

Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов, В. Ф. Раков, В. М. Погибко,
Н. Г. Кисель (НТЦ Реактивелектрон НАН України)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ - НАТРИЯ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

Разработан способ получения тонкой (0,08–0,16 мм) керамики из бессвинцового пьезокерамического материала - ниобата калия-натрия - основанный на технологии шликерного литья. Исследованы условия шликерного литья тонких пленок с последующим их спеканием. Усовершенствована установка для литья шликера и получены шликерные пленки шириной 110 и толщиной от 0,05 до 0,23 мм, на основе которых изготовлены тонкие (0,08, 0,12 и 0,16 мм) керамические элементы с морфологической и частично кристаллографической текстурой.

Ключевые слова: бессвинцовая пьезокерамика, ниобат калия-натрия (K,Na)NbO₃, формование, шликерное литье, спекание, текстура.

Розроблено спосіб одержання тонкої (0,08–0,16 мм) кераміки з безсвинцового п'єзокерамічного матеріалу - ніобату калію-натрію - заснований на технології шликерного лиття. Досліджено умови шликерного лиття тонких плівок з наступним їхнім спіканням. Удосконалено установку для лиття шликера й отримані шликерні плівки шириною 110 і товщиною від 0,05 до 0,23 мм, на основі яких були виготовлені тонкі (0,08, 0,12 і 0,16 мм) керамічні елементи з морфологічною й частково кристаллографічною текстурою.

Ключові слова: безсвинцева п'єзокераміка, ніобат калію-натрію (K,Na)NbO₃, формування, шликерне лиття, спікання, текстура.

В последние годы все большее внимание уделяется разработке многослойных пьезоэлектрических керамических элементов в частности, биморфных, которые используются в различных устройствах – туннельных микроскопах, приборах волоконной оптики и др. Не менее важное применение находят и тонкие (порядка 0,1 мм) однослойные пьезоэлементы [1] (микрофоны, датчики сигнализации и вибрации и пр.). В основе изготовления таких пьезоэлементов лежит технология шликерного литья, которая является одним из многих способов формования изделий из керамических порошков. На сегодняшний день эта технология в значительной мере несовершенна даже в приложении к традиционным пьезокерамическим материалам, например материалам на основе цирконата –титаната свинца (ЦТС) [2], а тем более к бессвинцовым материалам, которые в последнее время стали предметом пристального внимания исследователей в силу их повышенной экологической безопасности по сравнению со свинецсодержащими материалами. Не-

смотря на большое число выполненных исследований механизмов формования (компактирования) керамических порошков [2–5], теоретические основы этих процессов разработаны далеко недостаточно. Развитию научных представлений о процессах формования порошков способствовало создание П.А. Ребиндером теории физико-химической механики дисперсных систем [6]. В современном представлении пластичные керамические массы для формования рассматриваются как высококонцентрированные суспензии дисперсных минеральных частиц. Такие дисперсные системы относятся к коагуляционным структурам, в которых взаимодействие между твердыми частицами осуществляется через разделяющие их прослойки жидкости. По своим физико-механическим свойствам (прочность, вязкость, пластичность и пр.) эти структурированные системы занимают промежуточное положение между практически твердыми телами и жидкостями, приближаясь в своем поведении к первым или вторым в

зависимости от степени развития структуры.

В производстве пьезокерамики используют жидкотекучие суспензии порошков (шликеры) с введенными в них высокомолекулярными связующими добавками (связками), которые формируют вокруг керамических частиц адсорбционные оболочки, что предотвращает укрупнение частиц, замедляет их седиментационное осаждение, обеспечивает упрочнение пленки после ее высыхания. Связующие добавки сочетают с ПАВ для разжижения шликера (диспергаторами), а также с другими добавками (например, пластификаторами, растворителями и пр.), вводимыми для регулирования отдельных технологических свойств.

