

Bezołowiowy, piezoelektryczny materiał ceramiczny oraz sposób jego otrzymywania

Przedmiotem wynalazku jest bezołowiowy, piezoelektryczny materiał ceramiczny o strukturze perowskitu, wykazujący ulepszone właściwości piezoelektryczne oraz sposób jego otrzymywania.

Ceramika piezoelektryczna poddawana procesowi mechanicznego odkształcenia, generuje na swojej powierzchni ładunki elektryczne (zjawisko piezoelektryczności). Wspomniane właściwości umożliwiają zastosowanie piezoelektrycznych materiałów ceramicznych w szerokiej gamie aplikacji czujnikowych do pomiaru masy, siły lub przyspieszenia (akcelerometry). Materiały piezoelektryczne przejawiają również odwrotne zjawisko piezoelektryczne, polegające na zmianie wymiarów pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego, co wykorzystuje się do generacji fal akustycznych i ultradźwiękowych wykorzystywanych w ultrasonografii, w urządzeniach do pomiaru odległości, na przykład w czujnikach parkowania, oraz w urządzeniach audio, takich jak głośniki piezoelektryczne. Przykładowo, ceramiki o składzie $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) były szeroko stosowane w większości z wyżej wymienionych dziedzin, ponieważ materiał ten wykazywał doskonałe właściwości piezoelektryczne. Jednakże, te specyficzne właściwości związane są z toksycznym pierwiastkiem, jakim jest ołów (Pb). Technologia wytwarzania PZT obejmuje spiekanie w temperaturze powyżej 1000°C , co związane jest z szybkim ulotem ołowiu ze struktury tego materiału. Ponadto, dla uzyskania powtarzalnych parametrów do materiału ceramicznego wprowadza się nadmiar PbO , żeby wyrównać te ubytki. To prowadzi do poważnego zanieczyszczenia środowiska, co stało się powodem, że w wielu krajach wprowadzono przepisy prawne ograniczające dopuszczalną ilość emisji Pb do środowiska. Między innymi Unia Europejska wprowadziła wytyczne dotyczące stosowania substancji niebezpiecznych w przemyśle elektronicznym (*Restriction of Hazardous Substance, RoHS*), które zakazują stosowania niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Przepisy te dotyczą w szczególności stosowania metali

ciężkich: kadmu, rtęci, sześciowartościowego chromu oraz ołowiu. Ceramika piezoelektryczna z zawartością Pb jest chwilowo objęta wyjątkiem od zakazu stosowania, ponieważ ze względu na małe wartości współczynników piezoelektrycznych materiałów bezołowiowych istotnie ograniczona byłaby grupa urządzeń wykorzystujących materiały piezoelektryczne, w tym między innymi przestały by działać ultrasonografy. Alternatywne piezoelektryczne materiały ceramiczne, pozbawione udziału Pb, są w związku z tym usilnie poszukiwane do zastosowania w ceramicznych częściach elektrycznych i elektronicznych, które będą spełniały aktualne i prawdopodobnie wkrótce bardziej rygorystyczne przepisy ograniczające możliwość wykorzystywania Pb w różnych urządzeniach.

Z dotychczasowego stanu techniki znane są już bezołowiowe piezoelektryczne materiały ceramiczne w postaci bizmutowych roztworów stałych o strukturze perowskitu [Wang, X. X.; Tang, X. G.; Chan, H. L. W.: *Electromechanical and ferroelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3-BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics*, Applied Physics Letters, Volume 85, Issue 1, id. 91 (2004); Qiu, Jinhao, Tani, Junji, Orikasa, Kazuyuki, Takahashi, Hirofumi: *Fabrication of a lead-free BNT piezoelectric material using a hybrid sintering process*, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, vol. 21, no. 3,4, pp. 171-181, 2005; Dunmin Lin, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu, Ping Yu, Hongjian Yan, Lingzhi Li: *Synthesis and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $[Bi_{0.5}(Na_{1-x-y}K_xLi_y)_{0.5}]TiO_3$ ceramics*, Materials Letters Volume 58, Issue 5, February 2004, Pages 615–618] oraz niobiany sodu i potasu $(Na_x, K_{1-x})NbO_3$ (KNN) sodium potassium niobate (KNN) [Yong-hyun Lee, Jeong-ho Cho, Byung-ik Kim and Duck-kyun Choi: *Piezoelectric Properties and Densification Based on Control of Volatile Mass of Potassium and Sodium in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics*, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 47 (2008); Masato Matsubara, Toshiaki Yamaguchi, Koichi Kikuta and Shin-ichi Hirano: *Sinterability and Piezoelectric Properties of $(K,Na)NbO_3$ Ceramics with Novel Sintering Aid*, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 43, Part 1, Number 10 (2004); Evelyn Hollenstein, Matthew Davis, Dragan Damjanovic and Nava Setter: *Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics* Appl. Phys. Lett. 87, 182905 (2005)].

