

# MORFOLOGIJA IN SINTERABILNOST PRAHOV Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub>, SINTETIZIRANIH IZ ALKOKSIDNIH KOMPLEKSOV

Barbara Malič, Marija Kosec, Drago Kolar  
Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Ljubljana, Slovenija

**Ključne besede:** Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> prahovi, morfologija, sinterabilnost, kompleksi alkoksidni, mikrostrukture, sintranje prahov, raztopine, homogenost, čistost kemijska, velikost delcev

**Povzetek:** Prahove na osnovi Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> smo sintetizirali po alkoksidnem sol-gel postopku iz svinčevega acetata in n-propoksidov oziroma n-butoksidov kovin prehoda v matičnih alkoholih. Prahove smo po toplotni obdelavi pri 650°C, 5 ur, mleli, stisnili v tablete in sintrali. Ugotovili smo, da vrsta alkoksida vpliva na morfologijo prahov, porazdelitev poroznosti v surovih tabletah in na sinterabilnost.

## Morphology and Sinterability of the Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> Powders, Prepared from Various Alkoxide Based Complexes

**Key words:** Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> powders, morphology, sinterability, alkoxide complexes, microstructures, powder sintering, solutions, homogeneity, chemical purity, particle sizes

**Abstract:** Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> powders were prepared by the alkoxide sol-gel processing from anhydrous lead acetate and zirconium and titanium n-propoxides and n-butoxides in parent alcohol medium. The amorphous precursors were thermally treated at 650°C, 5 hours and milled for various times. The morphology of the as-calcined and milled powders was observed by SEM. It was found that the n-propoxide based powder consisted of strongly bound units or gel fragments of sizes up to 60 nm. Although the milling was successful in lowering the median particle size, the morphology of irregular gel fragments was retained leading to a wide pore size distribution in the green compact. Sintering of the milled n-propoxide based powder, isostatically pressed at 500 MPa was performed at 1000°C, 2 hours. The density of the ceramics was 96% of the theoretical density. The microstructure contained some large defects due to inhomogeneous density distribution in green compacts. The n-butoxide based powder was composed of loose agglomerates of submicrometer sized particles that could be easily disintegrated by milling. The green compacts were characterized by a low porosity and a narrow distribution of pore sizes. Sintering of the compacts, isostatically pressed at 500 MPa, led to densities above 99% of theoretical value above 900°C.

### Uvod

V zadnjih letih narašča delež raziskav sintez keramičnih prahov iz raztopin, ki v primerjavi s sintezo v trdnem stanju omogočajo večjo homogenost, kemijsko čistost in submikronsko velikost delcev. Med sinteze iz raztopin uvrščamo tudi alkoksidni sol-gel postopek, ki temelji na reakcijah hidrolize in polikondezacije kovinskih alkoksidov /1/. Če gre za večkomponentni sistem, kar je v primeru elektronske keramike običajno, je prva stopnja postopka sinteza heterometalnega alkoksida ali kompleksa iz enostavnih alkoksidov in soli tistih kovin, ki ne tvorijo obstojnih alkoksidov. Pri alkoksidnem postopku je torej vsaj teoretično dosežena homogenost na molekularnem nivoju že v raztopini. Na morfologijo produkta (tanke plasti, vlakna, monoliti, submikronski delci) v splošnem vplivamo z izbiro reaktantov in reakcijskih pogojev.

Lastnosti posameznih sestavnih enot keramičnega prahu bistveno vplivajo na potek stiskanja prahu v surovec, na porazdelitev poroznosti v surovcu, na sintranje in torej na mikrostrukturo keramičnega materiala /2/. Kristaliti so najmanjše enote keramičnega prahu. Njihovo velikost določimo na osnovi širitve uklonov rentgenskega spektra. Kristaliti se združujejo v agregate ali aglomerate, odvisno od načina sinteze. Osnovne enote alkoksidno sintetizira-

nih prahov so večinoma agregati /1/. Kristalite v agregatih vežejo močne vezi zaradi česar jih s kompaktiranjem običajno ne moremo porušiti /2/. Aglomerati so skupki kristalitov ali agregatov. S kompaktiranjem jih običajno lahko porušimo. Definicije, velikostni red in načini določitve velikosti enot keramičnega prahu so zbrani v tabeli 1.

Tabela 1: Enote keramičnega prahu: definicija, velikostni red in metoda določitve /2/

Pojem	Definicija	Velikostni red (nm)	Določitev
kristalit	del mreže s skoraj idealno kristalno strukturo	do 10	širitev uklonov rentgenskega spektra, TEM
agregat	kompakten delec, sestavljen iz kristalitov	10 - 100	TEM, SEM, BET
aglomerat	bolj ali manj porozen skupek kristalitov ali agregatov	> 100	TEM, SEM, granulometrija

Uporaba kemijsko čistih neaglomeriranih submikronskih delcev z ozko porazdelitvijo velikosti vodi ob ustrezni obdelavi do keramike z visoko relativno gostoto, drobnozrnato mikrostrukturo in ozko porazdelitvijo velikosti por /3/. Submikronska velikost delcev omogoča, da dobimo keramiko z visoko gostoto pri nižjih temperaturah, kot so značilne za klasično pripravljeno keramiko. Znižanje temperature sintranja je predvsem pomembno za keramiko, ki vsebuje komponente z visokim parnim tlakom, kot na primer PbO v trdni raztopini  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , ki je znan piezoelektrik, kjer predstavlja ohranjanje stehiometrije resen problem /4/.

Prahove na osnovi  $PbZrO_3$ ,  $PbTiO_3$  in trdnih raztopin  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  smo sintetizirali po alkoksidnem sol-gel postopku iz svinčevega acetata in n-propoksidov in n-butoksidov kovin prehoda v matičnih alkoholih. Ugotovili smo, da vrsta alkoksidne skupine vpliva na pirolizo in kristalizacijo amorfni prekurzorjev. S TGA/EGA analizo smo potrdili, da je n-propoksidni prekurzor  $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$  po sušenju vseboval večji delež organskih skupin (acetatnih in nehidroliziranih alkoksidnih) kot n-butoksidni /5/. Nadalje smo z vrstično elektronsko mikroskopijo opazili, da sestavljajo n-propoksidni prah po sušenju drobci gela brez opazne teksture, medtem ko so osnovne enote n-butoksidnega prahu delci nanometrskih velikosti /6/.

