

VZNIK PEVNÉHO ROZTOKU $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$ Z KOPRECIPITÁTŮ

TOMÁŠ KALA

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, Pospíšilova 281, 500 64 Hradec Králové

Došlo 23. 6. 1983

Koprecipitáty, připravené srážením vodných roztoků $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ a $TiCl_4$ amoniakálním roztokem $(NH_4)_2CO_3$, se rozkládají při 275 až 350 °C za vzniku směsi tetragonální (červené) modifikace PbO a suboxidu Pb_2O_3 ; ten se při 365—420 °C přeměňuje na PbO . Při přibližně 560 °C dochází k modifikační přeměně části tetragonální modifikace PbO v ortorombickou (žlutou) a částečně vzniká i pevný roztok $Pb, La(Zr, Ti)O_3$ s perovskitovou strukturou. Ve vzorcích temperovaných při 800—1 100 °C existují pouze linie, odpovídající pevnému roztoku $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$. Při teplotách 800 °C dochází ke slinování jednotlivých krystalických částic vznikajícího pevného roztoku, doprovázenému zpevněním hmoty. Přitom ze vzorků téká PbO .

ÚVOD

Polykrystalické materiály na bázi pevných roztoků zirkoničitanu olovnatého — titaničitanu olovnatého—oxidu lanthanitého, krátce označené PLZT, vykazují vedle význačných feroelektrických a piezoelektrických vlastností i technicky zajímavé elektrooptické vlastnosti. Proto se věnuje značné úsilí na zkoumání vhodných metod jejich přípravy. Heartling a Land [1, 2] zjistili, že některé materiály PLZT s vyhovujícími optickými a elektrooptickými vlastnostmi lze získat běžnou keramickou technologií, zahrnující homogenizaci a mletí stechiometrických směsí binárních oxidů, jejich tepelné zpracování — „kalcinaci“ — při teplotách v rozmezí 800—1 000 °C, mletí „kalcinátu“, vylisování výlisků za studena a následující tlakové slinování při tlacích v rozmezí 20—30 MPa, teplotách 1 100 až 1 200 °C s výdrží 16 hodin.

Jiné popsané metody přípravy opticky kvalitních polykrystalických materiálů PLZT [3, 4, 5, 6] vycházejí z přípravy a tepelného zpracování „koprecipitátů“ z vodných nebo jiných roztoků jednotlivých komponent PLZT soustavy, s následujícím slinováním buď na vzduchu nebo v atmosféře obohacené kyslíkem, přičemž slinované vzorky jsou uloženy v zásypové hmotě s vyšší tenzí PbO při teplotě slinování. Nejlepších hodnot optických a elektrooptických parametrů dosahovaly materiály připravené z koprecipitátů a tlakově slinované v kyslíkové atmosféře [3].

Cílem této práce bylo hlubší prozkoumání průběhu tepelného rozkladu koprecipitátů, vedoucího k vzniku pevného roztoku $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$. Studované koprecipitáty byly připraveny srážením vodných roztoků obsahujících $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ a $TiCl_4$ amoniakálním roztokem $(NH_4)_2CO_3$.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chemikálie:

$Pb(NO_3)_2$ p. a. — (Lachema Brno), obsah $Pb(NO_3)_2$ minimálně 99,5 % hmotnostních, obsah Fe, Cu, Bi, Al < 10⁻¹ %.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p. a. — (Loba Chemie WIEN), obsah Pb < 0,01 % obsah kovů vzácných zemin (mimo La) $\leq 0,1$ %.

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ p. a. — (Merck) obsah min. 99,0 %, obsah Pb < 0,001 %, Fe < 0,001 %, Ti < 0,005 %.

TiCl_4 , bezvodý, č. — (Ferak Berlín), obsah TiCl_4 min. 99,0 % bod varu 134–137 °C.