Объектом исследований в данной работе является ниобат калия-натрия $(K,Na)NbO_3$ (KNN), который считается сегодня наиболее перспективным бессвинцовым материалом. Пьезокерамика на его основе характеризуется наиболее высокими пьезоэлектрическими параметрами среди всех известных в настоящее время бессвинцовых материалов. Однако по сравнению с ЦТС она менее технологична. KNN с трудом спекается до высокой плотности. При этом наблюдается улетучивание оксидов щелочных металлов, имеется склонность к рекристаллизации. Поэтому изготовление на основе KNN качественной тонкой керамики по технологии шликерного литья является крайне сложной технологической задачей, решение которой позволит не только получать высокоплотную керамику, но и управлять ее микроструктурой. Известно, что формирование в керамике на основе ниобатов щелочных металлов текстуры приводит к повышению пьезомодуля d_{33} [1], а также коэффициента электрострикции, который является определяющим параметром для пьезокерамических рабочих элементов, выполняю-

щих прецизионные перемещения в силовых туннельных микроскопах.

Целью данной работы является изучение особенностей шликерного литья пленок на основе KNN с последующим их спеканием и исследованием морфологических особенностей спеченной керамики.

Экспериментальная часть

Процесс получения тонких (от 0,08 мм) керамических элементов из KNN – порошка включал следующие этапы: дезинтеграция порошка в жидкой среде, приготовление шликера, литье пленки, прокатка пленки через валки (вальцевание), отделение пленки от лавсановой подложки; вырезание (вырубка) из полученной пленки заготовок заданной конфигурации и размеров, спекание заготовок.

Шликер готовили на основе KNN-порошка с удельной поверхностью $S = 1,66 \text{ м}^2/\text{г}$, морфология которого представлена на рис.1.

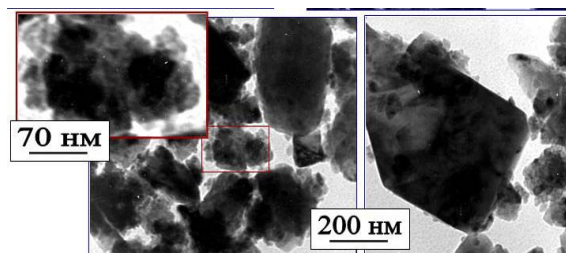


Рис.1. Морфология порошка KNN по данным ПЭМ

Для приготовления шликера в качестве связки использовали поливинилбутираль (ПВБ), в качестве диспергаторов и пластификаторов эфиры ряда предельных и непредельных кислот, в качестве растворителей — спирты (этанол, н-бутанол и др.). Смешивание компонентов проводили в агатовой шаровой мельнице типа «Пульверизегте-6» фирмы Fritsch (Германия). Для литья шликера использовали модернизированную литьевую установку типа УБ593, схема которой представлена на рис.2, общий вид и основные узлы — на рис.3а, 3б, 3в соответственно.

