

Влияние способа помола на электрофизические параметры пьезокерамического материала ЦТБС–3

А.В. Нагаенко¹, А.Е. Панич¹, А.А. Сахацкий¹, А.Ю. Малыхин¹, Н.Ю. Макаров²

¹*Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону*

²*Департамент инженерного бизнеса и менеджмента Инженерной академии РУДН*

Аннотация: Пьезокерамика на основе системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) представляет собой основу большинства преобразователей, работающих на пьезоэффекте, и находят свое применение в различных устройствах электронной техники работающих в разделах электро- и гидроакустики, ультразвуковой техники и др. В свою очередь, созданные еще в прошлом веке пьезокерамические материалы в существенной степени исчерпали свой потенциал использования в современных устройствах, а разрабатывать новые составы достаточно сложно и экономически малоэффективно. В связи с вышесказанным, актуальной задачей представляется поиск современных путей повышения параметров пьезокерамических материалов.

Ключевые слова: пьезокерамика, пьезофаза, пьезоматериал, керамическая технология, микроструктура.

Объектом исследования настоящей работы является пьезокерамический материал средней сегнетожесткости ЦТБС–3, который может эффективно использоваться в излучателях и приемниках звуковых и ультразвуковых колебаний, ультразвуковых дефектоскопах, и других устройствах. В представленной работе исследуется возможность влияния на электрофизические параметры (ЭФП) пьезоматериалов различных технологических приемов помола (измельчения) на этапах приготовления пьезокерамических элементов, а также исследуются зависимости механической прочности керамических образцов в зависимости от методов и режимов измельчения порошков материалов.

При составлении шихты ЦТБС–3 были применены различные методы измельчения, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Методы и длительность измельчения

Обозначение материала	Режим помола прекурсора	Вид помольного оборудования
I	24 ч с частотой вращения барабана 100 об/мин	низкоскоростная барабанная мельница
II	дополнительный высокоэнергетический помол после синтеза 2 ч	низкоскоростная барабанная мельница + планетарная мельница с центробежным ускорением 29g
III	высокоэнергетический помол до и после синтеза 2 ч	планетарная мельница с центробежным ускорением 29g
IV	сухое измельчение до и после синтеза 1 ч	вибромельница

По данным РФА, несмотря на значительный интервал варьирования параметров технологической операции измельчения, время и метод помола, удалось изготовить однофазные образцы за исключением образца I, в соответствии с рис. 1.

Анализ рентгенограммы образцов, получаемых I – методом, показывает, что процесс синтеза проходит в два этапа, которые протекают последовательно. На первом этапе формируются фазы со структурным типом пирохлора [1], далее на втором этапе эти фазы реагируют с PbO находящимся в избытке и MeO, в результате чего в системе формируется целая серия промежуточных фаз.

