

# Способы управления процессом формирования микроструктуры пьезокерамики на основе легированных фаз титаната свинца и её электрофизическими свойствами

А.А.Нестеров<sup>1</sup>, А.А.Панич<sup>1</sup>, А.В. Скрылёв<sup>1</sup>, А.Ю. Малыхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>«Южный Федеральный Университет», Ростов-на-Дону, Россия

## Введение

К числу наиболее перспективных методов диагностики прочности материалов и изделий относится метод, основанный на использовании акусто-эмиссионных систем (АЭС). Он основан на явлении излучения акустической энергии в форме коротких импульсов при изменении макроструктуры твёрдых тел. К источникам акустической эмиссии относятся: ускоренное движение дислокаций и их скоплений, рост трещин, разрывы волокон в конструкционных композитах, фазовые переходы и т.д..

Для создания АЭС систем необходимы анизотропные пьезоматериалы, в том числе, которые могут быть созданы на основе легированных фаз титаната свинца. Основная технологическая идея изготовления анизотропной керамики этого типа заключается в том, чтобы, регулируя эффект микрорастрескивания на нано-, мезо- и микро- и макроуровнях за счёт изменения значений отношений линейных размеров тетрагональной элементарной ячейки ( $c/a$ ) и остаточной поляризации ( $P_s$ ) добиться образования механически прочной керамики, характеризующейся задаваемой концентрацией и типом микротрещин.

В связи с этим целью данной работы было выявление способов управления процессом формирования микроструктуры пьезокерамики на основе легированных фаз  $PbTiO_3$  и приёмов управления её электрофизическими свойствами.

## Экспериментальная часть

Первый из приёмов управления анизотропией керамики на основе легированного  $PbTiO_3$  связан с поиском путей снижения значений  $c/a$  и  $P_s$  за счёт изменения состава пьезофазы. Указанные изменения могут быть двух типов:

а) ион  $Pb^{2+}$  замещается на ион того же заряда, например, на ионы щелочноземельных элементов – такое замещение снижает значения  $c/a$ , температуру полиморфного превращения ( $T_c$ ), не создавая дополнительных вакансий в подрешётке (А) пьезофазы [5 - 6];

б) замещение трёх ионов  $Pb^{2+}$  на два трёхзарядных иона  $Me^{3+}$ , сопровождающееся ещё более значительным снижением значений  $c/a$ , температур Кюри ( $T_c$ ), за счёт формирования вакансий в подрешётке (А) пьезофазы [4].

Значительное снижение  $T_c$  фаз твёрдых растворов типа (а) и (б), по мере роста концентрации в них ионов  $Me^{2+}$  или  $Me^{3+}$ , связано с тем, что в них сегнетоэлектрической подрешёткой является подрешётка А. Поэтому замещение ионов титана на другие катионы в меньшей степени оказывают влияние на значения  $c/a$ ,  $T_c$  и величину разности объёмов сегнето- и парафазы, что позволяет осуществлять достаточно прецизионный подбор составов, обеспечивающих оптимальные значения указанных параметров. В частности показано, что ионы титана в рассматриваемых фазах целесообразно замещать на ионы  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  (до 14,6 мол.%), а ионы  $Pb^{2+}$  и лантаноидов - на ионы лития, натрия и калия, с одновременным замещением ионов титана ионами ванадия, ниобия или тантала [1 - 3].

Второй приём, позволяющий управлять степенью анизотропии керамики на основе фаз легированного  $PbTiO_3$  связан с целенаправленным изменением значений электрострикционных коэффициентов. Связь между тензорами механических напряжений ( $\sigma_{ij}$ ) и деформаций ( $u_{ij}$ ), а также векторов напряжённости электрического поля  $E$  и поляризации  $P$  даётся уравнениями пьезоэффекта, из которых для понимания сущности второго приёма важными является соотношения:

$$P_n = d_{nij} \sigma_{ij} \quad u_{ij} = d_{mij} E_m, \quad \text{где } d_{ij} - \text{пьезомодули.}$$

Следовательно, значениями  $\sigma_{ij}$  можно управлять, меняя (за счёт изменения состава или дефектности фазы) величину поляризации, а значениями деформации - за счёт варьирования величин электрического поля, т.е. изменяя условия поляризации образцов.