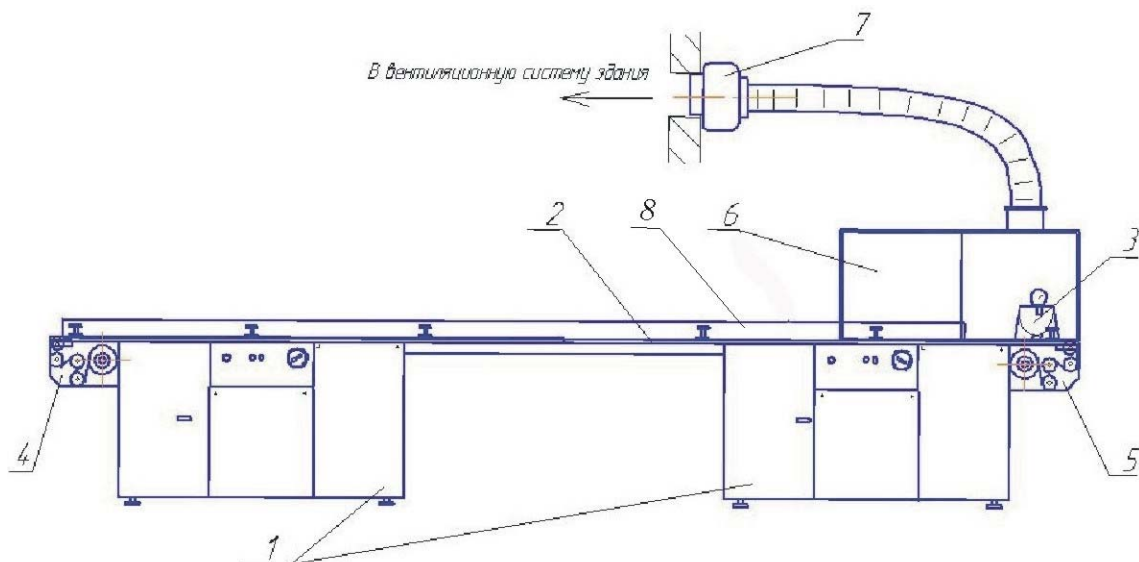


Рис.2. Схема установки для шликерного литья тонких пленок.

1 – каркас со съемными лицевыми кожухами; 2 – стол для отливки пленки; 3 – контейнер с фильтром для разлива шликера (рис.3б); 4 – привод протяжки ленты подложки; 5 – привод перемотки ленты подложки; 6 – кожух вентиляционный; 7 – устройство местной вытяжной вентиляции; 8 – литьевой канал (рис.3в)

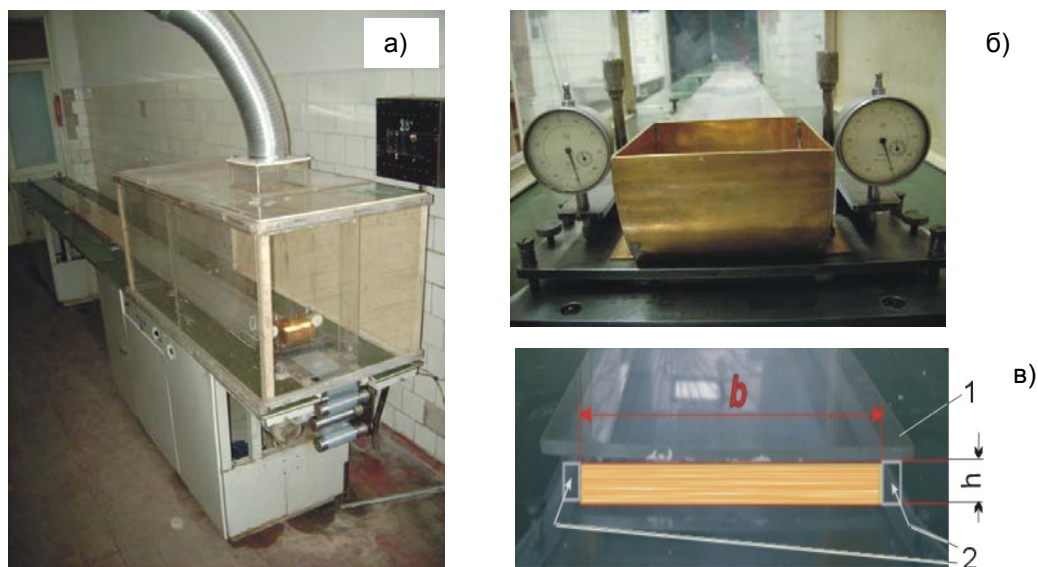


Рис.3 Установка для шликерного литья тонких пленок

а) — общий вид установки; б) — контейнер с фильтром для разлива шликера; в) — конструкция литьевого канала (1 — верхняя крышка; 2 — боковые стенки)

Установка включает контейнер с фильтром, в который заливается шликер и через щель выливается на движущуюся внутри закрытого литьевого канала подложку из полиэтилентерефталатной пленки (лавсан) толщиной $25 \pm 0,1$ мкм и шириной 120 мм. Высота литьевого канала регулируется в пределах 1,5–6,0 см. Установка снабжена вариатором, позволяющим регулировать скорость движения

подложки от 5 до 30 см/мин, анемометром для регулирования скорости потока подогреваемого до 30–60°C воздуха (от 0,1 до 1,0 м/сек). Устройство контейнера с фильтром позволяет регулировать зазор Δb между литьевой щелью и подложкой в пределах от 0 до 3 мм. Смотровое окошко, встроенное в литьевой канал и расположенное сразу после фильеры, дает возможность визуальную оце-

нивають однородность шликера. Электронагреватели, расположенные в пространстве под литьевым каналом, позволяют нагревать дно канала в различных его зонах (по длине) до 30–40°C.