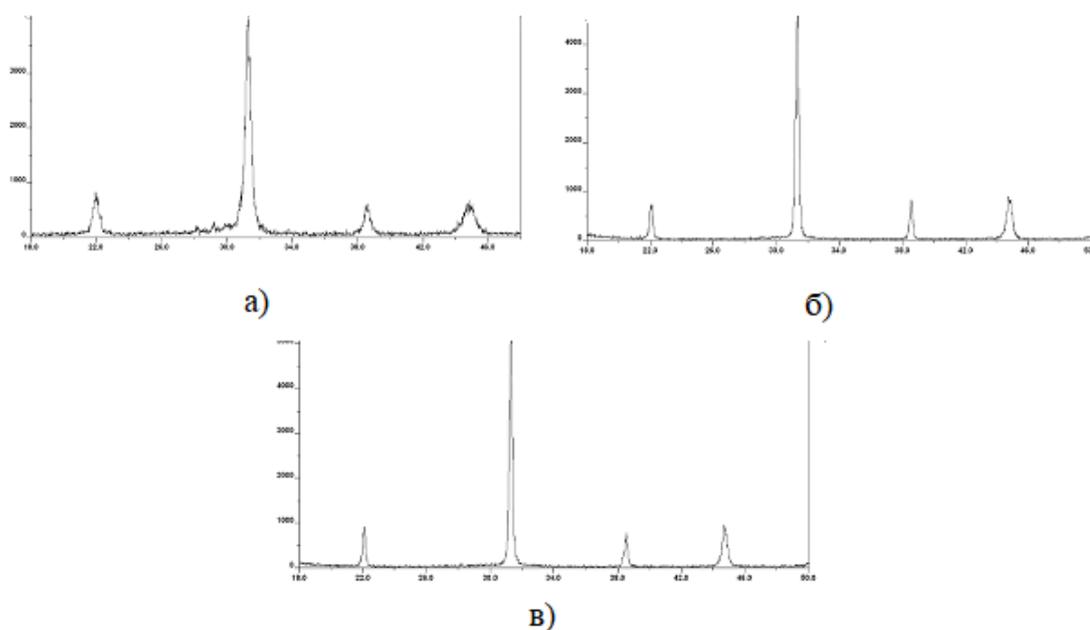


Рис. 1 – Результаты РФА для образцов полученных: а) I – методом, б) III – методом, в) IV – методом

Реконструктивное преобразование этих промежуточных фаз в целевые протекает с очень низкой скоростью, что не позволяет за «адекватное» время синтеза сформировать однофазные образцы. Низкая скорость протекания второго этапа обусловлена необходимостью выполнения двух отличных друг от друга химических процессов, один из которых состоит в преобразовании кислородно-октаэдрического каркаса и в основном определяет скорость процесса [2], а второй – с проникновением катионов Pb^{2+} , M^{2+} и M'^{2+} через плотный слой фаз образованных на первом этапе (структура пирохлора).

Для изучения характера агломерации и гранулометрического состава порошков материалов они были исследованы на анализаторе частиц Analysette 22 compact лазерно-седиментационным методом в жидкости. Полученные для интегральные функции распределения $F(D)$ и плотности распределения $f(D)$ частиц по размеру исследуемых порошков (в виде гистограммы) представлены на рис. 2.

