

05;12

Ударно-волновая активация порошков высокотемпературных сегнетоэлектриков

© Е.М. Кузнецова, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская,
Л.А. Шилкина, А.Н. Клевцов

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета
E-mail: esmit@krinc.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2000 г.

Установлена возможность ударно-волновым нагружением на различных технологических стадиях оказать существенное влияние на дефектное состояние порошков LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Это, наряду с их измельчением, позволило резко снизить температуры синтеза и спекания при одновременном повышении относительной плотности и степени совершенства кристаллической структуры изготовленных керамик. Достигнутые эффекты могут упростить технологию получения рассматриваемых объектов.

Большой интерес для высокотемпературной пьезотехники представляют сегнетоэлектрики с экстремально высокими температурами Кюри (T_c) как самостоятельные основы материалов или компоненты более сложных композиций. Среди них: метаниобат лития LiNbO_3 (1) с $T_c \sim 1220^\circ\text{C}$, а также пирониобаты стронция $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (2) и кальция $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (3) с самыми высокими среди известных (и "доступных"¹) сегнетоэлектриков T_c , равными соответственно 1340 и 1830°C. В наибольшей степени перспективные возможности этих объектов были реализованы лишь в материалах на основе (1). Соединения (2, 3) до сих пор остаются малоизученными и в связи с этим не использованными в практике. Причина их невостребованности — в невозможности достижения высоких значений плотности в обычных условиях керамической технологии. Это связано с низкой реакционной активностью шихт и затрудненностью уплотнения пресс-порошков, обуславливающих чрез-

¹ Такими же или несколько более высокими T_c обладают только три соединения, содержащие лантаниды: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_c = 1530^\circ\text{C}$), $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_c = 1755^\circ\text{C}$), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_c = 1850^\circ\text{C}$).

вычайно высокие температуры синтеза ($T_1 > 1300^\circ\text{C}$) и спекания ($T_2 > 1400^\circ\text{C}$).

Заметно повлиять на процесс получения (2, 3) не удалось, используя многие технологические приемы, в том числе диспергирование основного сырьевого компонента Nb_2O_5 . В настоящей работе предпринята попытка высокоэнергетическим воздействием на порошки путем их ударно-волнового нагружения (УВН) на различных технологических стадиях существенно активизировать шихты и синтезированные продукты и, как результат, повысить плотность керамик при значительно сниженных T_1 и T_2 .

Взрывной обработке подвергались либо шихты (P), либо синтезированные порошки (C), либо продукты после второго промежуточного обжига (П), а также использовались комбинации P-C- и P-П-режимов². Синтез (1), а также LiTaO_3 (4) осуществлялся при 770°C в течение 4 часов (2, 3) получали путем последовательных многократных обжигов при повышающихся температурах ($800, 1000^\circ\text{C} \dots$) с измельчением промежуточных спеклов. Спекание осуществлялось при фиксированных температурах из интервалов $1000 \div 1180$ (1), $1000 \div 1400$ (2, 3), $1000 \div 1300$ (4). Оценка качества производилась по результатам рентгенофазового анализа, определения параметров элементарных ячеек и степени совершенства (дефектности) кристаллической структуры (интегральной ширине дифракционных линий b_{hkl} , микродеформациям $\Delta d/d$, вероятности появления ошибки упаковки α , среднеквадратичному значению смещений атомов из регулярных положений $\sqrt{\bar{U}^2}$), а также величинам измеренной ρ_1 , рентгеновской ρ_2 и относительной $\rho_3(\rho_1/\rho_2)$ плотностей керамик.