Качество вылитой шликерной пленки оценивали по толщине, однородности (микроскоп МИМ-2), эластичности. Полученную пленку разрезали на отдельные отрезки, которые подвергали вальцеванию (прокатка между валками). Затем с помощью вырубных ножей из пленки вырезали элементы различной конфигурации, которые спекали при 1050–1125°C в течение 1–2 часов.

Синтезированные порошки и образцы спеченной керамики исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), методом БЭТ (определение удельной поверхности порошков). Для изучения особенностей микроструктуры (в том числе текстуры) керамики применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM -6490LV фирмы JEOL, Япония)

Результаты и обсуждение

Для выбора условий приготовления шликера с хорошими литейными свойствами (хорошая текучесть и седиментационная устойчивость, отсутствие в шликере пузырьков воздуха, способность образующейся пленки легко отделяться от подложки) его готовили 2-мя способами. В первом случае необходимое количество всех исходных компонентов помещали в барабан шаровой мельницы и вели смешивание при комнатной температуре, периодически добавляя небольшое количество растворителя. Второй способ заключался в следующем. Сначала готовили раствор ПВБ (связка) в спирте с добавлением диспергатора в гомогенизаторе (тип MPW-302) при нагревании до получения однородной массы. Затем в ша-

ровой мельнице готовили суспензию порошка в спирте и соединяли ее со спиртовым раствором органических добавок (связки и пластификатора). Смесь гомогенизировали в шаровой мельнице. Полученную однородную вязкую и текучую массу (шликер) подвергали деаэрации в закрытой емкости при нагревании. Соотношение керамический порошок – органическая добавка (в виде связки и диспергатора) изменяли от 96:4 до 83:17 (по массе). А соотношение ПВБ – диспергатор варьировали от 3:1 до 1:1. Соотношение порошок – растворитель изменяли от 1:1 до 1:7.

В результате проведенных работ по выбору метода приготовления шликерной массы было показано, что наиболее оптимальным способом приготовления является двухэтапный процесс. Этот способ при одном и том же количестве органических компонентов позволяет почти в два раза быстрее, по сравнению с первым способом, достигать высокой степени однородности шликера, хорошей его текучести, необходимой седиментационной устойчивости. Установлено, что предварительная дезинтеграция порошка в жидкой среде имеет важное значение для дальнейшего равномерного распределения частиц в растворе органических компонентов, что снижает возможность их агрегирования, обеспечивая таким образом необходимый уровень седиментационной устойчивости литьевого шликера. Имеет также значение и состояние поверхности керамических частиц. Введение соответствующих ПАВ на стадии дезинтеграции порошка, а также в состав шликера, благодаря их воздействию на активные центры поверхности частиц, приводит к улучшению смачиваемости частиц порошка связкой, усиливая таким образом ее эффективность. Как показал эксперимент, частицы компонентов в этом случае лучше эмульгируются и быстрее превращаются в однород-

ную массу без пузырьков воздуха и «сгустков».

Литье шликера проводили при ширине литьевого зазора 0,25; 0,75; 1,0; 1,25 мм, высоте литьевого канала 1,5, 3,0 и 6,0 см и скорости движения подложки 15, 25, и 30 см/мин, используя шликер разной вязкости (от 400 до 600 сП). Исследования процесса показали, что однородность пленки, определяемая «на просвет» через смотровое окошко, хорошо коррелирует с однородностью шликерной массы (равномерностью распределения в ней компонентов, отсутствием пузырьков воздуха и «сгустков»). Особенно критична к однородности шликера пленка толщиной 0,05–0,07 мм, получаемая при величине зазора Δb , равном 0,25 мм. С увеличением времени гомогенизации шликера пленка указанной толщины становится практически однородной. Характерно, что такие пленки менее критичны к условиям литья (скорости движения подложки), а также к условиям сушки.

