

УДК 53.097:537.226.4

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. Н. А. Швецова^{1,*}, И. А. Швецов¹, Е. И. Петрова¹, Д. И. Макарьев¹,
М. А. Мараховский¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия

* E-mail: nashvecova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены особенности микроструктуры и комплексных электромеханических параметров пористой пьезоэлектрической керамики на основе системы цирконата-титаната свинца с различной относительной пористостью и размерами пор. Показано, что микроструктурные особенности пористой пьезокерамики определяют характер зависимостей комплексных электромеханических характеристик от пористости.

Ключевые слова: пористая пьезокерамика, микроструктура, комплексный электромеханический параметр, пьезорезонансный спектр

DOI: 10.31857/S0367676524050025, **EDN:** OYCGRY

ВВЕДЕНИЕ

Пористая пьезокерамика на основе различных пьезокерамических композиций в настоящее время широко используется в ультразвуковых преобразователях и датчиках различного назначения, например, в медицинском ультразвуке, неразрушающем контроле, подводной акустике и других практических приложениях [1]. Пористая пьезокерамика представляет собой неоднородную среду с уникальной микроструктурой, обеспечивающей оригинальные эффективные макросвойства [2–4]. Ее использование основано на структурных и функциональных свойствах, обусловленных особенностями микроструктуры, определяемой исходным сырьем, составом и методами изготовления [5–7].

Технологические и научно-исследовательские работы, проведенные в последние годы, а также апробация новых способов изготовления позволили организовать промышленное производство пористых пьезокерамик различного состава с контролируемой пористостью и воспроизводимыми электрофизическими свойствами [8, 9]. Однако, несмотря на многочисленные результаты исследований и длительные наблюдения влияния пор на свойства материалов, многие аспекты взаимосвязи микроструктуры и электромеханических параметров пористой пьезокерамики до сих пор остаются недостаточно изученными.

Кроме того, остаются невыясненными причины зависимости комплексных параметров от пористости, а также микроструктурные и физические механизмы диэлектрических, упругих и электромеханических потерь и их дисперсии в пористой пьезокерамике.

Авторами работ [10, 11] исследованы особенности микроструктуры и электрофизические свойства пористой пьезокерамики системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), определенные стандартными методами без учета потерь в материале. В данной работе изучены особенности микроструктуры и комплексные упругие, диэлектрические и электромеханические параметры пористой пьезокерамики системы ЦТС с различной относительной пористостью.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования определена пьезоэлектрическая керамика системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ с различной относительной пористостью в диапазоне 0–40% и средним размером пор 10–20 мкм. Для изготовления плотной пьезокерамики использован традиционный метод твердофазного синтеза и спекания. Экспериментальные образцы пористой пьезокерамики получены модифицированным методом выжигания порообразователей [9]. Пористость и распределение пор по размерам определялись

с помощью простых, но эффективных методов стереологии и гидростатического взвешивания, а также по результатам взвешивания и измерения геометрических размеров образца пористой пьезокерамики с последующим расчетом относительной пористости по формуле $p = (p_{theor} - p_{exper}) / p_{theor}$, где p_{theor} — рентгеновская плотность плотной пьезокерамики, а p_{exper} — измеренная плотность пористой пьезокерамики. Для экспериментов использовались тонкие пьезоэлементы в форме дисков (диаметр 20 мм, толщина 1 мм) из плотной и пористой пьезокерамики. Пьезокерамические элементы поляризовались на воздухе путем приложения к вожденным серебряным электродам постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$) при нагреве выше температуры Кюри ($\sim 290^\circ \text{C}$) и охлаждении под полем до комнатной температуры. Микроструктурные исследования проводились на сколах образцов пористой пьезокерамики с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6390LA и TM-100, Hitachi.

Комплексные упругие, диэлектрические и электро-механические параметры пьезокерамических элементов измерялись на стандартных образцах с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [12]. Анализ экспериментальных пьезорезонансных спектров толщинной моды колебаний дисковых образцов позволил получить зависимости комплексных диэлектрических, пьезоэлектрических и электро-механических параметров от пористости керамики в диапазоне относительной пористости 0—40%.