На рис. 1, а представлены T_1 , при которых кристаллизовались беспримесные (2, 3), и T_2 изготовленных из них керамик с $\rho_3 = 0.95 \pm 0.02$ в зависимости от стадий УВН. Наибольшее снижение T_1 характерно для воздействия на промежуточно обожженные образцы (П) ($T = 1000^\circ\text{C}$). При спекании максимальный эффект достигался в порошках, прошедших двойную P-П-обработку. В обоих случаях температура снизилась на 200 градусов. Самые высокие ρ_3 также реализовались при использовании комбинированного режима. Некоторое снижение ρ_3 при $T > 1150^\circ\text{C}$ в (2) с П-обработкой явилось следствием неоднородности состава за

² Эксперименты проведены Рогозиным В.Д. (г. Волгоград) на разработанной и сконструированной им установке [1].

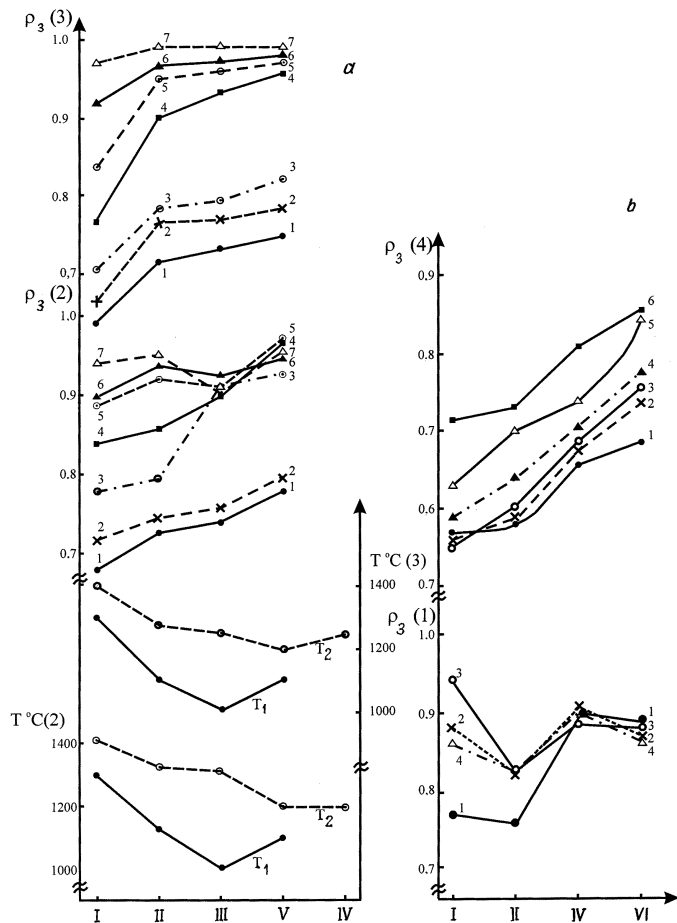


Рис. 1. Зависимости T_1 , T_2 , ρ_3 от стадий УВН (I — без обработки; II — взрывная обработка шихты; III — промежуточный обжиг; IV — синтезированные порошки; V — комбинация II и III режимов; VI — комбинация II и IV режимов) для $Sr_2Nb_2O_7$ (2), $Ca_2Nb_2O_7$ (3) (a) и $LiNbO_3$ (1), $LiTaO_3$ (4) (b): a: 1 — $1000^\circ C$, 2 — $1100^\circ C$, 3 — $1150^\circ C$, 4 — $1200^\circ C$, 5 — $1250^\circ C$, 6 — $1300^\circ C$, 7 — $1400^\circ C$ (температуры спекания); b: 1 — $1000^\circ C$, 2 — $1050^\circ C$, 3 — $1100^\circ C$, 4 — $1180^\circ C$, (4 — $1150^\circ C$ для $LiTaO_3$ (4)), 5 — $1200^\circ C$, 6 — $1300^\circ C$ (температуры спекания).

