

## Управление свойствами пьезокерамического материала системы ЦТС, используемого в гидроакустических излучателях

*А.В. Нагаенко, А.Е. Панич, С.Н. Свирская, А.Ю. Малыхин, А.В. Скрялёв*

*Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Пьезокерамика на основе фаз системы  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$  является основой большинства высокоэффективных пьезокерамических материалов. Управлять характеристиками таких материалов можно в зависимости от метода и температуры их спекания в результате изменения механизма формирования ее микроструктуры. А контроль механизма формирования микроструктуры получаемой керамики позволяет управлять её сегнетожесткостью, электрофизическими и механическими параметрами в том числе и добротностью. Актуальным представляется изучение влияния на свойства материалов системы ЦТС технологических приемов на этапах изготовления пьезокерамических образцов.

**Ключевые слова:** пьезокерамика, пьезофаза, пьезоматериал, горячее прессование, керамическая технология.

Керамические сегнетоэлектрические материалы привлекают большое внимание исследователей и разработчиков аппаратуры, благодаря возможности эффективно управлять их пьезоэлектрическими характеристиками с помощью различных внешних воздействий. Эти материалы принято подразделять на сегнетомягкие и сегнетожесткие. Последние, как наиболее перспективные для широкой области применения (звуковая гидролокация, преобразователи, работающие в режиме излучения, пьезотрансформаторы, пьезодвигатели и т.д), характеризуются высокими значениями коэрцитивных полей, относительной диэлектрической проницаемости, механической добротности и стабильности к внешним воздействиям [1-3].

Управлять характеристиками таких материалов можно путем варьирования составом, а также с помощью технологических приемов: методов и режимов спекания, условий поляризации - температуры поляризации, величины прикладываемых внешних электрических полей [4-

9]. В настоящей работе рассматривается возможность управления электрофизическими параметрами (ЭФП) материала с помощью технологических приемов на этапах изготовления пьезокерамических образцов.

В роли модельного объекта была выбрана многокомпонентная система  $PbTiO_3-PbZrO_3-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3-PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3-PbSb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$ .

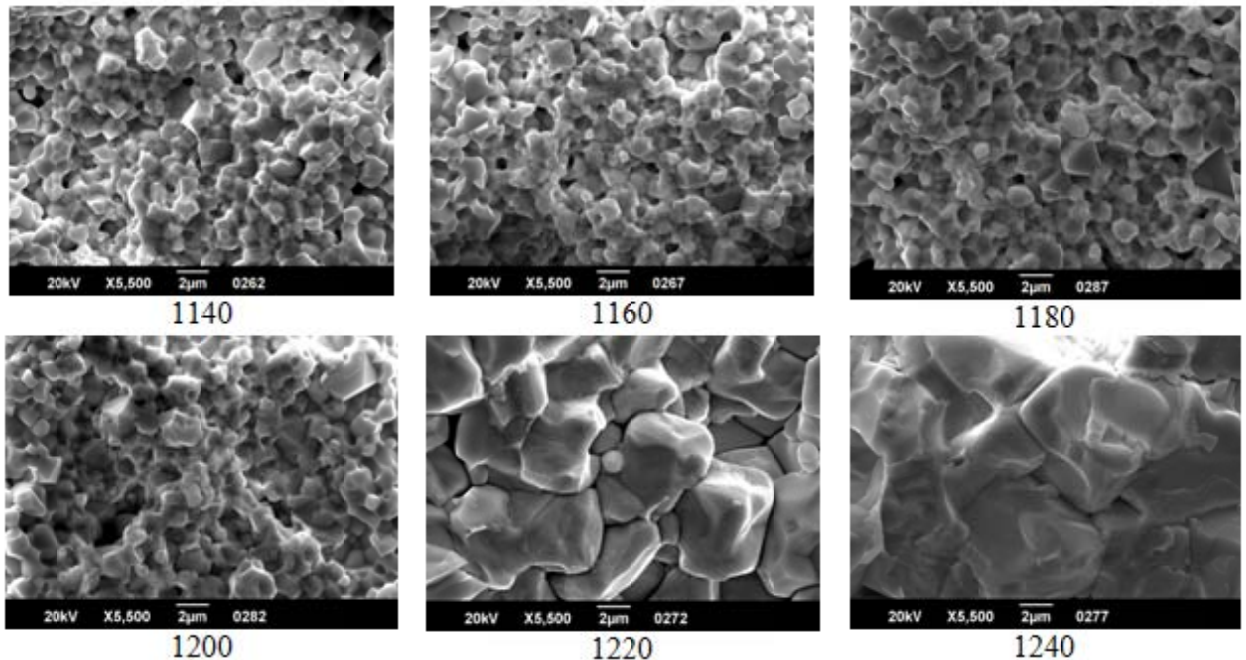
В качестве исходных компонентов-прекурсоров использованы предварительно высушенные порошки необходимой квалификации с влажностью не более 0,2 масс. %:  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $MnO_2$  и  $Nb_2O_5$  – марки «о.с.ч.»;  $PbO$  и  $Sb_2O_5$  марки «ч. д. а.»;  $ZnO$  – «ч»;  $WO_2$  - «х.ч»;  $ZrO_2$  марки «ЦРО-1». Качество прекурсоров контролировалось методами дифференциально-термического (ДТА) (Diamond TG\DTA) и рентгено-фазового анализов (РФА) (ARL'Xtra -  $Cu_{K\alpha 1}$  излучение Ni- $\beta$ -фильтр). Смешение и помол порошков прекурсоров проводили в планетарной мельнице Planetary Mill Pulverisette 5 (Fritsch), время помола составляло 2 часа. Синтез проводили в атмосфере оксида свинца при температуре 700°C в одну стадию.