Najbardziej perspektywicznym piezoelektrycznym materiałem bezołowiowym jest KNN, który ma wysoką temperaturę przejścia w stan para elektryczny oraz korzystne

wartości innych parametrów charakterystycznych dla dobrego piezoelektrycznego materiału ceramicznego. Jednak wysoka absorpcja wilgoci proszków ceramicznych i obecność lotnych substancji w procesie spiekania przy stosowaniu typowych surowców, takich jak Na_2CO_3 i K_2CO_3 , powoduje że materiał ten jest znany jako trudny do wytworzenia i w związku z tym również kosztowny. Dodatkowo do wytworzenia materiału KNN o parametrach zbliżonych do PZT trzeba stosować zaawansowane technologie ceramiczne, takie jak zimne izostatyczne formowanie (ang. *cold-isostatic pressing, CIP*) oraz drogie metody teksturowania do orientowanego krystalograficznie wzrostu ziaren (ang. *Reactive template grain growth, RTGG*).

Innym piezoelektrycznym materiałem ceramicznym jest niobian litu LiNbO_3 [Nadine Puyôo-Castaings, Françoise Duboudin and Jean Ravez: *Elaboration of LiNbO3 ceramics from sol-gel process powders*, Journal of Materials Research, Volume 3, Issue 3 June 1988, pp. 557-560], który ma słabe własności piezoelektryczne, a dodatkowo czynnikiem powodującym duże trudności w masowej produkcji jest trudna polaryzacja z powodu niskiej oporności i słabej powtarzalności parametrów dielektrycznych.

Z opisu patentowego **US20150062257** (*Sodium niobate powder, method for producing the same, method for producing ceramic, and piezo electric element*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej KNN z tlenków sodu i potasu. Według tego wynalazku możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego KNN nawet z zawilgoconych proszków ceramicznych przez zastosowanie pięcioetapowej technologii polegającej na:

- sprasowaniu wodnej zawiesiny materiałów wejściowych pod ciśnieniem powyżej 0,1MPa,
- odfiltrowaniu proszków ceramicznych z zawiesiny,
- suszeniu proszków w temperaturze powyżej 500°C,
- sprasowaniu wysuszonych proszków ceramicznych,
- wysokotemperaturowym finalnym spiekaniu ceramiki w temperaturze powyżej 1000°C.

Z opisu patentowego **KR20110015713** (*Lead-free piezo electric ceramics and method for the preparation thereof*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej KNN z tlenków sodu, litu, potasu, strontu, tytanu i baru. Według tego wynalazku, możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego przez wytworzenie roztworu stałego niobianu sodu i potasu (KNN) i tytanianu strontu baru (BST): $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3-x(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$. Technologia otrzymywania tego złożonego

związku wymaga długotrwałego 72 godzinnego mielenia oraz dodania niewielkiej ilości litu umożliwiającego stosowanie wilgotnych proszków. Otrzymany materiał ceramiczny osiąga wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} równą 213pC/N.

Z opisu patentowego **US20030001131** (*Piezoelectric ceramic material*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej, gdzie głównym pierwiastkiem jest bizmut. Według tego wynalazku, możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego z roztworu stałego bizmutanu sodu, potasu i tytanu oraz tytanianu baru (BNT, BKT i BT). Otrzymany materiał ceramiczny osiąga wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} równą przynajmniej 100pC/N.

