

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ КОНСОЛИДИРОВАННОГО СПЕКАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М.А. Мараховский, А.А. Панич, Е.В. Мараховская, О.Д. Глод

Институт высоких технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, ул. Мильчакова, 10, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344090

E-mail: marmisha@mail.ru, rctt.rctt@mail.ru, g_katusha@mail.ru, odglod@sfnu.ru

В работе исследованы возможности целенаправленного изменения свойств и понижения температур спекания пьезоэлектрических материалов, используемых в многослойных преобразователях. Цель работы состояла в корректировке основных свойств пьезоэлектрической керамики на этапе ее изготовления, за счет изменения технологических режимов при неизменном химическом составе. На важнейшем технологическом этапе - спекании пьезоэлектрической керамики формируется керамический каркас, а также механические свойства – плотность, твердость, прочность, влияющие на электрофизические свойства. Следовательно, корректируя условия формирования микроструктуры пьезоэлектрической керамики, можно целенаправленно изменять её функциональные параметры. Консолидированное спекание пьезоэлектрической керамики методами горячего прессования и искрового плазменного спекания, предоставляет возможность эффективного управления процессом формирования микроструктуры. Задача исследования состояла в практической апробации указанных методов спекания при изготовлении пьезоэлектрических керамик различных функциональных групп и вариации их параметров. Модельными объектами исследования выступали: релаксорный пьезоэлектрический материал на основе системы цирконат-титаната свинца, сегнетомягкий материал системы PMN-PT и многокомпонентный пьезоэлектрический материал с температурой спекания менее 1000 °С. В ходе исследования установлено, что спекание пьезоэлектрической керамики методами горячего прессования и искрового плазменного спекания способствует формированию однородной бездефектной микроструктуры, обеспечивающей повышение основных механических и электрофизических свойств на 10 – 16 %. Также, указанные методы способствуют снижению температур спекания на 150 – 300 °С. Метод искрового плазменного спекания, отличающийся своим быстрым действием, сокращает продолжительность изотермической выдержки в 36 раз, что положительно отражается на энергосбережении. В рамках исследования были изготовлены пакетные многослойные преобразователи с применением методов консолидированного спекания. Экспериментально установлена и подтверждена эффективность консолидированного спекания для целенаправленного изменения функциональных параметров пьезоэлектрической керамики с возможностью понижения температуры спекания.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, консолидированное спекание, горячее прессование, искровое плазменное спекание, микроструктура, электрофизические параметры

PROMISING METHODS OF CONSOLIDATED SINTERING OF PIEZOELECTRIC MATERIALS

M.A. Marakhovsky, A.A. Panich, E.V. Marakhovskaya, O.D. Glod

Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, 10 Milchakova str., Rostov-on-Don, Russian Federation, 344090

E-mail: marmisha@mail.ru, rctt.rctt@mail.ru, g_katusha@mail.ru, odglod@sfnu.ru

The paper investigates the possibilities of purposefully changing the properties and lowering the sintering temperatures of piezoelectric materials used in multilayer converters. The aim of

the work was to correct the basic properties of piezoelectric ceramics at the stage of its manufacture, due to changes in technological modes with unchanged chemical composition. At the most important technological stage - the sintering of piezoelectric ceramics, a ceramic frame is formed, as well as mechanical properties – density, hardness, strength, affecting electrophysical properties. Consequently, by correcting the conditions for the formation of the microstructure of piezoelectric ceramics, it is possible to purposefully change its functional parameters. Consolidated sintering of piezoelectric ceramics by methods of hot pressing and spark plasma sintering, provides an opportunity to effectively control the process of microstructure formation. The objective of the study was to practically test these sintering methods in the manufacture of piezoelectric ceramics of various functional groups and variations of their parameters. The model objects of the study were: a relaxation piezoelectric material based on the lead zirconate-titanate system, a ferroalloy material of the PMN-PT system and a multicomponent piezoelectric material with a sintering temperature of less than 1000 °C. In the course of the study, it was found that the sintering of piezoelectric ceramics by hot pressing and spark plasma sintering contributes to the formation of a homogeneous defect-free microstructure that provides an increase in the basic mechanical and electrophysical properties by 10 – 16 %. Also, these methods help to reduce sintering temperatures by 150 – 300 °C. The spark plasma sintering method, characterized by its high speed, reduces the duration of isothermal exposure by 36 times, which has a positive effect on energy saving. As part of the study, batch multilayer converters were manufactured using consolidated sintering methods. The efficiency of consolidated sintering has been experimentally established and confirmed for purposefully changing the functional parameters of piezoelectric ceramics with the possibility of lowering the sintering temperature.