### Методика эксперимента

В качестве модельного объекта, с учётом сказанного выше о способах варьирования степени анизотропии рассматриваемых материалов, была выбрана фаза состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$ . Порошки этой фазы были получены:

а) методом твёрдофазных реакций (МТФР) с использованием в качестве прекурсоров:  $PbO$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CdO$  и  $WO_3$  марок не ниже "ч.д.а." Режим синтеза:  $550^\circ C$  - 1 ч,  $650^\circ C$  - 2 ч,  $800^\circ C$  - 2 ч,  $900^\circ C$  - 1 ч с перешихтовкой после каждого изотермического этапа синтеза;

б) методом «химической сборки» (МХС), основанном на взаимодействии  $PbO$ , нитратов кальция и кадмия с гетерополигидроксидом  $Ti(IV)$  и  $W(VI)$  при  $5-10^\circ C$  [7,8].

Влияние изменения строения, а, следовательно, и величины  $P_{ост.}$ , пьезофазы, получаемой в рамках метода «химической сборки» от температуры конечного обжига порошка иллюстрирует таблица 1. Указанная зависимость связана с ростом объёма частиц порошков и снижения концентрации в них неравновесных дефектов по мере роста температуры системы. Так при температурах синтеза от  $300$  до  $420^\circ C$  в системах формируются псевдокубические фазы. Увеличение времени синтеза образцов при  $300-350^\circ C$  до 48 ч, хотя и способствует увеличению значений областей когерентного рассеивания (ОКР), но не приводит к образованию термодинамически стабильной при комнатной температуре тетрагональной фазы. Это связано с тем, что одной из причин образования псевдокубических фаз в этих системах, наряду с размерным фактором, может быть нарушение состава продуктов реакции за счёт сохранения матрицами в своём составе гидроксо- групп и анионов кислот, как минимум до  $550^\circ C$  [5 - 7]. Взаимодействие таких матриц с оксидами, гидроксидами или солями s- и p-элементов может приводить к образованию дефицитных, по позиции (А), фаз со структурой типа перовскита состава  $M_{1-y}TiO_{3-2y}X_{2y}$  ( $M = Pb, Ca; X = OH^-, NO_2^-$ ), что подтверждается данными ТГА [7], согласно которым  $\Delta m$  образцов в процессе их нагревания в интервале  $350-700^\circ C$  может достигать 2 мас. %.

Таблица 1 - Структурные параметры фазы  $Pb_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$ , синтезированной при различных температурах (время обжига 3 часа)

Т°С	350	400	450	500	550	650	750	850
a Å по 200	4,08	4,05	3,98	3,97	3,96	3,96	3,92	3,92
c Å по 002	4,08	4,05	4,06	4,07	4,11	4,09	4,10	4,10
c/a	1	1	1,020	1,025	1,038	1,033	1,041	1,041

Максимальную плотность (порядка 90% от расчетной) керамика, изготовленная из низкотемпературной шихты ( $T_{снт} = 300 - 400^\circ C$ ), достигает при  $900-950^\circ C$  за 1-1.5 ч. С повышением температуры синтеза исходных порошков наблюдается увеличение оптимальной температуры спекания образцов до  $1050-1100^\circ C$ , при которой плотность изделий достигает 95-97% от расчетной за 1-1.5 ч (рис 1)..

