



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43550 (13) A

(51) 7 H01C7/02, C04B35/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ПОЗИСТОРНИЙ КЕРАМІЧНИЙ МАТЕРІАЛ

(21) 2001020842

(22) 06.02.2001

(24) 17.12.2001

(46) 17.12.2001, Бюл. № 11, 2001 р.

(72) Білоус Анатолій Григорович, Янчевський Олег
Зігмунтович, В'юнов Олег Іванович, Коваленко
Леонід Леонідович(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ(57) Високотемпературний позисторний керамічний
матеріал на основі твердого розчину $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$.де незначна частина іонів барію заміщена іонами
РЗЕ, наприклад іонами ітрію, який відрізняється
тим, що додатково містить скло хімічного складу
 $Pb_9B_{16}Si_3O_{39}$ при такому співвідношенні компонен-
тів, мол. %:

$BaCO_3$	46,10-30,02
TiO_2	48,54-32,43
Y_2O_3	0,10-0,13
$PbTiO_3$	5,14-37,02
Скло хімічного складу $Pb_9B_{16}Si_3O_{39}$	0,09-0,485

Запропонований винахід може бути викорис-
таний в системах захисту від перегріву електрич-
них двигунів, в елементах комутації (безконтактних
реле), побутових тепловентиляторів і стосується
розробки нових матеріалів з позитивним темпе-
ратурним коефіцієнтом опору [1,2].

Відомі позисторні матеріали на основі ти-
танату барію, в яких позитивний температурний
коефіцієнт опору (ПТКО) має місце при високій
температурі (160-300°C), синтезують з $BaCO_3$,
 $PbTiO_3$ (PbO), TiO_2 та оксидів рідкісноземельних
елементів (РЗЕ), котрі надають матеріалам напівп-
ровідникових властивостей. Такі позисторні ма-
теріали є фактично твердими розчинами на основі
титанатів барію-свинцю з структурою перовскіту, в
яких іони Y (або інші іони РЗЕ) частково заміщують
іони барію. Позисторний ефект спостерігається
при температурах вище сегнетоелектричного пе-
реходу, який в даних системах твердих розчинів
підвищується з ростом вмісту $PbTiO_3$. Недоліком
таких матеріалів є випаровування свинцю при ви-
соких температурах, що призводить до утворення
вакансій в підгратці свинцю і, в кінцевому резуль-
таті, не дозволяє отримати позисторні матеріали з
високими робочими температурами.

Аналогічний позисторний матеріал на основі
 $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ отримувався в роботі [3], де вдалося
досягти вмісту свинцю лише 10 мол. %, як наслі-
док, відповідна температура прояву ПТКО складає
~160°C, що є основним недоліком, оскільки не доз-
воляє створити матеріали з високими робочими тем-
пературами позисторного ефекту.

Найбільш близькими по технічній суті і до-
сягнутим результатам до винаходу, що заявляєть-
ся, є позисторний матеріал [4] - прототип. В цьому
випадку тверді розчини на основі $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$, де
незначна частина іонів барію заміщена іонами
РЗЕ, наприклад іонами ітрію, отримують з ви-
користанням методу "атмосферного тиглю". Суть
методу полягає у тому, що сиру заготовку Pb-вміс-
ного позисторного матеріалу вкладають у тигель,
засипають шихтою з матеріалу того ж хімічного ск-
ладу, що й заготовка, і накривають тигель криш-
кою. При високій температурі під час спікання з
шихти випаровується свинець, утворюючи в закритому
об'ємі парціальний тиск свинцю, що дозволяє
зменшити випаровування свинцю з керамічних за-
готовок. Недоліками даного методу є значні витрати
матеріалу, підвищене випаровування свинцю з
шихти, що призводить до корозії тиглів та сутте-
вого забруднення атмосфери.

В основу даного винаходу покладено зав-
дання отримати низькоомну позисторну кераміку,
що містить значну концентрацію титанату свинцю і
в якій позисторний ефект спостерігається при ви-
соких температурах. Поставлене завдання до-
сягається тим, що до позисторного матеріалу на
основі твердого розчину $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$, де незначна
частка іонів барію заміщена іонами РЗЕ, напри-
клад Y³⁺ додатково вводять до 0,485 мол.% скла
такого хімічного складу: $Pb_9B_{16}Si_3O_{39}$. Введення
даного легкоплавкого скла дозволяє значно зни-
зити температуру спікання, що дає змогу обме-
жити витрати енергії та зменшити розміри кераміч-
них деталей. Крім того, збільшення концентрації легкоп-

(19) UA (11) 43550 (13) A

лавкої скло-фази, котра обволікає зерна кераміки під час спікання, також призводить до зниження випаровування свинцю. Використання легкоплавкого скла дозволяє знизити температуру спікання від 1340-1360°C до 1190-1210°C. Це дає змогу одержати позисторну кераміку $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$, в якій ступінь заміщення іонів барію іонами свинцю досягає 55-60 мол.%. Завдяки запропонованому методу можливо одержати кераміку, в якій позисторний ефект проявляється в інтервалі температур вище 300°C. При цьому питомий опір при кімнатній температурі становить 150-250 Ом·см.