Key words: piezoelectric ceramics, consolidated sintering, hot pressing, spark plasma sintering, microstructure, electrophysical parameters

Для цитирования:

Мараховский М.А., Панич А.А., Мараховская Е.В., Глод О.Д. Перспективные методы консолидированного спекания пьезоэлектрических материалов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 75–79. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.14.

For citation:

Marakhovsky M.A., Panich A.A., Marakhovskaya E.V., Glod O.D. Promising methods of consolidated sintering of piezoelectric materials. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 75–79. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.14.

ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические материалы с низкими температурами спекания представляют высокий прикладной интерес для изготовления пакетных многослойных преобразователей. Основная задача при этом заключается в необходимости согласования температур спекания керамических слоев с температурой формирования токопроводящих электродов между слоями [1–5]. Однако, температуры спекания пьезоэлектрических материалов составляют не менее 1200 °C. Применение таких материалов при изготовлении многослойных преобразователей требует использования дорогостоящих высокотемпературных паст на основе Pt–Pd для формирования межслойных электродов. Использование менее дорогих паст на основе Ag–Pd

требует снижения температур спекания и формирования электродов до значений, не превышающих 1100 °C. Но существующие пьезоэлектрические материалы с низкими температурами спекания не отличаются высокими значениями электрофизических параметров [6].

В основе большинства пьезоэлектрических материалов различных функциональных групп лежит система цирконат-титаната свинца (ЦТС) [7, 8]. Постепенное развитие техники и устройств на основе пьезоэлектрических материалов привело к модификации и усложнению химического состава с переходом к многокомпонентным системам [8–10]. Также высокий интерес получили пьезоэлектрические материалы на основе $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) и их более сложные многокомпонентные модификации PMN-PT, PNN-PT и другие [8, 11]. Однако, модификация и усложнение

химического состава приводит к снижению технологичности материала и воспроизводимости свойств от партии к партии.

Корректировка электрофизических параметров пьезоэлектрической керамики без модификации химического состава возможна путем вариации технологических режимов изготовления. В процессе спекания пьезоэлектрической керамики задаются механические параметры (микроструктура, плотность, твердость и прочность), в совокупности, задающие электрофизические параметры [7]. Большой практический интерес представляют методы консолидированного спекания: горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС). Эти методы позволяют влиять на процесс формирования микроструктуры пьезоэлектрической керамики [12–19].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выступил релаксортный пьезоэлектрический материал ПКП-12 (разработка НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ) $(0,36\text{PbTiO}_3-0,33\text{PbZrO}_3-0,17\text{Pb}(\text{MgZn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{BaTiO}_3-\text{SrZrO}_3)$ имеющий высокие диэлектрические и электрофизические свойства [20]. Материал ПКП-12 используется в многослойных пакетных актюаторах, но имеет температуру спекания 1230 °С, что требует применения дорогостоящих Pt–Pd паст для электродов.

Еще одним объектом исследования являлся сегнетомягкий пьезоэлектрический материал $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ системы PMN-PT с повышенными электрофизическими свойствами. Материалам этой группы свойственны проблемы при изготовлении (появление кристаллической структуры пирохлора при синтезе материала и др.). Возможным решением таких проблем является спекание пьезоэлектрической керамики PMN-PT методами ГП и ИПС.

Дополнительным объектом исследования стал, разработанный авторами исследования, многокомпонентный сегнетомягкий пьезоэлектрический материал ЦЛС-80 $(\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Cd}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Bi}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$, с температурой спекания 980 °С [21]. Данный материал был исследован с целью возможной оптимизации свойств при помощи методов консолидированного спекания ГП и ИПС.

Указанные пьезоэлектрические материалы спекались различными методами: традиционным спеканием в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 при атмосферном давлении (АТМ), методом ГП на

установке УССК-1 с одноосным давлением, методом ИПС при одноосном давлении и импульсах постоянного тока на установке SPS515S. Качество спекания оценивалось по результатам растровой электронной микроскопии (микроскоп JEOL JSM-6390LA) и экспериментальной плотности спеченных керамических элементов (гидростатическое взвешивание в дистиллированной воде на аналитических весах AND-G330).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спеченные керамические заготовки цилиндрической формы обрабатывались на шлифовальном станке. На плоскости готовых керамических дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм наносилась серебряносодержащая паста, с последующим обжигом при 800 °С для формирования электродов. Поляризация керамических элементов проводилась на воздухе при $E = 1$ кВ/мм. Электрофизические параметры поляризованных элементов измерялись методом резонанса-антрезонанса на установке Цензурка-МА.

