu w polu o natężeniu 3,2 kV/mm w temperatu-

rze 200 - 225°C, a Pajewski^{3/} w temp. 200-250°C przy natężeniu pola 4 kV/mm. Niewiele danych literaturowych można znaleźć na temat czasu prowadzenia procesu polaryzacji.

Isupow i Kosiakow^{9/} podają następujące warunki polaryzacji ceramiki tego typu:

skład tworzywa	temp. polaryzacji /°C/	natężenie pola elektr./kV/mm/	czas polaryzacji
$Pb_{0,7}Ba_{0,3}Nb_2O_6$	180	2,7	2 h
$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$	160	3,6	2 h
$Pb_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$	160	3,3	3 h

Na temat warunków polaryzacji tworzywa $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ oraz $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ nie podają oni natomiast żadnych danych.

Gozman^{10/} proponuje polaryzację tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ w temp. do 160°C przy 3 kV/mm, natomiast dla $Pb_{0,53}Ba_{0,47}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,57}Ba_{0,43}Nb_2O_6$ w temp. do 180°C przy natężeniu pola elektrycznego od 2,5 do 4,0 kV/mm.

2. Badania własne

2.1. Spiekanie czystego $PbNb_2O_6$

Badania nad otrzymywaniem ceramicznych materiałów niobanowych rozpoczęto od badań nad syntezą i spiekaniem czystego metaniobanu ołowianego z surowców odczynnikowych / $PbCO_3$ - POCH Gliwice i Nb_2O_5 - Fluka A.G., Buchs S.G., Switzerland/.

Ze względu na trudności w uzyskaniu spieków o wysokiej gęstości z czystego $PbNb_2O_6$ podczas spiekania konwencjonalnego, zastosowano metodę spiekania pod ciśnieniem^{11/}.

Surowce odważone w stosunku równomolowym mieszano w młynku planetarnym firmy Fritch o pojemności 0,5l. Zestawy mieszano w młynku przez 3 godz. w środowisku alkoholu etylowego.

Po wymieszaniu i wysuszeniu proszek poddawano kalcynacji; dla lepszego kontaktu cząstek zestawu podczas kalcynacji z mieszaniny wykonywano brykiety prasowane w elastycznej osłonie pod ciśnieniem 300 MPa. Syntezę przeprowadzano w tyglach alundowych wykonywanych przez Zespół Ceramiki Wydziału Che-

micznego Politechniki Warszawskiej^{12/}.

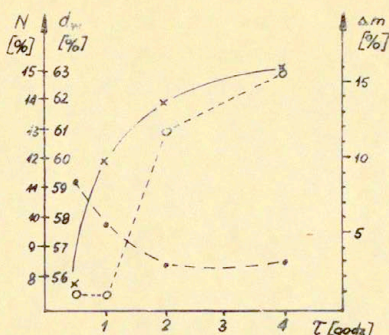
Temperaturę kalcynacji wybrano na podstawie analizy termicznej różnicowej zestawu. Na podstawie tej analizy stwierdzono, że całkowity rozkład węglanu ołowianego zachodzi w analizowanej mieszaninie nieco wyżej niż na to wskazują dane literaturowe / $t_r \text{PbCO}_3 = 315^\circ\text{C}$ /, a mianowicie w temperaturze ok. 430°C . Stwierdzono również, że powyżej 600°C aż do 1200°C nie obserwuje się już żadnych efektów cieplnych. W związku z tymi wynikami ustalono warunki kalcynacji mieszaniny PbCO_3 i Nb_2O_5 na 900°C , z wygrzewaniem w tej temperaturze przez 2 godziny. Następnie spieki otrzymane w tych warunkach rozdrabniano w młynku i poddawano zmieleniu w tym samym młynku, w którym mielono je przed kalcynacją. Czas przemiału wynosił 8 h. Rentgenogramy proszków po kalcynacji wykazywały jako główne fazy: PbNb_2O_6 - heksagonalny, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ - regularny oraz ślady Nb_2O_5 . Tak więc nie osiągnięto pełnego przereagowania, założono jednak, że materiał ten może służyć jako surowiec do otrzymywania spieków.

Proszki po kalcynacji spiekano w warunkach konwencjonalnych i pod ciśnieniem.

Próbki do spiekania przygotowywano w postaci pasytek o $\phi = 20$ i $h = 3 \pm 5$ mm.

Podczas spiekania konwencjonalnego próbki umieszczone były w nieporowatych tyglach alundowych i zasypane zasypką z drobnopiękarnego ZrO_2 z dodatkiem 0,5% PbO . Spiekanie konwencjonalne przeprowadzano w temperaturze 1250°C przez okres od 0,5 do 4 godzin. Na rys. 2 przedstawiono uzyskane wyniki.

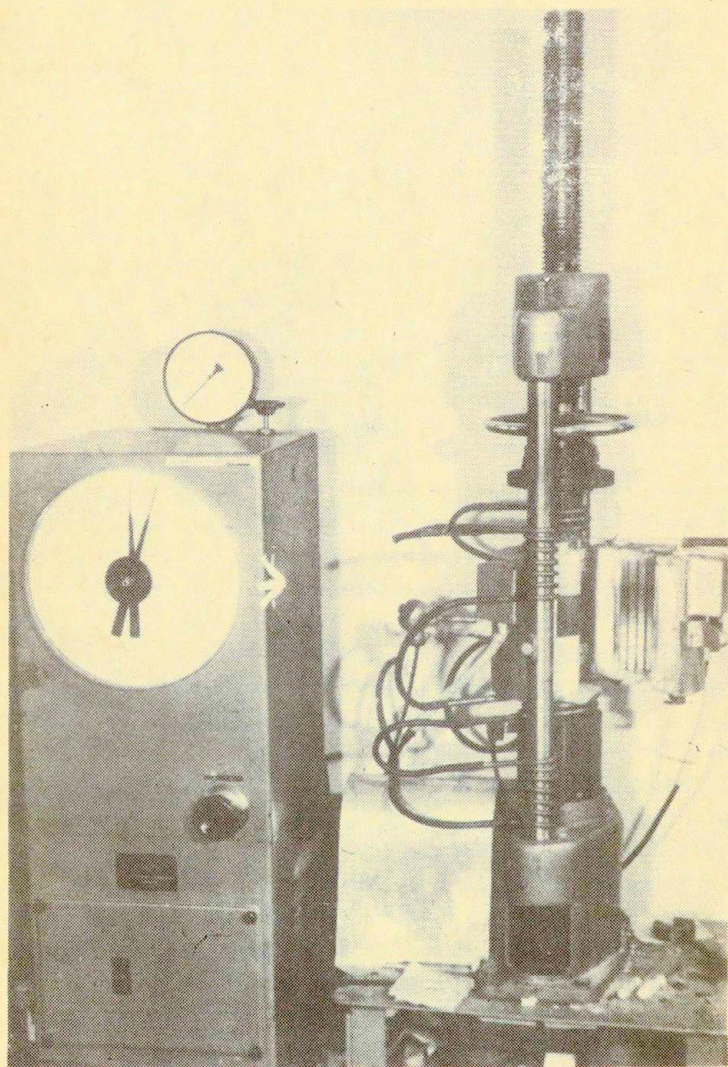
Jak widać z rys. 2 wyniki spiekania konwencjonalnego potwierdziły duże ubytki masy /wskutek lotności PbO / oraz związany z tym wzrost porowatości i spadek gęstości względnej spieków. W związku z tym przeprowadzono serię prób spiekania proszków PbNb_2O_6 pod ciśnieniem. Spiekanie pod ciśnieniem wykonywano w urządzeniu skonstruowanym w Zespole Cermiki Wydz. Chemicznego PW. Urządzenie to składa się z laboratoryjnej prasy wytrzymałościowej przystosowanej do utrzymania stałego ciśnienia, dzielonego pieca pionowego z uzwojeniem grzejnym z drutu



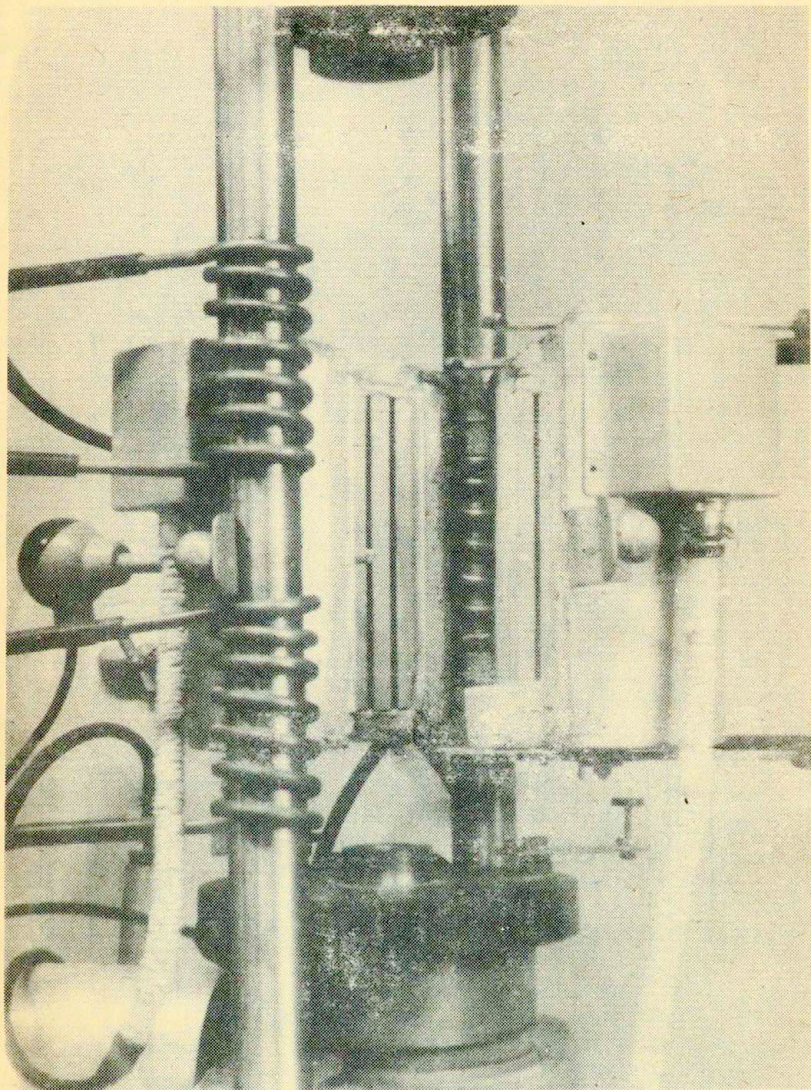
Rys. 2. Zmiany nasiąkliwości N /%/,
 gęstości względnej d_w /%/,
 oraz ubytku masy Δm /%/
 spieków metaniobanu ołowianego w zależności od
 czasu spiekania w temp. 1250°C.

oporowego /Kanthal A1/. Urządzenie do spiekania pod ciśnieniem przedstawiono na rys. 3, a zasadę jego działania na rys. 4.

