

УДК 666.655

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СПЕКАНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС СЕГНЕТОЖЕСТКОГО ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

© 2020 г. М. А. Мараховский^{1, *}, А. А. Панич¹, М. В. Таланов², В. А. Мараховский¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научное конструкторско-технологическое бюро “Пьезоприбор”, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: marmisha@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Исследовано влияние технологии спекания сегнетожесткого пьезокерамического материала ПКР-8 на параметры диэлектрического гистерезиса. Установлено, что использование метода горячего прессования и его модификаций позволяет варьировать степень “сегнетожесткости” пьезокерамического материала фиксированного состава, а также снизить себестоимость получаемых пьезокерамических изделий за счет сокращения энергозатрат.

DOI: 10.31857/S0367676520110186

На сегодняшний день пьезоэлектрические керамические материалы находят новые применения в различных областях техники благодаря своим уникальным свойствам. Пьезокерамика используется в ультразвуковых устройствах диагностики в медицине, авиационном и железнодорожном транспорте, в энергетике, нефте-газовом комплексе, а также в силовом оборудовании для ультразвуковой сварки, чистки поверхностей, нанесения покрытий [1–5].

Важнейшим этапом изготовления пьезокерамики является спекание. При спекании происходит образование зерен и формируется керамический каркас, задаются механические свойства. Выбор технологии и режимов спекания оказывает непосредственное влияние на пьезоэлектрические и диэлектрические параметры пьезокерамики [6–9]. Большая часть известных работ по изучению влияния вариации технологических режимов изготовления керамики на ее характеристики посвящена сегнетомягким материалам. Однако для применения в устройствах ультразвуковой техники представляют интерес сегнетожесткие пьезокерамики, отличающиеся повышенными значениями механической добротности, коэрцитивных полей и относительно небольшими значениями диэлектрической проницаемости [10–12]. Целью работы было установление взаимосвязи между выбором технологии спекания сегнетожесткого пьезокера-

мического материала ПКР-8 и параметрами диэлектрического гистерезиса в нем.

Пьезокерамический материал ПКР-8 на основе системы цирконат-титанат свинца (ЦТС) был получен твердофазным синтезом с использованием следующих исходных реагентов: PbO (ч. д. а.), ZrO₂ (ЦРО-1), TiO₂ (о. с. ч. 7-3), MnO₂ (о. с. ч.), Nb₂O₅ (марка А), ZnO (х. ч.). Смешивание исходных реагентов осуществлялось в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6. Синтез соединения проводился при температуре 900°C в камерной печи “Nabertherm L5/13/P330”.

Существует несколько эффективных методов спекания керамических материалов: спекание в камерных печах при атмосферном давлении, горячее прессование, горячее изостатическое прессование. На сегодняшний день большую популярность приобретает перспективная технология искрового плазменного спекания, используемая для спекания порошковых материалов (технических и конструкционных керамик) и позволяющая снизить температуру процесса спекания ($T_{\text{спек}}$) на 100–300°C и сократить его продолжительность. В ходе исследования были реализованы четыре способа спекания, проводимые при различных температурных режимах: традиционный с использованием камерной печи ($T_{\text{спек}} = 1150–1200^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении (АТМ), метод горячего

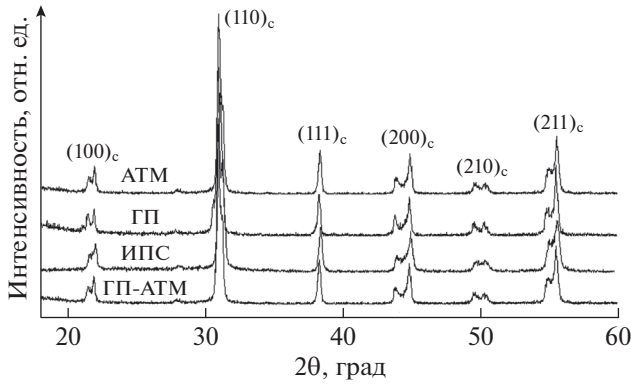


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПКР-8, спеченных различными способами.