Příprava zásobních roztoků jednotlivých komponent, jejich dávkování dle požadované stechiometrie konečného produktu, vyjádřené vzorcem $\text{Pb}_{0,98}\text{La}_{0,08}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$ a srážení koprecipitátů byly provedeny podle McNamary a spol. [7, 8]. Srážení — koprecipitace — bylo provedeno v amoniakálním prostředí (při $p_H = 5,5-6$) roztokem srážedla, obsahujícím 2 % (hmotnostní) hydroxidu amonného, 45 % ethylalkoholu a 9 % uhlčitanu amonného. Po ukončení srážení bylo ke směsi přidáno dalších 20 % ethylalkoholu. Po 20 hodinách stání byla sraženina zfiltrována a důkladně promyta zředěným srážecím roztokem (1 : 100) do vymizení reakce na chloridové ionty. Zfiltrovaná a promytá sraženina byla vysušena v laboratorní sušárně při 70 °C.

Termická analýza byla prováděna na přístroji „Derivatograph“ (MOM Budapešť). Vzorky analyzovaných koprecipitátů byly umístěny v otevřeném platinovém kelímku. Byly navažovány v množstvích odpovídajících řádově 0,001 mol výsledného pevného roztoku PLZT. Jako standardu bylo při termické analýze použito práškového oxidu hlinitého. Rychlost vzestupu teploty byla 6 K · min⁻¹.

Rentgenová mikrostrukturní analýza studovaných vzorků byla prováděna fokusační metodou Braggovou a Brentanovou na přístroji Kristaloflex 4 (Siemens). Pro analýzu bylo použito záření K_α měděné antikatody při vloženém napětí 35 kV a procházejícím proudem 20 mA. Rychlost otáčení detektoru goniometru byla 0,5° min⁻¹. Intenzitní profil jednotlivých reflexí byl proměřován scintilačním detektorem za použití amplitudní diskriminace.

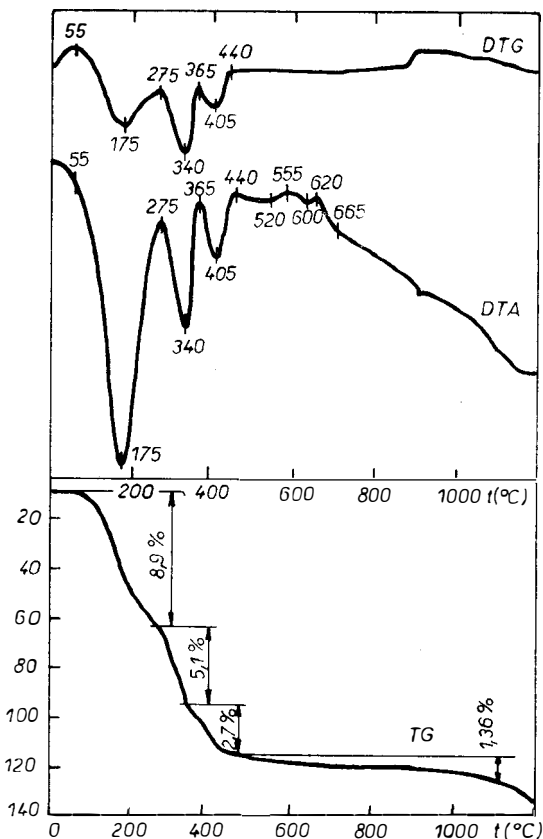
Pozorování práškových vzorků meziproduktů tepelného rozkladu připravených koprecipitátů bylo prováděno na rastrovacím elektrónovém mikroskopu typu JSM-Ú3 (JEOL Japonsko). Práškové vzorky byly přitmeleny k držáku mikroskopu koloidním grafitem, byly napařeny vrstvou stříbra o tloušťce řádově 10⁻³ μm a při měření byly vodivě spojeny s uzemněním. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 25 kV, proud odpovídající toku elektrónového paprsku činil řádově 10⁻¹⁰ A.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Získané křivky TG a DTA připravených koprecipitátů PLZT jsou uvedeny v obrázku 1. Křivka DTA má komplikovaný tvar, vytvořený superpozicí mnoha piků, odpovídajících jak endotermickým, tak i exotermickým dějům. Endotermický děj s počátkem při teplotě 55 °C a vrcholem DTA píku při 175 °C je spojen s úbytkem hmotnosti vzorku 8,9 %. Podobně i ostatní dva endotermické děje v oblasti teplot 275–365 °C a 365–440 °C jsou spojeny s úbytky hmotnosti 5,1 % a 2,7 %. Při zahřívání zkoumaných koprecipitátů probíhají i dva exotermické efekty, a to v rozmezí 520–600 °C a 600–665 °C. Z průběhu křivky TG je patrné, že při vyšších teplotách než 900 °C dochází k dalšímu úbytku hmotnosti, který při teplotě 1100 °C činí 1,3 %.