Próbki, wstępnie sprasowane jednoosiowo pod ciśnieniem 10 MPa, doprasowywano izostatycznie w osłonach gumowych pod ciśnieniem 300 MPa. Tak uformowane próbki umieszczano w matrycy z tworzywa wysekoklinowego i ogrzewano do badanej temperatury. Następnie przykładano zadane ciśnienie i ogrzewano dalej próbki pod tym ciśnieniem izotermicznie przez okres od 0,5 do 4 godzin. Po okresie izotermicznego ogrzewania obniżano ciśnienie, usuwano stempel górny i wypychano przy pomocy stempla dolnego sprasowania i spieczoną próbkę do rozszerzenia w matrycy. W tej rozszerzonej części matrycy próbka była studzona. Zapobiegało to uszkodzeniu spieku wskutek różnic współczynników rozszerzalności termicznej matrycy i spieku. Najwyższą gęstość w przypadku spiekania konwencjonalnego osiągnięto w temperaturze 1250°C przy półgodziennym czasie spiekania, wynosiła ona 59 % gęstości teoretycznej. W przypadku spiekania pod ciśnieniem najwyższa osiągnięta gęstość wynosiła 96 % gęstości teoretycznej i odpowiadała

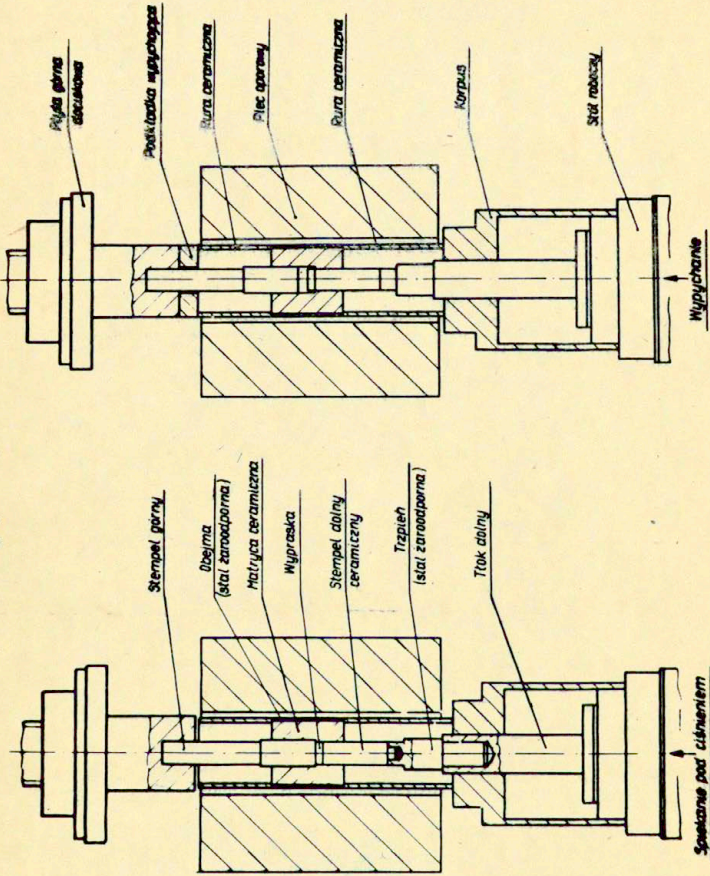


Rys. 3. Urządzenie do spiekania pod ciśnieniem.



Rys. 3a. Urządzenie do spiekania pod ciśnieniem
- widok pieca

Prekieruj tloka dolnego przesy oraz pieca z matryca i stempelami.



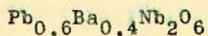
Rys. 4. Położenie próbki w matrycy alundowej: a/spiekanie, b/wypychanie i studzenie.

następującym warunkom spiekania: temp. 1200^oC, ciśnienie 50 MPa i czas izotermicznego spiekania pod tym ciśnieniem 90 minut.

U wielu otrzymanych próbek występowały wady teksturalne /pęknięcia, niejednorodności i rozwarstwienia/, które znacznie utrudniały lub wręcz uniemożliwiały otrzymanie z nich elementów przetwornikowych. Ponadto stwierdzono bardzo silne własności korozyjne niobanu ołowawego w wysokich temperaturach w stosunku do platyny i tlenku cyrkonu, uniemożliwiających zastosowanie tych materiałów jako materiałów zapobiegających przywieraniu spieku do ścianek matrycy i stempli. Najlepszym materiałem oddzielającym spiekany materiał od matrycy i stempli był drobny proszek elektrokorundowy. Dla eliminacji tych wad spieków konieczne jest opracowanie tworzyw bardziej odpornych na korozję w warunkach spiekania pod ciśnieniem $PbNb_2O_6$, np. zbadano możliwość wykorzystania tworzyw z układu $ZnO-ZrO_2$ polecanych przez Illyna i wsp.^{8/}. Dopiero po rozwiązaniu tego problemu będzie możliwe pełne wykorzystanie techniki spiekania pod ciśnieniem do otrzymywania spieków czystego $PbNb_2O_6$.

2.2. Synteza i spiekanie tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$

2.2.1. Charakterystyka surowców i synteza tworzywa



Jak widać z tablicy na str. 20 w pracy zastosowano dwa rodzaje surowców niobanowych:

/1/ Nb_2O_5 pochodzący z importu, firmy Flucka AG, Buchs S.G. o zawartości tlenków barwnych < 10ppm oraz głównego składnika Nb_2O_5 > 99,9%. Ten rodzaj tlenku niobu w dalszej części pracy oznaczono symbolem $Nb_2O_5/o/$.

/2/ Nb_2O_5 otrzymany w Zakładzie Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych wg technologii opracowanej w Instytucie Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gli-

Surowiec	Producent	Zanieczyszczenie
PbCO ₃ czda	POCH - Gliwice	poniżej 0,1 %
BaCO ₃ czda	POCH - Gliwice	poniżej 0,1 %
Nb ₂ O ₅ /o/	Fluka AG, Bucha S.G. Made in Switzerland	poniżej 0,1 %
Nb ₂ O ₅ /k/	Instytut Technologii Mat. Elektronicznych we wsp. z Inst. Chemii Njorg. Politechniki Śląskiej	poniżej 0,1 %

wlocach. Ten rodzaj tlenku niobu w dalszej części pracy oznaczone symbolem Nb₂O₅/k/.

Wykonany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych Nb₂O₅/k/ nie powinien zawierać więcej zanieczyszczeń niż:

Pb	30 ppm	Fe	250 ppm
Ba	30 ppm	K	100 ppm
Sb	20 ppm	Ca	600 ppm
Zn	50 ppm	Na	900 ppm
Ni	200 ppm		

oraz składnika głównego Nb₂O₅ > 99,9%.

Pięciotlenek niobu pochodzący z importu Nb₂O₅/o/ służył do badań wstępnych oraz do wykonania spieków porównawczych ze spiekami wykonanymi przy użyciu Nb₂O₅/k/.

Wykonywane tworzywo miało następujący skład surowcowy

PbCO ₃	- 52,63 % wag
BaCO ₃	- 31,74 % wag
Nb ₂ O ₅	- 15,63 % wag

Surowce odważane na wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0,01g, a następnie zestaw mieszano w młynku kulowym w etanolu przez 3h. Po wysuszeniu zestawu prasowano /z dod. 7% wag. wody/ pod ciśnieniem 30 MPa w walce o $\phi = 30$ mm i h = 10 mm. Po wysuszeniu sprasowane zestawy poddawano spiekaniu reakcyjnemu /syntezis/. Po ustaleniu temperatury syntezy wykonano

analizę deriwatograficzną zestawu $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_{2}O_6$, którą przedstawiono na rys.5. Z wykresu tego widać, że rozkład węglanów: $PbCO_3$ /temp.rozkładu $318^{\circ}C$ / i $BaCO_3$ /t.r. $1450^{\circ}C$ /. w mieszaninie reakcyjnej kończy się już w temperaturze $750^{\circ}C$. Strata masy w tej temperaturze /9,26%/ przy uwzględnieniu straty suszenia próbki, odpowiadającej w $200^{\circ}C$ - 0,52%, zgadza się dokładnie ze stratą masy wynikającą z rozkładu obu węglanów. Powyżej tej temperatury zachodzi prawdopodobnie strata PbO związana z jego lotnością i osiąga ona w temp. $1200^{\circ}C$ wartość 1,05%.

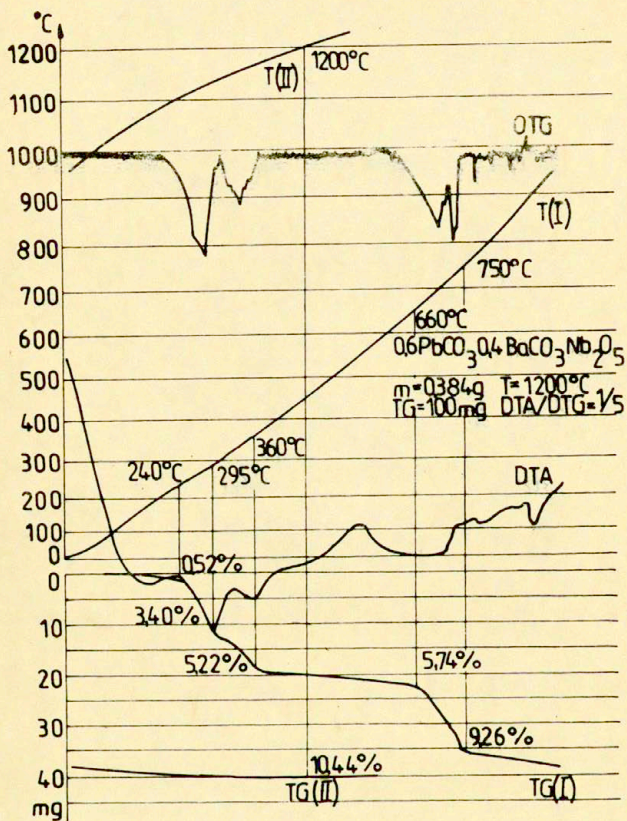
Przeprowadzone badania nad spiekaniem i syntezą mieszaniny tlenków w zakresie $750 - 1100^{\circ}C$ wykazały, że spieki zachowują wystarczającą kruchość /pozwalającą na łatwe ich rozdrobnienie i zmielenie/ oraz niedostrzegalny rozrost ziaren do temp. $900^{\circ}C$. Z uwagi na to, temperaturę tę przyjęto jako temperaturę końcową spiekania reakcyjnego /syntezy/.