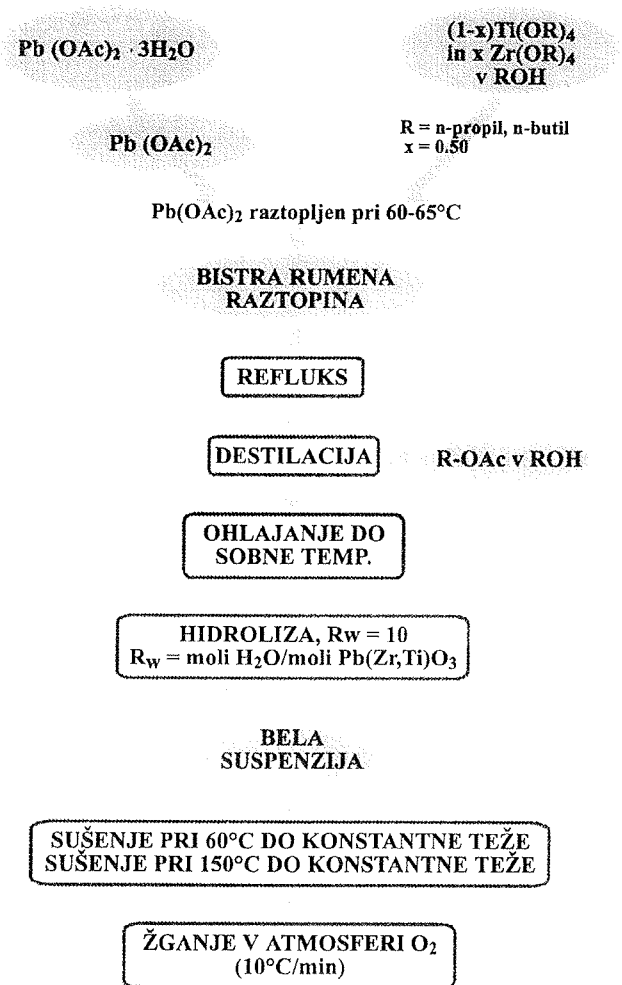
Amorfne prekurzorje smo segrevali pri 650°C, 5 ur v pretoku kisika. Med toplotno obdelavo je prišlo do termolize funkcionalnih skupin in do kristalizacije perovskitne  $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$  faze /7/. Namen tega dela je bil študirati vpliv vrste alkoksidne skupine na morfologijo in sinterabilnost keramičnih prahov  $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ , ki so po sestavi blizu aplikativno zanimivim piezoelektrikom.

## Eksperimentalno delo

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili svinčev acetat hidrat (ultra pur) ter titanov in cirkonijev n-propoksid in n-butoksid v matičnih alkoholih. Vsebnost kovin v alkoksidih smo določili gravimetrično. Zaradi velike občutljivosti alkoksidi na zračno vlago smo sinteze heterometalnih prekurzorjev izvajali v suhi atmosferi argona. Shema sinteze je prikazana na sliki 1. Amorfne prekurzorje smo po sušenju nadalje segrevali pri 650°C, 5 ur v pretoku kisika. Keramične prahove smo mleli v ahatnem mlinu od 5 do 120 minut v matičnih alkoholih in jih nato sušili pri 100°C.

Morfologijo prahov smo spremljali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (Leitz AMR 1600 T). Porazdelitev velikosti delcev smo merili z granulometrom (Cilas Alcatel). Specifično površino prahov smo določili z BET metodo (Perkin Elmer 212D). Nasipno težo smo določili s tehtanjem znanih volumnov nasutih prahov. Skeletno gostoto smo določili piknometrično v heksanu.

Surove tablete iz nemletih in mletih prahov smo stisnili s pritiskom 50 MPa enosno, nato do 700 MPa izostatsko. Vzorce smo sintrali na zraku oziroma v vakuumu do 700°C, nato v kisiku. Hitrost segrevanja je bila 10°C/min., temperature od 700 do 1200°C in časi od 10 minut do 100



Slika 1. Shema sinteze prekurzorjev trdne raztopine  $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$

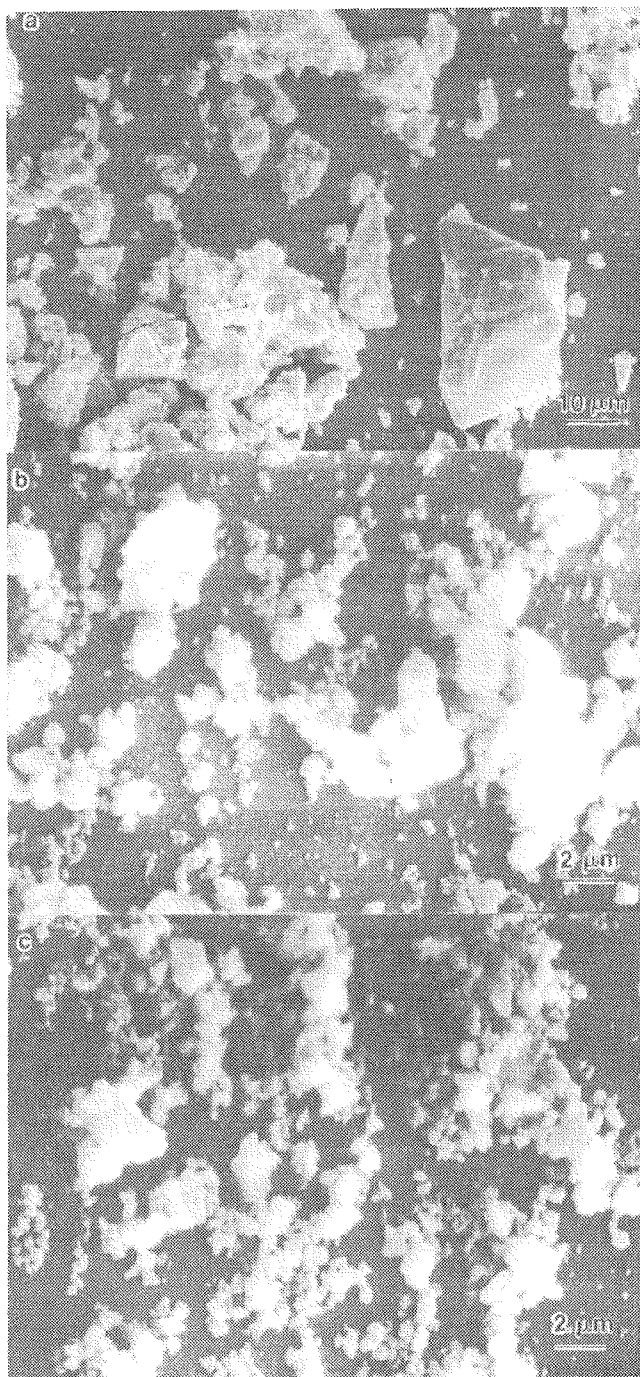
ur. Vzorce smo sintrali v zasipnem prahu  $PbZrO_3$  v dvojnih korundnih lončkih.

Gostote surovih tablet smo določili na osnovi meritev mase in dimenzij, gostote sintranih tablet pa s piknometrom. Porazdelitev poroznosti smo izmerili s porozimetrom (Micromeritics Pore Sizer 9310).

Vzorce za mikrostrukturno analizo smo jedkali termično (40 do 60 sekund pri temperaturi sintranja) ali z mešanico HCl/HF. Povprečni ekvivalentni premer zrn smo določili na podlagi približno 200 meritev površine posameznih zrn.