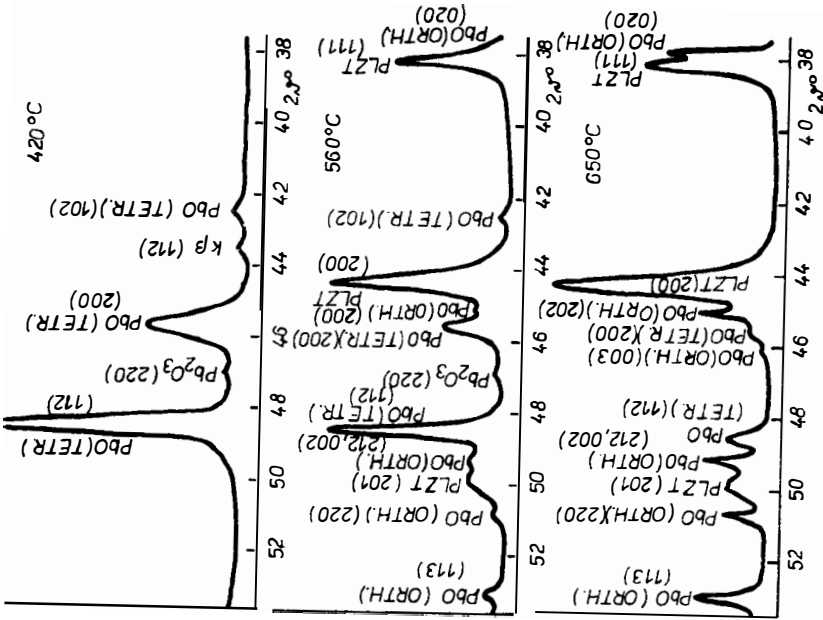
Pro bližší objasnění podstaty uvedených efektů, zachycených na křivkách termické analýzy, byly vzorky studovaných koprecipitátů PLZT temperovány při teplotách 200, 350, 420, 560, 650, 700, 800, 900 a 950 °C vždy po dobu dvou

hodin. Teploty temperování byly zvoleny na základě průběhu křivky DTA a odpovídaly teplotám ukončení jednotlivých termických efektů. Vytemperované vzorky byly podrobeny rentgenové fázové analýze a byly pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