Ostatecznie ustalono następujące warunki syntezy:

- szybkość wzrostu temperatury $200^{\circ}C/h$
- maksymalna temperatura spiekania $900^{\circ}C$
- czas izotermicznego spiekania w $900^{\circ}C$ - 2h
- szybkie studzenie w powietrzu o temp. pokojowej po wyjęciu z $900^{\circ}C$.

Po ostudzeniu spieki rozkruszano wstępnie w moździerzu agalitowym a następnie mielono w alundowym młynku kulowym z dodatkiem alkoholu etylowego czda. Czas mielenia wynosił 3 godziny.

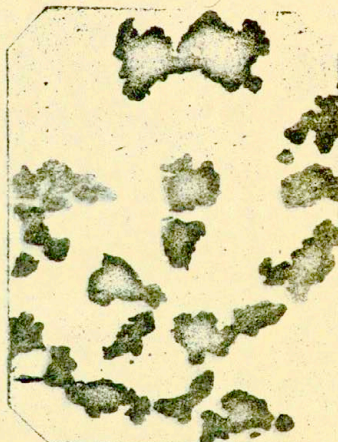
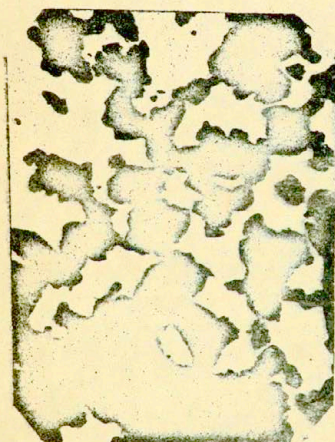
Po wysuszeniu proszek badano w mikroskopie elektronowym i skaningowym /rys. 6 i 7/. Ze zdjęć tych można domniemywać, że wymiary ziarn proszku, stanowiących pojedyncze krystality, wynoszą od 0,2 do $4 \mu m$, oraz, że pomiędzy proszkiem wykonanym z surowca odczynnikowego /o/ i wyprodukowanego w kraju /k/ nie ma istotnych różnic.



Rys. 5. Wyniki badań termicznych zestawu $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / z Nb_2O_5 (o) /.



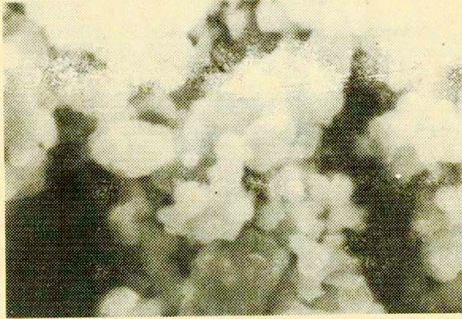
/a/ proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntetyzowany z Nb_2O_5 /o/
— 1 μm



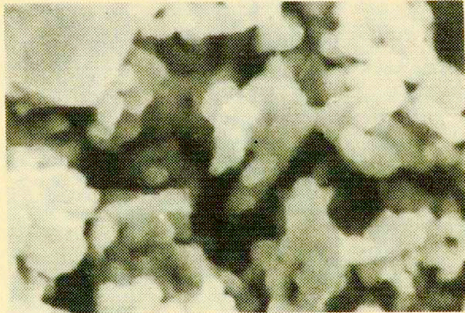
— 1 μm

/b/ proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntetyzowany z Nb_2O_6 /k/

Rys. 6. Proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ po syntezie w temperaturze 900°C i zmieleniu w młyńce kulowym przez 3 godziny. Mikroskop elektronowy. Światło przechodzące pow. 6000 x.



/a/ proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntetyzowany z Nb_2O_5 /o/



/b/ proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntetyzowany z Nb_2O_5 /k/

Rys. 7. Proszek $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntetyzowany w 900°C i zmielony w młynku kulowym przez 3 godziny. Mikroskop scanningowy. Powiększenie 5000 x.

2.2.2. Prasowanie i spiekanie tworzyw $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$

/a/ Prasowanie

Klasyczne prasowanie kształtek z sypkich proszków jest procesem gęstego upakowywania drobnych ziaren w sztywnych formach pod wpływem jednokierunkowego działania ciśnienia zewnętrznego. Głównym celem prasowania jest uzyskanie:

- wypraski o odpowiednim kształcie i wymiarach,
- odpowiedniego zagęszczenia ziarn proszku w danej objętości,
- odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej.

Aby osiągnąć wyżej wymienione cele, oprócz wielkości przykładanego ciśnienia oraz odpowiedniej konstrukcji i wykonania form, najważniejszą rolę spełniają własności reologiczne proszku.

Do celów praktycznych przydatny jest prosty sposób określania takich własności reologicznych, jak:

- sypkość i gęstość nasypowa
- poślizg ziarn proszku względem matrycy formy
- przydatność na sprasowanie
- spoistość po sprasowaniu

Metoda taka, polegająca na wyznaczeniu wyżej wymienionych parametrów prasowanych proszków, została opisana w pracach S.Gąsioraka^{13,14/}.

Polega ona na wykonaniu 3 prób prasowania pod różnymi ciśnieniami kształtek walcowych o różnych wysokościach i zmienianiu gęstości pozornych tych wyprasek, a następnie rozwiązaniu układu 3 równań, mających postać:

$$\left| \lg \right| \lg d_w \left| \right| = \alpha \lg p_c + H/2D\alpha \lg \eta + \left| \lg \right| \lg d_{wn} \left| \right|$$

gdzie: d_w - gęstość względna = d_v/d_t surowych wyprasek

d_{wn} - gęstość względna nasypowa proszku

α - współczynnik podatności na sprasowanie

H - wysokość próbki

D - średnica próbki

η - współczynnik poślizgu proszku względem matrycy

w których niewiadomymi są α , η i d_{wn} .

Dla proszków ceramicznych wartości te powinny zawierać się w następujących przedziałach:

α - od 0,05 do 0,4
 η - od 0,1 do 0,8
 d_{wn} - od 0,18 do 0,35

Wyniki badań dla proszku $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_{2,6}O_6$ przedstawione w tabelicy III.

Tabelica III

plastyfikator	d_{wn}	α	η	d_v^s / d_v^k
woda - 5%	0,22	0,028	0,30	1,65
5% roztwór wodny polialkoholu winylowego - 5%	0,30	0,32	0,50	1,80

gdzie: d_v^s - gęstość pozorną spieku

d_v^k - gęstość pozorną surowej wypraski

Jak widać z tabelicy III wprowadzenie roztworu polialkoholu winylowego poprawia własności reologiczne proszku, pozwalając na osiągnięcie lepszego zagęszczenia po spieczeniu.

Świadczy o tym zwiększenie się stosunku d_v^s / d_v^k z 1,65 do 1,80.

/b/ Spiekanie

Spiekanie surowych wyprasek przeprowadzono w temperaturze 1270°C, szybkość wzrostu temp. wynosiła 300°C/h.

Na rys. 8 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu skaningowego ilustrujące wpływ czasu izotermicznego spiekania w tej temperaturze na porowatość, skład fazowy i strukturę ziarnową spieków z tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_{2,6}O_6$ z $Nb_2O_5/o/$.

Badanie nad spiekaniami tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_{2,6}O_6$ wykazały, że:

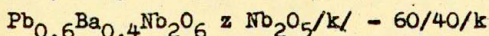
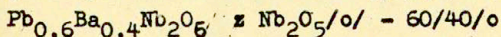
- 1/ W czasie 0h izotermicznego spiekania w temp. 1270°C nie obserwuje się jeszcze rozrostu ziarna, wynika to z porównania zdjęć skaningowych spieków i proszku wyjściowego.
- 2/ Wraz ze wzrostem czasu izotermicznego spiekania obserwuje się wzrost wielkości ziaren spieku.
- 3/ W obserwowanych spiekach wyraźnie widać wydzielenia drugiej fazy w postaci ciemnych ziaren. Prawdopodobnie jest to faza tetragonalna. Ilość tej fazy wynosi ok. 20% i nieznacznie rośnie wraz z czasem wygrzewania.
- 4/ Porowatość spieków początkowo maleje /do 3h spiekania/, a następnie rośnie. Można stąd wnioskować, że w pobliżu czasu 3h izotermicznego spiekania występuje minimum porowatości spieków.

Przeprowadzono również badania porównawcze spieków wykonanych z surowca odczynnikowego /Nb₂O₅/o/ / oraz z surowca wyprodukowanego wg technologii krajowej /Nb₂O₅/k/ / bez dodatku CO₃O₄ i z dodatkiem 0,1% wag. Co₃O₄. Pomiędzy obu rodzajami surowców nie zaobserwowano istotnych różnic.

Natomiast dodatek Co₃O₄ w przypadku obu surowców niobanowych powoduje nieznaczne ograniczenie rozrostu ziarna.

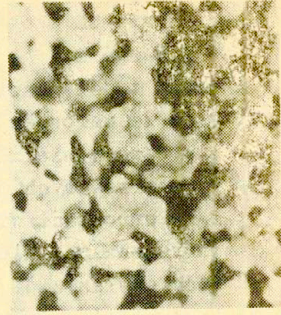
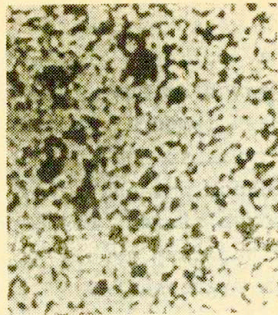
W niektórych spiekach zaobserwowano nienormalnie duży rozrost ziaren o pokroju igłowym, dla którego nie znaleziono dotychczas wytlumaczenia. Badania rentgenowskie wykazały, że struktura krystaliczna spieków jest prawie identyczna z PbNb₂O₆ i nie stwierdzono obecności innej fazy. Dyfraktogramy Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb₂O₅ domieszkowanego Co₃O₄ i bez tej domieszki przedstawiono na rys. 9 i 10, a dla porównania na rys. 11 pokazano dyfraktogram PbNb₂O₆ i PbNb₂O₇ wg Goodmana^{2/}. Być może jej ilość jest zbyt mała do wykrycia tą metodą. W tablicy IV przedstawiono wyniki badań niektórych parametrów elektrycznych próbek.

Poszczególne próbki oznaczono następującymi symbolami:

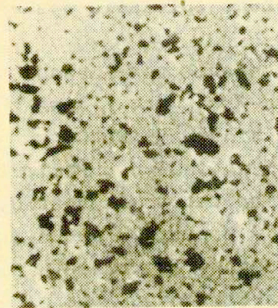


Te same zestawy z dodatkiem 0,1% wag. Co₃O₄ oznaczono: 60/40/o/0,1Co i 60/40/k/0,1Co.

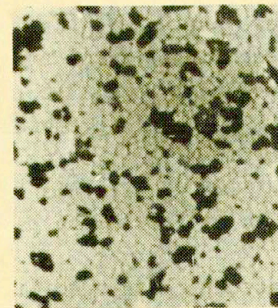
0h
d=1,26 μm



0,5h
d=1,64 μm



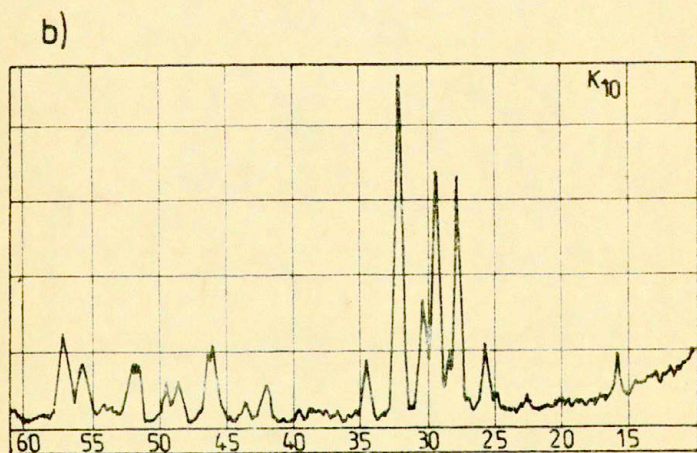
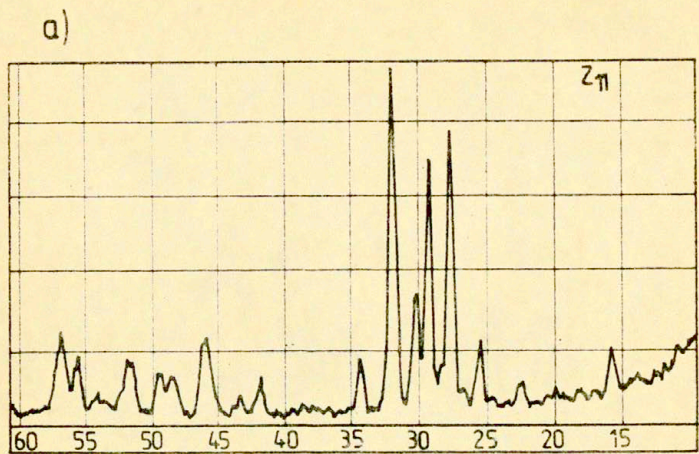
5,0h
d=1,80 μm



1000x

3000x

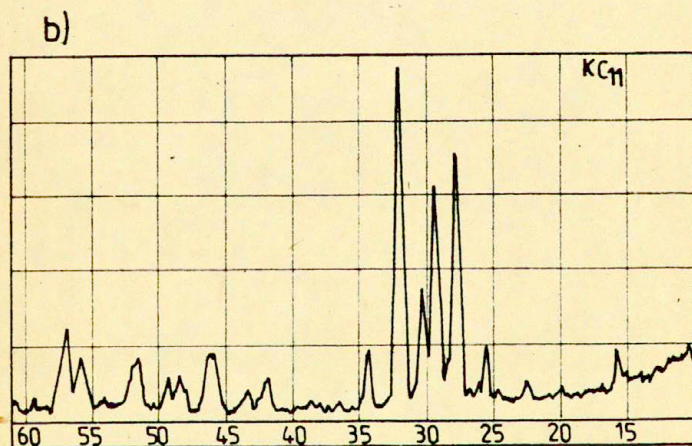
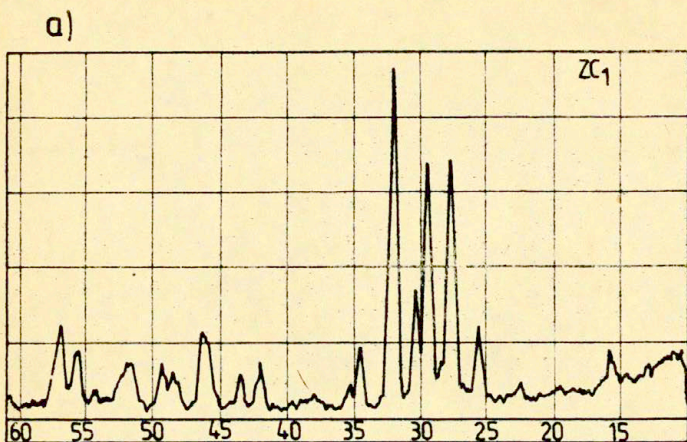
Rys. 8. Tworzywo $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_5$ z Nb_2O_5 /o/
Temperatura spiekania 1270°C.



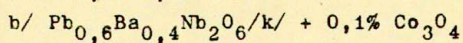
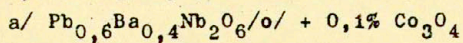
Rys. 9. Dyfraktogramy próbek:

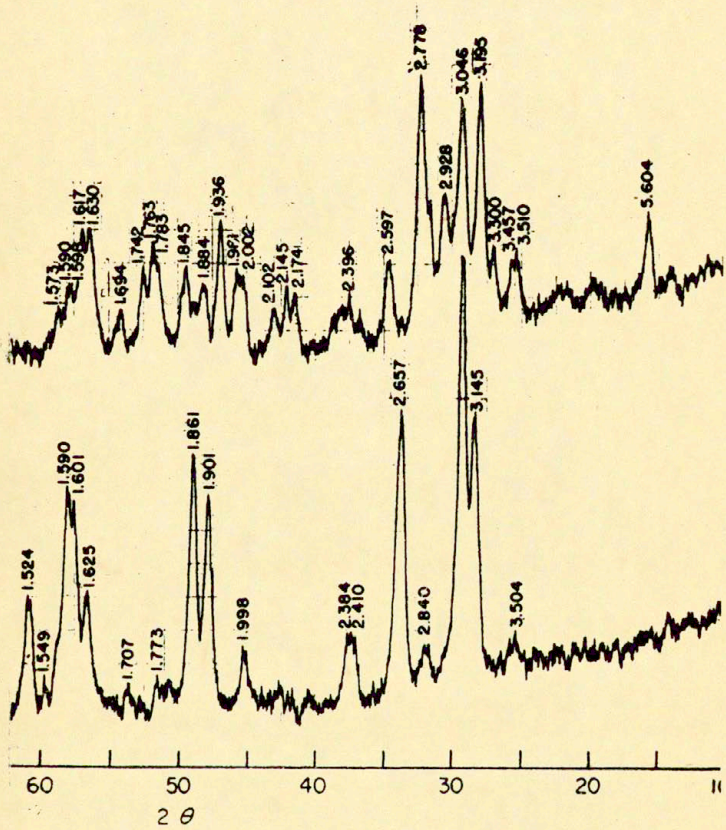
a/ $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ z $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{o}/$

b/ $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ z $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{k}/$



Rys. 10. Dyfraktogramy próbek:





Rys. 11. Dyfraktogramy PbNb_2O_6 /a/ i PbNb_2O_7 /b/ wg Goodmana^{/2/}

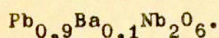
Tablica IV

Ceramiczne i elektryczne parametry spieków $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$

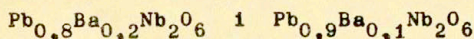
Parametry	60/40	60/40/0	Rodzaj tworzywa	60/40/0/0,1Co	60/40/K/0,1Co
Dane lit.	Studzone Powoli	Studzone Powoli	Studzone szybko	Studzone powoli	Studzone powoli
d_k [g/cm ³]	5,90 /4/	5,92	5,92	5,88	6,04
N_f [%]	~ 0 /4/	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
t_c Curie /°C/	260 /8/	260	260	245	245
k_p	0,37 /8/	0,31	0,27	0,27	0,38
ϵ' / ϵ_0	1300 /8/	1300	1330	1300	1513
$\lg \delta \times 10^{-4}$	120 /8/	120	120	120	112
Q_m	250 /8/	265	264	219	154

N - nasiąkliwość

2.3. Synteza i spiekanie tworzyw $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i



2.3.1. Charakterystyka surowców i synteza tworzyw



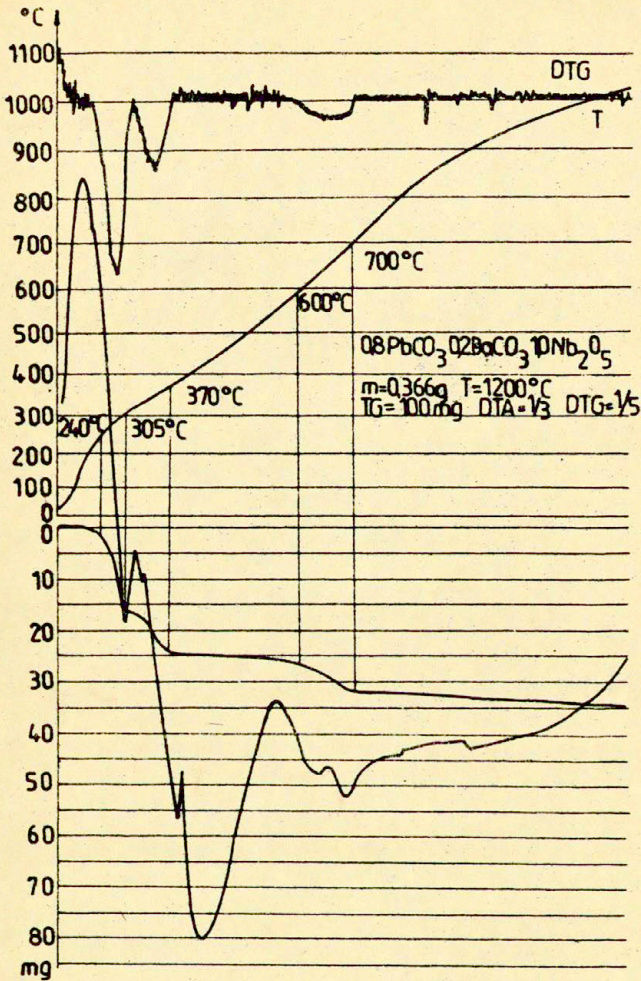
Do badań zastosowano:

surowiec	Producent	Zanieczyszczenia
$PbCO_3$ czda	POCH - Gliwice	poniżej 0,1%
$BaCO_3$ cz	POCH - Gliwice	poniżej 0,5%
Nb_2O_5	Instytut Technologii Mat. Elektronicznych we wsp. z Inst. Chemii Nieorg. Politechniki Śląskiej	poniżej 0,1%