Программное обеспечение PRAP [12—14], используемое в настоящей работе, анализирует пьезорезонансные спектры для определения комплексных параметров пьезоматериала. В программном пакете PRAP используется обобщенная форма метода Смита, а также обобщенный метод отношений для

радиальной моды колебаний [13], действительный для материалов с любой механической добротностью, что позволяет определять параметры пьезоматериала для произвольной резонансной моды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования микроструктуры

Микрофотографии, иллюстрирующие характерные особенности зеренной структуры плотной и пористой пьезокерамики с пористостью 37% состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показаны на рисунках 1 и 2. Плотная пьезокерамика, изготовленная традиционным спеканием, характеризуется хаотичной упаковкой зерен неправильной формы средним размером 7 мкм и остаточной пористостью около 6%. Для пористой пьезокерамики обнаружено хаотичное распределение пор неправильной формы размерами 10—20 мкм. Из микрофотографий видно, что для пористой керамики характерна плотная упаковка зерен правильной многогранной формы со средним размером ~ 3.5 мкм, что существенно меньше размера зерен плотной пьезокерамики одинакового состава (~ 7 мкм). Анализ микроструктуры показал наличие в пористой пьезо-керамике жесткого кораллоподобного каркаса с непрерывной квазистержневой структурой. Именно наличие этих мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в направлении остаточной поляризации, является основным фактором, определяющим электро-механические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$.

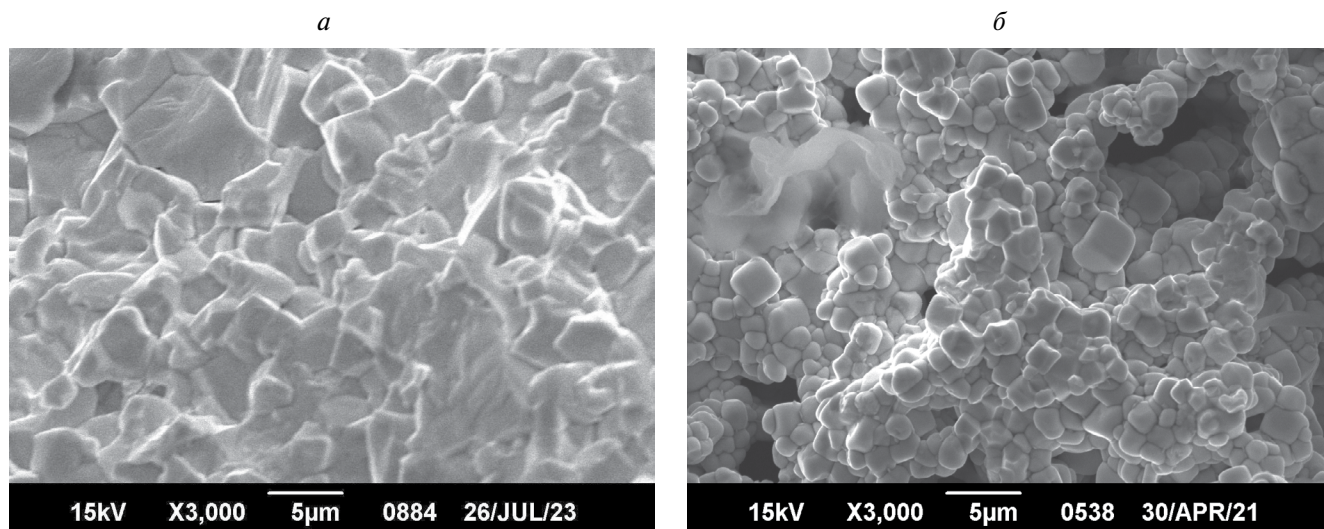


Рис. 1. СЭМ изображения микроструктуры плотной (а) и пористой (б) пьезокерамик с относительной пористостью 37% одинакового состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