Керамические элементы ПКП-12 спеченные методом АТМ обладали зернами размерами 3–6 мкм. Использование метода ГП приводило к уменьшению размеров зерен до 3–4 мкм и уплотнению структуры. Это сопровождалось незначительным повышением механических (ρ), диэлектрических ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и электрофизических параметров (d_{33}) на 4%. Метод ИПС обеспечивал минимальный размер зерна 1–3 мкм, но с равномерным распределением дефектов в виде мелких пор. Такая мелкозернистая структура сопровождалась снижением диэлектрических ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) на 17 % и электрофизических параметров (d_{33}) на 16 %, при сохранении механических (ρ) свойств.

Керамика PMN-PT полученная методом АТМ имела крупные плотноупакованные зерна размерами 13–15 мкм с четко выраженными границами. Метод ГП приводил к полиразмерности зерен 5–17 мкм и местным подплавлением структуры, но с четко выраженными границами. Это приводило к уплотнению структуры и повышению значений плотности, а следовательно, и повышению значений относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ на 8 % и пьезоэлектрического модуля d_{33} на 9%. Метод ИПС приводил к существенному подплавлению структуры как следствие присутствия жидкой фазы, с уменьшением размеров зерна до 3–4 мкм и ликвидацией пор. Такая структура обеспечивала высокие показатели плотности, с повышением диэлектрических ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и электрофизических параметров (d_{33}) на 9 % и на 12%, соответственно (таблица).

Элементы ЦЛС-80 полученные методами АТМ, ГП и ИПС характеризовались идентичными размерами зерен 3–4 мкм с четкими границами. Однако керамика полученная методами АТМ и ГП обладала дефектами в виде пор, в отличие от керамики полученной ИПС, с бездефектной плотноупакованной структурой. Уплотнение структуры способствовало повышению значений плотности на 4%, с повышением диэлектрических ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и электрофизических параметров (d_{33}) на 4 и 16% соответственно.

Таблица

Основные свойства пьезокерамических элементов

Материал	$T_{\text{спек}},$ °С	Метод спек.	$\rho,$ г/см ³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33},$ пКл/Н
ПКП-12	1230	АТМ	7.3	4318	720
	1175	ГП	7.4	4378	750
	970	ИПС	7.5	3580	603
PMN-PT	1250	АТМ	7.50	1643	503
	1180	ГП	7.77	1778	550
	1150	ИПС	7.92	1789	561
ЦЛС-80	980	АТМ	7.81	2871	480
	980	ГП	7.76	2908	530
	980	ИПС	8.13	2919	560

Из пьезоэлектрических материалов PMN-PT и ЦЛС-80 были изготовлены экспериментальные пакетные многослойные актюаторы методом ИПС. Полученные актюаторы при управляющем напряжении 100 В демонстрировали перемещение 1,3 мкм для PMN-PT и 1,7 мкм для ЦЛС-80.

ВЫВОДЫ

ЛИТЕРАТУРА

- Gao X., Yang J., Wu J., Xin X., Li Z., Yuan X., Shen X., Dong S. Adv. Mater. Technol. 2019. 1900716. DOI: 10.1002/admt.201900716.
- Wang L. Syst. Signal Proc. 2019. V. 133. 106254. DOI: 10.1016/j.ymsp.2019.106254.
- Uchino K., Takahashi S. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1996. V. 1. N 5. P. 698–705. DOI: 10.1016/S1359-0286(96)80054-4.
- Wang Q., Li F. Sensors and Actuators, A: Physical. 2018. 272. P. 212–216. DOI: 10.1016/j.sna.2018.01.042.
- Chen J. Ceramics International. 2021. V. 47. 11. P. 15195–15201. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.081.
- Gromada M., Biglar M., Trzepiecinski T., Stachowicz F. Applied Physics, System Science and Computers: Proceedings of the 1st International Conference on Applied Physics, System Science and Computers (APSAC2016), September 28–

Спекание пьезоэлектрических керамик ЦЛС-80 и PMN-PT методами ГП и ИПС приводит к уплотнению структуры, обеспечивающей повышение основных электрофизических и механических характеристик. Кроме того, методы ГП и ИПС позволяют проводить процессы спекания керамики при пониженных температурах.

