

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА ОТ СОСТАВА В ТИТАНАТАХ И ЦИРКОНАТАХ СВИНЦА

Приседский В.В., Волкова Е.И.

Донецкий национальный технический университет

prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

В данной работе были получены изотермические зависимости давления пара PbO от γ -нестехиометрии. Для всех твердых растворов ЦТС и материалов на их основе, несмотря на различия в протяженностях областей гомогенности, данные зависимости однотипны (рис. 1). По мере снижения оксида свинца от высокосвинцовой границы активность PbO снижается сначала медленно, а затем — быстрее, так что наибольшая скорость снижения наблюдается вблизи низкосвинцовой границы.

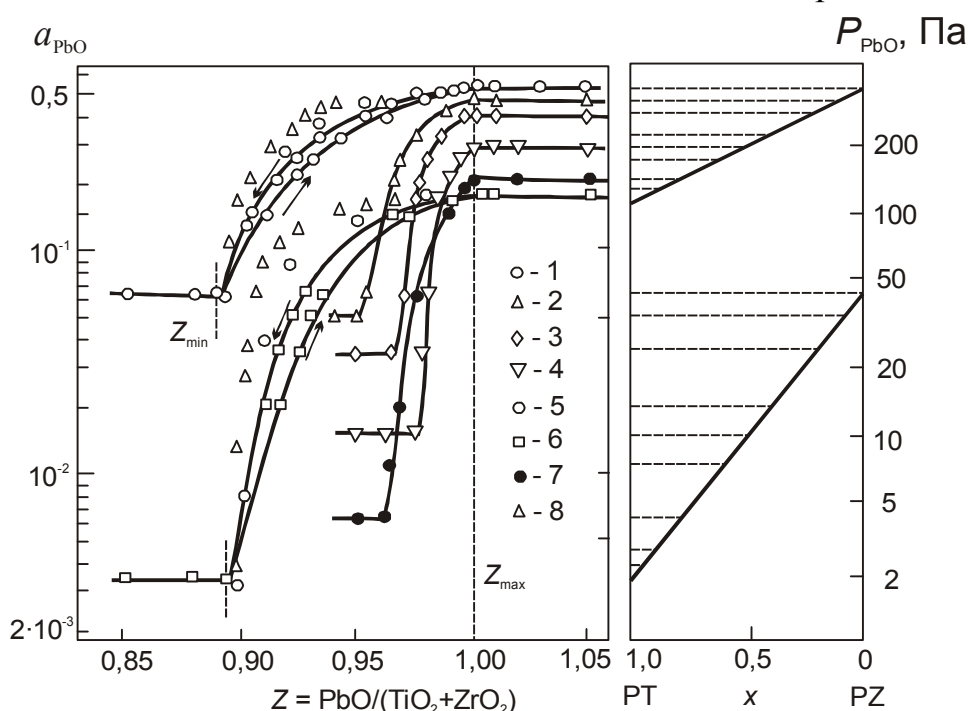


Рис.1. Зависимости активности PbO от его содержания в $Pb_x(Ti_xZr_{1-x})O_{2+x}$ при $1100^\circ C$. Величина x : 0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,47 (4), 0,8 (5), 1,0 (6)

При $1100^\circ C$ интервал активностей PbO , в котором перовскитовая фаза устойчива, составляет около 1 порядка величины для цирконата и свыше 1,5 порядков — для титаната свинца. С ростом температуры эти интервалы увеличиваются. Кроме содержания оксида свинца z на равновесное давление оксида свинца сильно влияет соотношение $x/(1-x)$ титаната и цирконата свинца. Давление значительно снижается при увеличении x , так как химическое сродство PbO к TiO_2 больше, чем к ZrO_2 .