прессования (ГП) ($T_{\text{спек}} = 1125\text{--}1175^\circ\text{C}$), горячая подпрессовка с последующим спеканием в камерной печи (ГП-АТМ) ($T_{\text{спек}} = 1150\text{--}1230^\circ\text{C}$) и метод искрового плазменного спекания (ИПС) ($T_{\text{спек}} = 930\text{--}970^\circ\text{C}$). Качество спекаемой пьезокерамики ПКР-8 оценивали по результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) и по значениям экспериментальной плотности. Все спеченные керамические элементы обладали структурой типа перовскита, не содержали примесных фаз и имели экспериментальную плотность не ниже 7.7 г/см^3 .

После спекания керамические элементы цилиндрической формы обрабатывались на шлифовальном станке до геометрических размеров с диаметром 10 мм и высотой 1 мм. На плоскости керамических дисков наносились токопроводящие электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты. Измерения диэлектрического гистерезиса проводились на стенде “Петля” при частоте переменного электрического поля 50 Гц [13]). Определялись значения максимальной (P_m), остаточной (P_r) и индуцированной (P_i) поляризации, а также величины коэрцитивных электрических полей (E_c) (рис. 2).

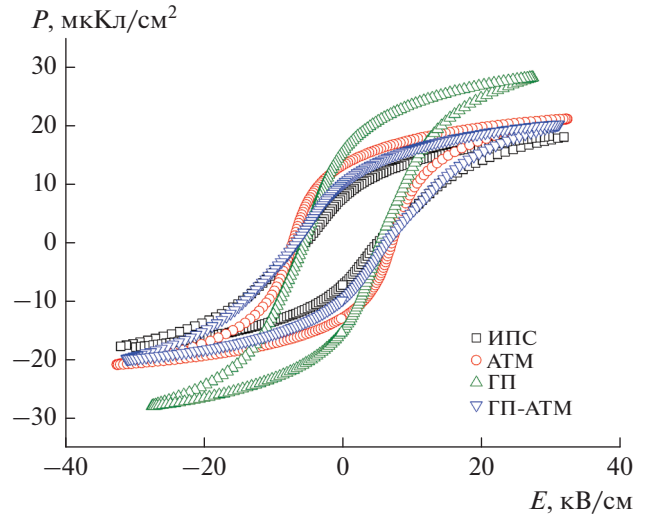


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса образцов ПКР-8, спеченных различными способами.

На рисунке приведены петли диэлектрического гистерезиса образцов ПКР-8, спеченных различными методами. Наибольшие значения P_m и P_r , так же, как и наименьшие величины E_c , наблюдаются в случае керамики, спеченной по технологии ГП. Применение горячего прессования позволило увеличить P_m более чем на 30% и снизить E_c на 24% (табл. 1) относительно значений керамики, спеченной при атмосферном давлении. По совокупности своих поляризационных характеристик горячепрессованные образцы занимают промежуточное положение между сегнетожесткими и сегнетомягкими керамиками. Отметим, что возрастание P_m при переходе от технологии АТМ к ГП в большей степени обусловлено увеличением компоненты P_i . По всей видимости, подобные изменения связаны с перестройкой дефектной структуры керамики за счет приложения высокого механического давления в процессе спекания. В частности, с уменьшением количества

Таблица 1. Параметры петель диэлектрического гистерезиса образцов ПКР-8, спеченных различными способами

Метод спекания	P_m , мкКл/см ²	P_r , мкКл/см ²	P_i , мкКл/см ²	E_c , кВ/см
АТМ	21.0	13.0	8.0	7.1
ГП	28.0	15.2	12.8	5.4
ГП-АТМ	20.0	9.9	10.1	6.5
ИПС	17.8	7.6	10.2	5.2

кислородных вакансий, которые выступают в качестве центров пиннинга, тормозящих движение доменных стенок в процессе переполяризации керамики. Использование технологии ГП позволило получить высокоплотные образцы с однородным зерненным строением (рис. 3), что также способствует понижению степени “сегнетожесткости” керамики.