Для пьезоэлектрической керамики ЦЛС-80 предпочтительным методом спекания является ИПС. Метод способствует повышению значений электрофизических параметров и сокращению длительности процесса спекания в 36 раз!

В случае пьезоэлектрической керамики ПКП-12 метод ИПС оказал отрицательное воздействие на диэлектрические и электрофизические параметры, при сохранении механических свойств. Вероятно, это связано с размерным фактором микроструктуры керамических элементов, не позволяющим сформировать оптимальную доменную структуру. Метод ГП не обеспечил повышение свойств керамики ПКП-12, но позволил сократить температуру спекания на 50 °С.

Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность методов консолидированного спекания для целенаправленного изменения функциональных параметров пьезоэлектрических материалов различных функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: госзадание в области научной деятельности, проект FENW-2022-0033.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Gao X., Yang J., Wu J., Xin X., Li Z., Yuan X., Shen X., Dong S. Adv. Mater. Technol. 2019. 1900716. DOI: 10.1002/admt.201900716.
- Wang L. Syst. Signal Proc. 2019. V. 133. 106254. DOI: 10.1016/j.ymsp.2019.106254.
- Uchino K., Takahashi S. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1996. V. 1. N 5. P. 698–705. DOI: 10.1016/S1359-0286(96)80054-4.
- Wang Q., Li F. Sensors and Actuators, A: Physical. 2018. 272. P. 212–216. DOI: 10.1016/j.sna.2018.01.042.
- Chen J. Ceramics International. 2021. V. 47. 11. P. 15195–15201. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.081.
- Gromada M., Biglar M., Trzepiecinski T., Stachowicz F. Applied Physics, System Science and Computers: Proceedings of the 1st International Conference on Applied Physics, System Science and Computers (APSAC2016), September 28–

