



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/493 (2018.08); C04B 35/62615 (2018.08); C04B 35/6264 (2018.08); C04B 2235/3249 (2018.08); C04B 2235/3255 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018115948, 27.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.04.2018

Дата регистрации:
21.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.04.2018

(45) Опубликовано: 21.01.2019 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

440026, Пензенская обл., г. Пенза, ул. Красная,
40, Гулякову А.Д

(72) Автор(ы):

Андреев Валерий Георгиевич (RU),
Пак Чир Ген (RU),
Логинов Олег Николаевич (RU),
Кошкин Глеб Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Пензенский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: BY 13718 C1, 30.10.2010. RU
2159159 C2, 20.11.2000. SU 1772098 A1,
30.10.1992. SU 1141086 A1, 23.02.1985. US
6265139 B1, 24.07.2001.

(54) Способ получения пьезокерамического материала

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии пьезоэлектрической керамики с низкими температурами синтеза и спекания, обладающей высокими значениями пьезоэлектрических параметров, и может быть использовано при изготовлении керамики на основе ниобата-цирконата-титаната свинца для ультразвуковых устройств, различных пьезодатчиков. Способ получения пьезокерамического материала включает приготовление навесок исходных компонентов: PbO, ZnO, Nb₂O₅, TiO₂ и ZrO₂, механическую активацию с помощью тонкого помола, синтез до получения твердого раствора, прессование и спекание. Механическую активацию проводят мокрым измельчением в

течение 3 часов в кислой среде, содержащей лимонную кислоту, олеиновую кислоту, изопропиловый спирт, триэтанолламин и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %: лимонная кислота 0,2-1,0; олеиновая кислота 0,1-0,3; изопропиловый спирт 1,0-5,0; триэтанолламин 1,0-3,0; вода дистиллированная 44,0-48,0; компоненты шихты остальное. Синтез проводят при температуре 740-760°C. Предлагаемое техническое решение позволяет повысить качество пьезокерамического материала и снизить энергоемкость технологического процесса за счёт сокращения времени механоактивации, снижения температур синтеза и спекания материала. 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 677 723**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C04B 35/493 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C04B 35/493 (2018.08); *C04B 35/62615* (2018.08); *C04B 35/6264* (2018.08); *C04B 2235/3249* (2018.08);
C04B 2235/3255 (2018.08)

(21)(22) Application: **2018115948, 27.04.2018**

(24) Effective date for property rights:
27.04.2018

Registration date:
21.01.2019

Priority:

(22) Date of filing: **27.04.2018**

(45) Date of publication: **21.01.2019** Bull. № 3

Mail address:

**440026, Penzenskaya obl., g. Penza, ul. Krasnaya,
40, Gulyakovu A.D**

(72) Inventor(s):

**Andreev Valerij Georgievich (RU),
Pak Chir Gen (RU),
Loginov Oleg Nikolaevich (RU),
Koshkin Gleb Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Penzenskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) PIEZOCERAMIC MATERIAL PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to the piezoelectric ceramics technology with low synthesis and sintering temperatures, having the piezoelectric parameters high values, and can be used in the lead niobate-zirconate-titanate based ceramics manufacturing for ultrasonic devices, various piezoelectric sensors. Piezoceramic material production method includes the initial components weights preparation: PbO, ZnO, Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂, mechanical activation using the fine grinding, synthesis until the solid solution obtaining, pressing and sintering. Mechanical activation is carried

out by wet grinding for 3 hours in the acidic medium containing the citric acid, oleic acid, isopropyl alcohol, triethanolamine and water in the following ratio, wt.%: citric acid 0.2–1.0; oleic acid 0.1–0.3; isopropyl alcohol 1.0–5.0; triethanolamine 1.0–3.0; distilled water 44.0–48.0; the charge components the rest being. Synthesis is carried out at a temperature of 740–760 °C.

EFFECT: proposed technical solution allows to improve the piezoceramic material quality and reduce the technological process energy intensity by the mechanical activation time reduction, lowering of the material synthesis and sintering temperatures.

1 cl, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к технологии пьезоэлектрической керамики с низкими температурами синтеза и спекания, обладающей высокими значениями пьезоэлектрических параметров и может быть использовано при изготовлении керамики на основе ниобата-цирконата-титаната свинца для ультразвуковых устройств, различных пьезодатчиков.

Известен способ получения пьезокерамического материала, включающий смешивание исходных компонентов, сухое смешивание и измельчение в мельнице, синтез шихты пьезокерамики из полученной смеси прокалкой, измельчение синтезированной шихты, прессование заготовок из измельченной шихты и спекание [Авторское свидетельство СССР № 143378, опубликовано в 1961 г.].

