

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ ТИПА 3-3 И 3-0 (СЕГНЕТОФАЗА – ВОЗДУХ) БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Нестеров¹, М.И. Толстунов^{1,2}, А.В. Лебедева¹

¹Кафедра общей и неорганической химии, Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Россия, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, 344058
E-mail: miftol@yandex.ru

²«Федеральный исследовательский центр южный научный центр российской академии наук», ЮНР РАН, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, 344006
E-mail: miftol@yandex.ru

Использование различных типов пьезокомпозиов позволяет, значительно, расширить номенклатуру объемно-чувствительных пьезопреобразователей, непосредственно, реагирующих (в различных средах) на изменение интенсивности звукового давления. Это связано с тем, что технологии пьезокомпозиов позволяют изготавливать образцы материалов с широким спектром механических и электрофизических параметров.

Известные на сегодняшний день технологии изготовления пьезокомпозиов типа 3-3 и 3-0 (сегнетофаза – воздух) включают множество технологических операций, в том числе, введение в исходную шихту порообразователей и их высокотемпературное удаление, что может приводить к частичной деградации частиц базовой сегнетофазы и загрязнению воздуха производственных помещений продуктами разложения порообразователей. В связи с этим, нами предложена технология изготовления пьезокомпозиов типа 3-3 и 3-0 (сегнетофаза – воздух), исключающая применение традиционных порообразователей. Эта технология базируется на использовании в качестве прекурсоров синтеза базовых сегнетофаз полимерных гидроксидов р- и d- элементов. Деструкция этих гидроксидов протекает в условиях контролируемой скорости разложения промежуточной заготовки пьезокомпозиов, и позволяет изготовить керамический каркас с пористостью до 68 объемных процентов. Значения объемных пьезопараметров пьезокомпозиов, основой которых является широко используемый в промышленности материал ЦТС-36, изготовленные по этой низкотемпературной технологии синтеза, превосходят те же параметры аналогичных пьезокомпозиов, сформированных в рамках традиционных методов. Это, в свою очередь, способствует решению проблемы оптимизации характеристик многих дефицитных типов пьезопреобразователей, непосредственно трансформирующих изотропное изменяющееся давление в электрический сигнал пригодный для дальнейшей обработки и анализа.

Ключевые слова: твердые растворы, титанат свинца, пьезокомпозиы, низкотемпературный синтез, ультрадисперсные порошки

MANUFACTURING TECHNOLOGY OF PIEZOCOMPOSITES OF TYPE 3-3 AND 3-0 (FERROELECTRIC PHASE - AIR) WITHOUT THE USE OF PORE FORMERS AND THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

A.A. Nesterov¹, M.I. Tolstunov^{1,2}, A.V. Lebedeva¹

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Federal State Autonomous Institution of Higher Education "Southern Federal University", Russia, Rostov-on-Don, Sorge str., 7, 344058
E-mail: miftol@yandex.ru

²"Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", UNR RAS, Russia, Rostov-on-Don, 41 Chekhov ave., 344006
E-mail: miftol@yandex.ru

The use of various types of piezo composites makes it possible to significantly expand the range of volume-sensitive piezoelectric transducers that directly react (in various environments) to changes in the intensity of sound pressure. This is since piezocomposite technologies make it possible to produce samples of materials with a wide range of mechanical and electrophysical parameters.

Currently known technologies for the manufacture of piezocomposites of type 3-3 and 3-0 (ferroelectric phase - air) include many technological operations, including the introduction of poroformers into the initial charge and their high-temperature removal, which can lead to partial degradation of the particles of the base ferroelectric phase and air pollution of industrial premises with products of decomposition of poroformers. In this regard, we have proposed a manufacturing technology for piezocomposites of type 3-3 and 3-0 (ferroelectric phase - air), which excludes the use of traditional poroformers. This technology is based on the use of polymer hydroxides of p- and d-elements as precursors for the synthesis of basic ferroelectric phase. The destruction of these hydroxides takes place under conditions of a controlled decomposition rate of the intermediate billet of piezo composites and allows the manufacture of a ceramic frame with a porosity of up to 68 volume percent. The values of the volumetric piezo parameters of piezocomposites, based on the widely used industrial material PZT-36, manufactured using this low-temperature synthesis technology, exceed the same parameters of similar piezocomposites formed using traditional methods. This, in turn, helps to solve the problem of optimizing the characteristics of many scarce types of piezoelectric converters, which directly transform an isotropic changing pressure into an electrical signal suitable for further processing and analysis.