Образцы пьезоэлементов для исследования были получены двумя методами: в первом случае спекание образцов проводили по обычной керамической технологии в диапазоне температур 1140 - 1240°C и временем выдержки при максимальной температуре - 2 ч. Во втором случае спекание проводили методом горячего прессования в диапазоне температур 1000 - 1140°C, давлении прессования - 200 кг/см<sup>2</sup> и времени выдержки при максимальной температуре - 40 мин.

Размер зерна спеченной керамики определяли по изображениям сколов на растровом электронном микроскопе JSM-6390 (JEOL). Согласно данным микроскопии (рис. 1 и 2) при увеличении температуры спекания на образцах, полученных по обычной керамической технологии, размер зерна заметно возрастает, что обусловлено вторичной рекристаллизацией, в то время как на

---

образцах, полученных методом горячего прессования, процесс вторичной



рекристаллизации практически отсутствует.

Рис. 1. - Микроструктура керамических образцов спеченных по обычной керамической технологии

При этом по характеру зерен (острота граней и отсутствие четких границ раздела зерен) можно предположить, что зерновая структура в обоих случаях формировалась в присутствии стеклофазы, количество которой снижалось с ростом температуры.

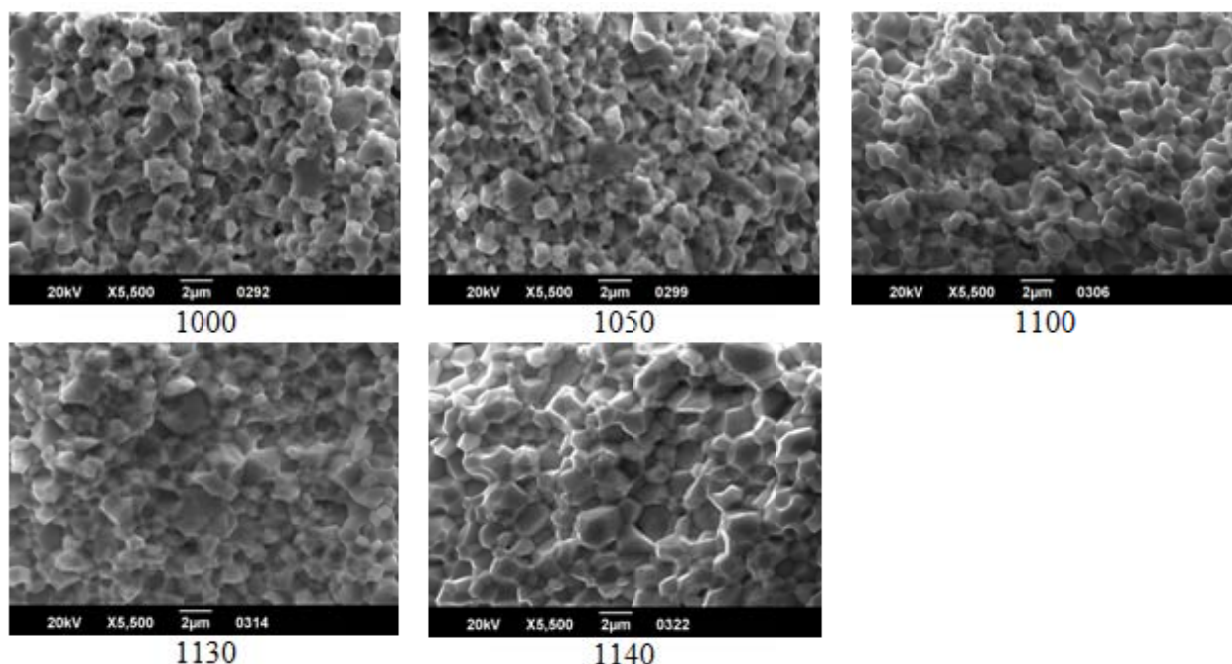


Рис. 2. - Микроструктура керамических образцов спеченных методом горячего прессования

Для образцов, полученных по обычной керамической технологии, рост температуры спекания и сопутствующее снижение доли стеклофазы в системе сопровождался увеличением значений коэрцитивных полей и остаточной поляризации, в то время как для образцов, изготовленных методом горячего прессования, значения коэрцитивных полей менялось незначительно при сопоставимом характере изменений остаточной поляризации (табл. 1).