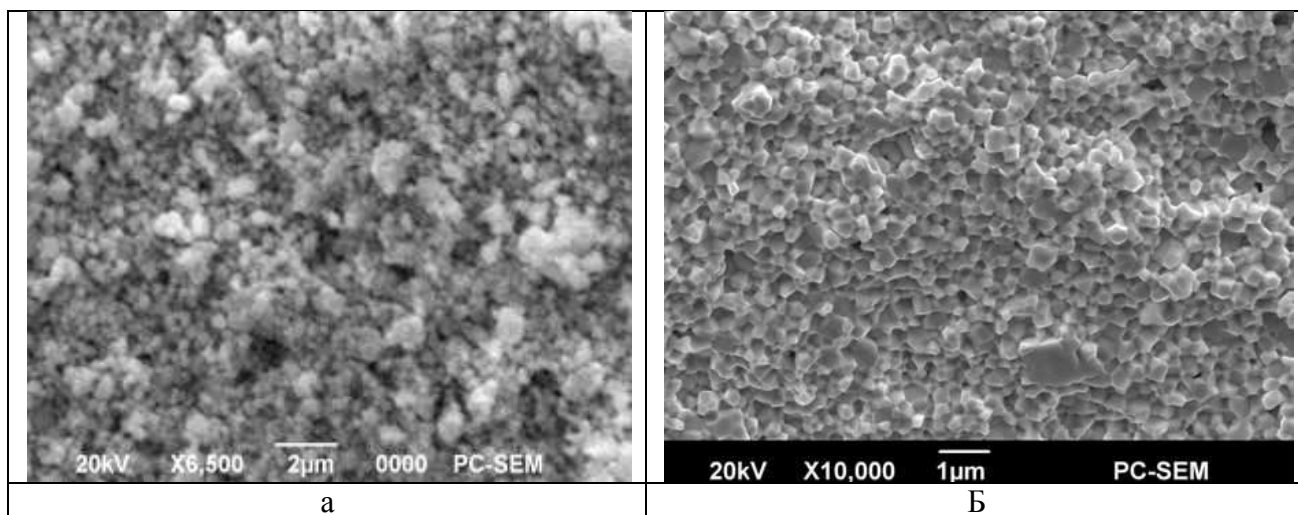


Рисунок 1 – (а) - порошок пьезофазы состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$ , синтезированный методом «химической сборки» при температуре  $700^{\circ}C$  ( $\tau_{\text{синт}} = 2$  ч); (б) - скол керамики ( $p_{\text{эксп}}/p_{\text{сж}} = 0.94$ ), изготовленной на основе порошка этой пьезофазы ( $700^{\circ}C$ ,  $\tau_{\text{синт}} = 2$  ч). Спекание керамики:  $T = 1050^{\circ}C$ ,  $\tau = 1,5$  часа).

Как отмечалось выше, микроструктура керамического каркаса может быть изменена в процессе поляризации образцов. В частности, с помощью такого технологического приёма можно вызвать образование нано- и микротрещин в объёме зёрен керамики (рис.2б), частично разрушить межзёренные границы (рис.2в) или сформировать протяжённые микротрещины в объёме керамического образца (рис.3). Указанные изменения нано- и микроуровня способствуют возникновению анизотропии механических, а следовательно, и электрофизических свойств исходной изотропной керамики.

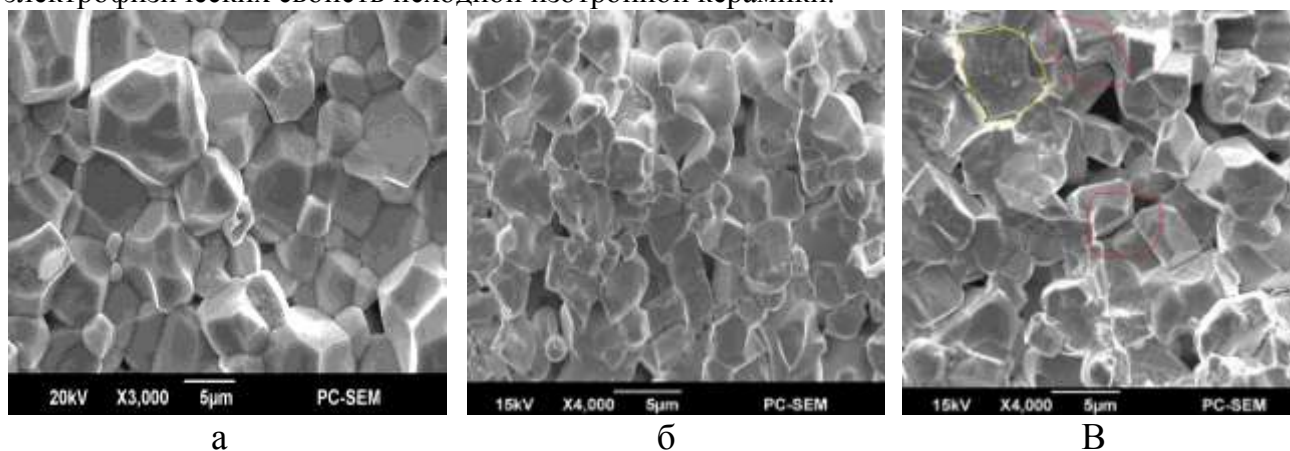
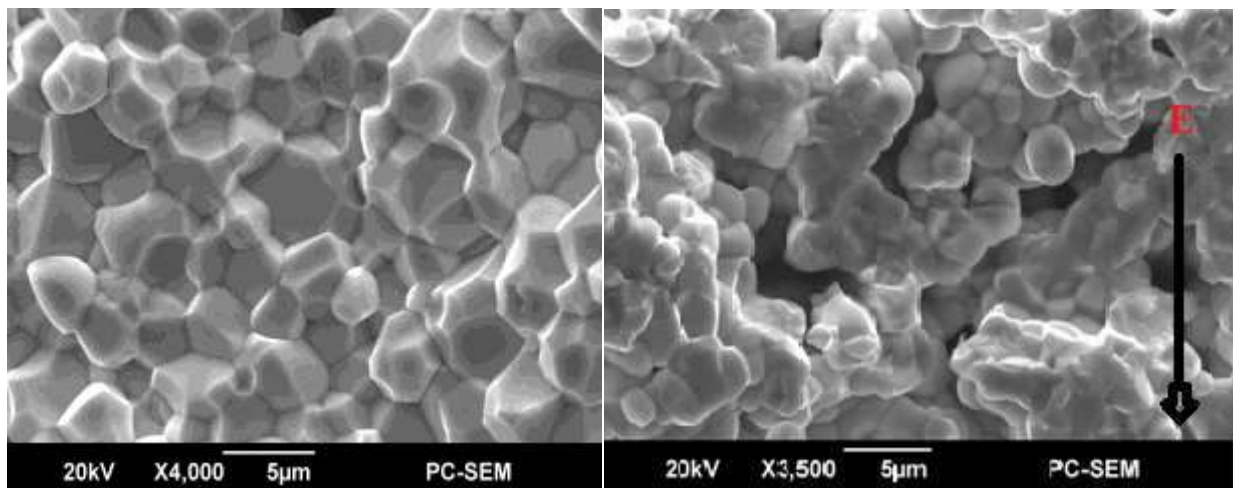


Рисунок 2 - Дegradация микроструктуры керамики на основе пьезофазы состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$  под действием поляризирующего поля. Напряжённость поляризирующего поля: (а) 0 кВ/мм; (б) 2 кВ/мм; (в) 4 кВ/мм. Керамика изготовлена из порошка, синтезированного в рамках МТФР при  $T = 1200^{\circ}C$ , время обжига 2 часа.



а

б

Рисунок 3 - Дegrадация микроструктуры керамики на основе пьезофазы состава  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$  под действием поляризующего поля. Напряжённость поляризующего поля: (а) 0 кВ/мм; (б) 6 кВ/мм. Керамика изготовлена из порошка, синтезированного в рамках МТФР при  $T = 1250^{\circ}C$ , время обжига 2 часа.

Строение микроуровня образцов и их электрофизические свойства хорошо коррелируют между собой (рис. 4): с ростом поляризующего поля значения продольных пьезопараметров возрастают, а поперечных снижаются, что вызвано формированием пьезотекстуры с отличным строением керамического каркаса, по сравнению с неполяризованной керамикой.

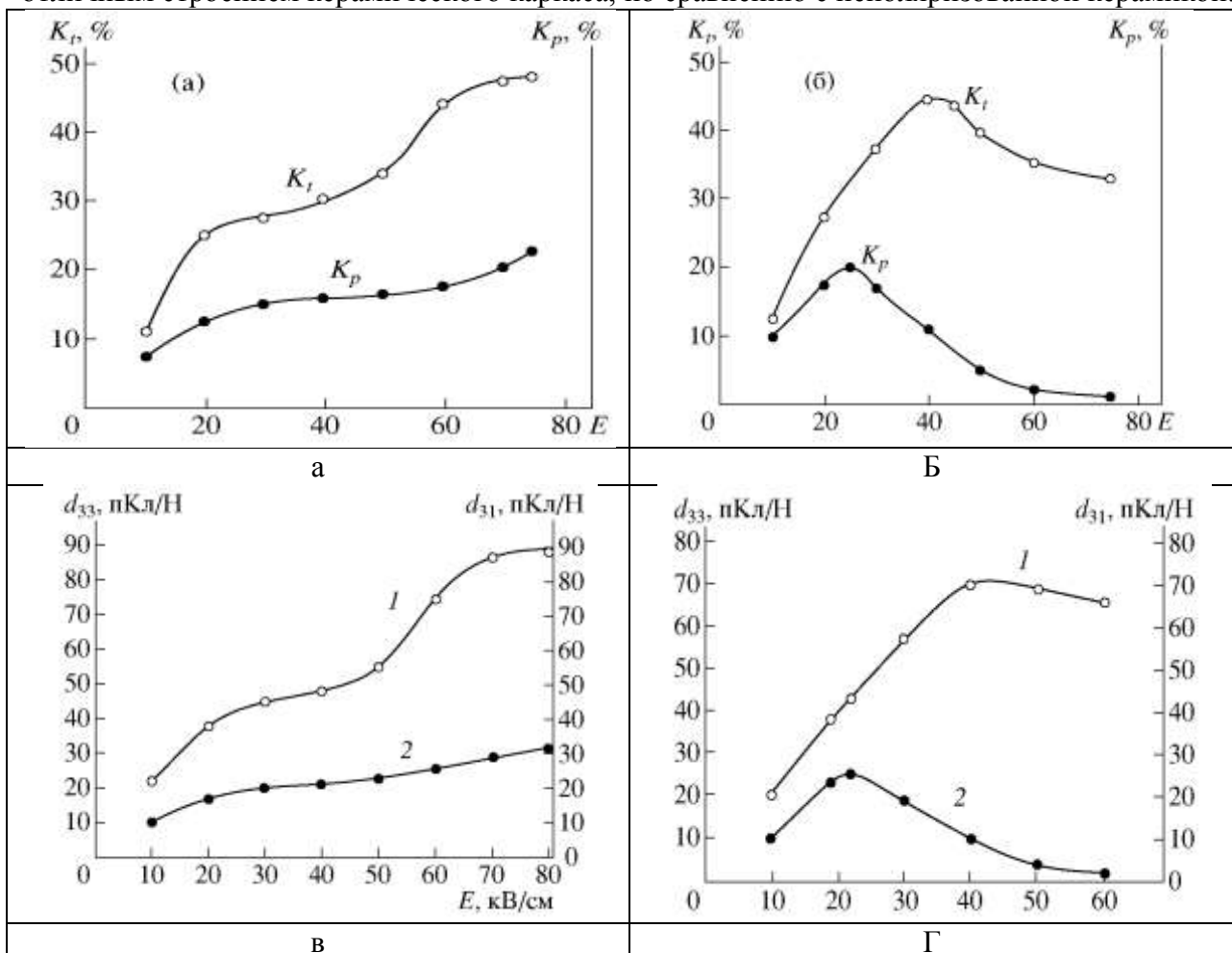


Рисунок 4 – Зависимости значений коэффициентов электромеханической связи и пьезомодулей для пьезокерамики на основе фазы  $Pb_{0,76}Ca_{0,24}Ti_{0,94}(Cd_{0,5}W_{0,5})_{0,06}O_3$ , полученной: (а и в) –МТФР; (б и г) –МХС

## Заключение

В процессе исследования установлено, что возможными путями управления анизотропией керамики на основе легированного  $\text{PbTiO}_3$  является снижение значений  $s/a$  и  $P_s$ , за счёт изменения состава пьезофазы. При этом основной вклад в изменение  $s/a$  и  $P_s$ , вносит замена ионов свинца в позиции А, на ионы с инертногазовой электронной оболочкой. Изменение же состава фазы по позиции В может быть использовано для прецизионного изменения параметра  $s/a$ .

Способом получения анизотропной керамической пьезотекстуры является воздействие на керамику электрического поля оптимальной напряжённости. Роль этого поля заключается в совершении работы, приводящей к формированию в образцах трещин трёх типов: а) в объёме зёрен; б) в пределах межзёренных границ; в) протяжённых трещин, направленных «по полю», т.е. в направлении перпендикулярном электродам.

Показано, что изменение способа синтеза порошка пьезофазы и вызванное им изменение размеров и дефектности частиц приводит к изменению микроструктуры, получаемой на его основе керамики. В свою очередь, изменение характера структурирования микроуровня керамики приводит к изменению дефектности её зёрен, а также прочности и протяжённости межзёренных границ. При воздействии на такие керамические образцы поляризующего поля, в результате указанных изменений в системах, возникают различные типы пьезотекстур, обладающие различным набором электрофизических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы», госконтракт № 16.552.11.7024.

## Литература

1. Jakeuchi H., Iyomura S., Ito J., Nagatsuma K. Rare-earth sublept intuited piezoelectric ceramics for acoustic wave applications. *Ferroelectrics*, 1983. V.51. № ¼. P.71 – 78.
2. Заявка № 54 – 106519, Япония, 1979.
3. Заявка № 54 – 106520, Япония, 1979.
4. Заявка № 57 – 44768, Япония, 1982.
5. Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В. и др. Исследование сложных гидратированных оксидов ванадия(V) и титана(IV), полученных золь-гель- методом // *ЖНХ*. 2002. Т. 47. № 2. С. 217-222.
6. Каракчеев Л.Г., Зима Т.М., Ляхов Н.З. Низкотемпературный синтез титаната циркония // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 4. С. 469-473.
7. Нестеров Ал. Ан., Лупейко Т.Г, Нестеров Ан. Ал. Синтез шихты оксидных сегнетофаз в водных растворах и электрофизические свойства керамики, полученной на её основе // *Труды МНПК "Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения"*. Ростов-на-Дону, 1999. Т. 1. С. 254-261.
8. Нестеров Ал. Ан., Куприянов М.Ф., Нестеров. Ан. Ал., Васильченко Т.М., Фоменко Е.А., Пустовая Л.Е. // *Изв. А Н. Сер. физ.*, Т.68, № 5, 2004, С. 711-713