Keywords: solid solutions, lead titanate, piezocomposites, low-temperature synthesis, ultrafine powders

Для цитирования:

Нестеров А.А., Толстунов М.И., Лебедева А.В. Технология изготовления пьезокомпозигов типа 3-3 и 3-0 (сегнетофаза – воздух) без использования порообразователей и их электрофизические свойства. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 40–44. DOI: 10.6060/rcj.2025691.8.

For citation:

Nesterov A.A., Tolstunov M.I., Lebedeva A.V. Manufacturing technology of piezocomposites of type 3-3 and 3-0 (ferroelectric phase - air) without the use of pore formers and their electrophysical properties. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 40–44. DOI: 10.6060/rcj.2025691.8.

ВВЕДЕНИЕ

В современном обществе целый ряд задач контроля и управления (гидролокация, сейсмический и виброконтроль, управляемые устройства, приборы медицинской диагностики и т.д.) решаются в рамках акустических систем, основной частью которых являются пьезопреобразователи (ПП), способные, непосредственно, трансформировать всестороннее переменное давление в электрический сигнал [1–5]. Активной частью ПП этого типа являются объемно-чувствительные пьезоматериалы (ОЧПМ). Одним из видов ОЧПМ являются пьезокомпози́ты (ПК) со связностью 3:3 и 3:0, представляющие собой пористую пьезокеоамику на основе сегнетофаз (СФ) кислородно-октаэдрического типа. Подавляющее число известных технологий этих ПК, предусматривают формирование пористого керамического каркаса путем удаления порообразователя из прессзаготовки

[4–7]. К недостаткам этих технологий относятся: а) проблемы утилизации продуктов разложения (возгонки) порообразователей; б) трудоемкость процессов; в) относительно низкая воспроизводимость микроструктуры образцов, а, следовательно, и их электрофизических свойств (ЭФП).

Для устранения недостатков известных технологий ПК, типа 3:3 и 3:0, нами предложена новый способ их изготовления включающий: а) низкотемпературный метод синтеза (НТМС) целевых СФ кислородно-октаэдрического типа; б) технологию, позволяющую формировать пористые керамические каркасы на основе целевых СФ, имеющие общую пористость до 68 об. %, не использования порообразователей. Показано, что ПК типа 3:3, 3:0, а также смешанного типа, изготовленные по предлагаемой технологии, при равной пористости образцов, превосходят, по значению объемного пьезомодуля (d_v), аналогичных ПК, сформированных в рамках традиционных технологий.

Как отмечалось выше, основой ПК типа 3-3 и 3-0 является керамика с открытой или закрытой пористостью. Предложен ряд способов формирования пористых керамических каркасов [2–12]: а) методы восковой реплики [4] и расширения объема прессзаготовки при синтезе фаз системы типа ЦТС [3, 5]; б) вспенивании шликера [6]; в) криохимическая технология [8]; г) использование выгорающих порообразователей [5, 8–12] и т.д. Недостатком этих методов, помимо высокой трудоемкости, является невозможность изготовления ПК с заданной микроструктурой и произвольной пористостью. Указанные характеристики керамического каркаса ПК определяют их механические параметры, а так как пьезоэффект относится к электро-механическим явлениям, т.е., описываются с помощью взаимосвязанных матриц электрических и механических параметров, то, даже небольшие изменения микроструктуры образцов (объем и форма зерен и пор, тип их связности в системе) и их пористости могут, значительно, влиять на электрофизические параметры (ЭФП) ПК. Поэтому технологии изготовления ПК, с заданным набором ЭФП, должны быть способны не только повторять кристаллохимическое строение базовых СФ, но и строение микроуровня ПК. Однако, в работах, посвященных ПК типа 3:3 и 3:0 [3–12], строению микроуровня керамических каркасов внимание, практически, не уделяется, что объясняет противоречивость результатов этих исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе, синтез ультрадисперсных порошков (УДП) фаз состава фазы состава: $(0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{Pb}(\text{Cd}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3)$ проводился низкотемпературным методом. В качестве его прекурсоров использовались, нитратные растворы комплексных соединений Ti(IV) и Zr(IV) , $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также оксиды PbO и CdO . На первом этапе процесса формировались продукты сополимеризации смешанных формы гидроксидов титана (IV) циркония (IV) и вольфрама (VI), выполнявших роль матриц. На втором этапе эти матрицы заполнялись катионами Pb^{2+} и Cd^{2+} за счет их взаимодействия с оксидами указанных элементов. Для этого к гелю смешанных гидроксидов титана (IV) циркония (IV) и вольфрама (VI) добавлялась смесь порошков оксидов Pb(II) и Cd(II) (рис. 1).