Различия между параметрами диэлектрического гистерезиса образцов, спеченных без применения давления, не столь значительны (см. рис. 2 и табл. 1) и находятся в диапазоне ~20%. Наибольшими значениями E_c и менее сглаженной формой петли диэлектрического гистерезиса, характерными для сегнетожесткой керамики, отличаются образцы, спеченные методом АТМ. Таким образом, путем изменения технологии спекания образцов с одним и тем же химическим составом можно варьировать степень их “сегнетожесткости”, а следовательно, и их функциональные параметры.

Кроме влияния на электрофизические характеристики, важным является и промышленная адаптация технологии спекания. Например, метод горячего прессования позволяет снизить температуру спекания на 70°C, а метод ИПС снижает температуру спекания на 250°C и сокращает продолжительность процесса спекания в 50 раз. Все перечисленные преимущества метода ИПС сокращают энергозатраты при изготовлении пьезокерамики и снижают ее себестоимость.

В результате исследования установлено, что изменение технологических режимов спекания позволяет корректировать функциональные параметры пьезокерамического материала без изменения его химического состава. Такой эффект подтверждается изменением параметров диэлектрического гистерезиса в зависимости от условий спекания. Помимо изменения функциональных параметров, использование методов горячего прессования и искрового плазменного спекания способствует понижению температуры спекания пьезоэлектрической керамики ПКР-8 на 250°C, что сокращает энергозатраты при изготовлении. Такое низкотемпературное спекание может использоваться для изготовления многослойных преобразователей с низковольтным управляющим напряжением. В этом случае спекание керамических слоев и вжигание токопроводящих электродов объединяются в одну технологическую операцию, требующую согласования температурного режима и использование дорогостоящих Ag–Pt паст. Сниженные температуры спекания позволяют

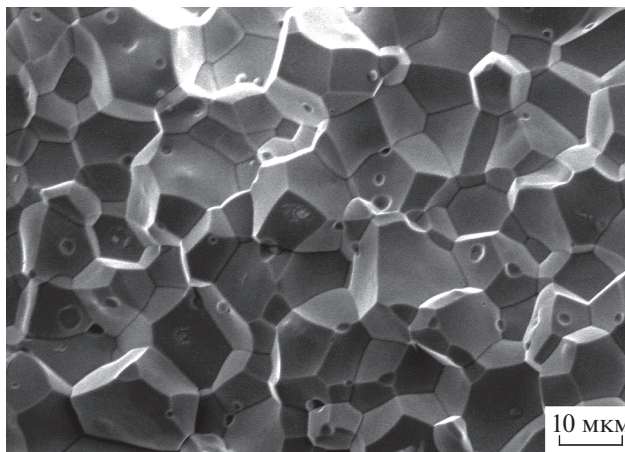


Рис. 3. Микроструктура керамического образца ПКР-8 спеченного методом горячего прессования при температуре 1175°C.

использовать менее дорогие низкотемпературные Ag-пасты, что позволяет снизить себестоимость готовых преобразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng T., Wu J., Xiao D. et al. // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 98. P. 552.
2. Bowen Ch.R., Topolov V.Yu., Kim H.A. // *Springer Ser. Mater. Sci.* 2016. V. 238. P. 152.
3. Erturk A., Inman D.J. *Piezoelectric energy harvesting*. Chichester: Wiley, 2011.
4. Lee H.J., Zhang S., Bar-Cohen Y. et al. // *Sensors*. 2014. V. 14. P. 14526.
5. Nesterov A.A., Topolov V.Yu., Panich A.E. // *Func. Mater. Lett.* 2015. V. 8. Art. № 1550065.
6. Таланов М.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. и др. // *Неорг. матер.* 2012. № 48. С. 455.
7. Jiang Y.P., Tang X.G., Ju S.G. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 3048.
8. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. *Процессы порошковой металлургии. Формование и спекание. Т. 2. М.: МИСИС, 2002. 320 с.*
9. Rahaman M.N. *Ceramic processing and sintering*. N.Y.: Marcel Dekker, 1995. 770 p.
10. Fesenko E.G., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. et al. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 167. P. 197.
11. Поплавко Ю.М. *Физика активных диэлектриков*. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2009. 480 с.
12. <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325>.
13. <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2010/202>.