Таблица № 1

Значения коэрцитивных полей  $E_{\text{коэрц}}$  и остаточной поляризации  $P_{\text{ост}}$  пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах  $T_{\text{сп}}$

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{коэрц}}, \text{В/мм}$	$P_{\text{ост}}, \text{нКл/мм}^2$	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{коэрц}}, \text{В/мм}$	$P_{\text{ост}}, \text{нКл/мм}^2$
Обычная керамическая технология			Горячее прессование		
1140	920	380	1000	1200	500
1160	1000	400	1050	1180	580
1180	1200	420	1100	1190	700
1200	1800	800	1130	1250	1500
1220	1900	1300	1140	1300	1380
1240	2200	1280	-	-	-

Достаточно высокие значения коэрцитивных полей (2200 и 1300 В/мм) и характер петель гистерезиса в соответствии с [10], по видимому, вызваны наличием в образцах большой доли 90°-ных доменов (рис. 3).

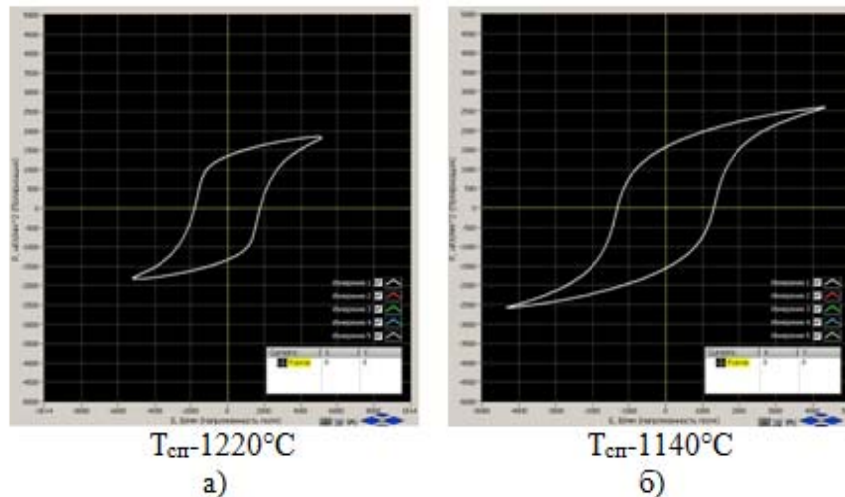


Рис. 3. - Петли

диэлектрического гистерезиса керамических образцов спеченных: а) по обычной керамической технологии, б) методом горячего прессования

Было показано, что электрофизические свойства материала существенно зависят от технологии получения и температуры спекания образцов (табл. 2). Установлено, что вне зависимости от технологии получения образцов, зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , продольного пьезомодуля  $d_{33}$  и скорости звука  $V_1^E$  от температуры носит экстремальный характер. Снижение этих характеристик при высоких температурах, видимо, связано с ростом зерна и значений коэрцитивных полей, что затрудняет процесс поляризации. Обращает на себя внимание, что максимальные значения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $d_{33}$  и  $V_1^E$  на образцах, полученных методом горячего прессования на 10 - 15% выше, чем в случае их получения по обычной керамической технологии.

Таблица №2

Значения ЭФП пьезокерамических образцов, спеченных при различных температурах  $T_{сп}$

$T_{\text{сп.}},$ °С	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$d_{33},$ пКл/н	$V_{1,}^E,$ м/с	$Q_m$	$T_{\text{сп.}},$ °С	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$d_{33},$ пКл/н	$V_{1,}^E,$ м/с	$Q_m$
Обычная керамическая технология					Горячее прессование				
1140	779	118	3406	2031	1000	851	123	3563	1114
1160	809	129	3418	1848	1050	863	125	3569	1086
1180	871	133	3482	1790	1100	875	129	3654	1053
1200	881	138	3541	1221	1130	994	179	3736	1038
1220	800	117	3472	1060	1140	835	120	3697	994
1240	727	105	3409	1075	-	-	-	-	-

Иной характер зависимости от температуры фиксируется для значений механической добротности  $Q_m$ , которые снижаются с ростом температуры (табл. 2). При этом следует отметить, что образцы, полученные по обычной керамической технологии обладают наиболее высокими значениями  $Q_m$ , но скорость снижения  $Q_m$  в случае получения образцов методом горячего прессования намного ниже. Такой характер зависимости  $Q_m$  от температуры позволяет предположить, что значения добротности прежде всего определяются зерновой структурой. Относительно небольшие изменения значений механической добротности для образцов, полученных методом горячего прессования, по видимому, обусловлены подавленным процессом вторичной рекристаллизации.