Полученная суспензия, в течение часа, подвергалась механическому воздействию. Образовавшийся аморфный продукт реакции разлагается в интервале температур 20 – 450 °С и завершается образованием кристаллического УДП целевой СФ.

Этот процесс контролировался методами ДТА и ТГА (дериватограф Diamond T6/DTA). Образцы, прошедшие обжиг, исследовались методом РФА и РСА (дифрактометр ARL X'TRA, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучение). Параметры элементарных ячеек определяли по отражениям (220) и (202). Форма и объем частиц синтезированных порошков шихты определялся методами сканирующей зондовой (Solver PRO-M) и растровой электронной (JSM-6390LA) микроскопии.

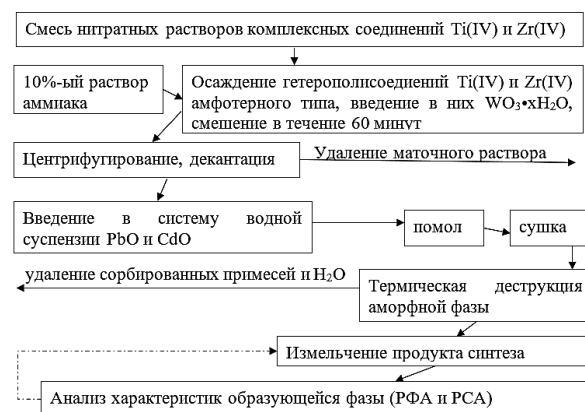


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема формирования УДП фаз системы $\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Cd}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$

Цилиндрические пористые керамические образцы для исследования их ЭФП (диаметр 15 мм, высота 5 мм) изготавливались в несколько этапов: а) УДП исходной СФ, в заданной пропорции, смешивался с аморфным первичным продуктом синтеза (z-образный смеситель); б) продукты смешения формовались (прессзаготовки диаметр 16 мм, высота 6 мм); в) торцевые части прессзаготовок покрывались водной суспензией на основе УДП целевой СФ и подвергались предварительному обжигу, режим которого определялся по данным ДТА и ТГА процесса разложения промежуточной аморфной фазы (его максимальная температура составляла 480 °С); г) повышение температуры до 1150 °С в течение 2 ч и спекание при этой температуре в течение 1,5 - 2 ч.

Полученные продукты представляли собой «сэндвич», образованный пористой керамикой, находящейся между двумя торцевыми сплошными «крышками», наличие которых необходимо для формирования электродов.

У образцов контролировалась: а) общая пористость, определяемая из средней плотности образца ($\rho_{\text{ср.}}$) и рентгеновской плотности пьезоматериала ($\rho_{\text{рен.}}$): $\rho_{\text{общ.}} = [(\rho_{\text{рен.}} - \rho_{\text{ср.}}) / \rho_{\text{рен.}}] \cdot 100\%$ (1); б) открытая пористость ($\Pi_{\text{от.}}$) - методом влагопоглощения (ГОСТ 2409-80); в) закрытая пористость ($\Pi_{\text{з}}$) - по разности между $\Pi_{\text{общ.}}$ и $\Pi_{\text{от.}}$.

Серебряные электроды на торцевые плоскости ПК наносились методом вжигания, после чего образцы покрывались силиконовым герметиком. Их поляризация проводилась на воздухе при 100 °С полем 30 - 40 кВ/см), а измерения их ЭФП проводились через 7 суток после поляризации. Диэлектрические свойства ПК определялись с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на частоте 1кГц, а их объемная чувствительность к звуковому давлению (γ) измерялась, в режиме холостого хода, на установке «Паскаль» (НКТБ «Пьезоприбор»), что позволяет рассчитать значения как g_v образцов ПК: $g_v = \gamma/h$ (h – высота ПК), так и их объемного пьезомодуля $d_v = g_v \cdot \epsilon_{33}^T$.

Микроструктура полученных ПК представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2, рост объемной доли первичной аморфной фазы в прессзаготовке, способствует увеличению как общей пористости образцов, так и объема отдельных пор. Оба этих фактора способствуют росту упругой податливости образцов, а, следовательно, и их объемных пьезопараметров. В таблице представлены данные по ЭФП изготовленных образцов.

Дальнейшее увеличение $P_{общ.}$ керамических каркасов, с практической точки зрения, не целесообразно, так как оно резко снижает прочностные характеристики ПК.

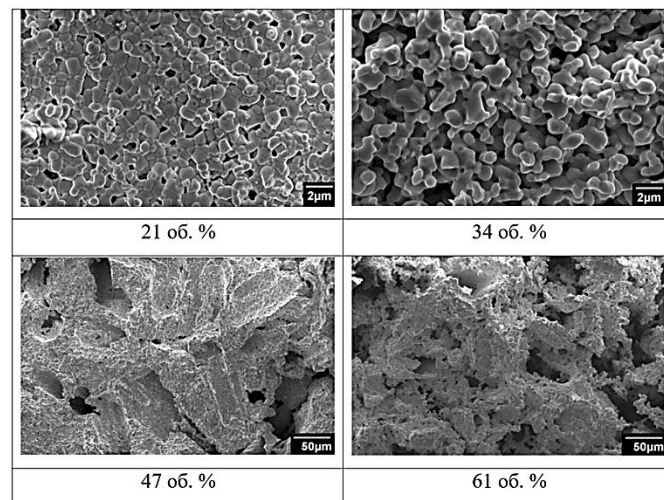


Рис. 2. Микроструктура пористых каркасов ПК, изготовленных без использования порообразователей (указана пористость в объемных %)

Таблица

ЭФП ПК типа СФ – воздух, изготовленных на основе пористых керамических каркасов, сформированных на базе СФ состава: $(0.95\text{PbZr}_{0.545}\text{Ti}_{0.455}\text{O}_3 + 0.05\text{Pb}(\text{Cd}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3)$

$P_{общ.}$ об. %	ρ г/см ³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$g_v \cdot 10^3$ В·м/Н	d_v пК/Н	$d_v \cdot g_v \cdot 10^{12}$ м ² /Н
Менее 4	7, 15	780 - 800	4 - 5	22 - 36	0,09 – 0,18
20 - 24	5,7 – 5,4	610 - 580	10 - 12	54 - 60	0,54 – 0,72
28 - 32	5,2 – 4,9	490 - 450	18 - 21	78 - 83	1,40 – 1,74
34 - 39	4,7 – 4,4	365 - 315	29 - 39	94 - 109	2,73 – 4,25
43 - 47	4,1 – 3,8	240 - 200	55 - 68	116 - 121	6,38 – 8,23
51 - 55	3,5 – 3,2	145 - 120	108 - 137	139 - 146	15,01 – 20,00
58 - 63	3,0 - 2,6	105 - 95	171 - 203	159 – 171	27,19 – 34,7

ВЫВОДЫ

Использование метода НТМС целевых СФ позволяет не только снизить температуру их синтеза, но и дает возможность формировать на их основе как высокоплотные керамические пьезоматериалы, так и пористые образцы, имеющие различную микроструктуру, а, следовательно, и различный набор ЭФП у ПК, изготавливаемых на их основе. Это, в свою очередь, решает проблему оптимизации характеристик дефицитных типов пьезообразователей, непосредственно трансформи-

рующих всестороннее переменное давление в электрический сигнал.

Данная статья подготовлена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FENW-2022-0033, а в части измерения ЭФП в рамках ГЗ ЮНЦ РАН № 124022100017-6.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахихин А.Ю., Дыкина Л.А., Панич Е.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2020. Т. 64. Вып. 3.С. 97–102.

REFERENCES

1. Malykhin A.Yu., Yadykina L.A., Panich E.A. Ros. Khim. Zh. 2020. V. 64. N 3. P. 97–102.

2. Пономарев С.Г., Корнюшин М.В., Смирнов А.В., Рыбальченко В.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. 67. Вып. 4. С. 8–11. DOI: 10.6060/rcj.2023674.2.
3. Wersing W., Lubitz K., Mohanpt J. *Ferroelectrics*. 1986. V. 68. N 1/4. P. 77–97.
4. Skinner D.P., Newnham R.E., Cross L.E. *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. N 6. P. 599–607.
5. Hikita K.H., Jamada K., Nishoka M., Ono M. *Ferroelectrics*. 1983. V. 49. N 1/4. P. 265–272.
6. Topolov V.Yu., Filippov S.E., Panich A.E., Panich E.A. *Ferroelectrics*. 2014. V. 460. N 1. P. 123–137.
7. Nesterov A.A., Topolov V.Yu., Panich E.A. *Ferroelectrics, Letters Section*. 2016. V. 43. N 1–3. P. 1–7.
8. Федотов Г.Н., Метлин Ю.Г., Третьяков Ю.Д. Получение высокопористых каркасов ЦТС криохимическим методом // В сб. «Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве». М. НИИТЭХИМ. 1984. 128 с.
9. Rittenmyer K., Shrout T. R., Shulze W.A., Newnham R.E. *Ferroelectrics*. 1982. V. 41. N 1/4. P. 189–193.
10. Shrout T. R., Shulze W.A., Biggers J. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 6. P. 1553–1559.
11. Biswas D.K. J. *Amer. Ceram. Soc.* 1978. V. 61. N 9–10. P. 461–462.
12. Kahn M. J. *Amer. Ceram. Soc.* 1985. V. 68. N 11. P. 623–628.
2. Ponomarev S.G., Korniyushin M.V., Smirnov A.V., Rybalchenko V.V. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 8–11. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.2.
3. Wersing W., Lubitz K., Mohanpt J. *Ferroelectrics*. 1986. V. 68. N 1/4. P. 77–97.
4. Skinner D.P., Newnham R.E., Cross L.E. *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. N 6. P. 599–607.
5. Hikita K.H., Jamada K., Nishoka M., Ono M. *Ferroelectrics*. 1983. V. 49. N 1/4. P. 265–272.
6. Topolov V.Yu., Filippov S.E., Panich A.E., Panich E.A. *Ferroelectrics*. 2014. V. 460. Iss. 1. P. 123–137.
7. Nesterov A.A., Topolov V.Yu., Panich E.A. *Ferroelectrics, Letters Section*. 2016. V. 43. N 1–3. P. 1–7.
8. Fedotov G.N., Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. Production of highly porous PZT frameworks by the cryochemical method// In the collection “Production and application of ferroelectric and piezoelectric materials in the national economy”. M. NIITEKhim. 1984. 99–102. 128 p.
9. Rittenmyer K., Shrout T. R., Shulze W.A., Newnham R.E. *Ferroelectrics*. 1982. V. 41. N 1/4. P. 189–193.
10. Shrout T. R., Shulze W.A., Biggers J. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 6. P. 1553–1559.
11. Biswas D.K. J. *Amer. Ceram. Soc.* 1978. V. 61. N 9–10. P. 461–462.
12. Kahn M. J. *Amer. Ceram. Soc.* 1985. V. 68. N 11. P. 623–628.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024