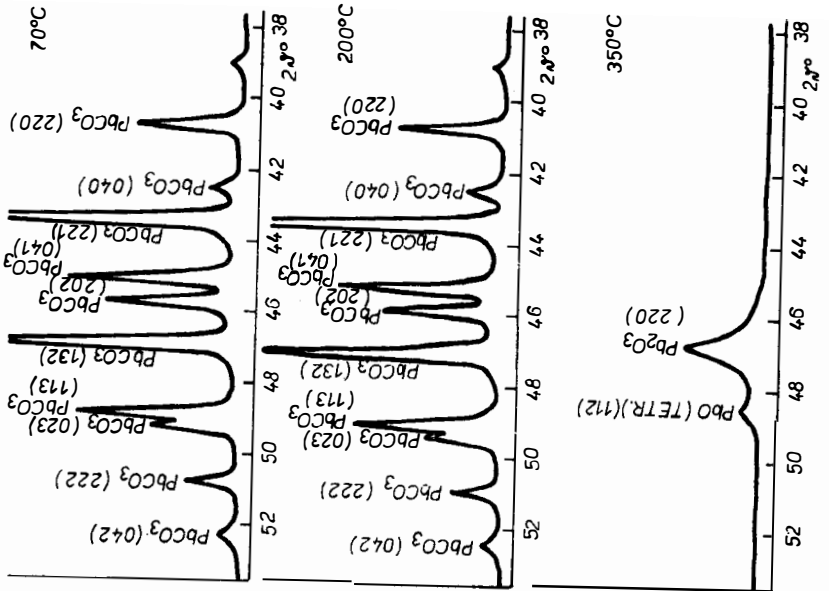


Obr. 1. Křivky termické analýzy DTA, TG koprecipitátu PLZT 92/8/65/35.

V obrázcích 2a, 2b, 2c jsou uvedeny části naměřených rentgenových difraktogramů temperovaných vzorků. Ze vzájemného porovnání poloh a velikostí jednotlivých linií v těchto difraktogramech, přepočítaných na hodnoty meziorovinných krystalových vzdáleností a relativní intenzity, s údaji, uvedenými v tabulkách ASTM, vyplynula následující zjištění: difraktogram vzorků vysušených koprecipitátů PLZT a difraktogram vzorků po temperování při teplotě 200 °C byly shodné a obsahovaly pouze linie, odpovídající podle ASTM 5-417 uhlíčitánu olovnatému. V difraktogramu vzorku, temperovaného při 350 °C, byly zjištěny difúzní linie, které podle údajů ASTM odpovídají směsi látky s tetragonální krystalovou strukturou „červené fáze“ oxidu olovnatého — lithargit (ASTM 5-561) a látky s kubickou strukturou oxidu Pb_2O_3 (ASTM 2-539). Rentgenový difraktogram vzorku temperovaného při 420 °C obsahuje linie, odpovídající tetragonální fázi oxidu

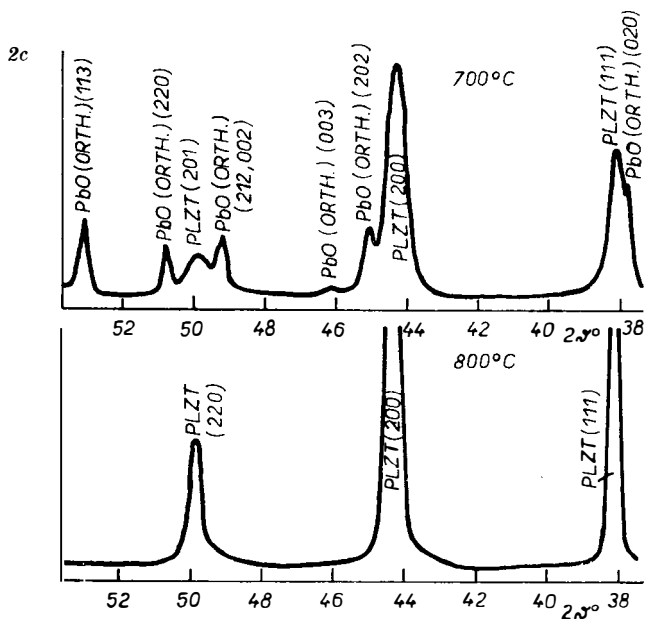


Obr. 2b. [V úseku 50 je chybně uvedeno PLZT (201), správně má být PLZT (220).]



Obr. 2a.

olovnatého (ASTM 5-561). Difraktogramy vzorků, temperovaných při 560 °C a 650 °C, jsou složeny z linií, odpovídajících ortorombické struktuře „žlutého“ oxidu olovnatého (ASTM 5-570), tetragonální struktuře „červené modifikace“ PbO (ASTM 5-561) a kubické perovskitové struktuře vznikajícího pevného roztoku (Pb, La) (Zr, Ti) O_3 . V difraktogramu vzorku temperovaného při teplotě



Obr. 2a, 2b, 2c. Úseky rentgenových difraktogramů vzorků koprecipitátu PLZT 92/8/65/35, temperovaných při vyznačených hodnotách.