Z opisu patentowego **US20060006360A1** (*Grain oriented ceramics and production method thereof*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej na bazie niobianu litu. Według tego wynalazku, możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego o składzie $\{Li_x(K_{1-x}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$, przez zastosowanie zaawansowanej techniki wytwarzania, umożliwiającej uporządkowanie orientacji krystalicznej jej ziaren. Wartość współczynnika piezoelektrycznego w otrzymanym materiale nie przekracza 151pC/N dla optymalnego składu.

Z opisu patentowego **US20150214469** (*Piezoelectric ceramic, method for manufacturing the same, piezoelectric element and electronic apparatus*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej na bazie tytanianu baru z domieszką manganu (BMT). Według tego wynalazku, możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego przez spiekanie tanich tlenków tytanu, baru i manganu w wysokiej temperaturze z zakresu 1100–1400°C. Wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} nie została podana w tym patencie, natomiast z danych literaturowych wynika, że jest ona stosunkowo niska i nie przekracza 90pC/N [M. Ghasemifard, M. Daneshvar, M. Ghamari: *The Effects of Annealing Process on Dielectric and Piezoelectric Properties of BMT-Base Lead-Free Ceramics World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013, 3, 100-107].

Z opisu patentowego **EP2328193A2** (*Piezoelectric ceramic, method for manufacturing the same, piezoelectric element, liquid discharge head, and ultrasonic motor*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej z tytanianu baru. Według tego wynalazku, możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego przez spiekanie tanich tlenków tytanu i baru w wysokiej temperaturze z zakresu 1150–1360°C. Optymalizacja parametrów piezoelektrycznych uzyskiwana jest

przez kontrolowany wzrost ziaren podczas procesu spiekania tej ceramiki. Wartość współczynnika piezoelektrycznego w otrzymanym materiale nie przekracza 150pC/N.

Z opisu patentowego **EP2824091A1** (*Piezoelectric material, piezoelectric element, and electronic equipment*) znany jest sposób spiekania bezołowiowej ceramiki piezoelektrycznej z tlenków tytanu, baru, cyrkonu, cyny i wapnia (BCSZT). Według tego wynalazku możliwe jest uzyskanie wysokiej jakości materiału piezoelektrycznego o składzie $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Ta}_z\text{Sn}_y\text{Zr}_z)\text{O}_3$, przez zastosowanie zaawansowanej techniki wytwarzania umożliwiającej uporządkowanie orientacji krystalicznej jej ziaren. Wartość współczynnika piezoelektrycznego w otrzymanym materiale jest równa 72pC/N.

W związku z powyższymi problemami, tzn. niską wartością współczynników piezoelektrycznych, trudną i kosztowną technologią, koniecznością stosowania technik teksturowania orientacji krystalicznej ceramiki lub kontroli wzrostu ziaren, zaistniała potrzeba opracowania ekonomicznego i przyjaznego dla środowiska sposobu otrzymywania bezołowiowych, ceramicznych materiałów piezoelektrycznych, przy zachowaniu wysokiego poziomu parametrów piezoelektrycznych.

Istotę wynalazku stanowi bezołowiowy, piezoelektryczny materiał ceramiczny o strukturze perowskitu o ogólnym wzorze $\text{Ba}_{0,996}\text{La}_{0,004}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BLTF), gdzie x zawiera się w przedziale od 0,001 do 0,004 (0.1–0.4mol.%), korzystnie $x=0,003$ (0.3mol.%). Materiał zawiera stałą koncentrację baru $\text{Ba}=0.996$ i lantanu $\text{La}=0.004$ oraz domieszkę tytanu w ilości $\text{Ti} = 0,996 - 0,999$ mol.%, korzystnie $\text{Ti} = 0,997$ mol.% oraz żelaza w ilości $\text{Fe} = 0.001 - 0.004$ mol.%, korzystnie 0,003 mol.%.

Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania bezołowiowego, piezoelektrycznego materiału ceramicznego o strukturze perowskitu polegający na tym, że do jego wytworzenia stosuje się substraty w postaci BaCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 oraz Fe_2O_3 w ilości stechiometrycznej niezbędnej do otrzymania związku o składzie $\text{Ba}_{0,996}\text{La}_{0,004}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BLTF), gdzie x zawiera się w przedziale od 0,001 do 0,004 (0.1–0.4mol.%), korzystnie $x=0,003$ (0.3mol.%), a substraty te w postaci proszków ceramicznych poddaje się zmieleniu do osiągnięcia ziaren o średnim rozmiarze ziarna o średnicy od 0.001 do 10 μm , korzystnie 1 μm , oraz jednoczesnemu mieszanemu, w wyniku którego otrzymuje się mikrokryształiczny proszek, który syntezuje się w temperaturze z zakresu 500 do 1000°C, korzystnie 650°C, w czasie od 1 do 10 h, korzystnie 6 h, po czym zsyntezowany materiał mieli się ponownie do momentu otrzymania

mikrokrystalicznego proszku, o średnim rozmiarze ziarna o średnicy 1 do 10 μm , z którego następnie formuje się wypraskę o dowolnym kształcie poprzez sprasowanie pod ciśnieniem pomiędzy 10 a 500 MPa, korzystnie 300 MPa, w matrycy, korzystnie stalowej lub ceramicznej, a wypraskę finalnie poddaje się procesowi spiekania w temperaturze od 950 do 1450°C, korzystnie w temperaturze 1350°C w czasie od 1 do 10 h, korzystnie 2 h.

Otrzymane doświadczalnie pętle histerezy pozwoliły na określenie z dużą dokładnością optymalnej koncentracji żelaza pozwalającej na osiągnięcie najlepszych parametrów ferroelektrycznych jak i związanych z nimi dużych wartości współczynników piezoelektrycznych (fig. 1). Przedstawione charakterystyki jasno wskazują, że współczynniki piezoelektryczne ceramiki BLTF wzrastają istotnie dla stężenia żelaza od 0.1 do 0.3mol.%, korzystnie 0.3mol.%. Uzyskanie bardzo wysokiej wielkości parametru piezoelektrycznego $d_{33}=160$ pC/N (dla 0.3 mol.% Fe) sprawia, że ceramika BLTF jest znaczącym konkurentem dla innych bezołowiowych materiałów. Ceramika BLTF zawierająca 0.3mol.% Fe jest dodatkowo bardzo stabilnym temperaturowo piezoelektrycznym materiałem bezołowiowym, czego dowodzi brak zmiany kształtu pętli histerezy ferroelektrycznej w zakresie od temperatury pokojowej do 100°C, co zostało przedstawione na rysunku fig. 2.

Otrzymane rezultaty związane są z modyfikacją struktury komórki elementarnej w sieci krystalicznej projektowanego materiału. Wprowadzenie jonów La^{3+} w pozycje Ba^{2+} powoduje zmniejszenie liczby wiązań kowalencyjnych, a podstawienie jonów Fe^{3+} w miejsce jonów Ti^{4+} prowadzi do ograniczenia przemieszczania oktaedów tlenowych. Efektem jest duża możliwość regulacji wartości współczynników piezoelektrycznych oraz znaczny wzrost stałej dielektrycznej tego związku w temperaturze pokojowej (T_r). Innym interesującym zagadnieniem wprowadzenia do ferroelektrycznej ceramiki żelaza wykazującego właściwości magnetyczne, jest pojawienie się momentów magnetycznych niezależnie od właściwości ferroelektrycznych tego związku (multiferroizm).

Dodatkową zaletą zastrzeżanego rozwiązania jest stosowanie prostych tlenków i węglanów, które są zwykle tańsze i bardziej stabilne chemicznie niż związki stosowane w zaawansowanych technologicznie metodach otrzymywania proszków ceramicznych, jak na przykład w metodzie otrzymywania KNN.