- 30, Dubrovnik, Croatia. – Springer International Publishing, 2018. P. 29–35. DOI 10.1007/978-3-319-53934-8_4.
7. *Smith L., Ibn- Mohammed T., Koh L., Reaney I. M.* J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. N. 12. P. 7037–7064. DOI: 10.1111/jace.16712.
 8. *Hao J., Li W., Zhai J., Chen H.* Materials Science and Engineering: R: Reports. 2019. V. 135. P. 1–57. DOI: 10.1016/j.mser.2018.08.001.
 9. *Тополов В. Ю., Панич А. Е.* Электромеханические свойства сегнетопьезоокерамик на основе оксидов семейства перовскита. Электронный научный журнал «Исследовано в России» 2008 г. Рег. N 002. С. 8–26.
 10. *Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В.* Кристаллические и керамические пьезоэлектрики [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона». 2011. № 1. <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/325>.
 11. *Garay J.* Annu. Rev. Mater. Res. 40. 445–468 (2010). DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104433.
 12. *Hungria T., Galy J., Castro A.* Advanced Engineering Materials. 2009. V. 11. N 8. P. 615–631. DOI: 10.1002/adem.200900052.
 13. *Eremkin V. V., Smotrakov V. G., Shevtsova S. I., Sokallo A. I., Panich A. E., Yurchenko L. P., Mikheev V. A., Bykov I. P.* Inorganic Materials. 2009. V. 45. P. 1197–1201. DOI: 10.1134/S0020168509100215.
 14. *Marakhovsky M. A., Panich A. A., Talanov M. V., Marakhovskiy V. A.* Ferroelectrics. 2021. V. 575. N 1. P. 43–49 DOI: 10.1080/00150193.2021.1888225.
 15. *Marakhovsky M. A., Panich A. A., Talanov M. V., Marakhovskiy V. A.* Ferroelectrics. 2020. V. 560. N 1. P. 1–6. DOI: 10.1080/00150193.2020.1722875.
 16. *Gupta A.K., Sil A.* Mater. Res. Express. 2020. V. 7. N 3. 036301. DOI: 10.1088/2053-1591/ab7911.
 17. *Wang D.* APL Materials. 2018. V. 6. N 1. DOI: 10.1063/1.5004420.
 18. *Han B., Zhao C., Zhu Z. X., Chen X., Han Y., Hu D., Zhang M.-H., Thong H.C., Wang K.* ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. N 39. P. 34078–34084. DOI: 10.1021/acsami.7b09825.
 19. *Mudinepalli V. R., Leng F.* Ceramics. 2019. V. 2. N 1. P. 13–24. DOI: 10.3390/ceramics2010002.
 20. *Skrylev V., Burkhanov A.I., Akbaeva G.M., Dykina L.A.* Ferroelectrics. 2019. V. 538:1. P. 146–153. DOI: 10.1080/00150193.2019.1569997.
 21. *Мараховский М.А., Мараховский В.А., Мирющенко Э.А., Панич Е.А.* Исследование возможности создания новых полифазных пьезоматериалов для гидроакустических преобразователей Прикладные технологии гидроакустики и гидрофизики: Труды XIV Всероссийской конференции, Санкт-Петербург, 23–25 мая 2018 года. – Санкт-Петербург: 2018. С. 616–619.
 - 30, Dubrovnik, Croatia. – Springer International Publishing, 2018. P. 29–35. DOI 10.1007/978-3-319-53934-8_4.
 7. *Smith L., Ibn- Mohammed T., Koh L., Reaney I. M.* J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. N 12. P. 7037–7064. DOI: 10.1111/jace.16712.
 8. *Hao J., Li W., Zhai J., Chen H.* Materials Science and Engineering: R: Reports. 2019. V. 135. P. 1–57. DOI: 10.1016/j.mser.2018.08.001.
 9. *Topolov V. Yu., Panich A. E.* Elektromekhanicheskie svojstva segnetop'ezokeramik na osnove oksidov semejstva perovskita. Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Issledovano v Rossii» 2008 g Reg.N 002. P. 8–26.
 10. *Panich A.A., Marakhovskij M.A., Motin D.V.* Kristallicheskie i keramicheskie p'ezoelektriki [Elektronnyj resurs] // «Inzhenernyj vestnik Dona», 2011. N 1. <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/325>.
 11. *Garay J.* Annu. Rev. Mater. Res. 40, 445–468 (2010). DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104433.
 12. *Hungria T., Galy J., Castro A.* Advanced Engineering Materials. 2009. V. 11. N 8. P. 615–631. DOI: 10.1002/adem.200900052.
 13. *Eremkin V. V., Smotrakov V. G., Shevtsova S. I., Sokallo A. I., Panich A. E., Yurchenko L. P., Mikheev V. A., Bykov I. P.* Inorganic Materials. 2009. V. 45. P. 1197–1201. DOI: 10.1134/S0020168509100215.
 14. *Marakhovsky M. A., Panich A. A., Talanov M. V., Marakhovskiy V. A.* Ferroelectrics. 2021. V. 575. N 1. P. 43–49 DOI: 10.1080/00150193.2021.1888225.
 15. *Marakhovsky M. A., Panich A. A., Talanov M. V., Marakhovskiy V. A.* Ferroelectrics. 2020. V. 560. N 1. P. 1–6. DOI: 10.1080/00150193.2020.1722875.
 16. *Gupta A.K., Sil A.* Mater. Res. Express. 2020. V. 7. N 3. 036301. DOI: 10.1088/2053-1591/ab7911.
 17. *Wang D.* APL Materials. 2018. V. 6. N 1. DOI: 10.1063/1.5004420.
 18. *Han B., Zhao C., Zhu Z. X., Chen X., Han Y., Hu D., Zhang M.-H., Thong H.C., Wang K.* ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. N 39. P. 34078–34084. DOI: 10.1021/acsami.7b09825.
 19. *Mudinepalli V. R., Leng F.* Ceramics. 2019. V. 2. N 1. P. 13–24. DOI: 10.3390/ceramics2010002.
 20. *Skrylev V., Burkhanov A.I., Akbaeva G.M., Dykina L.A.* Ferroelectrics. 2019. V. 538:1. P. 146–153. DOI: 10.1080/00150193.2019.1569997.
 21. *Marakhovskij M.A., Marakhovskij V.A., Miryushchenko E.A., Panich E.A.* Issledovanie vozmozhnosti sozdaniya novyh polifaznyh p'ezomaterialov dlya gidroakusticheskikh preobrazovatelej Prikladnye tekhnologii gidroakustiki i gidrofiziki: Trudy XIV Vserossijskoj konferencii, Sankt-Peterburg, 23–25 maya 2018 goda. – Sankt-Peterburg: 2018. P. 616–619.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 09.11.2023

Received 05.06.2023
Accepted 09.11.2023