Недостатком сухого измельчения является низкая активность получаемой смеси исходных компонентов, что требует повышения температур синтеза шихты. Повышение температуры синтеза шихты требует повышения температуры последующего спекания заготовок.

Известен также способ получения пьезоэлектрических керамических материалов, в котором применяется метод механохимической активации смеси исходных компонентов [патент США 6,627,104 В1, опубликовано в 2003 г.]. Способ получения включает мокрое смешивание исходных компонентов и механическую активацию смеси в течение 10-48 часов в шаровой мельнице; сушку; синтез; изостатическое прессование синтезированного порошка в таблетки при давлениях 50-350 МПа; спекание.

Недостатками данного способа являются длительность мокрого смешивания и высокое давление изостатического прессования.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения пьезокерамического материала, включающий приготовление навесок исходных компонентов: PbO , ZnO , Nb_2O_5 , TiO_2 и ZrO_2 , смешивание и измельчение в мельнице в течение 10-18 часов, синтез до получения твердого раствора, введение добавок оксидов галлия и марганца по 0,1-0,5 мас.%, прессование и спекание [Патент республики Беларусь № 13718, опубликован в 2010 г.], принимаемый за прототип настоящего изобретения.

Недостатками данного способа являются длительность измельчения, что повышает энергоемкость технологического процесса, необходимость введения добавок оксидов галлия и марганца для снижения температуры спекания, что снижает диэлектрическую проницаемость и пьезочувствительность керамики.

Цель изобретения – повышение качества пьезокерамического материала на основе оксидов свинца, цинка, ниобия, титана, циркония и снижение энергоемкости технологического процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения пьезокерамического материала, включающем приготовление навесок исходных компонентов: PbO , ZnO , Nb_2O_5 , TiO_2 , и ZrO_2 , механическую активацию с помощью тонкодисперсного помола, синтез до получения твердого раствора, прессование и спекание, согласно изобретению механическую активацию проводят мокрым измельчением в течение 3 часов в среде, содержащей лимонную кислоту, олеиновую кислоту, изопропиловый спирт, триэтаноламин и воду при следующем соотношении компонентов, мас.%:

лимонная кислота	– 0,2 – 1,0;
олеиновая кислота	– 0,1 – 0,3;
изопропиловый спирт	– 1,0 – 5,0;
триэтаноламин	– 1,0 – 3,0;
вода дистиллированная	– 44,0 – 48,0;

компоненты шихты
синтез проводят при температуре

– остальное;
740 – 760 °С.

Лимонная и олеиновая кислоты частично растворяют оксид свинца с образованием в водной среде гидроксида свинца. Триэтанолламин частично растворяет оксиды циркония, титана и ниобия. Молекулы изопропилового спирта, связываясь с катионами свинца, анионами циркония, ниобия и титана образуют нерастворимые комплексы, которые оседают на поверхности частиц в виде активных гелеобразных прослоек. В результате заметно повышается активность исходных компонентов (в частности тугоплавких оксидов титана, ниобия и циркония) к синтезу, позволяющая снизить длительность мокрого измельчения до 3 часов при сохранении низкой температуры синтеза 740 – 760 °С. Снижение температуры синтеза позволяет получить более активные к спеканию тонкодисперсные порошки пьезокерамики, позволяющие уменьшить температуру спекания сырых прессованных заготовок пьезокерамики до 940 – 980 °С без введения добавок оксидов галлия и марганца.

Пример.

Проводили мокрое измельчение в шаровой мельнице Planetary Mill pulverisette 5 (Fritsch) с барабаном и шарами из стабилизированной иттрием керамики диоксида циркония в течение 3 часов смеси оксидов и карбонатов, соответствующей формуле $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})_{0,4}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,6}O_3$: оксида свинца (PbO) ТУ6-09-5382-88 марки «ч.д.а.», оксида титана (TiO₂) ТУ6-09-3811-79 марки «ОСЧ 7-3», оксида циркония (ZrO₂) ГОСТ 21907-76 марки «Цро-1», оксида цинка (ZnO) ГОСТ 10262-73 марки «х.ч.», оксида ниобия (Nb₂O₅) ТУ 1763-019-00545484-2000 марки «х.ч.» и лимонной кислоты (ГОСТ 908-2004), олеиновой кислоты (ГОСТ 845-2002), изопропилового спирта (ТУ 6-09-402-87), триэтанолламина (ТУ 6-09-2448-91). Соотношение по массе количества исходной шихты и мелющих тел составило 1:3. Для сравнения проводили мокрое измельчение смеси исходных компонентов согласно прототипу без добавок с последующим измельчением синтезированной шихты с введением оксидов галлия (Ga₂O₃) ТУ 6-09-3729-80 марки «хч» и марганца (MnO₂) ГОСТ 4470-79 марки «ч» по 0,3 мас. %, соответственно.