Sposób według wynalazku oraz wyniki pomiarów własności $\text{Ba}_{0,996}\text{La}_{0,004}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BLTF). zostały bliżej zilustrowane na poniższych przykładach wynalazku oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zmiany kształtu pętli histerezy ferroelektrycznej

w zależności od koncentracji żelaza, natomiast fig.2 przedstawia zmiany kształtu pętli histerezy ferroelektrycznej w funkcji temperatury.

PRZYKŁAD 1.

W przykładzie wykonania zastosowano związek chemiczny o składzie $Ba_{0,996}La_{0,004}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ (BLTF), gdzie $x = 0.001$ (0.1mol.%). Do otrzymania materiału zastosowano stechiometryczne ilości substratów ($BaCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 oraz Fe_2O_3) do otrzymania 100 gramów produktu.

W pierwszym etapie proszki ceramiczne poddano zmieleniu do osiągnięcia ziaren o średnim rozmiarze równym $0.1 \mu m$, oraz jednoczesnemu mieszaniu, w wyniku którego otrzymano mikrokrystaliczny proszek. W drugim etapie syntezowano otrzymany materiał w temperaturze $500 \text{ }^\circ C$, w czasie 1 h, po czym zsyntezowany materiał zmielono ponownie na mikrokrystaliczny proszek, o średnim rozmiarze ziarna $0,1 \mu m$. W trzecim etapie uformowano wypraskę w kształcie dysku o średnicy 10 mm i wysokości 1 mm, poprzez sprasowanie pod ciśnieniem 10 MPa w matrycy stalowej. Finalnie wypraskę poddano procesowi spiekania w temperaturze $950 \text{ }^\circ C$, w czasie 1 h.

Otrzymany materiał wykazuje dobre własności ferroelektryczne (fig. 1) i silny efekt piezoelektryczny ($d_{33}=70 \text{ pC/N}$).

PRZYKŁAD 2.

W przykładzie wykonania zastosowano związek chemiczny o składzie $Ba_{0,996}La_{0,004}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ (BLTF), gdzie $x = 0.003$ (0.3mol.%). Do otrzymania materiału zastosowano stechiometryczne ilości substratów ($BaCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 oraz Fe_2O_3) do otrzymania 100 gramów produktu.

W pierwszym etapie proszki ceramiczne poddano zmieleniu do osiągnięcia ziaren o średnim rozmiarze równym $10 \mu m$, oraz jednoczesnemu mieszaniu, w wyniku którego otrzymano mikrokrystaliczny proszek. W drugim etapie syntezowano otrzymany materiał w temperaturze $1000 \text{ }^\circ C$, w czasie 10 h, po czym zsyntezowany materiał ponownie zmielono na mikrokrystaliczny proszek, o średnim rozmiarze ziarna $10 \mu m$. W trzecim etapie uformowano wypraskę w kształcie dysku o średnicy 10 mm i wysokości 1 mm, poprzez sprasowanie pod ciśnieniem 300 MPa w matrycy stalowej. Finalnie wypraskę poddano procesowi spiekania w temperaturze $1450 \text{ }^\circ C$, w czasie 10 h.

Otrzymany materiał wykazuje dobre własności ferroelektryczne (fig. 1) i silny efekt piezoelektryczny ($d_{33}=160 \text{ pC/N}$).

Sposób otrzymywania piezoelektrycznego materiału ceramicznego według wynalazku jest optymalny ze względu na ekonomię procesu spiekania, strukturę krystaliczną i właściwości piezoelektryczne finalnej ceramiki. W związku z tym, że materiał BLTF nie zawiera ołowiu jest przyjazny dla środowiska i jest możliwe jego szerokie stosowanie zamiast ceramiki PZT do różnych piezoelektrycznych urządzeń, takich jak siłowniki, aktuatory, silniki i transformatory piezoelektryczne. Zastrzegany materiał może być użyty, jako wszczepialny biomateriał ludzki (bioceramika), na przykład jako generator energii z fal ultradźwiękowych do bezprzewodowego i bezbaterijnego zasilania implantów medycznych.

Uniwersytet Śląski

w Katowicach

RZECZNIK
UJ
mgr inż. 
Koordynator