

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А. И. Фесенко¹, И. Г. Проценко², Ю. А. Брусенцов²

*Кафедры: «Энергоснабжение, электротехника
и информационное обеспечение энергетических процессов» (1),
«Материалы и технология» (2), ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;
iliaprocenko@rambler.ru*

Ключевые слова и фразы: высокотемпературный синтез; монохроматический источник излучения; оптический газоанализатор; свинцовосодержащие пьезокерамические материалы.

Аннотация: Рассмотрена конструкция оптического газоанализатора, предназначенного для регистрации концентрации газообразных компонентов, выделяющихся в процессе синтеза пьезокерамических свинцовосодержащих материалов.

За последние десятилетия пьезокерамические материалы нашли широкое применение в науке и технике. Наиболее востребованными являются керамические сегнетоэлектрики на основе оксидов свинца и циркония с добавлением различных трех- и пентавалентных химических элементов. Данные соединения выгодно отличаются от природных кристаллических пьезоэлектриков своими электрическими свойствами, что позволяет применять их в преобразователях различных механических величин (таких как давление, расход) в электрические и наоборот – электрических величин в механические: пьезотрансформаторы, аттенюаторы, пьезоэлектрические двигатели. Помимо этого, керамические сегнетоэлектрики находят применение в элементах возбуждения различного вида колебаний для устройств ультразвуковой диагностики в промышленности и медицине.

Несмотря на высокие электрофизические параметры, по сравнению с природными кристаллами, пьезокерамические материалы на основе оксида свинца имеют ряд недостатков, обусловленных технологией твердофазного синтеза конечного изделия. В первую очередь это обусловлено термической диссоциацией соединений свинца, а также двух- и пентавалентных химических элементов, и как следствие их потери в процессе термической обработки, что отрицательно сказывается на электрофизических параметрах, вплоть до полного отсутствия пьезоэлектрических свойств или разрушения пьезокерамического материала. Так, для окиси свинца процесс возгонки начинается примерно при 750 °С, а при повышении температуры упругость паров окиси свинца возрастает в разы [1].

Для устранения возможности выхода двух- или пентавалентных химических элементов из состава пьезокерамического материала используются различные специализированные методы и способы, снижающие или полностью исключающие улетучивание оксида свинца в процессе высокотемпературной обработки.

Однако, для их применения требуется точное значение концентрации паров оксида свинца, либо иного летучего химического элемента, в процессе твердофазного синтеза.

Целью данной работы является рассмотрение процесса работы устройства для определения концентрации оксида свинца, либо иного летучего двух- или пяти-валентного химического элемента, в процессе высокотемпературного синтеза пьезокерамического материала. Преимуществом данного устройства является повышение точности измерения концентрации газообразных веществ.

Устройство выполнено в виде оптического газоанализатора, осуществляющего более стабильную работу по сравнению с другими типами газоанализаторов (электрохимическими, термодаталитическими), за счет особенности своей конструкции. В первую очередь это обусловлено тем, что контакт между атмосферой, содержащей измеряемое вещество, и измерительным элементом не наблюдается из-за того, что через анализируемую пробу проходит лишь световой поток, а источник и приемник защищены химически стойкими сапфировыми стеклами, что позволяет использовать устройство для безопасного контроля химически агрессивных газообразных веществ и соединений (оксидов и соединений свинца, серы, фосфора, хлора, натрия, аммиака), способных выводить из строя измерительные устройства и первичные измерительные преобразователи. Помимо этого, в оптических газоанализаторах не наблюдается перегрузка даже при 100 % концентрации определяемого вещества, а восстановление работоспособности после измерения концентрации определяется лишь временем обновления содержимого измерительной кюветы. Таким образом, оптический газоанализатор позволяет производить экспресс-измерения за короткий промежуток времени.

В основу функционирования измерительного устройства, для определения концентрации паров оксида свинца заложена зависимость изменения поглощения монохроматического пучка света гомогенной поглощающей средой. Данный физический процесс подчиняется закону Ламберта–Бера [2], позволяющего установить зависимость концентрации анализируемого вещества от ослабления светового потока,

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l} \quad \text{или} \quad I/I_0 = e^{-\varepsilon c l},$$

где I_0 – энергия (или число квантов) монохроматического света, падающего за единицу времени на переднюю поверхность слоя вещества, Дж; I – энергия, прошедшая через слой вещества за единицу времени, Дж; ε – молярный коэффициент поглощения (экстинкции), л/(моль·см); c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина слоя, исследуемого вещества, см. Молярный коэффициент поглощения зависит от вещества, длины волны света, температуры.