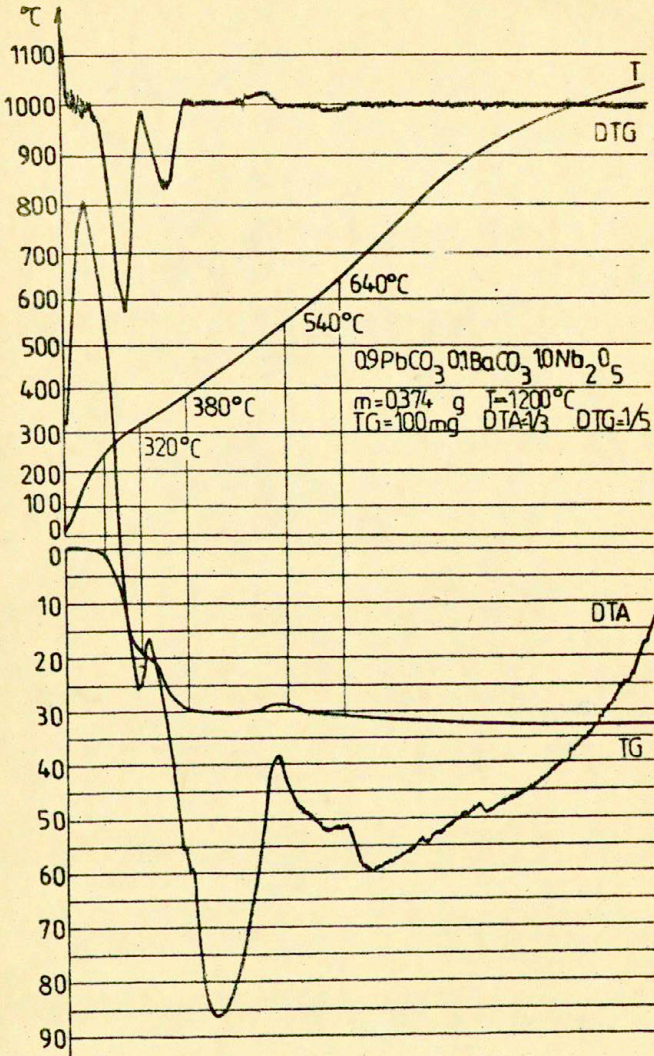
Surowce odważano na wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0,01% g, a następnie zestaw mieszano w alundowym młynku kulowym z dodatkiem etanolu przez 3 h. Po wysuszeniu mieszanki surowców dodawano 7% wag. wody i po ujednorodnieniu prasowano dyski o $\phi = 30$ mm i $H = 10$ mm. Po wysuszeniu sprasowane dyski poddawano spiekaniu reakcyjnemu /syntezie/.

Do ustalenia temperatury syntezy wykonano analizę deriwatograficzną zestawu $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$, którą przedstawiono na rys. 12 i 13.

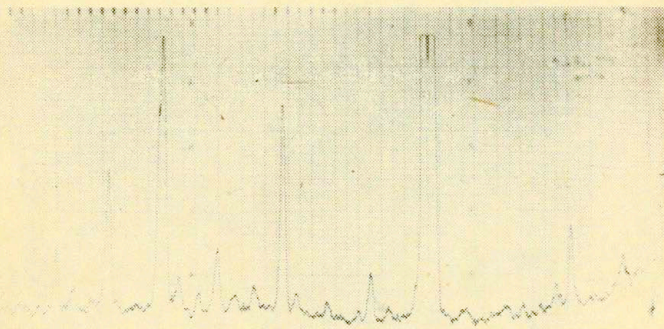
Podobnie, jak dla tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ ^{/15/}, przeprowadzono badania nad dobozem temperatury syntezy badanych tworzyw w zakresie temp. 750 - 1100°C. Badania te wykazały, że spieki zachowują wystarczającą kruchość /pozwalającą na łatwe ich rozdrobnienie i zmielenie/ do temp. 900°C. Dyfraktogram tego tworzywa po syntezie w temperaturze 900°C/2h przedstawiono na rys.14.



Rys. 12. Wyniki badań termicznych zestawu $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$



Rys. 13. Wyniki badań termicznych zestawu $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

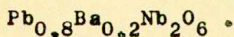


Rys. 14. Dyfraktogram tworzywa $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ - $900^{\circ}C/2h$.

Z wyżej wymienionych powodów temperaturę $900^{\circ}C$ przyjęto jako końcową temperaturę spiekania reakcyjnego. Ostatecznie ustalono następujące warunki spiekania reakcyjnego:

- szybkość wzrostu temperatury $200^{\circ}C/h$
 - maksymalna temperatura spiekania - $900^{\circ}C$
 - czas izotermicznego spiekania w $900^{\circ}C$ - 2h
 - szybkość studzenia na wolnym powietrzu po wyjęciu z $900^{\circ}C$ -
- Po ostudzeniu spieki rozkruszano wstępnie w moździerzu agalutowym i mielono w młynku alundowym z dodatkiem alkoholu etylowego w czasie 2,5h.

2.3.2. Badania nad doбором warunków spiekania tworzywa



Tworzywo przygotowywano w sposób analogiczny jak w p.

2.3.1. Z tworzywa tego z dodatkiem 5% wag. 5% roztworu PAW w wodzie formowano dyski o $\phi=20mm$ i $h=3mm$ pod ciśnieniem 30 MPa. Gęstość wyprasek w stanie surowym wynosiła ok. 60% gęstości teoretycznej tego tworzywa /gęstość teoretyczna obliczona addytywnie wynosi $6,45 kg/10^3/m^3$./

Po wysuszeniu w temp. $70^{\circ}C/12h$ próbki poddano procesowi

spiekania. Tworzywo spiekane w temperaturze 1225, 1250, 1275 i 1300°C przez 1h. Postęp temp. w piecu wynosił 300°C/h.

Studzenie próbek prowadzono dwoma sposobami:

- poprzez wyjęcie próbek z temperatury spiekania i studzenia na powietrzu /studzenie gwałtowne/
- poprzez studzenie próbek wraz z piecem.

Wyniki tych badań przedstawiono w tablicy V.

Tablica V. Własności tworzywa $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$

temp. spiekania /°C/	$\frac{d_v}{m^3} \cdot 10^3$	d_w /%/	średnia wielkość ziarna μm	sposób chłodzenia	uwagi
1225	6,04	93,6	9,0	studzenie gwałtowne a także wraz z piecem	w niektórych próbkach nierównomierny rozrost ziaren
1250	6,20	96,1	10,3		j.w.
1275	6,22	96,4	12,2		j.w.
1300	-	-	-		Płytki roztopiły się

Jak wynika z danych przedstawionych w tablicy V wysokie gęstości próbek można uzyskać spiekając je w temp. 1250 i 1275°C przez 1h. Nie zaobserwowano różnicy w gęstościach próbek studzonych gwałtownie, jak i stosunkowo wolno /ok. 300°C/h/ wraz z piecem. Podobnie, jak w przypadku tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$, występuje w próbkach nierównomierny rozrost ziaren, szczególnie widoczny w temp. 1275°C. Przykładowe mikrostruktury tego tworzywa spiekane w powyższych temperaturach przedstawiono na rys.15.

Wybrane próbki spiekane w temp. 1225, 1250 i 1275°C przez 1h/ studzonych dwoma sposobami/, po naniesieniu na nie pasty srebrnej, poddano procesowi polaryzacji w oleju silikonowym w temp. 160°C przy napięciu 2,0 kV/mm/ w analogicznych warunkach jak próbki tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$.

W warunkach tych otrzymanych próbek nie udało się spolaryzować.

2.3.3. Badania nad doborem warunków spiekania



Tworzywo przygotowywano w sposób opisany w p. 2.3.1..

Z tworzywa tego prasowano dyski o $\phi=20$ mm i $h=3$ mm pod ciśnieniem 30 MPa. W celu zwiększenia wytrzymałości surowych kształtek oraz polepszenia własności reologicznych proszku, dodawano 5% wag. 5% roztworu polialkoholu winylowego w H_2O . Wyprasowane kształtki suszono w temp. $70^\circ\text{C}/12\text{h}$. Gęstość względna surowych wyprasek wynosiła $55 \pm 60\%$ gęstości teoretycznej tego tworzywa.

Jak podaje Lane^{6/} tworzywo $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ należy spiekać w temp. $1300^\circ\text{C}/1\text{h}$. W celu sprawdzenia i ewentualnie potwierdzenia takich warunków spiekania tego tworzywa, wykonane próbki spiekano w tej temp. przy postępie temp. $300^\circ\text{C}/\text{h}$. Okazało się, że w tej temp. próbki stopiły się, a ze stopu wykryształizowały kryształy w kształcie igieł, co przedstawiają zdjęcia wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym na rys. 16.

Z uwagi na fakt roztopienia się tworzywa w 1300°C podjęto próbę doboru warunków spiekania badanego tworzywa.

Wyniki tych badań przedstawiono w tabelicy VI.

Z tabelicy VI wynika, że już w temperaturze 1225°C uzyskuje się wysokie gęstości próbek, dochodzące do 94% gęstości teoretycznej.

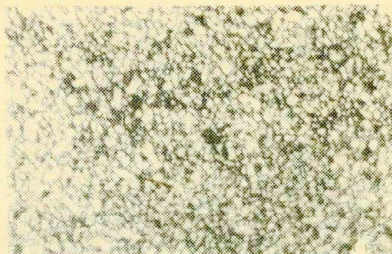
Najwyższą gęstość uzyskano spiekając to tworzywo w 1250°C przez 3h, dochodzącą do ok. 96% gęstości teor. t.

Należy jednak podkreślić, że w przypadku spiekania w czasie 3 i 5 godzin, obserwowano nierównomierny rozrost ziaren.

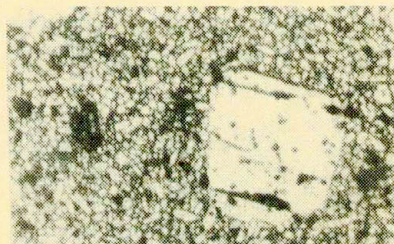
Widoczne to było nawet gołym okiem. Obserwowano powstawanie igłowych kryształów we wszystkich warunkach spiekania podanych w tabelicy VI.