700 °C jsou linie, odpovídající ortorombické modifikaci oxidu olovnatého a kubické perovskitové struktuře pevného roztoku (Pb, La) (Zr, Ti) O_3 . V difraktogramech vzorků, temperovaných při 800–1100 °C, jsou patrné pouze linie kubické mřížky pevného roztoku (Pb, La) (Zr, Ti) O_3 s mřížkovým parametrem $a_0 = 4,084 \cdot 10^{-10}$ m, téměř shodným s údaji v práci [1]. V žádném z těchto difraktogramů nebyly nalezeny difrakční linie, které by odpovídaly oxidům, popř. hydratovaným oxidům nebo hydroxidům apod. zirkonia, titanu, lanthanu ani zirkoničitanu a titaničitanu olovnatému. Tyto meziproducty rozkladu zkoumaných koprecipitátů jsou patrně přítomny v amorfním stavu, resp. v případě PbTiO_3 a PbZrO_3 se ani nemusí v individuální definovatelné formě vytvářet [9].

Kromě toho byly pořízeny i mikroskopické snímky povrchu vzorků koprecipitátů a meziproductů jejich rozkladu. Z těchto snímků vyplynulo, že ve studovaných vzorcích, temperovaných při teplotách do 560 °C, jsou přítomny relativně velké krystalické částice o velikosti až 70 μm a aglomeráty křivkových tvarů, vytvořených z menších částic o velikosti $\leq 1 \mu\text{m}$ tak, jak je zobrazeno na obr. 3a. Větší krystalické částice se postupně při zvyšování teploty rozpadají na částice o velikosti 0,5–1 μm (obr. 3b).

Na základě uvedených výsledků lze konstatovat, že vznik pevného roztoku $\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$ z koprecipitátů je doprovázen řadou chemických reakcí, provázených entalpickými efekty. Některé z nich, především přeměny sloučenin olova v průběhu tepelného zpracování koprecipitátů, lze dobře sledovat metodou rentgenové difrakční analýzy. Některé jiné reakční komponenty byly patrně přítomny v amorfní formě anebo byly obsaženy ve vzorcích v množstvích menších, než odpovídá citlivosti použité metody rentgenové difrakční analýzy.

Z výsledků lze soudit, že při zahřívání studovaných koprecipitátů při teplotách do 200°C , tedy v blízkosti vrcholu prvního z pozorovaných endotermních piků, se uvolňuje voda, neboť se nemění krystalografické složení vzorků. Při teplotách v rozmezí $275\text{--}350^\circ\text{C}$ dochází k rozkladu uhličitánu olovnatého, spojenému s oxidací meziprojektu, za vzniku směsi tetragonální modifikace oxidu olovnatého a suboxidu olova Pb_2O_3 . Při teplotách $365\text{--}420^\circ\text{C}$ se Pb_2O_3 přeměňuje (redukuje) na oxid olovnatý. Při teplotě $520\text{--}560^\circ\text{C}$ dochází k modifikační přeměně části tetragonální modifikace PbO v ortorombickou a k částečnému vzniku pevného roztoku $(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ s perovskitovou strukturou. Ve vzorcích studovaných koprecipitátů, temperovaných při $800\text{--}1100^\circ\text{C}$, se nalézají pouze linie homogenního pevného roztoku $\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$, bez patrných linií jiných krystalových fází. Vznikající pevný roztok má kubickou perovskitovou strukturu s mřížkovým parametrem $a_0 = 4,084 \cdot 10^{-10}$ m. Při vyšších teplotách temperování než 800°C dochází ke slinování jednotlivých částic vznikajícího pevného roztoku, doprovázenému zpevněním hmoty, které je nežádoucí z hlediska jejího následného zpracování (mletí, lisování a slinování).

Při těchto teplotách dochází i k výraznému těkání oxidu olovnatého ze vzorků a tedy ke změně jejich stechiometrie. To se výrazně projevuje na některých dosažených fyzikálních parametrech slinutých vzorků. Těmto problémům bude nutno věnovat zvláštní pozornost.

Autor děkuje Ing. L. Plockovi, RNDr. Z. Pospíšilovi, CSc., M. Hovorkové, M. Fröhlichové a V. Štefkovi, pracovníkům Výzkumného ústavu elektrotechnické keramiky v Hradci Králové, za pomoc při provádění experimentálních prací.

Literatura

- [1] Haertling G. H., Land C. E.: J. Amer. Cer. Soc., 54, 1 (1971).
- [2] Haertling G. H., Land C. E.: J. Amer. Cer. Soc. 54, 303 (1971).
- [3] Haertling G. H., Land C. E.: Ferroelectrics 3, 269 (1972).
- [4] Brown L. M., Mazdiyasi K. S.: J. Amer. Cer. Soc., 55, 541 (1972).
- [5] Thompson, jr J.: Amer. Cer. Soc. Bull., 53, 421 (1974).
- [6] Snow G. S.: J. Amer. Cer. Soc., 56, 91 (1973).
- [7] McNamara V. M.: J. Canad. Ceram. Soc., 34, 103 (1965).
- [8] Webster A. H., Weston T. B., McNamara V. M.: J. Canad. Cer. Soc., 35, 61 (1966).
- [9] Limar T. F., Andrejeva V. J.: Mater. Mezhotrasl. Konf. Metodam Poluch. Anal. Ferritovych, Segneto-Piezoelekt., Kondens. Mater. Syrja Dlja Nich 4, 1972, 92; Chem. Abstr. 83, 120014 t (1975).

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$
ИЗ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Томаш Кала

*Научно-исследовательский институт электротехнической керамики,
500 64 Градец Кралове*

В предлагаемой работе сопоставляются результаты термического анализа, рентгеновского микроструктурного анализа и результаты наблюдения, полученные посредством электронного микроскопа, совместных осаждений и их промежуточных продуктов при термическом разложении, которое ввело к образованию твердого раствора составом $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$. Результаты проводимых измерений и наблюдений приводятся на рис. 1—3.

Рассматриваемые совместные осаждения получали осаждением водных растворов, содержащих $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ и $TiCl_4$ аммиачным раствором $(NH_4)_2CO_3$. В совместных осаждениях была найдена только одна хорошо развитая кристаллическая фаза, отвечающая $PbCO_3$. При температурах 275—350 °C проходит разложение $PbCO_3$, причем возникает смесь красного тетрагонального видоизменения PbO и недоокиси Pb_2O_3 (см. рис. 2а). Упомянутая недоокись при температуре 365—420 °C превращается в PbO . При температуре приблизительно 560 °C проходит полиморфное превращение части красного тетрагонального видоизменения PbO в желтое видоизменение и отчасти образуется твердый раствор $Pb, La (Zr, Ti)O_3$ со структурой перовскита. В пробах, терпированных при 800—1100 °C были найдены только линии $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$ (см. рис. 2б). При температурах > 800 °C происходит спекание отдельных кристаллических частиц образовавшегося твердого раствора, сопровождаемое уплотнением массы. Процесс сопровождается улетучиванием PbO из проб.

Рис. 1. Кривые термического анализа ДТА совместного осаждения PLZT 92/8/65/35.

Рис. 2а, 2б, 2с. Отрезки рентгеновских диффрактограмм проб совместного осаждения PLZT 92/8/65/35, терпированных при установленных величинах.

Рис. 3. Съёмки промежуточных продуктов разложения совместного осаждения PLZT 92/8/65/35; пробы терпировали при температурах: а) 70 °C, б) 800 °C.

FORMATION OF THE SOLID SOLUTION $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$
FROM CO-PRECIPIATES

Tomáš Kala

*Research Institute of Electrotechnical Ceramics,
500 64 Hradec Králové*

The paper is concerned with the results of thermal analysis, X-ray microstructural analysis and electron microscope observation of the co-precipitates and their intermediate products during thermal decomposition leading to the formation of a solid solution having the composition $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$. The results of these measurements and observations are shown in Figs. 1 through 3.

The co-precipitates mentioned were prepared by precipitation of aqueous solutions containing $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ and $TiCl_4$ with ammoniacal solution of $(NH_4)_2CO_3$. The co-precipitates were found to contain only one well-developed crystalline phase corresponding to $PbCO_3$. This was decomposed at 275—350 °C, producing a mixture of red tetragonal PbO modification and suboxide Pb_2O_3 (cf. Fig. 2a). The latter was converted to PbO at 365—420 °C. At approximately 560 °C, some of the tetragonal red modification of PbO was converted to a yellow one, and there was some partial formation of a solid solution of $Pb, La (Zr, Ti)O_3$ having a perovskite structure. Specimens tempered at 800—1100 °C exhibited lines of $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$ (cf. Fig. 2b), only. Heating at temperatures higher than 800 °C resulted in sintering of the individual crystalline particles of the solid solution, involving some strengthening of the material. PbO does also volatilize from the specimens, too.

Fig. 1. DTA and TG curves of the co-precipitate PLZT 92/8/65/35.

Fig. 2a, 2b, 2c Sections of X-ray diffractograms of specimens of PLZT 92/8/65/35 co-precipitate, tempered at the indicated temperatures.

Fig. 3. Micrograms of the decomposition products of the PLZT 92/8/65/35 co-precipitate. The specimens were tempered at the following temperatures:

a) 70 °C, b) 300 °C.

SVĚTELNÝ SEMAFOR, KTERÝ DOVEDE MLUVIT, byl instalován v Roche la Molière u Saint-Etienne. Příjemný ženský hlas oznamuje chodecům, v době, kdy svítí zelená, že přecházejí nebezpečnou křižovatkou. Cena zařízení, jehož součástí je syntetizátor řečových signálů a řídicí mikropočítač, je však zatím velmi vysoká, cca 48.000 DM.

(Převzato z Sdělovačí technika č. 2, r. 1983, s. 73)

Kasa

NOVÉ POSTUPY V KERAMICKÉ TECHNOLOGII. Na konferenci pořádané koncem roku 1982 na univerzitě v Sev. Karolíně (USA) byla věnována pozornost novým a netradičním metodám použitelným v technologii výroby keramiky. Vedle využívání koloidního stavu materiálu, přípravy a formování prášků reakcemi v plynné fázi, ovlivňování vlastností materiálu radioaktivním zářením, tvarování rázovou tlakovou vlnou a využití indukčního ohřevu vysokofrekvenčním polem bylo několik přednášek zaměřeno na využití laseru jednak při přípravě jemnozrnných homogenních prášků směsných materiálů, jednak při úpravě povrchu keramických výrobků, kde povrchová natavená vrstvička může nahradit glazuru. Silovně se také hledají způsoby, jak zdokonalit technologii žárového izostatického lisování, tj. zejména jak vytvořit na povrchu nevypáleného výrobku nepropustnou uzavírací vrstvou, která by nahradila složitější opláštění cizím materiálem.

Lit.: L'industrie ceramique č. 769, 2/83.

VÝROBA A VÝZKUM KERAMIKY PRO NUKLEÁRNÍ ENERGETIKU V JAPONSKU. Výroba nukleárních paliv v kyslíčnickové formě, vyráběných keramickou technologií, se stala již běžným průmyslovým oborem. V Japonsku se výrobou tablet z UO_2 pro lehkodívné reaktory zabývají tři firmy a jedna firma dodává palivo pro rychlé a množivé reaktory. Kromě toho se vyrábějí keramické materiály používané v reaktorech pro odstínění neutronového záření, jako je karbid bóru nebo nověji používaný slinitý kyslíčnick europia, který má proti B_4C výhodu, že při reakci s neutrony neuvolňuje plynné hélium.