счет сосуществования двух ромбических фаз с близкими параметрами элементарных ячеек³. Для (4) также характерно существенное снижение T_1 и T_2 при одновременно высоких ρ_3 (рис. 1, б)⁴. Лишь в (1) УВН не привело к ожидаемому снижению T_1 и T_2 и повышению ρ_3 (рис. 1, б). Положительный эффект УВН в (2–4), безусловно, явился следствием развиваемого высокого уровня локальных механических напряжений и температур в частицах порошка, что, несмотря на кратковременность процесса, вызвало резкую интенсификацию межчастичных взаимодействий. Последнее, в свою очередь, привело не только к измельчению порошков и, как следствие, повышению их удельной поверхности, но и к накоплению различного рода дефектов (об этом свидетельствовало уширение дифракционных линий), увеличивающих свободную энергию, что также способствовало повышению термодинамической активности. Отсутствие эффекта в (1) связано с активацией после обработки порошков процессов вторичной прерывистой рекристаллизации, сопровождающихся бурным ростом (до гигантских размеров) идеоморфных зерен, разрыхляющих и разупрочняющих керамику за счет появления микротрещин.

Во всех объектах УВН стимулировало при спекании порошков образование более совершенных структур. Это иллюстрируется рис. 2, а, на котором показаны зависимости параметров $\Delta d/d$, α , $\sqrt{U^2}$ керамик (1–4), полученных при оптимальных T_2 от стадий УВН. Во всех случаях отмечалось их уменьшение после УВН, при этом минимальные значения характерны для комбинированных режимов. Некоторое увеличение $\Delta d/d$ в (1) после Р–С-обработки, вероятно, связано с активацией рекристаллизационных процессов. На рис. 2, б представлены зависимости b_{hkl} от T_2 необработанных и обработанных (3, 4). Видно, что в (4) значительная степень дефектности (большая, чем при отсутствии обработки) сохранялась до $T_2 \leq 1000^\circ\text{C}$ (более высокие значения b_{220}). В интервале $1000 \div 1100^\circ\text{C}$ структура резко идеализировалась (b_{220}

³ Причиной этого явилось нарушение стехиометрии по Sr при высоких температурах из-за сублимации из реакционной смеси части SrO, появляющейся при $T > 900^\circ\text{C}$ в результате диссоциации не прореагировавшего SrCO₃. Процесс облегчался в механических смесях, "недосинтезированных" порошках с непрочными химическими связями и дополнительно активизировался внешними воздействиями. В (3) подобный эффект не наблюдался из-за значительно более низкой летучести СаО.

⁴ Получить целостные образцы (4) с $\rho_3 \geq 0.88$ не удалось из-за их сильного растрескивания, связанного с большой скоростью усадки заготовок при спекании.