Charakterystyczną cechą spiekania tego tworzywa był fakt, że nierównomierny rozrost ziaren nie zawsze

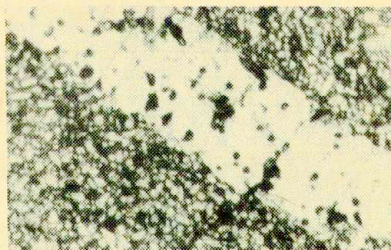
1225°C/1h



1250°C/1h



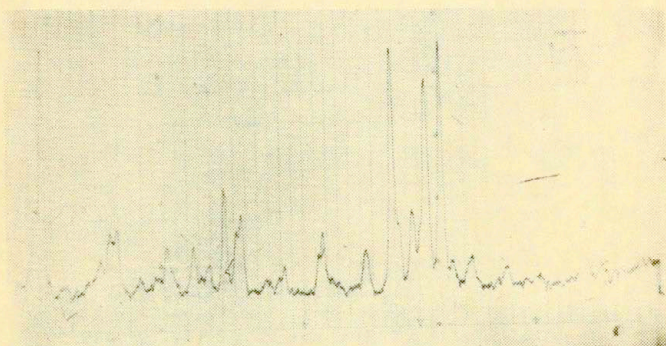
1275°C/1h



Rys. 15. Mikrostruktury tworzywa $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6 - 0,1\% \text{Co}_3\text{O}_4$
Powiększenie 250x.

był obserwowany, nawet w przypadku spiekania dwóch próbek obok siebie w identycznych warunkach. Bywały przypadki, że jedna próbka miała wyraźnie kryształy w kształcie długich igieł /często o długości kilku mm/, a druga nie. Średnią wielkość ziaren /tablica VI/ mierzono za pomocą mikroskopu MIN-8 z przystawką zliczającą ELTINOR, na zglądach próbek wytrawionych termicznie w temp. ok. 50°C niższej od temperatury spiekania. Przykładowe mikrostruktury próbek tworzywa

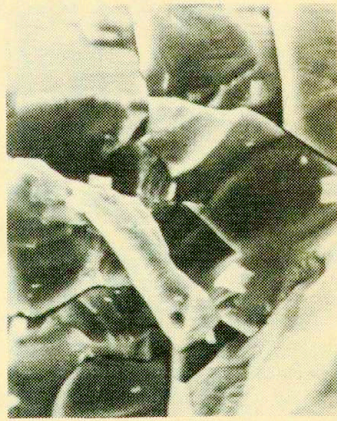
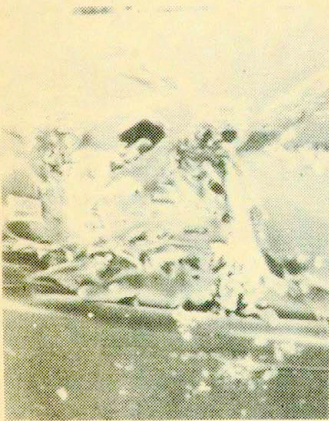
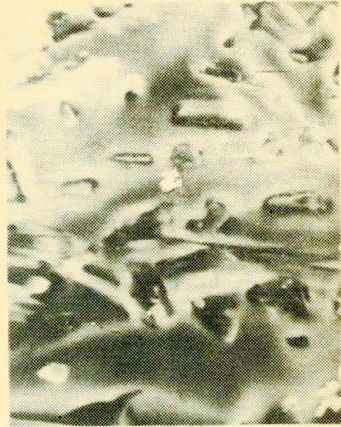
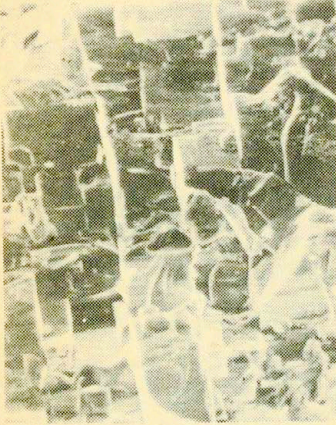
$Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ z dodatkiem 0,1% Co_3O_4 spiekanych w temp. 1250°C w czasie 0,5, 1, 3, 5 godzin przedstawiono na rys. 17. Próbkę spiekane w 1250°C/1h poddano badaniom rentgenowskim. Dyfraktogram badanego tworzywa pokazano na rys. 18.



Rys. 18. Dyfraktogram tworzywa $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ spiekanego w temp. 1250°C/1h, szybkie studzenie.

Z porównania dyfraktogramu na rys. 18 z dyfraktogramem ferroelektrycznej odmiany $PbNb_2O_6$ /rys.11/ wynika, że tworzywo $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ spiekane w 1250°C/1h krystalizuje w układzie identycznym z $PbNb_2O_6$.

Próbki spiekane w 1225°C/1h, 1250°C/1h i 1275°C/1h poddano procesowi polaryzacji w oleju silikonowym, w temp. 160°C przy napięciu 2 kV/mm/ w warunkach identycznych do polaryzacji tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ /. Próbek tych nie udało się jed-



1000x

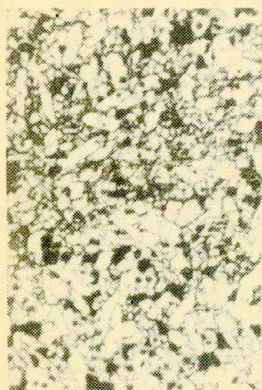
3000x

Rys. 16. Tworzywo $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 0,1\% \text{Co}_3\text{O}_4$
spiekane w 1300°C .

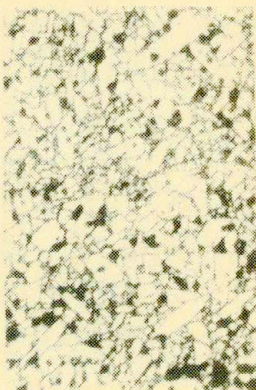
Tablica VI. Gęstość i wielkość spieków $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$

temp. spiekania °C	czas spiekania h	d_v	d_w %	średnia wielkość ziarna μm	Uwagi
1200	0,5	5,91	89,3	4,8	nierównomierny rozkład ziarna j.w.
	1,0	5,90	89,1	5,5	
	3,0	5,96	90,0	8,1	
	5,0	6,02	90,9	9,2	
1225	0,5	6,15	92,9	6,8	nierównomierny rozkład ziarna j.w.
	1,0	6,18	93,3	9,1	
	3,0	6,20	93,5	15,0	
	5,0	6,21	93,8	16,6	
1250	0,5	6,18	93,3	8,2	nierównomierny rozkład ziarna j.w.
	1,0	6,24	94,3	9,2	
	3,0	6,35	95,9	16,6	
	5,0	6,32	95,5	27,8	
1275	0,5	6,23	94,1	8,6	nierównomierny rozkład ziarna próbki stopiły się
	1,0	6,25	94,4	9,7	
	3,0	6,26	94,6	21,0	
	5,0	-	-	-	

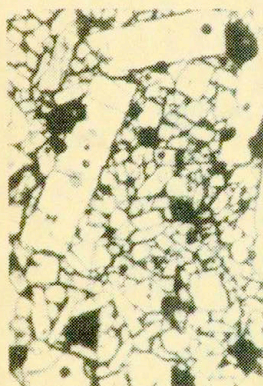
- Uwagi: /1/ gęstość względna w stanie surowym wynosiła ok. 59% gęstości teoretycznej tworzywa
- /2/ gęstość teoretyczna tworzywa obliczona addytywnie wynosi $6,62 \text{ g/cm}^3$



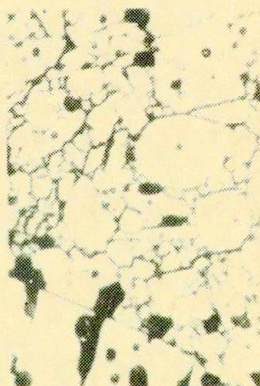
0,5 h



1,0 h



3,0 h



5,0 h

Rys. 17. Mikrostruktura tworzywa $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 0,1\% \text{Co}_3\text{O}_4$ spiekanego w 1250°C przez 0,5, 1, 3, 5 godz. powiększenie 250x.

nak spolaryzować w tych warunkach.

W celu wyjaśnienia przyczyn braku polaryzacji próbek poddano je obserwacji w mikroskopie skaningowym. Zdjęcia tworzywa $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ po polaryzacji w temp. $160^{\circ}C$ przy napięciu 2 kV/mm przedstawiono na rys. 19 i 20.

Ze zdjęć przedstawionych na rys. 19 /pow. 3000 i 10000x/ widać, że zarówno w próbkach studzonych wraz z piecem, jak i studzonych szybko / na wolnym powietrzu/, widoczne są mikropełnięcia o wielkości $0,1 + 0,7$ um. Mikropełnięć tych nie widać na próbkach tworzywa $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ /rys.20/ polaryzowanych w tych samych warunkach. Mikropełnięcia te spowodowane są prawdopodobnie niewłaściwie dobranymi warunkami polaryzacji tworzywa $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$.

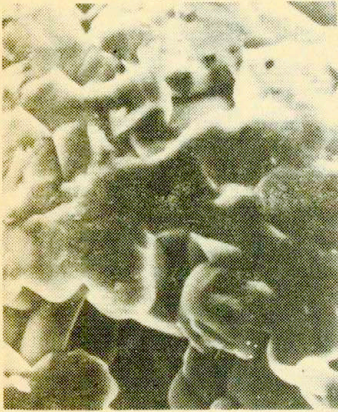
W związku z tym postanowiono przeprowadzić badania nad doborem warunków polaryzacji próbek z tworzywa $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$.

2.3.4. Polaryzacja próbek z tworzyw: $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$

W celu doboru warunków polaryzacji wybrano próbki spiekane w $1250^{\circ}C/1h$ /studzone szybko/.

Próbki do polaryzacji szlifowane były dwustronnie, myte i odtłuszczone w toluenie w płucze ultradźwiękowej, a następnie nanoszone na nie elektrody z tzw. "zimnego" srebra firmy "Deguss" /zawiesina cząstek srebra w kompozycji substancji organicznych/ przy pomocy pędzelka. Po naniesieniu elektrod próbki były suszone w temp. $150^{\circ}C$ przez 0,5 h. Próbki do polaryzacji były ogrzewane w oleju silikonowym. Początkowo próby polaryzacji przeprowadzono w temp. $220 + 230^{\circ}C$. Próby te zakończyły się niepowodzeniem ze względu na "przebijanie" próbek. Również w temp. $210^{\circ}C$ przy napięciu polaryzacji 0,5 kV/mm następowało przebijanie próbek.