## Rezultati in diskusija

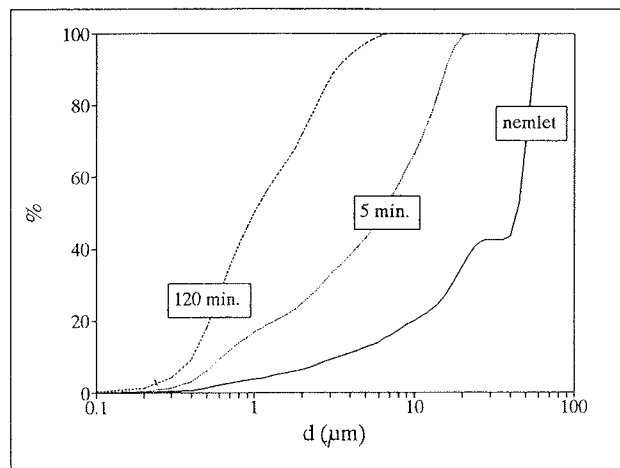
Slika 2 prikazuje n-propoksidni prah po žganju pri 650°C, 5 ur pred mletjem in po različnih časih mletja, slika 3 pa rezultate granulometričnih analiz. Žgani prah sestavljajo nepravilno oblikovani drobci, veliki od nekaj do približno 60 μm, s srednjo vrednostjo pri 40 μm. Po 5 minutnem mletju pride do izrazitega zmanjšanja velikosti največjih delcev do 20 μm, z mediano pri 6 μm. Po 2 urah mletja je



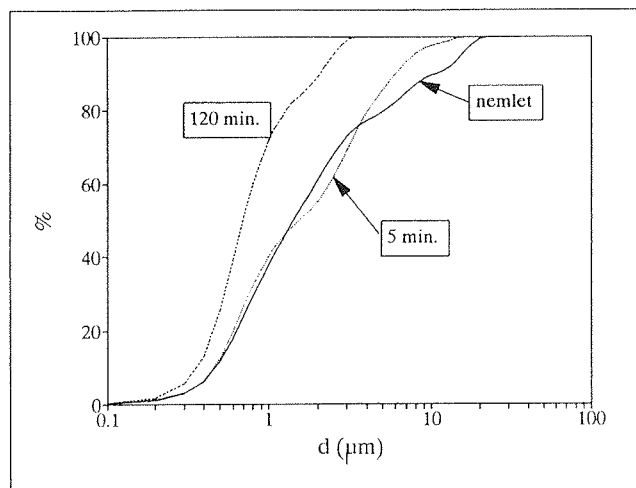
Slika 2: Mikroskopski posnetki n-propoksidnega prahu po žganju pri 650°C, 5 ur a) pred mletjem in po mletju b) 5 in c) 120 minut

srednja vrednost velikosti delcev 1 μm. Z 2 urnim mletjem toplotno obdelanega prahu sicer dosežemo približno mikrometrsko velikost delcev, vendar z morfologijo nepravilnih drobcev.

N-butoksidni prah sestavljajo aglomerati submikronskih delcev - agregatov (Slika 4). Velikost aglomeratov sega



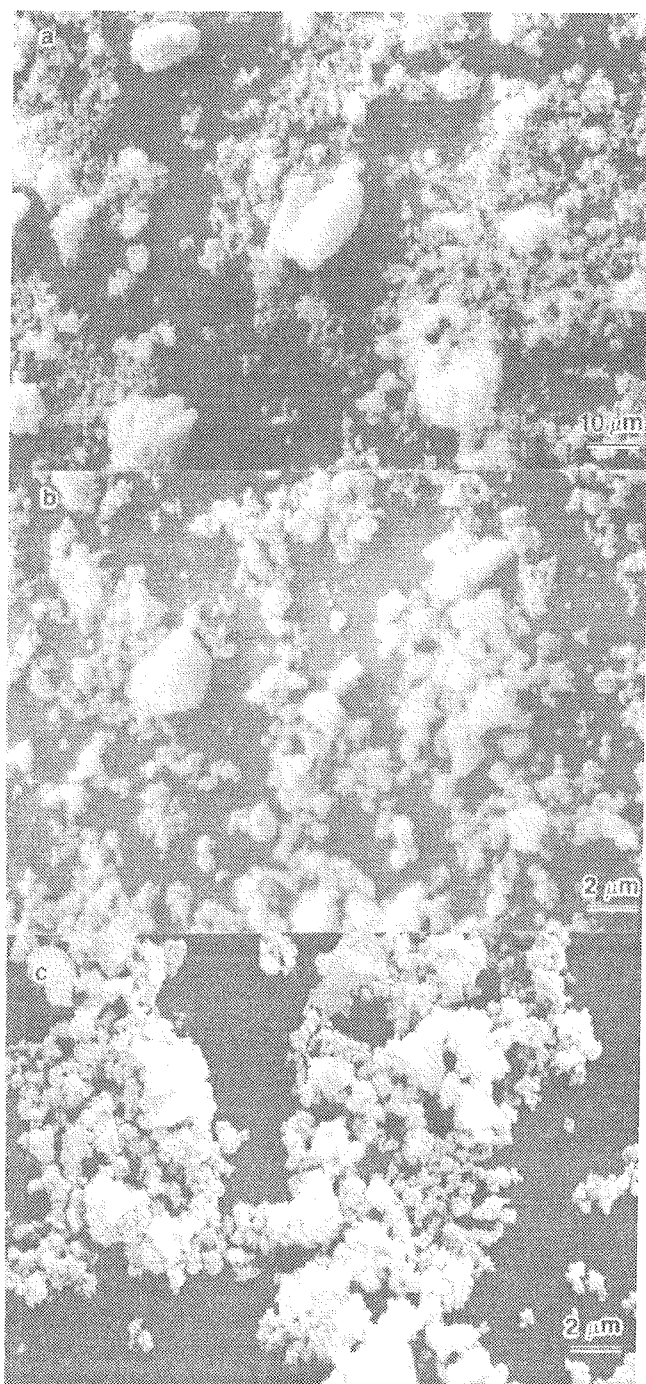
Slika 3: Porazdelitve velikosti delcev n-propoksidnega prahu po žganju pri 650°C, 5 ur, pred mletjem in po mletju 5 in 120 minut



Slika 5: Porazdelitve velikosti delcev n-butoksidnih prahov po žganju pri 650°C, 5 ur, pred mletjem in po mletju 5 in 120 minut

do 20 μm, kot je prikazano na sliki 5. Po 120 minutah mletja je srednja vrednost velikosti aglomeratov pod 1 μm z ozko porazdelitvijo velikosti (Slika 5).

Na osnovi meritev specifične površine smo v 2 uri mletem prahu ob predpostavljani sferični geometriji določili velikosti agregatov (Tabela 2).