С увеличением Δb до 0,5 мм и больше (0,75; 1,0; 1,25), что соответствует толщине пленки более 0,1 мм, однородность пленки «на просвет» в меньшей степени зависит от однородности шликера. Однако возникают трудности с получением пленки однородной по толщине. При вязкости шликера ниже 500 сП возникает неоднородность пленки по толщине за счет неконтролируемого растекания шликера за пределы подложки, а выше 500 сП в шликере легко образуются сгустки (вследствие коагуляции), из-за чего шликер неравномерно проходит через фильеру. На пленке в процессе литья появляются продольные полосы

Важной характеристикой шликерных пленок является эластичность. Установлено, что введение в шликер пластификатора в смеси со связкой в количестве 28–30% объемн., позволяет получать однородный с хорошими литьевыми качествами

шликер. Однако такой состав шликера не является оптимальным, т.к. пленка на его основе получается хрупкой. Поэтому содержание в шликере органической добавки в виде смеси пластификатора и ПВБ было увеличено на несколько % объемн. (в зависимости от толщины получаемой пленки) при соотношении ПВБ – пластификатор равном 2 : 1 (по массе).

Сушка вылитой пленки осуществлялась по мере ее продвижения по литьевому каналу длиной 5 м. Исследовались различные режимы сушки:

- в потоке подогретого (30–60°C) воздуха и с подогревом (до 30°C) или без подогрева дна литьевого канала;
- в потоке воздуха комнатной температуры с подогревом или без подогрева дна литьевого канала;
- в отсутствие потока воздуха с подогревом или без подогрева дна литьевого канала.

Обнаружено, что при сушке в потоке подогретого до 60°C воздуха, направленного вдоль движения подложки, наблюдается растрескивание пленок независимо от их толщины. Это указывает на слишком быстрый процесс сушки, при котором интенсивно испаряются и быстро выводятся из зоны сушки, в первую очередь, органические растворители, входящие в состав шликера, что ведет к вспениванию поверхности пленки, а в случае более толстых (0,1 мм и выше) пленок еще и к неравномерной их усадке по толщине.

Установлено, что на стадии сушки при подогреве движущейся пленки снизу наблюдается более равномерная усадка вылитой пленки по толщине, что снижает вероятность ее коробления и растрескивания. Положительный эффект при сушке дает также повышение упругости паров органических добавок над поверхностью пленки. В этом случае процесс испарения идет медленнее и обеспечивается удаление жидкой фазы из

всех слоев пленки, что исключает ее коробление и растрескивание.

Для обеспечения требуемых условий сушки была проведена модернизация литьевой установки.

В таблице 1 представлена характеристика «сырых» шликерных

пленок, полученных при разной скорости движения подложки и при температуре воздуха в зоне литьевого канала 30°C, которая была достигнута, благодаря подогреву дна литьевого канала и противотоку воздуха комнатной температуры при скорости 0,1 м/с.

Таблица 1. Характеристика шликерных пленок на основе KNN- порошка

Скорость движения подложки, см/мин	Ширина зазора между литьевой щелью и подложкой, Δb мм	Толщина пленки, мм (при ширине 110 мм)
15	0,25	0,07
	0,50	0,15
25	0,25	0,05
	0,50	0,13
30	0,25	0,06
	0,50	0,12
	0,75	0,23

Главным недостатком полученных пленок является высокая пористость – порядка 70%. Для повышения их плотности использовали вальцевание. Для этого фрагмент пленки вместе с лавсановой подложкой прокатывали между валками несколько раз подряд, измеряя толщину пленки. Как показали рентгеноструктурные исследования, на поверхности полученных пленок наблюдается частич-

ная ориентация кристаллов по плоскости 001.

Микроструктура керамического образца толщиной 0,12 мм, изготовленного из шликерной пленки и спеченного при 1100°C, представлена на рис.4 б. Для сравнения представлена микроструктура спеченного в этих же условиях объемного образца (диск диаметром 10 и толщиной 2,0 мм), изготовленного методом одноосного прессования (рис. 4 а).