Dopiero po obniżeniu napięcia polaryzacji poniżej 0,5 kV/mm udało się spolaryzować w temp. $210^{\circ}C$ próbki nr 10 i 11. Jednak nadal w temp. $210^{\circ}C$ i napięciu polaryzacji 0,5 kV/mm

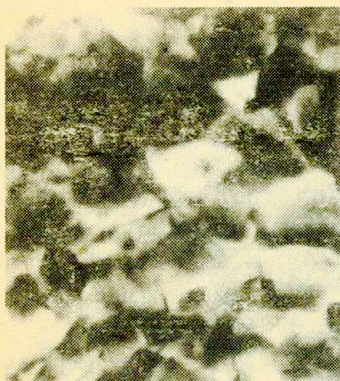


3000x

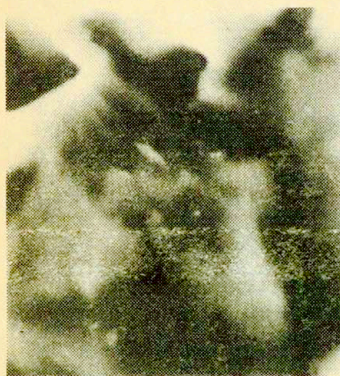


10000x

Rys. 19. Tworzywo $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 0,1\% \text{Co}_3\text{O}_4$
spiekane w $1250^\circ\text{C}/1\text{h}$ /po polaryzacji/
a/ studzone powoli
b/ studzone szybko



3000x

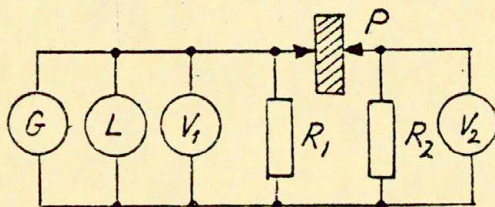


10000x

Rys. 20. Tworzywo $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6 - 0,1\% \text{Co}_3\text{O}_4$
a/ studzone powoli
b/ studzone szybko

następowało częściowe przebijanie próbek. Próbkę nr 12 polaryzowano w temp. 210°C regulując napięcie polaryzacji tak, aby przez próbkę nie płynął prąd większy od 0,1 mA. Dało to w efekcie napięcia: przy $t=210^{\circ}\text{C}$ - 0,25 kV/mm, a przy $t=150^{\circ}\text{C}$ - 0,89 kV/mm i $t=100^{\circ}\text{C}$ - 2 kV/mm.

Dalsze próby polaryzacji prowadzono metodą impulsową. Warunki polaryzacji przedstawiono w tabelicy VII. Pomiaru przeprowadzono przy pomocy układu pomiarowego - rys. 21.



Rys. 21. Układ pomiarowy stosowany do polaryzacji impulsowej
G-generator, L-licznik częstotliwości, V_1, V_2 - woltomierz, R_1, R_2 - rezystory, P-badana próbka.

W tablicach VIII i IX przedstawiono wyniki pomiarów elektrycznych tych próbek. W tabelicy tej stosowano następujące oznaczenia:

- $c_0, \text{tg } \delta_0$ - pojemność, współczynnik stratności przed polaryzacją,
- $c, \text{tg } \delta$ - pojemność, współczynnik stratności po polaryzacji
- $R / \Omega /$ - rezystancja izolacji
- ϱ - rezystancja skośna

$$\varrho = R \frac{S}{d} \quad / \Omega \text{ cm} /$$

gdzie:

- R - rezystancja izolacji / Ω /
- S - powierzchnia elektrody / cm^2 /
- d - odległość między elektrodami / cm /

Tablica VII. Warunki polaryzacji próbek prądem impulsowym.

nr próbki	temp. polar. °C	czas trwania /s/ impulsu	czas przerwy	czas polaryzacji min	maks.napięcie w impulsie kV/mm
$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$					
14	170	8,5	60	30+60	3,0
15	170	8,5	60		3,0
16	170	8,5	60		3,0
$Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$					
VII	170	15	12	30+60	3,4
VIII	170	18	12		3,2
IX	170	20	12		3,5
X	180	25	12		4,0
XI	170	22	12		3,7
XII	170	22	12		3,7

Wszystkie próbki studzono w oleju silikonowym do temp. 70°C.

Tablica VIII. Własności elektryczne próbek z tworzywa $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ polaryzowanych impulsowo.

własności	nr próbki					
	10	11	12	14	15	16
δ /mm/	16,65	16,65	16,65	16,65	16,65	16,65
h /mm/	2,13	1,98	1,93	2,07	2,27	2,27
C_0 /pF/	338	364	374	332	299	300
$\text{tg } \delta_0 \cdot 10^{-4}$	109	155	156	119	107	113
C /pF/	331	355	358	316	285	284
$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	445	550	178	150	108	115
$R \cdot 10^{11}$ / Ω /	6	1,2	1,1	4	6	5,5
$\varrho \cdot 10^{11}$ / Ωcm /	61,3	13,1	12,4	42	57,5	52,7
ξ_{33}^T / ξ_0	366	365	358	339	336	334
f_r /kHz/	127,23	127,44	126,46			
f_{ar} /kHz/	128,30	128,64	127,51			
$\Delta f / f_r$ /%/	0,84	0,942	0,83			
U_2 /mV/	129	142	143			
R_d / Ω /	4330	3820	3790			
Q_m	51,8	48,9	55,8			
k_p	0,145	0,155	0,14			
f_{gr} /MHz/	0,879	0,938	0,946	0,811	0,752	0,856
f_3 /MHz/	2,447	2,619	2,622	2,433	2,201	2,481
k_t	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tablica IX. Własności elektryczne próbek z tworzywa $\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ polaryzowanych impulsowo.

własności	nr próbki					
	VII	VIII	IX	X	XI	XII
ϕ /mm/	16,65	16,65	16,65	16,65	16,65	16,65
h /mm/	1,63	1,85	1,87	1,81	1,87	1,90
C_0 /pF/	323	297	270	305	269	267
$\text{tg } \delta_0 \times 10^{-4}$	114	121	128	353	111	110
C /pF/	314	276	253	284	268	260
$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	103	108	93	180	123	91
$R \times 10^{11} / \Omega /$	7	4,4	12	4,8	4	6
$\rho \times 10^{11} / \Omega \text{ cm} /$	93,4	51,7	139	57,7	46,5	68,7
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	265	265	245	266	260	256
f_r /kHz/	119,92	120,98	115,92	115,97	116,52	114,03
f_{ar} /kHz/	122,15	123,67	118,20	117,64	118,93	116,17
$\Delta f / f_r$ %/	1,85	2,22	1,96	1,44	2,06	1,87
U_2 /mV/	119	109	88	102	94	90
R_d / Ω /	4720	5230	6670	5640	6190	6510
Q_m	24,0	20,5	20,6	29,7	19,9	21,9
k_p	0,21	0,25	0,215	0,185	0,225	0,21
f_{gr} /MHz/	0,018	0,932	0,850	0,850	0,905	0,860
f_3 /MHz/	3,027	2,710	2,550	2,650	2,535	2,450
k_t	0,2	0,2	0,2	0,31	0,2	0,2

$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ - stała dielektryczna

$$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = \frac{C}{8,85 \cdot 10^{-12} \text{S/d}}$$

gdzie: C - pojemność próbki /F/
 S - powierzchnia elektrody /m²/
 d - odległość między elektrodami /m/

- f_r /kHz/ - częstotliwość rezonansowa drgań radialnych
 f_{ar} /kHz/ - częstotliwość antyrezonansowa drgań radialnych
 U_2 /mV/ - napięcie mierzone przez V_2 /patrz układ pomiarowy rys. 21/ podczas pomiaru częstotliwości f_r
 R_d / Ω / - Rezystancja dynamiczna - rezystancja rezonatora odpowiadająca modułowi impedancji przy częstotliwości rezonansowej, zgodnie ze stosowanym układem pomiarowym czwórnika typu $\overline{\pi}$

$$R_d = R_2 / \frac{U_1}{U_2} - 1/$$

gdzie: R_2 - rezystor czwórnika 825 Ω
 U_1 - napięcie wejściowe /V₁/ - 800 mV
 U_2 - napięcie wyjściowe /V₂/ - /mV/

Q_m - dobroć mechaniczna rezonatora wyrażona wzorem:

$$Q_m = \frac{2\pi f_r L_d}{R_d}$$

gdzie: L_d - indukcyjność dynamiczna

$$L_d = \frac{10^9}{8\pi^2 C f_r / f_{ar} - f_r /}$$

k_p - współczynnik sprzężenia elektromechanicznego dla drgań radialnych

- f_g - częstotliwość rezonansowa drgań grubościowych /MHz/
 f_3 - owerton drgań grubościowych /MHz/
 k_t - współczynnik sprzężenia elektromechanicznego dla drgań grubościowych.

3. Omówienie wyników pracy

W pracy przedstawiono aktualne poglądy na otrzymywanie piezoelektrycznych tworzyw ceramicznych z czystego i domieszkowanego niobanu ołowiu oraz badania własne nad opracowaniem technologii wytwarzania tych tworzyw w zastosowaniu do konstrukcji przetworników ultradźwiękowych dla potrzeb medycznych. Ten stosunkowo wąski zakres zastosowania opracowywanych tworzyw stwarzał konieczność opracowania tworzyw charakteryzujących się szczególnymi własnościami, a mianowicie stosunkowo dużymi współczynnikami drgań grubościowych, małą dobrocią mechaniczną oraz stosunkowo małą, jak na dielektryki, przenikalnością dielektryczną / $\epsilon^T / \epsilon_0 = 250/$.

Z danych literaturowych wynika, że parametry takie spełnia przede wszystkim czysty metanioban ołowiu oraz szereg jego roztworów stałych /z Ba^{2+} , Bi^{3+} , itp./ . Wielu autorów wskazuje, że spiekanie czystego metaniobanu ołowiu metodą konwencjonalną /bezcisnieniową/ następuje z wieloma trudnościami, wśród których należy przede wszystkim:

- /1/ występowanie w temperaturze pokojowej dwu faz:
 - paraelektrycznej i tetragonalnej
 - ferroelektrycznej rombowej
- /2/ duża porowatość spieków, wynosząca od 11 do 14%
- /3/ duże straty masy podczas spiekania spowodowane lotnością PbO i związana z tym zmiana składu spiekanego mat.
- /4/ brak możliwości regulacji struktury ziarnowej zmianą warunków spiekania /czasu i temperatury/
- /5/ wysoka temperatura spiekania konwencjonalnego /ok. $1300^{\circ}C$ / zbliżona do temperatury topnienia czystego $PbNb_2O_6$, wynoszącą $1340^{\circ}C$.