В наиболее полной форме взаимосвязь условий получения и состава обобщают с помощью $P-T-x$ фазовых диаграмм. Проекция $P_{PbO}-T$ систем $PbO-TiO_2$ и $PbO-ZrO_2$ (рис. 2) позволяют, в частности, проследить

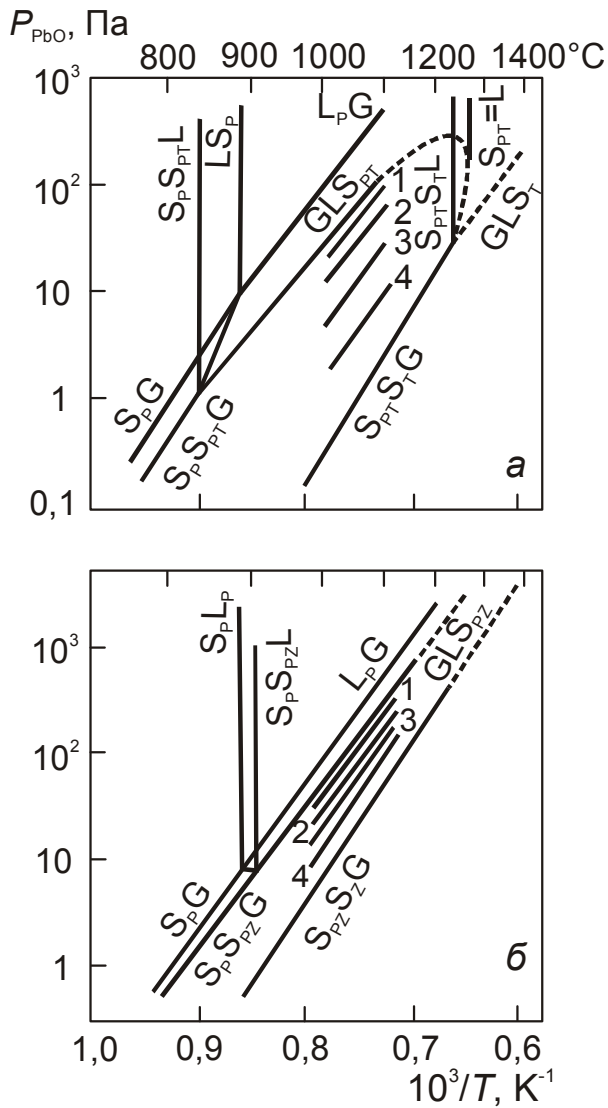


Рис.2. P - T проекции фазовых диаграмм систем $PbO-TiO_2$ (а) и $PbO-ZrO_2$ (б). Состояния: S – твердое, L – жидкое, G – газообразное. Фазы: P – PbO , T – TiO_2 , Z – ZrO_2 , PT – $PbTiO_3$, PZ – $PbZrO_3$. Цифрами обозначены изоконцентраты $Pb_{1-\gamma}Ti(Zr)O_{3-\gamma}$, где $\gamma = 0,03$ (1); 0,06 (2); 0,08 (3); 0,09 (4).

наибольшую упругость PbO по сравнению с любыми другими составами, не содержащими избытка жидкого при температурах обжига оксида свинца.

Установленный характер зависимости активности PbO от состава имеет отношение и к проблемам аналитического контроля производства пьезоматериалов. При получении порошков ЦТС завершенность реакций твердофазного синтеза проверяют анализом на "несвязанный" оксид свинца. Длительное время потребители материала настаивали на жестком ограничении этого показателя, однако технологическая практика показала, что его не удастся снизить меньше нескольких молярных процентов.

температурные зависимости давления PbO над оксидами ЦТС с различной нестехиометрией.

Для получения образцов пьезокерамики с воспроизводимыми свойствами разработана технология, предусматривающая использование так называемой "цирконатной" атмосферосоздающей засыпки. Последняя представляет собой порошкообразную смесь $Pb-ZrO_2$ с большим избытком ZrO_2 . Уровень активности, создаваемый этой засыпкой, лежит примерно посередине интервала значений a_{PbO} для области стабильного существования материалов на основе морфотропных твердых растворов ЦТС. Равновесные по отношению к этой засыпке составы сильно смещены к Z_{min} , что повышает их устойчивость по отношению к случайным колебаниям упругости паров PbO в окружающей газовой среде во время обжига пьезокерамических изделий, и, следовательно, воспроизводимость свойств обжигаемых изделий.

Практическое удобство цирконатной засыпки связано также с тем, что она имеет