Slika 4: Mikroskopski posnetki n-butoksidnih prahov po žganju pri 650°C, 5 ur A pred mletjem in po mletju b) 5 in c) 120 minut

Tabela 2: Specifična površina in velikost agregatov v n-propoksidnem in n-butoksidnem prahu po mletju 120 minut

	spec. površina (m <sup>2</sup> /g)	premer agregata (μm)
n-propoksid	2.3	0.33
n-butoksid	6.6	0.11

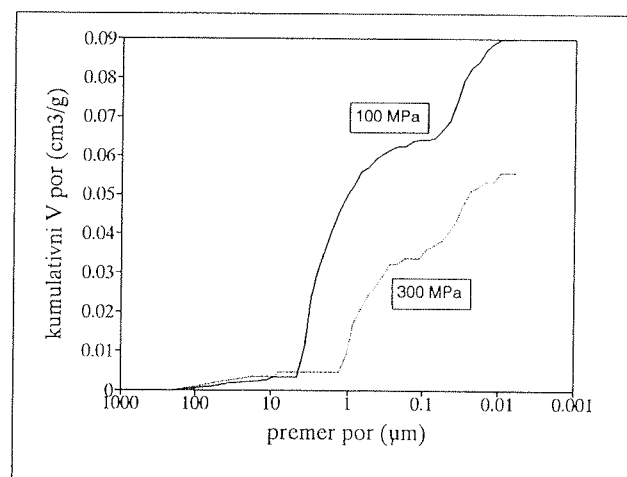
Rezultati meritev velikosti aglomeratov, agregatov in kristalitov (v skladu z definicijami, navedenimi v Tabeli 1) za n-propoksidni in n-butoksidni prah so zbrane v Tabeli 3. Velikost osnovnih kristalitov smo določili na osnovi širitve karakterističnih uklonov v rentgenskih spektrih /8/. Velikosti osnovnih kristalitov so v obeh prahovih podobne, od 30 do 40 nm. Velikosti agregatov so v n-propoksidnem prahu za faktor 3 večje kot v n-butoksidnem. Aglomerati so v obeh prahovih veliki do nekaj μm.

Tabela 3: Ocena velikosti sestavin prahu po 2 urah mletja

sestavine prahu	n-propoksidni	n-butoksidni	metoda določitve
	d povpr. (μm)	d povpr. (μm)	
kristaliti	0.04	0.03	XRD
agregati	0.3	0.1	BET
aglomerati	0.4 - 3	0.2 - 2	SEM, granulometer

Vpliv velikosti in porazdelitve velikosti aglomeratov ter jakosti vezi znotraj aglomeratov na obnašanje prahu med hladnim stiskanjem smo zasledovali z merjenjem gostote, porazdelitev velikosti por in poroznosti v surovcih iz n-propoksidnega in n-butoksidnega prahu po toplotni obdelavi. Primerjali smo nemleti prah in prah po 120 minutah mletja.

Najboljše rezultate pri stiskanju surovcev smo po preliminarnih poskusih z vrsto veziv, ki jih običajno uporabljamo pri pripravi keramike /9/, dobili brez uporabe veziva, s čimer smo se dodatno izognili stopnji odstranjevanja veziva.



Slika 6: Porazdelitev poroznosti v surovcu iz nemletega n-propoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

Surovec iz nemletega n-propoksidnega prahu, stisnjen s 100 MPa doseže 55, stisnjen s 300 MPa pa 61 % teoretične gostote (Tabela 4). Surovci, stisnjeni z višjimi pritiski, so razpadli. Slika 6 prikazuje porazdelitev poroznosti v surovcih, stisnjenih s 100 in 300 MPa. Porazdelitev poroznosti v obeh surovcih je bimodalna. V surovcu, stisnjenem s 100 MPa, ločimo populacijo por med 4.5 in 0.2  $\mu\text{m}$  in med 0.09 in 0.01  $\mu\text{m}$ . V surovcu, stisnjenem s 300 MPa, ločimo pore med 2 in 0.2  $\mu\text{m}$  ter med 0.09 in 0.01  $\mu\text{m}$ . V skladu z literaturo /10,11/ so večje pore med aglomerati, manjše pa pore znotraj aglomeratov.

Na osnovi modela Lija in sodelavcev /10/ smo v n-propoksidnih surovcih ocenili gostoto aglomeratov po enačbi (1) in delež poroznosti med aglomerati po enačbi (2).

$$\rho_a = \frac{\rho_{teor}}{1 + \rho_{teor} \times V_1} \quad (1)$$

$\rho_a$ : gostota aglomerata ( $\text{gcm}^{-3}$ )

$\rho_{teor}$ : teoretična gostota snovi ( za  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$  je  $8.0 \text{ gcm}^{-3}$ )

$V_1$ : volumen por znotraj aglomeratov ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )

$$\varepsilon = \frac{\rho_a \times V_2}{1 + \rho_a \times V_2} \quad (2)$$

$\varepsilon$ : delež poroznosti med aglomerati (%)

$V_2$ : volumen por med aglomerati ( $\text{gcm}^{-3}$ )

Gostota aglomeratov in delež poroznosti med aglomerati za n-propoksidna surovca, stisnjena s 100 in 300 MPa, so zbrani v tabeli 4.

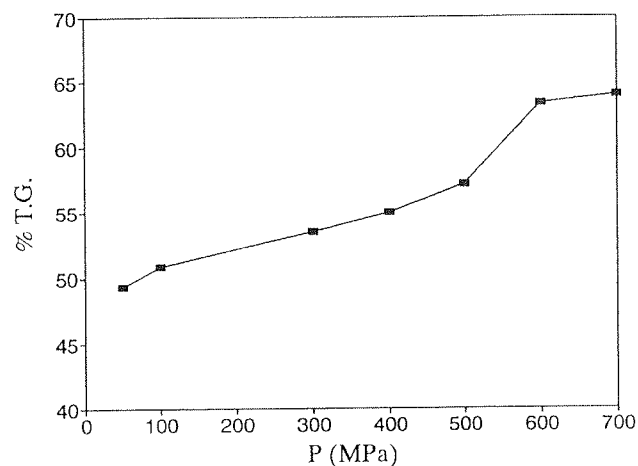
Tabela 4: Gostota surovcev  $\rho$ , gostota aglomeratov  $\rho_a$  in delež poroznosti  $\varepsilon$  med aglomerati v surovcih iz nemletega n-propoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

P(MPa)	$\rho$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	% TG	$\rho_a$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	% TG	$\varepsilon$ (%)
100	4.4	55.0	$6.6 \pm 0.1$	82.5	29
300	4.9	61.3	$6.7 \pm 0.1$	83.8	18

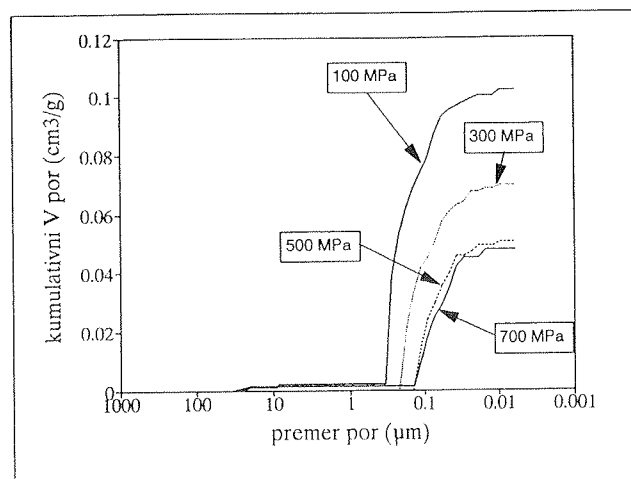
Delež poroznosti med aglomerati z naraščajočim pritiskom stiskanja pada od 29 do 18% za 100 oziroma 300 MPa. Gostota aglomeratov je skoraj neodvisna od pritiska stiskanja, znaša  $6.6 \text{ gcm}^{-3}$  oziroma 83 % teoretične gostote materiala. Z naraščajočim pritiskom dosežemo samo gostejše pakiranje aglomeratov, kar na diagramu poroznosti (Slika 6) opazimo kot zmanjšanje kumulativnega volumna večjih por.