В заключении можно сделать следующие выводы:

- эффективные способы управления электрофизическими параметрами пьезоматериалов определяются методами спекания керамических образцов и их технологическими режимами;

- наличие стеклофазы в системе способствует росту сегнетожесткости материала с ростом температуры;

- образцы, полученные методом горячего прессования, имеют более высокие значения основных ЭФП ( $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $d_{33}$  и  $V_{1,}^E$ ), но более низкие значения механической добротности ( $Q_m$ ).

Все, представленные в работе данные, получены в рамках

современных инструментальных методов на аппаратуре ЦКП «Высокие технологии» ЮФУ.

### Литература

1. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур // Л.: Наука, Ленингр. отд. 1971. 476 с.
2. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электроники М.: «Радио и связь» 1989. 287 с.
3. Панич А.А., Мараховский М.А, Мотин Д.В. Кристаллические и керамические диэлектрики. Инженерный вестник Дона, 2011, №1 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325).
4. Еремкин В.В. Влияние механической активации на технологию получения пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца В.В. Еремкин, И.В. Гусенко, А.В. Нагаенко, А.Е. Панич, В.Г. Смотряков, С.И. Шевцова, Л.А. Шилкина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Т.54 №11 2011г. С. 105-108.
5. Нагаенко А.В., Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение ЭФП материалов системы ЦТС методом комбинирования // Инженерный вестник Дона, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732).
6. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E.G. et al. Influence of the chemical composition on the physical properties of PZT-type piezoceramic transducers // Molecular and Quantum Acoustics. 2003. V. 24. pp. 183-208.
7. Klimov V. V. Some physico-chemical aspects indevelopment and production of piezoceramic materials / V. V. Klimov, O.S. Didkovskaya, V.V. Prisedsky // Ferroelectrics. 1982. V. 41. N1/4/ pp. 97-109.

8. Hall C.E., Blum J.B. Effect of sintering heating rate on the electrical properties of Sr-PZT // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. pp. 643-646.
9. Мараховский М.А., Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение механизма спекания порошков пьезоматериалов, как способ снижения температуры формирования плотных керамических каркасов // *Инженерный вестник Дона*, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731)
10. Cross L.E. // *Ferroelectric ceramics. Tutorial reviews, theory, processing, and application.* – Basel ect.: Birkhauser Verlag, 1993. – pp.1-85.

### References

1. Smolenskij, G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krajnik N.N., Pasyukov R.E., Shur M.S. *Segnetoelektriki i antisegetoelektriki [Ferroelectrics and antiferroelectrics]*. L.: Nauka, Leningr. otd. 1971. p. 476.
  2. Rez I.S., Poplavko Ju.M. *Dijelektriki. Osnovnye svojstva i primeneniya v jelektroniki [Basic properties and applications in electronics]*. M.: «Radio i svjaz'» 1989. p. 287.
  3. Panich A.A., Marahovskij M.A, Motin D.V. *Inžhenernyj vestnik dona (Rus)*, 2011, №1 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325).
  4. Eremkin V.V., Gusenko I.V., Nagaenko A.V., Panich A.E., Smotrakov V.G., Shevcova S.I., Shilkina L.A. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Himija i himicheskaja tehnologija*. T.54 №11 2011g. pp. 105-108.
  5. Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Svirskaja S.N., Panich A.E. *Inžhenernyj vestnik dona (Rus)*, 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732).
  6. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E.G. et al. *Molecular and Quantum Acoustics*. 2003. V. 24. pp. 183-208.
  7. Klimov V.V., Didkovskaya O.S., Prisedsky V.V. *Ferroelectrics*. 1982. V. 41. N1/4. pp. 97-109.
-





8. Hall C.E., Blum J.B. Ferroelectrics. 1981. V. 37. pp. 643-646.
9. Marahovskij M.A., Nesterov A.A., Svirskaja S.N., Panich A.E Inzhenernyj vestnik dona (Rus), 2013, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1731).
10. Cross L.E. Basel ect.: Birkhauser Verlag, 1993. pp.1-85.