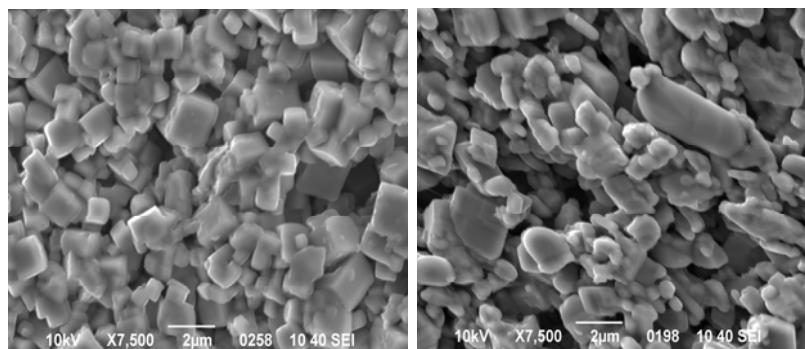


Рис. 4. Микроструктура керамических образцов KNN, полученных с использованием разных способов формования: а — одноосное прессование $P_{уд.}=3$ т/см², б — шликерное литье. Температура спекания 1100°C

Видно, что в процессе шликерного литья с последующим вальцеванием полученных пленок формируется морфологическая текстура. Зерна керамики имеют не кубическую, как в случае объемной керамики, а вытянутую форму и ориентированы вдоль направления литья и вальцевания.

По данным РФА, основной преобладающей фазой полученных керамических образцов является перовскит с параметрами орторомбической решетки $a = 5,651$ Å, $b = 5,680$ Å и $c = 3,948$ Å. В очень малых количествах присутствует также фаза $(K,Na)Nb_8O_{21}$ [10].

Выводы

Разработан способ получения тонкой керамики из бессвинцового пьезокерамического материала — ниобата калия-натрия, основанный на технологии шликерного литья. Усовершенствована установка для литья шликера. Получены шликерные плен-

ки шириной 110 и толщиной от 0,05 до 0,23 мм, на основе которых изготовлены керамические элементы (в виде дисков) толщиной 0,08, 0,12 и 0,16 мм с выраженной морфологической и частично кристаллографической текстурой.

Список использованной литературы

1. Пьезокерамические электроакустические преобразователи мембранного типа / Н.А. Спиридонов, Л.Г. Гусакова, О.Г. Кременев и др. // Ж. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2006. — Т. 63, № 3. — С. 14–16.
2. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. — М.: Мир, 1974. — 290 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. — М.: Энергия, 1976. — 335 с.
4. Попильский Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. — М.: Metallurgia, 1983. — 176 с.
5. Влияние поверхностно-активных веществ различной химической природы на формирование нанодисперсных ЦТС-порошков / Л.Г. Гусакова, Н.А. Спиридонов, В.М. Погибко и др. // Збірник наукових праць. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 1269–1274.
6. Особенности компактирования нанодисперсных ЦТС-порошков методом прессования / Л.Г. Гусакова, В.Ф. Раков, Д.В. Кузенко и др. // Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», 2008. — С. 374–378.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер. — М.: Наука, 1978. — 368 с.
8. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tan et al. // Nature. — 2004. — V. 432. — P. 84–87.
9. Материалы пьезокерамические. Технические условия: ОСТ 11044-87
10. Malik B. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics / B. Malik, J. Bernard, J. Holic et al. // J.Europ.Ceram Soc. — 2005. — V. 25. — P. 2707–2711.

Надійшла до редколегії 24.06.2011

© Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Раков В.Ф.,
Погибко В.М., Кисель Н.Г., 2012

УДК 628.518:539.16

Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА ПАО «МАРИУПОЛЬСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

Исследован минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака. Установлено хорошее соответствие результатов, полученных методом рентгенофазового и петрографического анализа.

Ключевые слова: доменный шлак, минералогический состав, петрографический анализ, вяжущие материалы.

Досліджено мінералогічний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку. Встановлено добру відповідність результатів, отриманих методом рентгенофазового і петрографічного аналізу.

Ключові слова: доменний шлак, мінералогічний склад, петрографічний аналіз, в'язучі матеріали.

Металлургическая промышленность, включающая черную и цветную металлургию, коксовое и

прокатное производство, а также смежные вспомогательные объекты и процессы, является одной из наибо-