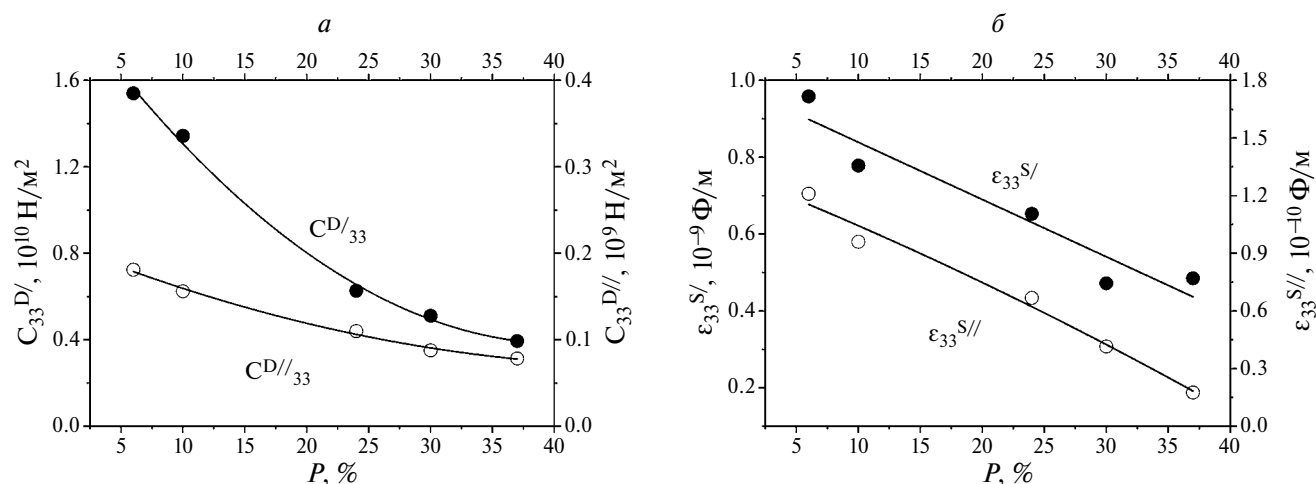


Рис. 2. Зависимости действительной и мнимой частей модуля упругости C_{33}^D (а) и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S (б) от относительной пористости p для пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

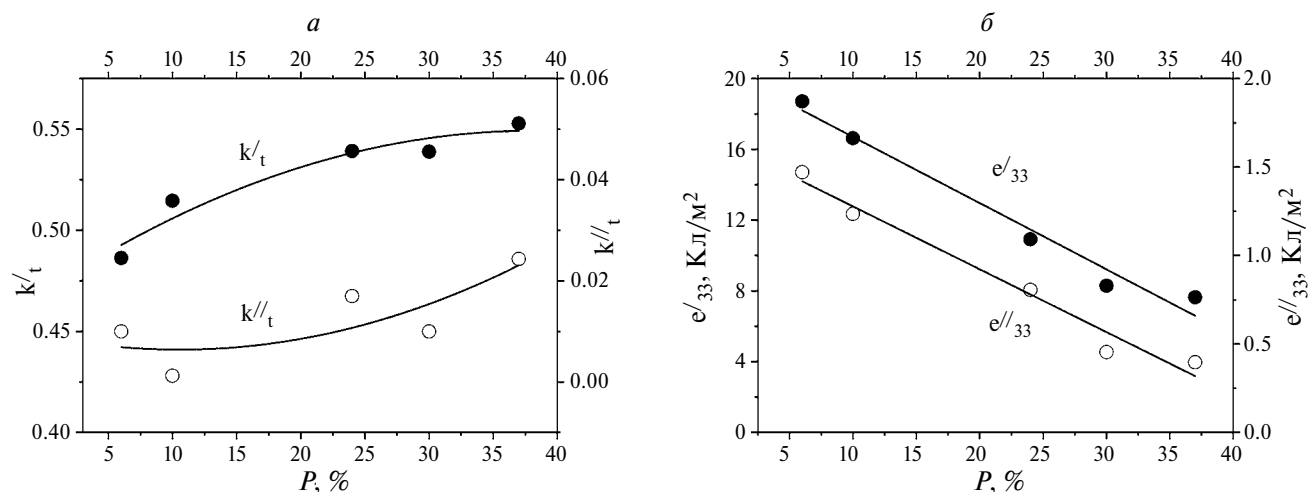


Рис. 3. Зависимости действительной и мнимой частей коэффициента электромеханической связи k_t (а) и пьезоэлектрической постоянной e_{33} (б) от относительной пористости p для пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Результаты исследования электромеханических свойств