Приклади, що ілюструють винахід

Позисторні матеріали на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ одержували в повітряній атмосфері методом твердофазних реакцій. Основними вихідними компонентами були $BaCO_3$, TiO_2 і Y_2O_3 кваліфікації "ос.ч.", $PbTiO_3$ кваліфікації "х.ч.". Як домішки використовували скло складу $Pb_3B_{16}Si_3O_{38}$. Скло попередньо синтезували таким чином: вихідні компоненти PbO ("х.ч."), SiO_2 , B_2O_3 ("ос.ч.") брали у мольному співвідношенні $PbO:SiO_2:B_2O_3 = 9:3:8$. Після ретельного змішування суміш оксидів свинцю, кремнію та бору перенесли у алуновий тигель, закривали кришкою і піддавали термообробці при 800°C 3-4 години. Розтоплене скло виливали у холодну дистильовану воду; плав розмелювали на вібрмоліні. Дисперс-

ний порошок легкоплавкого скла сушили при 200°C.

$BaCO_3$, $PbTiO_3$, TiO_2 та Y_2O_3 , які бралися у необхідних стехіометричних співвідношеннях, після ретельного змішування синтезували при температурі 1000-1100°C протягом 1, 5-2 годин. Синтезовану суміш розмелювали, додавали на етапі розмелу порошок попередньо синтезованого скла. Змішану і висушену шихту пресували у вигляді елементів необхідної форми (шайби, пластини) та спікали при температурах 1190-1250°C протягом 1-1,5 годин. Кількість вільного оксиду барію в кераміці визначали методом хімічного аналізу. Вміст основних елементів встановлювали за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометра SP9 фірми Puc Unicom. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М (Cu-випромінювання, Ni-фільтр). Питому густину зразків визначали пікнометрично з використанням чотирьохлористого вуглецю. Омичні контакти на кераміці одержували випалюванням алюмінієвої пасті. Вимірювання питомого опору в залежності від температури і напруги електричного поля проводили двозондовим методом.

У таблиці 1 приведені конкретні склади позисторних матеріалів, а в таблиці 2 - характеристики відповідних матеріалів.

Таблиця 1

Склад позисторного керамічного матеріалу (мол.%) і температури спікання

№	$BaCO_3$	Y_2O_3	TiO_2	$PbTiO_3$	$Pb_3B_{16}Si_3O_{38}$	$T_{сп}, ^\circ C$
1.	46,105	0,102	48,546	5,156	0,091	1290
2.	46,073	0,102	48,503	5,1421	0,180	1250
3.	41,650	0,111	44,080	13,960	0,205	1200
4.	41,610	0,111	40,684	13,940	0,306	1230
5.	38,250	0,118	40,633	20,726	0,222	1190
6.	38,212	0,118	36,850	20,703	0,334	1230
7.	34,420	0,126	36,850	28,360	0,244	1190
8.	34,33	0,125	36,760	28,300	0,485	1200
9.	30,020	0,130	32,430	37,020	0,400	1300

Таблиця 2

Електрофізичні властивості позисторного керамічного матеріалу

№ (склад відповідає табл.1)	Температура прояву ПТКО, $^\circ C$	Питомий опір при $T=20^\circ C$ ρ , Ом·см	Кратність зміни опору $lg(\rho_{max}/\rho_{min})$	Густина кераміки P , г/см ³
1.	160	120	3,6	5,35
2.	160	70	3,8	5,57
3.	220	60	3,6	5,44
4.	220	35	3,7	5,59
5.	270	270	2,7	5,42
6.	270	70	3,1	5,64

№ (склад відповідає табл.1)	Температура прояву ПТКО, °C	Питомий опір при T=20°C ρ, Ом·см	Кратність зміни опору lg(ρ _{max} /ρ _{min})	Густина кераміки P, г/см³
7.	310	200	3,2	5,22
8.	310	500	2,9	5,64
9.	340	1200	2,2	5,98

Список літератури

1. Шефтель И. Г. Терморезисторы. М.: Наука, 1973. - 416 с.

2. Полупроводники на основе титаната бария /Пер. с японского И.Б.Реута. - М.: Энергоиздат. 1982. - 325 с.

3. А.В.Мясоедов, С.Р.Сырцов. Положительный температурный коэффициент сопротивления

в свинецсодержащей керамике титаната бария // Журн. техн. физики. - 1997. - 67, №9.

4. Chun-Hung Lai, Yuh-Yin Lu, Tseung-Yeun Teen. Calculations and modeling of grain-boundary acceptor state for (Ba,Pb)TiO₃ positive temperature coefficient ceramics //J.Appl.Phys. - 1993. - 74 (5). - P.3383-88.

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03