В случае, если неизвестен молярный коэффициент поглощения или его нахождение затруднительно, концентрация вещества может быть выражена с помощью зависимости Бугера–Ламберта–Бера

$$I = I_0 e^{-k_\lambda l},$$

где k_λ – показатель поглощения данной длины волны, определяемый по формуле

$$k_\lambda = 4\pi k/\lambda,$$

где k – показатель поглощения; λ – длина волны монохроматического света, нм.

Показатель поглощения светового потока позволяет найти величину концентрации газообразного вещества по формуле

$$k_\lambda = \chi_\lambda c,$$

где χ_λ – коэффициент, описывающий взаимодействие молекулы определяемого вещества со световой волной длиной λ ; c – концентрация вещества, моль/л. Значения параметров коэффициентов поглощения находится экспериментально либо принимается из справочной литературы [3].

Как видно из вышеприведенных зависимостей концентрация газообразных веществ зависит от величины ослабления светового потока монохроматического источника излучения. Таким образом, обеспечив возможность регистрации величины ослабления светового потока, возможно рассчитать концентрации любого газообразного вещества.

Проведены исследования по использованию оптического газоанализатора собственной конструкции для определения концентрации паров оксида свинца, образующегося при высокотемпературной обработки пьезокерамических материалов. Данные, полученные в ходе экспериментов, позволяют внести изменения в технологический процесс и тем самым увеличить выход годных пьезокерамических изделий.

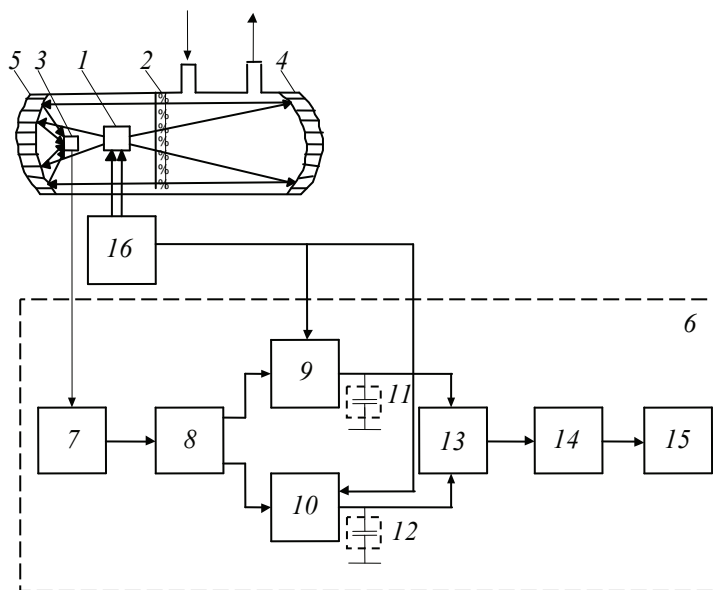
Проведенный анализ существующих конструкций газоанализаторов в целях их применения показал, что использование термодаталитических, электрохимических устройств малоэффективно вследствие их взаимодействия с газообразным веществом и температурным дрейфом показаний при заборе нагретой анализируемой пробы непосредственно из зоны термической обработки. Поэтому в ряде экспериментов использовались оптические газоанализаторы, позволяющие исключить дестабилизирующие факторы за счет конструктивных особенностей.

Известен многокомпонентный анализатор веществ [4], содержащий оптически связанный источник излучения, спектральный модулятор, кювету, фокусирующую систему, блок приемника излучения, блок синхронизации, блоки накопителей, блок обработки, включающий по меньшей мере два вычитающих элемента, делители аналоговых сигналов, а также блок вторичной обработки. Недостатком данного устройства является пониженная точность измерения из-за случайно изменяющихся во времени характеристик без осуществления компенсации возникающих погрешностей.

Известен также газоанализатор [5], содержащий оптически связанные излучающий диод, выполненный из двух *p-n*-переходов, размещенных в едином корпусе, и приемник излучения, расположенные в кювете, разделенной прозрачной для излучения перегородкой из сапфирового стекла на два отсека. Один из них предназначен для исследуемой газовой смеси, а во втором расположены источник и приемник излучения, при этом торцовые стенки кюветы выполнены в виде сферических зеркал.