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических параметров исследованной пористой пьезокерамики от относительной пористости. Зависимости действительной $C_{33}^{D'}$ и мнимой $C_{33}^{D''}$ частей модуля упругости от относительной пористости p для исследованной пористой пьезокерамики показаны на рисунке 2а. Действительная часть модуля $C_{33}^{D'}$ достаточно быстро убывает с увеличением пористости из-за уменьшения жесткости пористого керамического каркаса. Соответствующее уменьшение мнимой части модуля $C_{33}^{D''}$ обусловлено увеличением затухания резонансных

колебаний за счет рэлеевского рассеяния на порах и мезоструктурных элементах пористого пьезокерамического каркаса ($\lambda \gg D$, где λ — длина волны, D — размер пор или структурных элементов). Зависимости $C_{33}^{D'}$ и $C_{33}^{D''}$ от пористости p имеют нелинейный характер, причем уменьшение действительной части $C_{33}^{D'}$ с ростом p замедляется в результате перестройки микро- и мезоструктуры пористой пьезокерамики. Механическая добротность толщинной моды колебаний $Q_t = C_{33}^{D'}/C_{33}^{D''}$ уменьшается с увеличением пористости, причем значительно быстрее, чем механическая добротность радиальной моды вибрации [9], что связано с отмеченными выше мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

Зависимости действительной ϵ_{33}' и мнимой ϵ_{33}'' частей диэлектрической проницаемости механически зажатого пьезоэлемента от относительной пористости p показаны на рисунке 2б. Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_{33}' пористой пьезокерамики убывает практически линейно с ростом пористости (рис. 2б), что вызвано существенной разницей диэлектрических проницаемостей пьезокерамики и воздуха. Соответствующее уменьшение мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_{33}'' обусловлено уменьшением подвижности и закреплением 90° -ных доменных стенок на границах зерен (рис. 1), расположенных на более развитой поверхности пор, а также уменьшением размеров зерен.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon_{33}'' / \epsilon_{33}'$ незначительно уменьшается с увеличением пористости (рис. 2б) в результате отмеченного выше закрепления доменных стенок за счет более развитой внутренней поверхности пористой пьезокерамики (рис. 1). Следует отметить, что комплексная диэлектрическая проницаемость высокопористой пьезокерамики зависит от влажности воздуха, и измерения необходимо проводить при контроле относительной влажности.

Зависимости действительной k_t' и мнимой k_t'' частей комплексного коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний от пористости p для исследованной пьезокерамики показаны на рисунке 3а. Действительная часть комплексного коэффициента электромеханической связи k_t' увеличивается с ростом пористости во всем диапазоне пористости p до значений, приближающихся к величине коэффициента электромеханической связи продольной моды колебаний пьезокерамического стержня k_{33} (рис. 3а). Увеличение значений k_t' обусловлено ослаблением характерного для плотной пьезокерамики механического зажатия пьезокерамического каркаса в пористой керамике в поперечном направлении и формированием непрерывной квазистержневой структуры в направлении толщины дискового пьезоэлемента.

Взаимосвязь толщинного, радиального и продольного коэффициентов электромеханической связи определяется известным приближенным соотношением $k_t^2 \approx (k_{33}^2 + k_p^2) / (1 - k_p^2)$. Резкое уменьшение коэффициента электромеханической связи k_p , вызванное нарушением электромеханической связности пьезокерамического каркаса пористой керамики в поперечном направлении [9, 10], при незначительном уменьшении k_{33} приводит к наблюдаемому росту k_t' . Увеличение мнимой части k_t'' комплексного коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний с пористостью p обусловлено ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой керамики.

Зависимости действительной e_{33}' и мнимой e_{33}'' частей пьезоконстанты от относительной пористости p для пористой пьезокерамики показаны на рисунке 3б. Действительная и мнимая части пьезоконстанты e_{33} уменьшаются практически линейно с увеличением пористости. Как было показано ранее [9, 10], пьезомодуль d_{33} для пористой пьезокерамики в широком диапазоне пористости имеет практически постоянное значение, что объясняется наличием мезоструктурного квазистержневого пьезокерамического каркаса в направлении остаточной поляризации (толщины) образца. Уменьшение относительной площади поверхности пористого пьезокерамического образца в данном случае компенсируется увеличением давления, приложенного к квазистержневому керамическому каркасу.