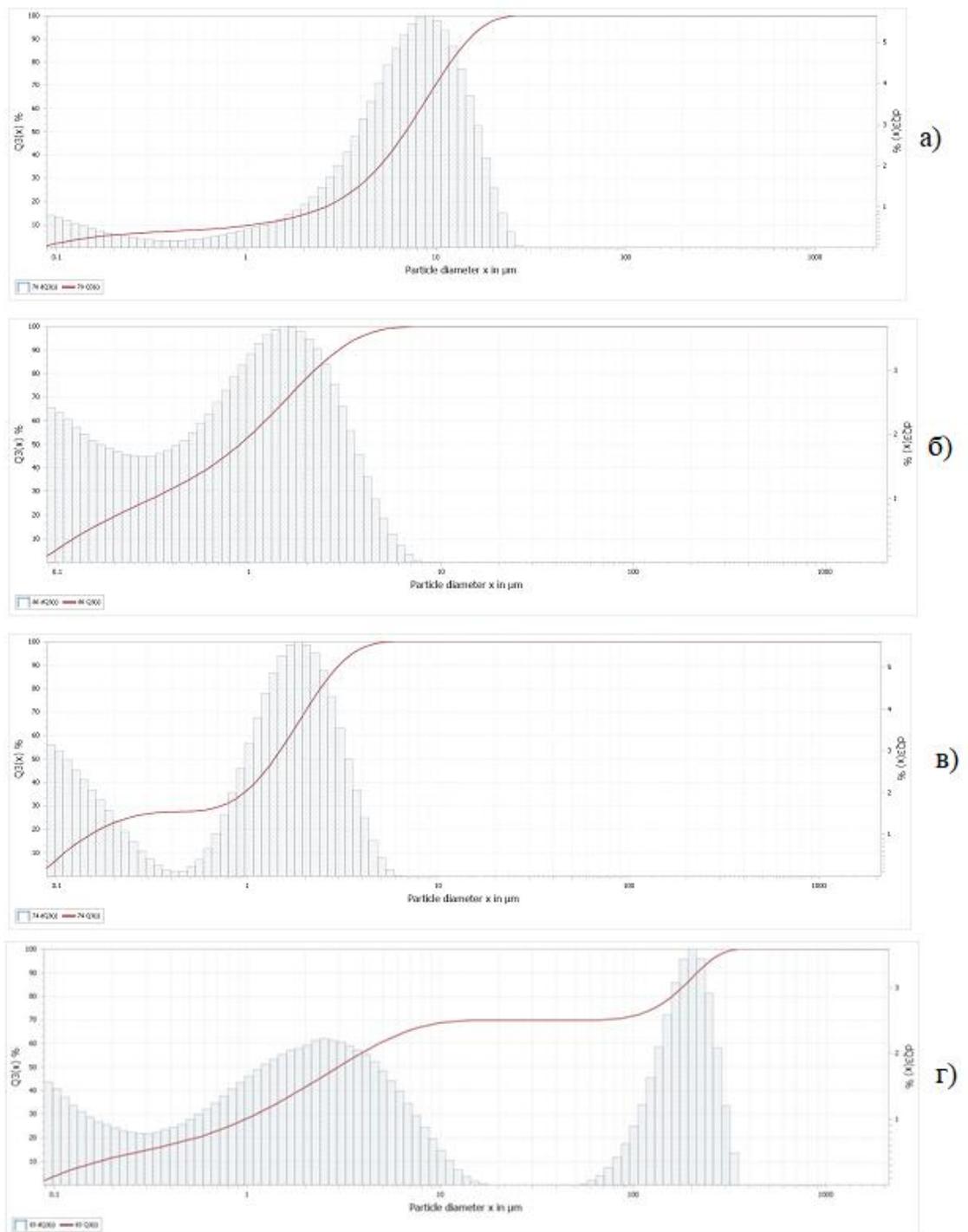


Рис. 2 – Интегральная функция распределения и плотность распределения частиц по размеру для порошка а) I – методом, б) II – методом, в) III – методом и г) IV – методом

На рис. 2 для порошков, полученных методами I, II и III, видны два типа максимумов. Первый относится к первичным частицам и обрезан со

стороны малых значений из-за высокого порога чувствительности (0.1 мкм) лазерного анализатора. Другой связан с агломератами первичных частиц. Поскольку в процессе измерений были предприняты меры по разрушению «мягких» агломератов, можно утверждать, что эти максимумы соответствуют «жестким» агломератам, остающимся в порошке после механической обработки и влияющим на спекание керамики. Для образца, полученного методом IV, наблюдаются три типа максимумов. Первые два аналогичны описанным для методов I, II и III, а третий пик по всей видимости связан как с недостаточностью времени измельчения для разрушения «жестких» агломератов, так и с намолом мелющих тел из-за высокой интенсивности процесса [3-7]. Увеличение времени измельчения приводит к ухудшению ЭФП материала вследствие намола металла от конструкций мельницы и измельчающих тел. С целью уменьшения намола металлических частиц в процессе смешивания и измельчения исходной шихты осуществляют сепарирование на магнитных решетках.

Учитывая вышесказанное, можно сказать, что максимальной концентрацией крупных агломератов обладает порошок I. По всей видимости, ответственность за их формирование несут низкоплавкие эвтектики на основе оксида свинца, образующиеся при синтезе. Крупные агломераты не могут быть устранены в низкоскоростной барабанной мельнице, однако полностью размалываются под сильным ударным воздействием планетарной мельницы порошок II и III.

Небольшие агломераты, лишь в несколько раз превышающие по размеру первичную частицу, более устойчивы к разрушению, что, по-видимому, связано с иным механизмом их формирования. При синтезе ЦТБС-3 первоначально образуются твердые растворы, удаленные от морфотропной фазовой границы. С увеличением температуры за счет диффузии происходит сближение их состава, сопровождающееся ростом

кристаллитов. Размер кристаллитов может превышать размер первичной частицы однородного по составу продукта, т.е. на определенном этапе синтеза происходит перекристаллизация, сопровождающаяся измельчением ранее сформированных кристаллитов и образованием устойчивых связей между первичными частицами.

Спекание керамики ЦТБС–3 проводили в атмосфере паров PbO, скорость нагрева – $100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, время выдержки при максимальной температуре – 2 ч. Характеристики исходных порошков оказывают определяющее влияние на режимы спекания получаемой керамики. Увеличение концентрации крупных агломератов в порошках материалов приводит к снижению плотности как заготовки, так и спеченной керамики (образцы I и IV). Для этих образцов характерен наиболее узкий диапазон получения плотной керамики в области повышенных температур, что, по-видимому, связано с необходимостью залечивания крупных пор, образующихся при формовке [6–11]. При этом порошки I и III с меньшими размерами агломератов и большей концентрацией первичных частиц дает возможность получать более плотную керамику.

Микроструктура спеченных образцов, полученных при различных технологических режимах измельчения, представлена на рис. 3.

Результаты исследований основных электрофизических параметров (тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, пьезомодуля $|d_{31}|$, скорости звука V_1^E , коэффициента электромеханической связи K_{eff}), а также прочностные характеристики (предел механической прочности при статическом сжатии $T_{\text{сж}}$, предел механической прочности при статическом растяжении $T_{\text{раст}}$) пьезокерамики ЦТБС–3, полученной разными методами, представлены в таблице 2.

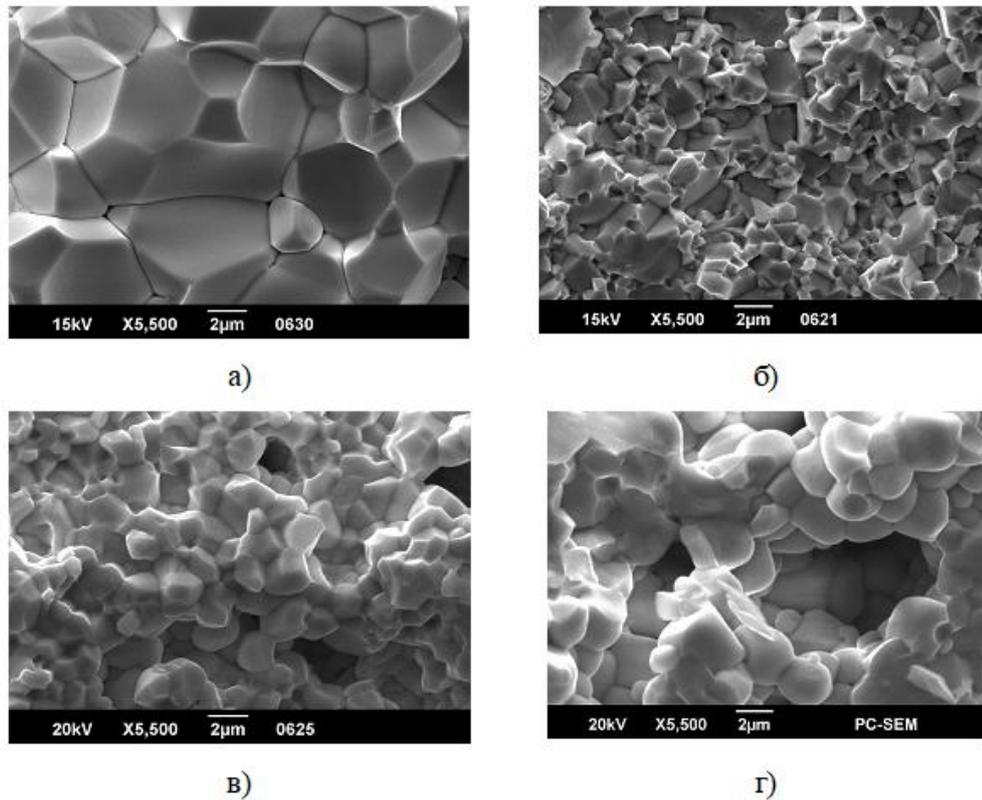


Рис. 3 – Микроструктура спеченной керамики а) I; б) II; в) III; г) IV

Таблица 2

Основные электрофизические параметры пьезокерамики ЦТБС–3

Обозначение материала	$\text{tg}\delta, \%$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$d_{31},$ пКл/Н	$V_1^E,$ м/с	K_{eff}	$T_{\text{сж}} \cdot 10^6$ Н/м ²	$T_{\text{раст}} \cdot 10^6$ Н/м ²
I	2,2	2267	156	3273	0,35	361	19
II	1,75	3457	290	3087	0,57	414	23
III	1,48	3421	276	3092	0,55	436	26
IV	1,00	2780	225	3212	0,52	404	21

Как видно из таблицы 3, электрофизические свойства материала ЦТБС–3 существенно зависят от технологии получения образцов. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальные значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, d_{31} и K_{eff} на образцах, полученных методами II и III на 20 – 25% выше, чем в случае его получения методом IV и 40 – 45% методом I.

Иной характер зависимости фиксируется для значений скорости звука V_1^E . При этом следует отметить, что образцы, полученные по обычной керамической технологии (метод I) обладают наиболее высокими значениями V_1^E . Такой характер зависимости V_1^E позволяет предположить, что значения скорости звука прежде всего определяются зерновой структурой. Достаточно высокие значения скорости звука для образцов, полученных IV методом, объясняются легированием материала ЦТБС–3 оксидом железа, появляющегося в результате намола стальных шаров при смешивании и измельчении исходной шихты, как следует из [12, 13].

Значения предела механической прочности при статическом сжатии $T_{сж}$ и растяжении $T_{раст}$ на образцах, полученных методом I, в отличие от других образцов, не соответствуют требованиям, предъявляемым к материалу ЦТБС-3 ($T_{сж}$ не менее $392 \cdot 10^6$ Н/м², $T_{раст}$ не менее $19,6 \cdot 10^6$ Н/м²). Величины $T_{сж}$ и $T_{раст}$ максимальны для образцов, полученных методом III, что по всей видимости может быть объяснено максимально «совершенным» строением зеренной структуры из представленных образцов (рис. 3).

Таким образом, в работе получена высокоплотная керамика ЦТБС–3 с функциональными параметрами, не уступающими свойствам керамики, представленным в [14], что дает возможность изготавливать более тонкие, механически и электрически прочные пьезоэлементы.

Литература

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика / Пер. с англ. — М.: Изд-во "Мир", 1974. — 288 с.
2. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., «Мир», 1972, 554 с.
3. Нагаенко А.В., Панич А.Е., Свирская С.Н., Малыхин А.Ю., Скрылёв А.В. Управление свойствами пьезокерамического материала системы ЦТС, используемого в гидроакустических излучателях // Инженерный

вестник Дона, 2016, №2. URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585.

4. Хасбулатов С.В., Садыков Х.А. Половинкин Б.С., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Андриюшина И.Н., Резниченко Л.А., Нагаенко А.В. Оптимизация условий получения функциональных керамических материалов с участием титаната бария // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №4. С.27-34.
5. 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.
6. Celi L.A., Caballero A.C., Villegas M. et al. Effect of grain growth control on PZT properties // *Ferroelectrics*. 2002. V. 270. pp. 105-110.
7. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. // *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* - 2002, v. 6, pp. 27-34.
8. 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.
9. Ogawa T. Evaluating and controlling ferroelectric domain structures in PZT ceramics // *Ferroelectrics*. 1995. V. 169. pp. 55-62.
10. Singh A.P., Mishra S.K., Pandey D. et al. Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method // *J. of Materials Science*. 1993. V. 28. pp. 5050-5055.
11. Cross L.E. // *Ferroelectric ceramics. Tutorial reviews, theory, processing, and application.* – Basel ect.: Birkhauser Verlag, 1993. – pp. 1-85.
12. Свирская С.Н., Мараховский М.А., Нагаенко А.В., Дыкина Л.А. Патент RU2532440С1 Способ приготовления шихты для получения пьезокерамического материала.
13. 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.

14. ОСТ 11 0444-87 «Материалы пьезокерамические».

References

1. Yaffe B., Kuk U., Yaffe G. P'ezoelektricheskaya keramika [Piezoelectric ceramics]. Per. s angl.. M: Mir, 1974. 288 p.
2. Del'mon B. Kinetika geterogennykh reaktsiy [Kinetics of heterogeneous reactions]. M: Mir, 1972, 554 p.
3. Nagaenko A.V., Panich A.E., Svirskaya S.N., Malykhin A.Yu., Skrylev A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2016, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585.
4. Khasbulatov S.V., Sadykov Kh.A. Polovinkin B.S., Verbenko I.A., Shilkina L.A., Dudkina S.I., Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Nagaenko A.V. Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov. 2016. №4. pp. 27-34.
5. Hall C.E., Blum J.B. Ferroelectrics. 1981. V. 37. pp. 643-646.
6. Celi L.A., Caballero A.C., Villegas M. et al. Ferroelectrics. 2002. V. 270. pp. 105-110.
7. Noheda B. Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2002, v. 6, pp. 27-34.
8. Surowiak Z., Czekaj D., Fesenko E.G. et al. Molecular and Quantum Acoustics. 2003. V. 24. pp. 183-208.
9. Ogawa T. Ferroelectrics. 1995. V. 169. pp. 55-62.
10. Singh A.P., Mishra S.K., Pandey D. et al. J. of Materials Science. 1993. V. 28. pp. 5050-5055.
11. Cross L.E. Basel ect.: Birkhauser Verlag, 1993. P.1-85.
12. Svirskaya S.N., Marakhovskiy M.A., Nagaenko A.V., Diykina L.A. Patent RU2532440C1 Sposob prigotovleniya shikhty dlya polucheniya



p'ezokeramicheskogo materiala [Method for preparing a charge for obtaining piezoceramic material].

13.Nagaenko A.V., Nesterov A.A., Svirskaya S.N., Panich A.E. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1732.

14.OST 11 0444-87 «Materialy p'ezokeramicheskie» [Piezoceramic materials].