Электронная схема выделения полезного сигнала, подключенная к выходу приемника излучения, содержит усилитель, вход которого связан с выходом приемника излучения, а выход – со входом резонансного усилителя. Входы синхронных детекторов связаны с выходами резонансного усилителя, а управляющие входы – с выходом блока питания источника излучения. Логарифмические усилители, входы которых последовательно связаны с выходами синхронных детекторов, соединены со схемой вычитания, которая через масштабирующий усилитель соединена со схемой коррекции нуля, связанная со входом регистрирующего прибора. Недостатком данного устройства является пониженная точность измерения без осуществления компенсации возникающих погрешностей.

На основе проведенного анализа существующих конструкций оптических газоанализаторов разработана конструкция измерительного устройства, структурная схема которого представлена на рисунке.



Структурная схема газоанализатора:

1 – источник излучения; 2 – измерительная кювета; 3 – приемник излучения; 4, 5 – сферические зеркала; 6 – электронная схема выделения полезного сигнала; 7 – усилитель; 8 – резонансный усилитель; 9, 10 – синхронные детекторы (селектируемые пиковые детекторы); 11, 12 – блоки памяти (запоминающие емкости); 13 – блок аналогового делителя напряжения (аналоговый интегральный перемножитель); 14 – логарифмирующий усилитель; 15 – регистрирующий прибор; 16 – блок питания источника излучения

Газоанализатор работает следующим образом. От блока питания поочередно подается электрический сигнал на эталонный и рабочий *p-n*-переходы источника излучения, работающего на одной и той же длине волны, соответствующей полосе поглощения паров оксида свинца. Излучение эталонного *p-n*-перехода источника проходит через отсек кюветы без анализируемого газообразного вещества, отражается от сферического зеркала и попадает на приемник излучения. Излучение рабочего *p-n*-перехода источника попадает во второй отсек кюветы, заполненный газообразным веществом, где, претерпевая поглощение, отражается от сферического зеркала и поступает на приемник излучения. Поток излучения, поступающий на приемник, пропорционален пропусканию измерительного канала при излучении рабочего *p-n*-перехода, а также пропусканию сравнительного канала при излучении эталонного *p-n*-перехода источника излучения. Выходной сигнал с приемника излучения поступает на вход усилителя, расположенного в схеме выделения полезного сигнала, выход которого последовательно соединен с входом резонансного усилителя. С выходов резонансного усилителя сигналы направляются на входы синхронных детекторов, при этом на их управляющие входы поступает сигнал с третьего выхода блока питания источника излучения. С выходов синхронных детекторов сигнал через подключенные блоки памяти поступает на входы аналогового делителя напряжения, выполненного, например, с использованием интегрального перемножителя (аналоговые интегральные перемножители реализуются не только для воспроизведения операции перемножения, но и обратной ей – деления), при этом перемножитель используется как элемент отрицательной обратной связи операционного усилителя. При этом выход делителя напряжения последовательно соединен со входом логарифмирующего устройства, с выхода которого сигнал поступает на вход регистрирующего прибора.

Предлагаемая конструкция газоанализатора позволяет повысить точность измерения концентрации паров оксида свинца, выделяющихся при термической обработки пьезокерамических материалов.

В настоящее время ведутся работы, направленные на измерение концентрации других газообразных веществ, образующихся в результате синтеза пьезокерамических материалов, а также по совершенствованию процедуры отбора проб в результате высокотемпературного синтеза пьезокерамических свинцовосодержащих материалов.

Список литературы

1. Глозман, И. А. Пьезокерамические материалы в электронной технике: учебник / И. А. Глозман. – М. ; Л. : Энергия, 1965. – 192 с.
2. Ландсберг, Г. С. Оптика : учеб. пособие / Г. С. Ландсберг. – 6-е изд., стер. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
3. Физический энциклопедический словарь / под ред. А. М. Прохорова. – М. : Сов. энцикл., 1984. – 944 с.
4. Пат. 1674621 Российская федерация, МПК G 01 N 21/61. Многокомпонентный анализатор веществ / Дунаев В. Б. ; заявитель и патентообладатель Институт физики АН БССР. – № 4611936/25 ; заявл. 05.12.1988 ; опубл. 20.02.1995, Бюл. № 5. – 7 с.
5. Пат. 1188600 Российская федерация, МПК G 01 N 21/61. Газоанализатор / Федак В. В., Билинец Ю. Ю., Головач И. И., Перчи З. И. ; заявитель и патентообладатель Специальное конструкторское бюро средств аналитической техники. – № 3743057 ; заявл. 17.05.1984 ; опубл. 30.10.1985, Бюл. № 40. – 3 с.
6. Пат. 2528129 Российская федерация, МПК G 01 N 21/61. Газоанализатор / Фесенко А. И., Проценко И. Г., Брусенцов Ю. А., Филатов И. С. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – № 2013118051/28 ; заявл. 18.04.2013 ; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25. – 6 с.