Rezultati kažejo, da n-propoksidni surovec sestavljajo močni, gosti aglomerati, ki jih s pritiskom 300 MPa ne moremo porušiti. Z višjimi pritiski pride do razpada surovca in ne do preurejanja agregatov. Obnašanje n-propoksidnega surovca je značilno za prah, vezan v močne aglomerate /2,10,11/.

Nadalje smo karakterizirali tudi surovce iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu. Odvisnost gostote od pritiska stiskanja prikazuje slika 7. Gostota surovcev zvezno narašča od 50 do 57 % teoretične gostote pri pritiskih od 50 do približno 500 MPa, pri 600 MPa pa pride do povečanja gostote do 63 % teoretične gostote. Tak tip obnašanja razložimo s preurejanjem aglomeratov v območju do 500 MPa in rušenjem aglomeratov v agregate in nadaljnim pakiranjem agregatov v odmočju nad 500 MPa /10/.



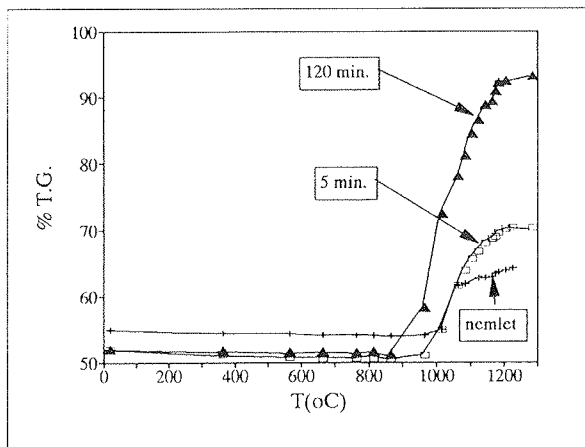
Slika 7: Gostota surovcev iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja



Slika 8: Porazdelitev poroznosti v surovcih iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

Porazdelitve poroznosti v surovcih iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja so prikazane na sliki 8. Porazdelitev poroznosti v surovcu, stisnjem s 100 MPa, je široka, v območju od 0.4 do 0.04  $\mu\text{m}$ . Z naraščajočim pritiskom se zmanjša predvsem volumen por, medtem ko porazdelitev velikosti por ostaja široka, kar je pač posledica relativno široke porazdelitve velikosti in nepravilne oblike delcev v izhodnem prahu. Porazdelitve poroznosti surovcev iz mletega prahu se ujema z rezultati karakterizacije prahov, da smo z mletjem zmanjšali velikost aglomeratov. V primerjavi z nemletim prahom smo v surovcih iz mletega prahu dosegli precej bolj enakomerno porazdelitev poroznosti.

Slika 9 prikazuje dinamične krivulje sintranja surovcev iz nemletega, 5 minut in 120 minut mletega n-propoksidnega prahu. Krivulja sintranja surovca iz nemletega prahu kaže povečanje relativne gostote\* za približno 10% v temperaturnem intervalu od 1000 do 1080°C, z nadaljnim segrevanjem do maksimalne temperature 1170°C krčenje ni več. Surovec iz 5 minut mletega prahu se začne zgoščevati pri 970°C in doseže pri 1200°C 70% teoretične gostote. Zgoščevanje 120 minut mletega prahu poteka v intervalu od 870 do 1100°C do 94% teoretične gostote.

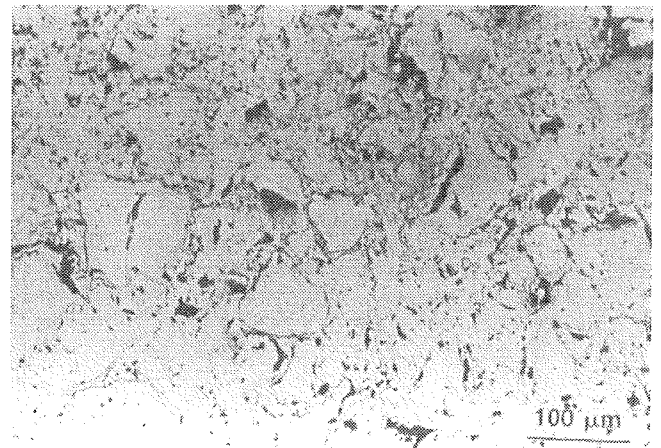


Slika 9: Dinamične krivulje sintranja n-propoksidnih surovcev, stisnjenih s 100 MPa. Prah je bil nemlet ali mlet 5 in 120 minut

Primerjava krivulj sintranja pokaže, da z daljšim časom mletja prahov dosežemo nižjo temperaturo začetka zgoščevanja in večjo končno gostoto keramike glede na mleti prah.

Sintranje surovca iz nemletega n-propoksidnega prahu pri 1200°C, 2 uri, vodi do keramike s 75% teoretično gostoto. Slika 10 prikazuje polirano površino sintranega vzorca. Mikrostrukturo sestavljajo skoraj gosta področja z ohranjeno nepravilno morfologijo prahu, ki jih obkrožajo velike, lečasto oblikovane pore. Mikrostrukturo lahko pojasnimo z modelom Haberkarja /13/, po katerem poteče zgoščevanje znotraj aglomeratov hitro, celo v minutah. Za

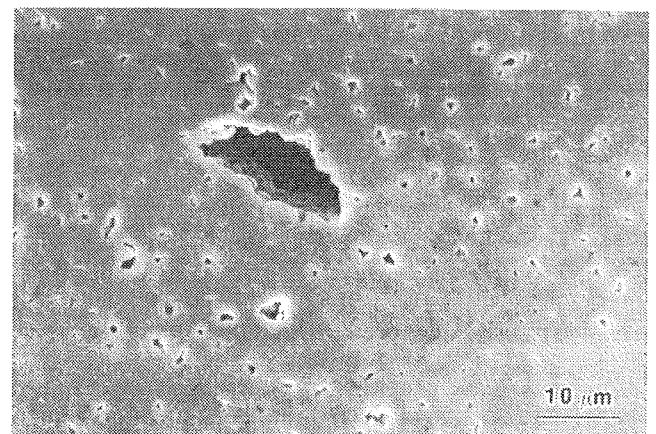
nadaljnje zgoščevanje, torej odstranjevanje termodinamsko stabilnih, velikih por je potreben bistveno daljši čas /14/.



Slika 10: Mikrostruktura n-propoksidnega  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$  po žganju pri 1200°C, 2 uri (surovec stisjen s 100 MPa)

Surovce iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu ( $P=500$  MPa) smo sintrali pri 1000°C, 2 uri. Keramika je imela 96% teoretične gostote. Slika 11 prikazuje jedkano površino keramike. V mikrostrukturi so poleg por, katerih velikost je primerljiva z velikostjo zrn okrog 1  $\mu\text{m}$ , tudi redki 10-20  $\mu\text{m}$  veliki defekti. Prisotnost večjih defektov je posledica široke porazdelitve poroznosti v surovcu. Lange navaja, da je prisotnost velikih defektov v mikrostrukturi razlog za doseganje končnih gostot, nižjih od teoretične vrednosti /15/.