Trudności tych można uniknąć stosując metodę spiekania pod

ciśnieniem czystego metaniobanu ołowianego lub też stosując domieszki, takie jak np. Bi^{3+} , Ba^{2+} , obniżające temperaturę jego spiekania konwencjonalnego. Z danych literaturowych wynika, że jedną z najkorzystniejszych domieszek jest domieszka Ba^{2+} . Podstawienie Pb^{2+} kationami Ba^{2+} powoduje początkowo zmniejszenie zniekształcenia rombowego sieci PbNb_2O_6 , a następnie prowadzi do pojawienia się paraelektrycznej fazy tetragonalnej. Faza ta pozostaje tetragonalną zarówno powyżej jak i poniżej temperatury Curie. Ponadto ceramika z czystego niobanu ołowianego w temperaturze pokojowej jest silnie naprężona i reorientacja domen wymaga znacznego napięcia elektrycznego. Napięcie niezbędne do polaryzacji ceramiki niobanowej w temp. $200\text{--}250^\circ\text{C}$ wynosi ok. 4 kV/mm . Częściowe zastąpienie atomów ołowiu atomami baru redukuje te naprężenia, wzmacnia polaryzowalność ceramiki i obniża napięcie potrzebne do reorientacji domen. Ponadto do zalet tworzyw ceramicznych otrzymywanych w układzie $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ należy zaliczyć bardzo szeroki zakres ich zastosowania:

- /1/ część tworzyw charakteryzuje się dużym współczynnikiem sprężenia elektromechanicznego i wysoką stałą dielektryczną, co jest przydatne dla zastosowań przetwornikowych.
- /2/ inne posiadają stosunkowo duży współczynnik sprężenia elektromechanicznego i mały współczynnik dobroci mechanicznej Q_m , co z kolei jest przydatne w badaniach ultradźwiękowych,
- /3/ wreszcie część tworzyw z tego układu wykazuje bardzo dobre własności piroelektryczne, stwarzające możliwość ich zastosowania w detekcji podczerwieni.

Podawane w literaturze informacje odnośnie syntezy, spiekania i polaryzacji tworzyw niobanowych są bardzo fragmentaryczne i niekompletne. Stworzyło to konieczność opracowania szczegółowych warunków otrzymywania tych ceramicznych tworzyw piezoelektrycznych.

Przeprowadzone badania nad syntezą i spiekaniem czystego PbNb_2O_6 oraz trzech tworzyw z układu $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$.

Badania te potwierdziły duże trudności w otrzymaniu gęstych spieków PbNb_2O_6 metodą konwencjonalnego, związane z dużą lotnością PbO . Najwyższa osiągnięta gęstość spieków PbNb_2O_6 przy spiekaniu konwencjonalnym wynosiła 59% gęstości teoretycznej. Wyniki te uzyskano spiekając skalcynowaną mieszaninę PbCO_3 i Nb_2O_5 w temp. 1250°C przez 0,5 godz. Natomiast znacznie lepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu metody spiekania pod ciśnieniem. Maksymalna gęstość spieków PbNb_2O_6 otrzymanych tą metodą wynosiła 96% gęstości teoretycznej i odpowiadała następującym warunkom spiekania: temp. 1200°C , ciśnienie 50 MPa i czas izotermicznego spiekania 90 minut. Jednak u wielu otrzymanych próbek występowały wady teksturalne /pęknięcia, niejednorodności i rozwarstwienia/, które znacznie utrudniały lub wręcz uniemożliwiały otrzymanie z nich elementów przetwornikowych. Ponadto stwierdzono bardzo silne własności korozyjne niobanu ołowianego w stosunku do platyny i tlenku cyrkonu, co uniemożliwiało zastosowanie tych materiałów jako materiałów rozdzielających, zapobiegających przywieraniu spieku do ścianek matrycy i stempli. Najlepszym materiałem /choć jeszcze dalekim od doskonałości/ rozdzielającym był drobny proszek elektrokorundowy.

Dla eliminacji zaobserwowanych wad spieków PbNb_2O_6 otrzymanych metodą spiekania pod ciśnieniem konieczne jest opracowanie tworzyw bardziej odpornych na korozję, np. zbadanie możliwości wykorzystania do tego celu tworzyw z układu $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2$.

W związku z trudnościami w uzyskaniu kształtek przetwornikowych ze spieków czystego PbNb_2O_6 rozpoczęto badania nad syntezą i spiekaniem tworzyw w układzie $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$.

W 1983 r. autorzy wykazali możliwość zastosowania do syntezy ceramicznych tworzyw piezoelektrycznych tego typu pięciotlenku niobu produkcji krajowej. Badania te wykonano dla tworzywa o składzie $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ syntezując go z Nb_2O_5 odczynnikowego oraz z wyprodukowanego według technologii opracowanej w kraju. Stwierdzono, że surowiec krajowy zapewnia możliwość uzyskania tworzyw o identycznych własnościach,

jak tworzywa wykonane z Nb_2O_5 - odczynnikowego.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano płytki przetwornikowe o następujących parametrach:

$d_v = 5,9 \text{ g/cm}^3$, $t_{\text{Curie}} = 260^\circ\text{C}$, $k_p = 0,37$, $\varepsilon^T/\varepsilon_0 = 1300$ oraz

$Q_m = 154\text{--}256$. Parametry te nie były jeszcze zadawalające dla potrzeb zastosowań przetworników piezoelektrycznych w aparaturze medycznej.

Dalsze badania w 1984r koncentrowały się na tworzywach typu $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ o $x \leq 0,2$. Badania przeprowadzono dla tworzyw $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ syntezowanych z Nb_2O_5 produkcji krajowej. Stwierdzono, że dla uzyskania właściwej struktury tych tworzyw konieczne jest gwałtowne studzenie spieków /do temp.pokojoyej/ od maksymalnej temp. izotermicznego spiekania, wynoszącej 1250°C / czas izotermicznego spiekania 1 godz./.

Duże trudności napotkano z polaryzacją otrzymanych w tych warunkach spieków. Badania wykazały, że największy stopień polaryzacji można uzyskać przez polaryzację impulsową. Spolaryzowane tą metodą próbki posiadały następujące parametry:

$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ / $d_v = 6,22 \text{ g/cm}^3$, $t_{\text{Curie}} = 435^\circ\text{C}$, $k_p = 0,15$

$$\varepsilon^T/\varepsilon_0 = 360, Q_m = 50/$$

$Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ / $d_v = 6,35 \text{ g/cm}^3$, $t_{\text{Curie}} = 490^\circ\text{C}$, $k_p = 0,22$

$$\varepsilon^T/\varepsilon_0 = 258, Q_m = 21/$$

Badania te stworzyły podstawy do opracowania technologii małoseryjnej produkcji tych elementów piezoelektrycznych. Dalsze prace nad wytwarzaniem ceramiki piezoelektrycznej na przetworniki ultradźwiękowe do aparatury medycznej powinny obejmować opracowanie następujących zagadnień:

/a/ badania nad doбором warunków spiekania pod ciśnieniem i doбором warunków polaryzacji tworzyw piezoelektrycznych

z czystego PbNb_2O_6 , ze szczególnym uwzględnieniem problemu doboru ceramicznych materiałów konstrukcyjnych na matryce i stemple, np. z tworzyw układu $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2$,

- /b/ badania nad doborem warunków spiekania bezciśnieniowego i pod ciśnieniem oraz warunków polaryzacji tworzyw typu $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ o $x \leq 0,1$,
- /c/ badania nad wpływem innych domieszek, a szczególnie Bi^{3+} na spiekanie piezoelektrycznych tworzyw niobanowych.

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd literatury na temat syntezy, spiekania i polaryzacji tworzyw opartych na meta-niobanie ołowiwym, ze szczególnym uwzględnieniem układu $PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6$.

W części doświadczalnej przedstawiono wyniki badań własnych nad syntezą, formowaniem, spiekanem i polaryzacją tworzyw $PbNb_2O_6$, $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$, $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$. Uzyskano tworzywa o wysokich gęstościach względnych, stosunkowo dużych współczynnikach sprzężenia elektromechanicznego drgań grubościowych i w przypadku tworzyw $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Nb_2O_6$ i $Pb_{0,9}Ba_{0,1}Nb_2O_6$ o niskich wartościach dobroci mechanicznej Q_m .

Literatura

1. M.H.Francombe., B.Lewis., Acta Cryst.,/1958/, 11, 696.
2. G.Goodman., J.Am.Cer.Soc.,/1953/, 36, 11, s.368-372.
3. W.Pajewski., Piezoelectric ceramics of barium and lead niobates, Electron Technology, 21, pp 51-61, Institute of Electron Technology, P.A.Si., Warsaw 1969.
4. K.E.Nelson., R.L.Cook., J.Am.Cer.Soc.,/1959/, 42, 138.
5. Y.Nakamuro., H.J.Igrashi., T.Taniai., K.Okazaki., Cer.Bull. 58, 9, /1979/, s.855-56.
6. R.Lane., D.L.Mack., K.R.Brown., Trans.and J.Brit.Cer.Soc., /1972/, 71, 1, s.11-22.
7. B.Jaffe., W.R.Cook., H.Jaffe., Piezoelectric Ceramics, London and New York, 1979.
8. A.V.Ilyin., G.G.Palmer., V.J.Popoff., US Patent 3,222,283, Dec.7.1965.
9. W.A.Isupow., W.J.Kosiakow., Żurnal Tech.Fiz.,/1958/, 28, 10,.
10. I.A.Gozman., Piezoelektricheskiye materialy w elektronnoj technike, Moskwa, 1965.
11. J.Ranschowski., Z.Puff., J.Raabe., J.Pure Appl.Ultrason., 5/1983/, s.41-43.
12. J.Raabe., M.Szafran., E.Bobryk., M.Fangrat., Zastosowanie tworzyw wysokokorundowych w technologii wytwarzania ceramiki piezoelektrycznej., ref. opublik. w materiałach Konf.Nauk.Techn.Nowości w technologii, metodach badań i w zastos. mat. ogniotrwałych, Gliwice 1983.
13. S.Gąsiorek., Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika, z.40, Kraków 1979.
14. S.Gąsiorek., Proc.Int.Conf., Sept.-Oct.1980, Japan, s.59-63.
15. J.Raabe., M.Szafran., Synteza i spiekanie tworzyw piezoelektrycznych w układzie $PbNb_2O_6-BaNb_2O_6$, Mat.Konf. Elektryczne i akustyczne metody badań materiałów, Jabłonna 1983, w druku.