Výhledově se studuje příprava slinitého Li_2O , který by sloužil jako aktivní součást termoneukleárních reaktorů.

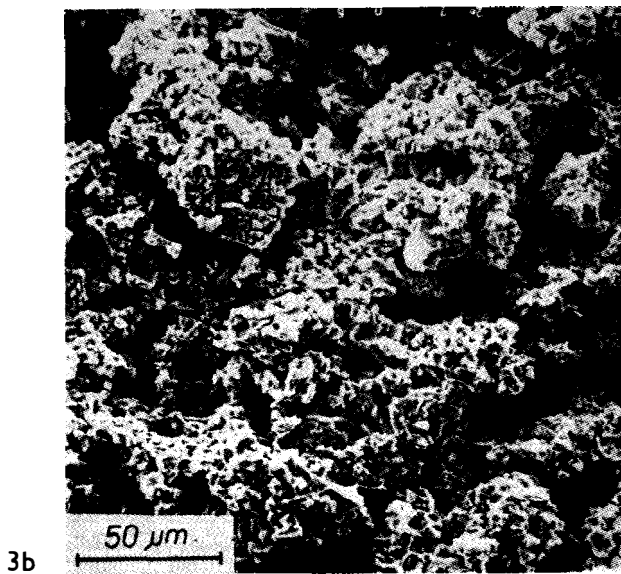
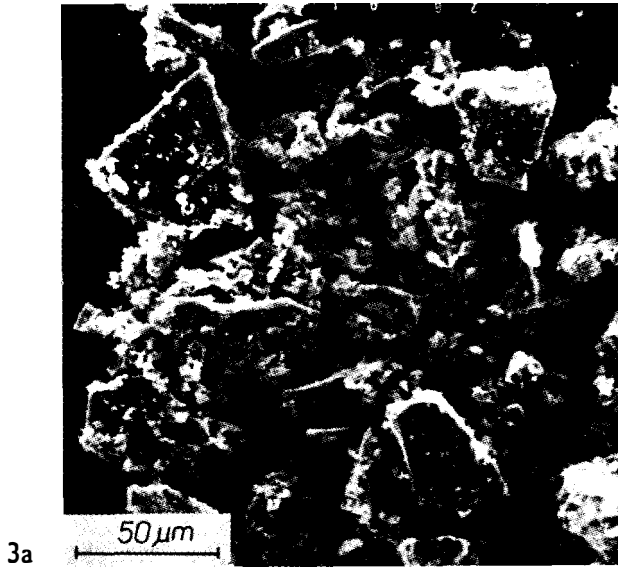
Stálá pozornost se věnuje také SiC a jeho reakci na neutronové záření. Tento materiál je vhodný jednak pro stavbu turbín nukleárně energetického komplexu, jednak i přímo jako materiál některých konstrukčních součástí reaktoru.

Lit.: Inter-ceram 28, 72 (1979).

Z. Pospíšil

MATERIÁL PRO LABORATORNÍ POTŘEBY. Anglická firma Johnson Matthey Metals Ltd., Wembley vyvinula nový materiál, který může snížit o 30 až 50 % náklady na výrobu kelímků pro tavení a podobných laboratorních potřeb, které byly až dosud převážně vyráběny z platiny. Materiál je označen TriM a skládá se ze dvou vrstev „ZGS — Platin (stabilizovaná vrstva ZrO_2) a paladiového jádra. Svými metalurgickými vlastnostmi odpovídá tento materiál zcela mnohem dražší platině, již se vyrovná pevností, odolností vůči korozi a životností. Vykazuje vyšší odolnost vůči teplotě než čistá platina nebo slitiny Pt/Rh. Je odolný vůči krystalizaci a znečištění tavenými látkami. Materiál lze používat do 1 300 °C v oxidačním prostředí.

L. Šašek



Obr. 3. Snímky meziproduktů rozkladu koprecipitátu PLZT 92/8/65/35. Vzorky byly temperovány při teplotách: a) 70 °C, b) 800 °C.