Nadalje smo primerjali stiskanje surovcev in sinterabilnost n-butoksidnega prahu pred in po mletju. Odvisnost gostote surovcev od pritiska stiskanja je prikazana v tabeli 5. Gostota narašča od 43 do 54 % teoretične gostote pri

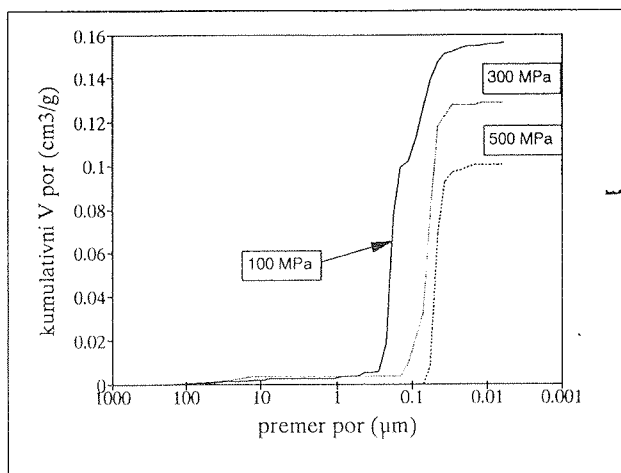


Slika 11: Mikrostruktura keramike iz n-propoksidnega 2 uri mletega prahu po sintranju pri 1000°C, 2 uri,  $\text{O}_2$  (surovec stisjen s 500 MPa)

\* gostota keramike je bila preračunana iz skrčkov po enačbi v /12/.

pritiskih od 100 do 500 MPa. Gostote surovcev iz n-butoksidnega prahu so precej nižje od gostot surovcev iz nemletega n-propoksidnega prahu.

Slika 12 prikazuje porazdelitev poroznosti v surovcih iz nemletega n-butoksidnega prahu. Kumulativni volumni por padajo od 0.16 do 0.10 cm<sup>3</sup>/g sorazmerno z naraščajočim pritiskom stiskanja od 100 do 500 MPa. Tudi srednja velikost por pada z naraščajočim pritiskom od 0.17 do 0.05 μm.



Slika 12: Porazdelitev poroznosti v surovcih iz nemletega n-butoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

Porazdelitev poroznosti surovca, stisnjene s 100 MPa, je neizrazito bimodalna, s populacijo večjih por do velikosti 0.15 μm in 40% por velikosti od 0.1 do 0.006 μm. Gostota aglomeratov v surovcu, stisnjem s 100 MPa, izračunana po enačbi (1), je 68 % teoretične gostote in poroznost med aglomerati 35% (Tabela 5). V surovcih, stisnjenih z višjim pritiskom, je porazdelitev poroznosti unimodalna.

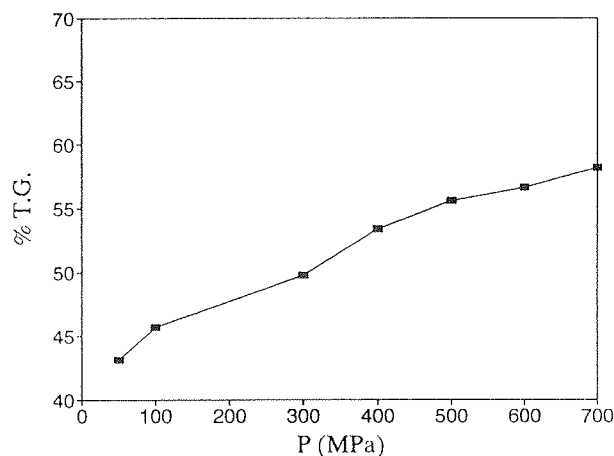
Obnašanje n-butoksidnega prahu med hladnim stiskanjem je značilno za prah, ki ga sestavljajo šibki, porozni aglomerati. Le-ti razpadejo ob aplikaciji pritiska, z nadaljnim večanjem pritiska pride do preurejanja agregatov v čedalje gostejšo strukturo /16/.

V primerjavi z nemletim n-propoksidnim prahom, stisnjem s 100 MPa, in gostoto aglomeratov 83% teoretične gostote (glej Tabelo 4), je gostota aglomeratov v n-butoksidnem prahu precej nižja. Nadalje je za n-butoksidne surovce značilna precej ožja porazdelitev velikosti por kot za n-propoksidne.

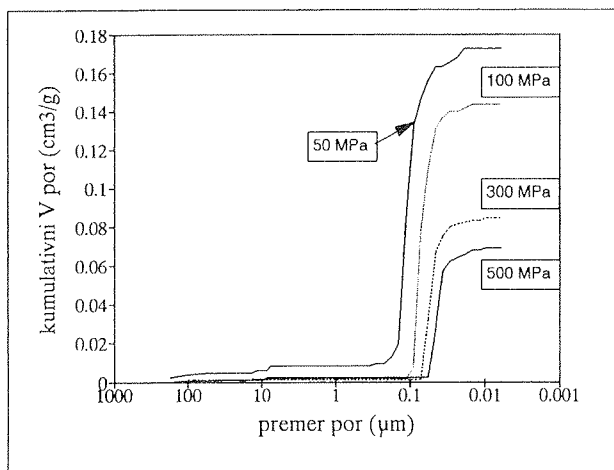
Naraščanje gostote surovcev iz mletega n-butoksidnega prahu je pri pritiskih od 100 do 700 MPa linearno, od 43 do 58 % teoretične gostote (Slika 13). Gostote surovcev so podobne vrednostim za nemleti n-butoksidni prah, podanim v tabeli 5.

Tabela 5: Gostota surovcev  $\rho$ , gostota aglomeratov  $\rho_a$  in poroznost  $\epsilon$  med aglomerati v surovcih iz nemletega n-butoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

P/MPa	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	% T.G.	$\rho_a$ (gcm <sup>-3</sup> )	% TG	$\epsilon$ (%)
100	3.5	43.5	5.4	68	35
300	3.8	47.5	-	-	-
500	4.3	53.8	-	-	-



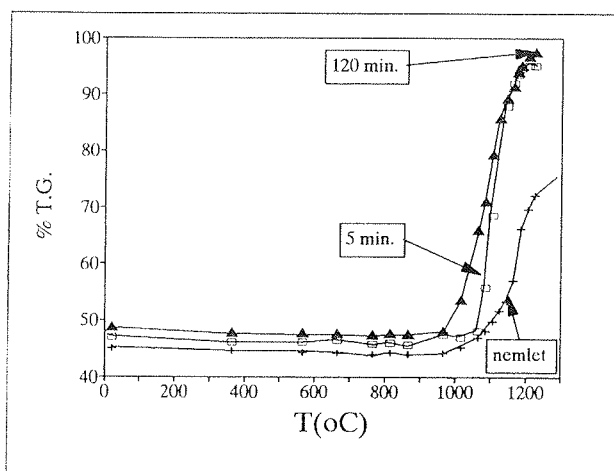
Slika 13: Gostota surovcev iz 2 uri mletega n-butoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja



Slika 14: Porazdelitev poroznosti v surovcih iz 2 uri mletega n-butoksidnega prahu v odvisnosti od pritiska stiskanja

Porazdelitve poroznosti v surovcih iz mletega n-butoksidnega prahu, stisnjenih s 50, 100, 300 in 500 MPa so prikazane na sliki 14. Za krivuljo, ki prikazuje kumulativni volumen por v surovcu, stisnjem s 50 MPa, je značilna rahlo bimodalna porazdelitev poroznosti. Porazdelitev poroznosti in velikosti por v vzorcu, stisnjem s 100 MPa je unimodalna, z večino por med 0.1 in 0.04  $\mu\text{m}$ . Z naraščajočim pritiskom stiskanja se tako volumen kot srednji premer por manjšata, pri 500 MPa je kumulativni volumen por 0.07  $\text{cm}^3/\text{g}$  oziroma enkrat manjši kot pri 100 MPa. Srednji premer por se zmanjša od 0.07 na 0.04  $\mu\text{m}$ . Na osnovi rezultatov sodimo, da so bili v prahu prisotni rahli aglomerati, ki jih s pritiskom 50 MPa nismo uspeli popolnoma porušiti. Krivulje vzorcev, stisnjenih s 100 do 500 MPa so unimodalne, na osnovi česar sodimo, da smo z uporabljenimi pritiski uspeli porušiti aglomerate ter da so v surovcih prisotni le agregati. Z naraščajočim pritiskom stiskanja dosežemo čedalje gostejše pakiranje agregatov. Rezultati so primerljivi z navedbami v literaturi o hladnem stiskanju prahov, sestavljenih iz rahlih aglomeratov [2,10,16].

Slika 15 prikazuje krivulje sintranja n-butoksidnih prahov pred in po mletju. Surovci so bili stisnjeni s 100 MPa. Začetek zgoščevanja nemletega n-butoksidnega prahu je pri 1000°C. V temperaturnem intervalu do najvišje temperature 1170°C se gostota poveča na 75% teoretične gostote. Za surovca iz 5 in 120 minut mletega prahu je značilno izredno intenzivno krčenje v ozkem temperaturnem intervalu okrog 1000°C. Doseženi gostoti presežeta 95% teoretične gostote.



Slika 15: Dinamične krivulje sintranja n-butoksidnih surovcev, stisnjenih s 100 MPa. Prah je bil nemlet ali mlet 5 in 120 minut

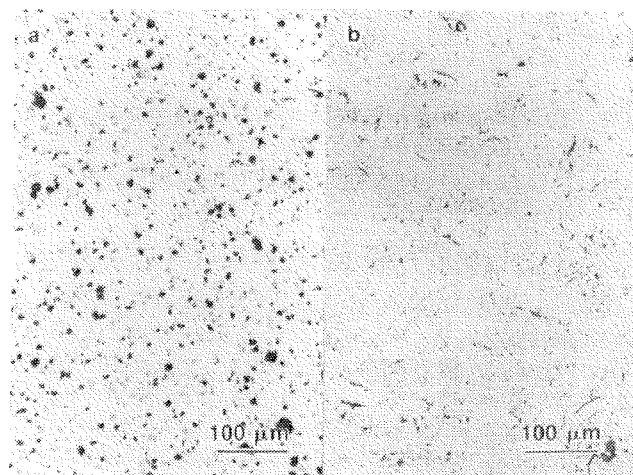
Surovce iz nemletega n-butoksidnega prahu, stisnjene s 100 MPa, smo sintrali pri 1200°C, 2 uri. V mikrostrukturi (Slika 16a), so med gostimi področji prisotne pore, velike do nekaj 10  $\mu\text{m}$ , ki so posledica neenakomerne porazdelitve gostote v surovi tableti. Mikrostruktura keramike iz nemletega prahu, stisnjene s 500 MPa, po sintranju pri 1000°C, 2 uri, je prikazana na sliki 16b. Gostoti obeh tablet sta bili nad 90 % teoretične gostote. Že pri 200°C nižji

temperaturi sintranja je v mikrostrukturi izrazito manj večjih por v primerjavi z mikrostrukturo keramike, kjer je bil pritisk stiskanja 100 MPa. Razliko pripisujemo ožji porazdelitvi velikosti por oziroma enakomernejši porazdelitvi gostote v surovcu.

Surovce iz 2 uri mletega n-butoksidnega prahu, stisnjene s 500 MPa, smo sintrali 1 uro od 850 do 1000°C. Podatki o gostoti keramike, sintrane v tem temperaturnem intervalu so zbrani v tabeli 6. Nad 900°C je imela keramika gostoto nad 98% teoretične gostote.

Tabela 6: Gostota keramike iz 2 uri mletega n-butoksidnega prahu, sintrane 1 uro pri različnih temperaturah

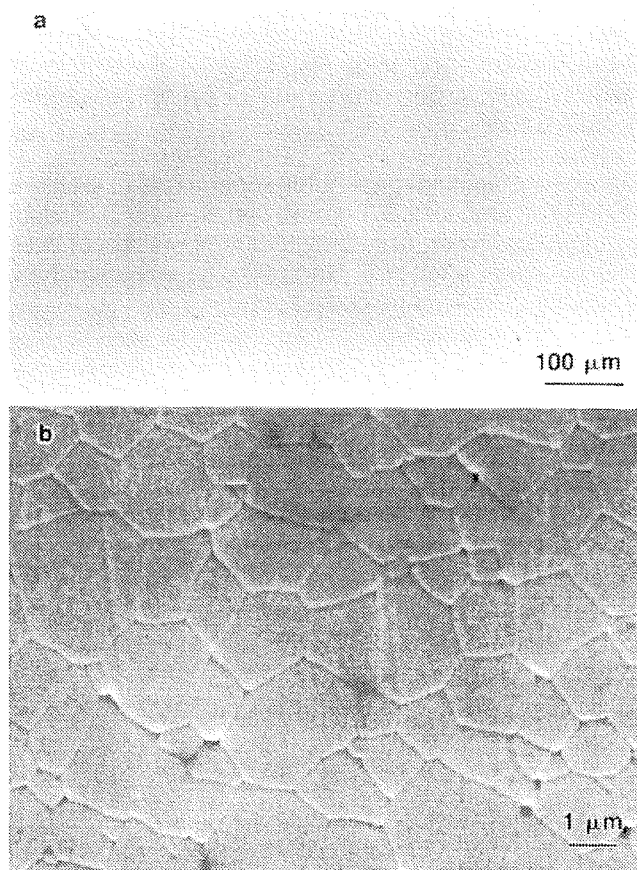
T(°C)	$\rho$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	% teoretične gostote
850	7.1	89
900	7.89	98.6
950	7.98	99.8
1000	7.93	99.1



Slika 16: Mikrostruktura keramike iz nemletega n-butoksidnega prahu po žganju pri a) 1200°C, 2 uri (surovec stisnjen s 100 MPa) in b) 1000°C, 2 uri (surovec stisnjen s 500 MPa)

Tabela 7 prikazuje odvisnost gostote in velikosti zrn keramike od časa sintranja pri 1000°C. Dosežene gostote presegajo 98%. Povprečna velikost zrn keramike, sintrane od 10 do 120 minut je 1.3  $\mu\text{m}$ , tudi porazdelitve velikosti zrn so primerljive. Po 6000 minutah pri 1000°C je povprečna velikost zrn 2.1  $\mu\text{m}$ , s standardno deviacijo 0.42  $\mu\text{m}$ . Dejstvo, da se velikost zrna s časom sintranja od 10 do 480 minut ne spreminja, poskušamo razložiti z razlago, da je do rasti zrn prišlo že med segrevanjem, saj se intenzivno zgoščevanje po dinamični krivulji sintranja začne pri 970°C.