После сушки приготовленные смеси прокаливали в печи Nabertherm LH 60/13 при температуре 740 – 800 °С. Время нахождения шихты в зоне с максимальной температурой в печи составило 3 часа. Синтезированную шихту измельчали мокрым способом в шаровой мельнице в течение 2 часов с добавлением дистиллированной воды в количестве 40 мас. %. Суспензию после мокрого измельчения сушили в сушильном шкафу при 80 °С. После сушки в шихту вводили раствор поливинилового спирта концентрации 3 % в количестве 10 мас. % и приготавливали гранулированные порошки, из которых прессовали заготовки в виде таблеток. Полученные заготовки спекали в печи Nabertherm LH 60/13 в интервале температур от 940 до 1000 °С 3 часа. После шлифовки по диаметру, таблетки резали на диски толщиной 1 мм. На поверхности дисков наносили металлизацию из серебросодержащей пасты с последующим вжиганием при 850 °С. Для контроля параметров проводили поляризацию дисков в электрическом поле с напряженностью 1,5 кВ/мм.

Данные о влиянии измельчения по предлагаемому способу и прототипу на свойства полученных дисков, приведены в таблице 1. Результаты получены усреднением десяти замеров.

Таблица 1.

№ п/п	Состав суспензии при мокром измельчении, мас. %	t измельче- ния, ч	T _{синт.} , °C	T _{спек.} , °C	d ₃₃ , пКл/Н	ρ, г/см³	ε ₃₃	Примеча- ние
1	Вода - 50,0 Компоненты шихты - 50,0	16	800	980	471	7,35	2093	Прототип
2	Лимонная кислота - 0,1 Олеиновая кислота - 0,05 Изопропиловый спирт - 0,9 Триэтаноламин - 0,9 Вода - 43,0 Компоненты шихты - 55,05	3	775	975	487	7,36	2157	Выход за пределы
3	Лимонная кислота - 0,2 Олеиновая кислота - 0,1 Изопропиловый спирт - 1,0 Триэтаноламин - 1,0 Вода - 44,0 Компоненты шихты - 53,7	3	760	967	512	7,49	2215	Согласно формуле
3	Лимонная кислота - 0,6 Олеиновая кислота - 0,2 Изопропиловый спирт - 3,0 Триэтаноламин - 2,0 Вода - 46,0 Компоненты шихты - 48,2	3	740	940	519	7,54	2284	Согласно формуле
4	Лимонная кислота - 1,0 Олеиновая кислота - 0,3 Изопропиловый спирт - 5,0 Триэтаноламин - 3,0 Вода - 48,0 Компоненты шихты - 42,7	3	748	952	518	7,53	2277	Согласно формуле
5	Лимонная кислота - 1,1 Олеиновая кислота - 0,4 Изопропиловый спирт - 6,0 Триэтаноламин - 4,0 Вода - 49,0 Компоненты шихты - 39,5	3	765	970	514	7,49	2164	Выход за пределы

Как видно из данных таблицы, использование предлагаемого способа получения пьезокерамического материала согласно формуле, позволяет повысить величину пьезомодуля d_{33} , плотности ρ и относительной диэлектрической проницаемости ϵ_{33} по сравнению с прототипом, уменьшить длительность механической активации, обеспечить низкую температуру синтеза шихты и температуру спекания без добавок оксидов галлия и марганца.

Следовательно, предлагаемое техническое решение, включающее мокрое измельчение шихты на основе оксидов свинца, цинка, ниобия, титана, циркония в водной среде с использованием лимонной кислоты, олеиновой кислоты, триэтанолamina и изопропилового спирта, позволяет повысить качество пьезокерамического материала и снизить энергоёмкость технологического процесса.

(57) Формула изобретения

Способ получения пьезокерамического материала, включающий смешивание исходных компонентов: PbO, ZnO, Nb₂O₅, TiO₂ и ZrO₂, механическую активацию с помощью тонкодисперсного помола, синтез до получения твердого раствора, прессование и спекание, отличающийся тем, что механическую активацию проводят мокрым измельчением в течение 3 часов в кислой среде, содержащей лимонную кислоту, олеиновую кислоту, изопропиловый спирт, триэтаноламин и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

лимонная кислота	0,2-1,0
олеиновая кислота	0,1-0,3
изопропиловый спирт	1,0-5,0
триэтаноламин	1,0-3,0
вода дистиллированная	44,0-48,0
компоненты шихты	остальное

синтез проводят при температуре 740-760°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45