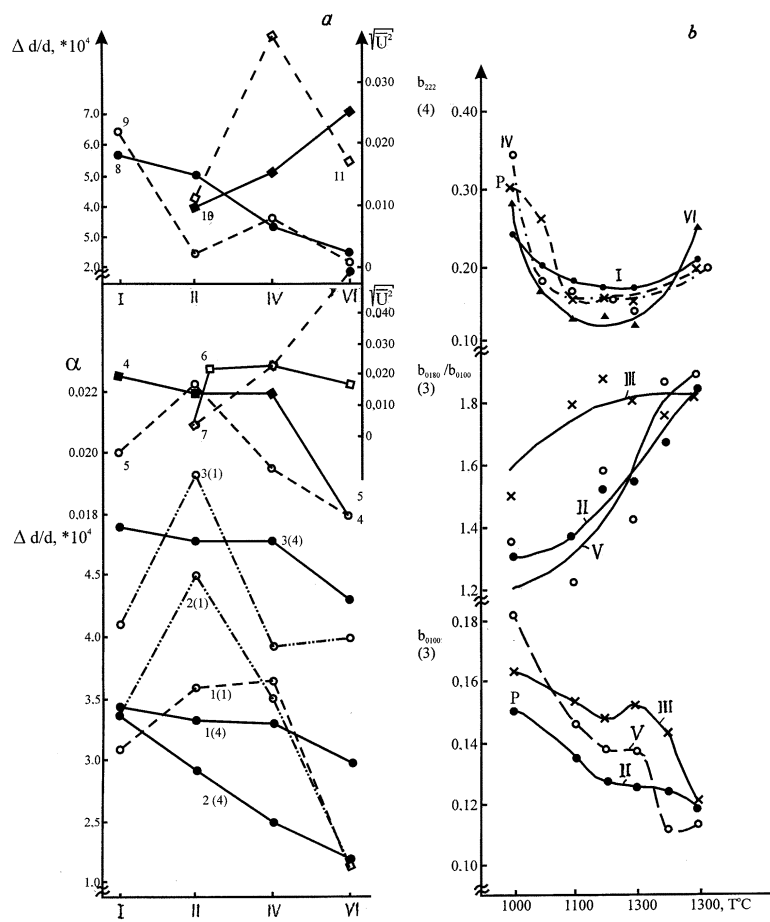


Рис. 2. *a* — зависимости от стадий УВН $\Delta d/d$ для LiNbO₃ (1), LiTaO₃ (4) (1 — в направлении 104; 2 — в направлении 110, 3 — в направлении 006), 8 — для Ca₂Nb₂O₇ (3), 9 — для Sr₂Nb₂O₇ (2) — в направлении 041; α (4 — для LiTaO₃, 5 — для LiNbO₃), $\sqrt{U^2}$ (6 — для LiTaO₃, 7 — для LiNbO₃, 10 — для Ca₂Nb₂O₇, 11 — для Sr₂Nb₂O₇). *b* — зависимости b_{hkl} (ang. deg.) от T_2 необработанных и обработанных LiTaO₃ (4), Ca₂Nb₂O₇ (3).

уменьшались), с большей скоростью после Р–С-обработки, что при высоких T_2 (1100–1200°С) привело к формированию наиболее совершенной системы (b_{220} — минимальны) (рис. 2, *b*). Такое же благоприятное действие оказал и комбинированный Р–П-режим, примененный к (3) (резкое уменьшение $b_{0.10.0}$) при $T_2 > 1250^\circ\text{C}$). Здесь же приведены зависимости от T_2 величины отношения $b_{0.18.0}/b_{0.10.0}$, характеризующие динамику изменения дефектного состояния (3). При использовании Р- и Р–П-режимов увеличение этого параметра от значений, близких к 1, до значений, близких к 2, свидетельствовало о переходе от преимущественного вклада в дефектность блочности структуры к возрастающей по мере повышения T_2 роли остаточных упругих деформаций. Последние лишь в случае Р-режима оставались преобладающими при всех T_2 .

Таким образом, показано, что ударно-взрывной обработкой оказалось реальным заметно изменить дефектное состояние порошков, что, наряду с их измельчением, способствовало снижению T_1 и T_2 , а также повышению ρ_3 и структурного совершенства изготовленных керамик. Первое дало возможность существенно сократить энергозатраты, обеспечить надежность работы термического оборудования за счет отступления от предельных технологических регламентов ($T \geq 1400^\circ\text{C}$) в сторону более "мягких", легко реализуемых режимов, использовать обычные для серийной технологии, а не специальные, силитовые печи и тем самым значительно удешевить процесс создания рассматриваемых объектов. Второе — облегчило поляризацию образцов и изготовление высококачественных активных элементов пьезопреобразователей. Все это позволило рекомендовать ударно-волновую активацию в практику получения высокотемпературных сегнетоэлектриков.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (грант № 99–02–17575).

Список литературы

- [1] Резниченко Л.А., Кузнецова Е.М., Разумовская О.Н. и др. // Сб. трудов Междунар. конф. "Пьезотехника-99". Ростов-на-Дону, 1999. Т. 1. С. 262–267.
- [2] Бондаренко Е.И., Комаров В.Д., Резниченко Л.А., Чернышков В.А. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 9. С. 1771–1774.