Slika 17: Mikrostruktura keramike iz 2 uri mletega n-butoksidnega prahu, sintrane pri 1000°C, O<sub>2</sub>, 120 minut, a) polirana in b) jedkana površina

Slika 17 prikazuje polirano in jedkano površino popolnoma goste keramike iz mletega n-butoksidnega prahu po sintranju pri 1000°C 120 minut. Na polirani površini ni defektov, kar je posledica enakomernega pakiranja neaglomeriranih delcev. Povprečna velikost zrn je 1.2 μm.

Tabela 7: Gostota in povprečna velikost zrn keramike iz mletega n-butoksidnega prahu v odvisnosti od časa sintranja pri 1000°C

t (min)	ρ (gcm <sup>-3</sup> )	% TG	d (μm)	σ (μm)
10	7.85	98	1.29	0.39
60	7.93	99.1	-	-
120	7.93	99.1	1.24	0.40
480	-	-	1.24	0.41
6000	7.95	99.4	2.05	0.42

## Sklepi

Študirali smo morfologijo in sinterabilnost keramičnega prahu Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> sintetiziranega iz različnih alkoksidskih kompleksov in toplotno obdelanega pri 650°C, 5ur v kisikovi atmosferi. Za prah, sintetiziran iz n-propoksidnega kompleksa, je značilna široka porazdelitev velikosti nepravilno oblikovanih delcev od 1 do 60 μm, ki jih s stiskanjem v oblikovanec ni bilo mogoče razbiti. Z dodatnim mletjem prahu sicer dosežemo zmanjšanje velikosti delcev (srednja vrednost pri 1 μm), ne vplivamo pa na osnovno morfologijo praha.

Porazdelitev velikosti por v oblikovancu iz 2 uri mletega n-propoksidnega prahu, stisnjenega s 500 MPa, je relativno široka, od 0.15 do 0.01 μm. Keramika iz mletega prahu, sintrana 2 uri pri 1000°C v kisiku, doseže 96% teoretične gostote.

Nemlet n-butoksidni prah je sestavljen iz 100 nm velikih agregatov, združenih v šibke aglomerate. Z dodatnim mletjem dosežemo ožjo porazdelitev velikosti aglomeratov. Porazdelitev velikosti por v oblikovancu iz mletega prahu, stisnjenem s 500 MPa, je ozka, od 0.05 do 0.01 μm. Sintranje pri 1000°C vodi do keramike z 99% teoretične gostote in enakomerno mikrostrukturo z 1.2 μm zrni.

Opisani rezultati kažejo, da vrsta alkoksida pri sintezi prahu izrazito vpliva na morfologijo keramičnih prahov - velikost in porazdelitev velikosti delcev, stopnjo aglomeriranosti in na njihovo sinterabilnost.

## Viri

- 1/ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, San Diego, (1990).
- 2/ R. Pampuch, K. Haberk, Agglomerates in Ceramic Micropowders and Their Behaviour on Cold Pressing and Sintering, Mater. Sci. Monographs 16: Ceramic Powders, P. Vincenzini (Ed.), (Elsevier, Amsterdam), 623 - 634 (1983).
- 3/ W. H. Rhodes, Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia, J. Am. Ceram. Soc., 64, 19 - 22 (1981).
- 4/ A. I. Kingon, P. J. Terblanche, J. B. Clark, The Control of Composition, Microstructure and Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics, Mater. Sci. Eng., 21, 391 - 397 (1985).
- 5/ B. Malič, M. Kosec, B. Orel, Effect of precursor type on the crystallization of alkoxide derived lead zirconate, sprejeto v objavo v Silicates Industriels.
- 6/ B. Malič, M. Kosec, Electron Microscope Study of Alkoxide-Derived Compositions within the PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> Phase Diagram, J. Sol-Gel Science and Technology, 2, (1994), 443 - 446.
- 7/ B. Malič, Disertacija, (Univerza v Ljubljani, 1989).
- 8/ J. S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Wiley, New York, (1988).
- 9/ M. Li, D. Hu, Z. Chi, Determination of Agglomerate Strength in Zirconia Powders, Ceramic Transactions 22: Ceramic Powder Science IV, S. Hirano, G. L. Messing, H. Hausner (Eds.), 377 - 385 (1991).
- 10/ J. L. Shi, J. H. Gao, Z. X. Lin, D. S. Yan, Effect of Agglomerates in ZrO<sub>2</sub> Powder Compacts on Microstructural Development, J. Mater. Sci., 28, 342 - 348 (1993).

- /11/ M. J. Readey, R.-R. Lee, J. W. Halloran, A. H. Heuer, Processing and Sintering of Ultrafine MgO - ZrO<sub>2</sub> and (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - ZrO<sub>2</sub> powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1499 - 503 (1990).
- /12/ D. Kolar, *Tehnična keramika, ZRŠŠ*, (1993), pogl. 6.
- /13/ K. Haberko, Characterization and Sintering Behaviour of Zirconia Ultrafine Powders, *Ceramurgia Int.* **5**, 148 - 154, (1979).
- /14/ M. P. Harmer, Science of Sintering as Related to Ceramic Powder Processing, *Ceramic Trans. I: Ceramic Powder Sci. II*, G. Messing, E. R. Fuller, H. Hausner (Eds.), 824 - 839, (1988).
- /15/ F. F. Lange, Formation of Crack - Like Voids and Agglomerate Mobility due to Differential Sintering, *Mater. Sci. Monographs 16: Ceramic Powders*, P. Vincenzini (Ed.), (Elsevier, Amsterdam), 635 - 649 (1983).
- /16/ M. A. C. G. Van de Graaf, A. J. Burggraaf, Wet-Chemical Preparation of Zirconia Powders: Their Microstructure and Behaviour, *Adv. In Cer. 12: Science and technology of Zirconia II*, N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer (Eds.), 744 - 765. (1984).

## Zahvala

Članek predstavlja del doktorskega dela Barbare Malič, ki ga je v okviru akcije 2000 mladih raziskovalcev omogočilo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije.

*dr. Barbara Malič, dipl. ing.,  
dr. Marija Kosec, dipl. ing.,  
prof. Dr. Drago Kolar, dipl. ing.,  
Odsek za keramiko,  
Institut Jožef Stefan, Univerza v Ljubljani  
Jamova 39, Ljubljana, Slovenija  
tel. +386 61 1773 900  
fax: +386 61 1261 029*

*Prispelo (Arrived): 28.7.1995*

*Sprejeto (Accepted): 29.8.1995*