Пьезоэлектрическая постоянная e_{33} может быть выражена следующим образом [2]: $e_{33} = k_t (C_{33}^D \epsilon_{33}^S)^{1/2}$, где C_{33}^D — модуль упругости, ϵ_{33}^S — диэлектрическая проницаемость зажатого образца, а k_t — коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний пьезоэлемента. Результирующее поведение пьезоконстанты e_{33} с увеличением пористости определяется конкурирующим влиянием указанных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров. Как было показано выше, действительные и мнимые части модуля упругости C_{33}^D и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S быстро убывают, в то время как действительная и мнимая части коэффициента электромеханической связи k_t возрастают с увеличением пористости (рис. 2). Таким образом, наблюдаемое уменьшение e_{33}' и e_{33}'' с ростом пористости p (рис. 3б) связано с отмеченным выше быстрым уменьшением модуля упругости C_{33}^D и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S , обусловленным микроструктурными и электромеханическими особенностями пористой пьезокерамики. Полученные данные хорошо согласуются и дополняют результаты исследования зависимостей электрофизических параметров пьезокерамик различных систем от пористости [8—10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате СЭМ анализа микроструктуры установлено, что реальная микроструктура пористой пьезокерамики системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ в диапазоне пористости от 6% (пьезокерамика, изготовленная традиционным методом спекания) до 40% близка к структуре матричной среды с жестким коралловидным каркасом и непрерывной квазистержневой структурой в направлении остаточной поляризации пьезоэлектрика.

Показано, что зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики определяются следующими микро- и мезоструктурными особенностями:

— существенным отличием диэлектрических проницаемостей пьезокерамики и воздуха;

— уменьшением размеров зерен, а также уменьшением подвижности и закреплением 90° -ных доменных стенок на границах зерен, расположенных на более развитой поверхности пор;

— уменьшением жесткости пористого керамического каркаса;

— ослаблением характерного для плотной пьезокерамики механического зажатия пьезокерамического каркаса в пористой керамики в поперечном направлении и формированием непрерывной квазистержневой структуры в направлении толщины дискового пьезоэлемента;

— ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой пьезокерамики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-11-00302, <https://rscf.ru/project/22-11-00302/> в Южном федеральном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rybyanets A.N. // *Ferroelectrics*. 2011. V. 419(1). P. 90.
2. Wight J. *Cellular ceramics — structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
3. Zeng T., Xian L.D., Chao L.M et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 2025.
4. Pabst W., Gregorova E. and Uhlifova T. *Processing, microstructure, properties, applications and curvature-based classification schemes of porous ceramics*. NY: Nova Science Publishers Inc., 2017.
5. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A. // *Ferroelectrics*. 2015. V. 484. No. 1. P. 95.
6. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 1771.
7. Lee Seung-Ho, Shin-Hee Jun, Hyoun-Ee Kim, Young-Hag Koh // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 2807.
8. Рыбянец А.Н., Луговая М.А., Константинов Г.М. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 3. С. 287; Rybyanets A.N., Lugovaya M.A., Konstantinov G.M. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 3. P. 246.
9. Rybyanets A.N. // *IEEE Trans. UFFC*. 2011. V. 58(7). P. 1492.
10. Shvetsova N.A., Petrova E.I., Lugovaya M.A. et al. // *Ferroelectrics*. 2022. V. 91. No. 1. P. 143.
11. Shvetsov I.A., Lugovaya M.A., Konstantinova M.G. et al. // *J. Adv. Dielectrics*. 2022. V. 12. No. 2. Art. No. 2160006.
12. <http://www.tasitechnical.com/>
13. Smits J.G. // *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* 1976. V. SU-23. No. 6. P. 393.
14. Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. // *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. (Vancouver, 2006). Acc. No. 9474463. P. 1533.

Complex electro-mechanical parameters and features of the microstructure of porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system

N.A. Shvetsova^{1,*}, I.A. Shvetsov¹, E.I. Petrova¹, D.I. Makarev¹, M.A. Marakhovsky¹,
A.N. Rybyanets¹

¹ Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia

* e-mail: nashvecova@sfnedu.ru

The microstructure features and complex electromechanical parameters of porous piezoelectric ceramics based on the lead zirconate-titanate system with different relative porosities and pore sizes were studied. It was revealed that the microstructural features of porous piezoceramics define the character of the porosity dependences of electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics.

Keywords: porous piezoceramics, microstructure, complex electromechanical parameters, piezoresonance spectrum