A Device for Determining Gas Components in the Synthesis of Piezoceramic Materials

A. I. Fesenko¹, I. G. Protsenko², Yu. A. Brusentsov²

*Departments: "Energy, Electrical Engineering and Information Support
of Energy Processes" (1), "Materials and Technology" (2), TSTU;
iliaprocenko@rambler.ru*

Key words and phrases: high-temperature synthesis; monochromatic light source; optical analyzer; plumbiferous piezoceramic materials.

Abstract: During manufacture of the piezoceramic material at certain temperatures was observed separation of gaseous compounds, e.g. lead oxide and some other volatile pentavalent and two chemical elements. These substances are usually the major components of a piezoceramic material and a loss in the high-temperature synthesis impairs piezoelectric properties and can lead to destruction of the piezoceramic material. The paper deals with the design of the optical analyzer, designed to determine the concentration of gaseous components undergoing evaporation during high-temperature synthesis of piezoceramic materials. The basis of operation of the measuring device incorporated mathematical dependence of the absorption of a monochromatic beam of light absorbing homogeneous medium obeys the Bouguer–

Lambert–Beer law. On the basis of this dependence, the device permits to determine the value of the concentration of lead oxide, or other two-elements and pentavalents, and to apply these or other agents to retarding or eliminating the high temperature evaporation process. The measuring device is designed in such a way as to exclude the influence of gaseous components in the source and receiver working and reference radiation, which distinguishes it from thermal catalytic and electrochemical analyzers. The proposed design of the detector, compared to competitors' ones, improves the accuracy of measurement of concentration of lead oxide fumes released during thermal processing of piezoceramic materials.

References

1. Gluzman I.A. *P'ezokeramicheskie materialy v elektronnoi tekhnike* (Piezoceramic materials in electronics), Moscow, Leningrad: Energiya, 1965, 192 p.
2. Landsberg G.S. *Optika* (Optics), Moscow: FIZMATLIT, 2003, 848 p.
3. Prokhorova A.M. (Ed.) *Fizicheskii entsiklopedicheskii slovar'* (Physical Encyclopedic Dictionary), Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1984, 944 p.
4. Dunaev V.B., Institute of Physics, Academy of Sciences of the Byelorussian SSR, *Mnogokomponentnyi analizator veshchestv* (Multi-component analyzer substances), Russian Federation, 1985, Pat. № 1674621.
5. Fedak V.V., Bilinets Yu.Yu., Golovach I.I., Perchi Z.I., Spetsial'noe konstruktorskoe byuro sredstv analiticheskoi tekhniki, *Gazoanalizator* (The gas analyzer), Russian Federation, 1985, Pat. № 1188600.
6. Fesenko A.I., Protsenko I.G., Brusentsov Yu.A., Filatov I.S., Tambov State Technical University, *Gazoanalizator* (The gas analyzer), Russian Federation, 2014, Pat. № 2528129.

Einrichtung für die Bestimmung der gasförmigen Komponenten bei der Synthese der piesokeramischen Materialien

Zusammenfassung: Es ist die Konstruktion des optischen Gasanalysators, der für die Registrierung der Konzentration der gasförmigen Komponenten vorbestimmt ist, die sich im Laufe der Synthese der piesokeramischen bleihaltenden Materialien betrachtet.

Installation pour la définition des composants gazeux lors de la sythèse des matériaux piézocéramiques

Résumé: Est examinée la construction du gazoanalyseur destiné à l'enregistrement de la concentration des composants gazeux déduits au processus de la synthèse des matériaux piézocéramiques contenant le plomb.

Авторы: *Фесенко Александр Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Энергоснабжение, электротехника и информационное обеспечение энергетических процессов»; *Проценко Илья Григорьевич* – аспирант кафедры «Материалы и технология»; *Брусенцов Юрий Анатольевич* – кандидат технических наук, профессор кафедры «Материалы и технология», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Федоров Виктор Александрович* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики, ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов.