

КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБЪЕМНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНАТА СВИНЦА $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0,2$)

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

В статье описано создание технологии керамических, объемночувствительных пьезоматериалов, способных сохранять высокие значения объемных пьезопараметров при температурах ≥ 200 °С. Эта технология включает в себя два этапа. Первый этап представляет собой низкотемпературный метод синтеза ультрадисперсных порошков базовых сегнетоэлектрических фаз системы $(1-x)\text{PbTiO}_3 - x\text{PbZnO}_2$ ($x = 0.05 - 0.19$). Вторым этапом является применение технологии ступенчатого обжига прессзаготовок. Данный этап обеспечивает изготовление керамических объемночувствительных пьезоматериалов с зернами диаметром примерно 2 - 5 мкм и имеющих плотность не менее 94%, от теоретически возможной.

Показано, что рост мольной доли PbZnO_2 в системе, способствует увеличению как относительной диэлектрической проницаемости полученных образцов керамических пьезоматериалов ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), так и значений продольного пьезомодуля (d_{33}), тогда как значения объемного пьезомодуля (d_v) и объемной пьезочувствительности (q_v) проходят через максимум при $x = 0.09 - 0.12$. При этом ряд образцов пьезоэлектрических материалов изучаемой системы ($0.08 \leq x \leq 0.14$) сохраняют свою высокую пьезоактивность как на протяжении более 25 сут. при температурах до 260 °С, так и в режиме термоциклирования (8 циклов: 30 минутное нагревание до температуры 300 °С с последующим охлаждением). В частности, показано, что в режиме термоциклирования значения их d_{33} (при стандартных условиях) снижаются на 5 - 7%, а $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ - в среднем на 7%, что говорит о возможности использования этих материалов для создания ряда высокотемпературных пьезопреобразователей, работающих в указанных режимах.

Ключевые слова: твердые растворы, титанат свинца, оксифторид цинката свинца, низкотемпературный синтез, ультрадисперсные порошки, ступенчатый обжиг

CERAMIC VOLUME-SENSITIVE PIEZOMATERIALS WITH HIGH OPERATING TEMPERATURE BASED ON LEAD DOPED TITANATE $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0.2$)

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 article describes the creation of a technology of ceramic, volume-sensitive piezo materials capable of maintaining high values of volumetric piezo parameters at temperatures ≥ 200 °C.

This technology includes two stages. The first stage is a low-temperature method for the synthesis of ultrafine powders of the basic ferroelectric phases of the $(1-x)\text{PbTiO}_3 - x\text{PbZnO}_2$ system ($x = 0.05 - 0.19$). The second stage is the application of step-firing technology of press preparations. This stage ensures the manufacture of ceramic volume-sensitive piezomaterials with grains with a diameter of about 2 to 5 μm and having a density of at least 94% of the theoretically possible one.

It is shown that an increase in the molar fraction of PbZnO_2 in the system contributes to an increase in both the relative permittivity of the obtained samples of ceramic piezomaterials ($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$) and the values of the longitudinal piezomodule (d_{33}), while the values of the volumetric piezomodule (d_v) and volumetric piezosensitivity (g_v) pass through a maximum at $x = 0.09 - 0.12$. At the same time, a few samples of piezoelectric materials of the studied system ($0.08 \leq x \leq 0.14$) retain their high piezoactivity both for more than 25 days at temperatures up to 260 °C and in thermal cycling mode (8 cycles: 30 min heating to a temperature of 300 °C followed by cooling). It is shown that in the thermal cycling mode, the values of their d_{33} (under standard conditions) decrease by 5-7%, and $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ - by an average of 7%, which indicates the possibility of using these materials to create a number of high-temperature piezoelectric converters operating in these modes.

Keywords: solid solutions, lead titanate, lead zinc oxifluoride, low-temperature synthesis, ultrafine powders, step firing

Для цитирования:

Нестеров А.А., Толстунов М.И., Лебедева А.В. Керамические объемночувствительные пьезоматериалы с высокой рабочей температурой на основе легированного титаната свинца $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0,2$). *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 88–92. DOI: 10.6060/rcj.2025691.16.

For citation:

Nesterov A.A., Tolstunov M.I., Lebedeva A.V. Ceramic volume-sensitive piezomaterials with high operating temperature based on lead doped titanate $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0.2$). *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 88–92. DOI: 10.6060/rcj.2025691.16.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические объемночувствительные пьезоматериалы (КОЧПМ) являются основой пьезопреобразователей (ПП), входящих в состав систем неразрушающего контроля и медицинской диагностики [1]. Важнейшим условием точности и эффективности работы таких систем служит сохранение пьезоактивности КОЧПМ при температурах их эксплуатации. Теоретически, пьезокерамические материалы (ПКМ) сохраняют пьезоактивность вплоть до температуры перехода, формирующих их сегнетоэлектрических фаз (СФ), в парафазу (температура Кюри) [2–4]. В то же время, поляризованные ПКМ представляют собой неравновесную систему, сформированную в процессе воздействия на образцы электрического поля высокой напряженности. Поэтому, действие на поляризованные ПКМ энергии любого вида, будет, постепенно, разрушать их доменную структуру (процесс деполяризации), вплоть до исчезновения у них пьезоэлектрических свойств. Хотя процессы деполяризации характерны для ПКМ любого состава, энергия их активации, для каждого образца ПКМ, индивидуальна, так как определяется стабильностью его доменной структуры, которая повышается по мере роста: а) температуры Кюри базовой СФ; б) энергии необходимой для начала движения

доменных стенок [5–8]. С точки зрения первого из факторов, тетрагональная (сегнетоэлектрическая) фаза титаната свинца, с $T_K \approx 490$ °C является перспективной для изготовления на ее основе высокотемпературных ПКМ. При температуре ≥ 490 °C СФ PbTiO_3 , трансформируется в параэлектрическую кубическую фазу, объем элементарной ячейки которой меньше объема элементарной ячейки тетрагональной фазы [2–4]. В то же время, при формирования ПКМ на основе PbTiO_3 , исходные прессзаготовки спекаются при $T > 1100$ °C, т.е., ПКМ, при такой температуре, формируются на основе кубической фазы PbTiO_3 . Поэтому охлаждение образца до температур ≤ 490 °C приводит к его разрушению (растрескиванию), за счет увеличения объема первичных зерен, сформировавших керамику. Для подавления этого негативного явления используют приемы, позволяющие сблизить объемы элементарных ячеек пара- и сегнетофаз, например, за счет формирования, на основе PbTiO_3 , фаз твердых растворов [5–11]. Однако ПКМ на основе таких фаз имеют более низкую величину T_K , а, следовательно, и более низкую энергию активации процесса деполяризации. Также, по мере снижения T_K , уменьшается и рабочая температура (РТП) пьезоэлементов (ПЭ), изготавливаемых из таких КЧПМ, но, одновременно, растет время их непрерывной

эксплуатации при температурах ниже 200 °С. Последний факт связан с особенностями микроструктуры КПМ на основе легированных фаз PbTiO_3 : а) при низкой концентрации легирующей добавки, различия в объемах элементарных ячеек их сегнето- и парафаз остаются значительным, а число микротрещин в единице объема образца – большим; б) рост же доли легирующей добавки в системе способствует сближению объемов элементарных ячеек сегнето- и парафаз твердых растворов, что снижает число микротрещин в единице объема образца. Независимо от объемной концентрации микротрещин в образце, их развитию способствуют: а) повышение температуры системы (особенно циклы нагревание – охлаждение); б) воздействие на образцы любых механических и электрических полей [6–8].

Целью данной работы является разработка технологии КОЧПМ, имеющих РТП 280 – 320 °С и характеризующиеся (при стандартных условиях (с.у.)) значениями: а) объемного пьезомодуля $d_v = 75 - 105$ пК/Н; б) объемной пьезочувствительности $g_v \cdot 10^3$ не менее 90 В·м/Н.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью воспроизводимости результатов исследования УДП базовых СФ состава $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0,2$) синтезировались методом, в качестве прекурсоров которого выступали нитратные растворы комплексных соединений Ti(IV) , синтезированные в процессе растворения α -форм гидроксидов Ti(IV) в 10% растворе HNO_3 , также оксид свинца (II) PbO и фторид цинка ZnF_2 (рис. 1).



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема формирования УДП фаз системы $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0,2$)

α -формы гидроксидов Ti(IV) синтезированы в процессе нейтрализации нитратного раствора комплексных соединений Ti(IV) , раствором NH_3 при температуре не выше 5 °С (принудительное внешнее охлаждение). Гидроксид отделялся от

маточного раствора методом центрифугирования и декантации. В единице массы гидроксида методом весового анализа определялось содержание ионов титана. На основании полученных данных рассчитывались массы навесок PbO и ZnF_2 , которые молотились и помещались в этанол. Полученная суспензия вводилась в гидроксид Ti(IV) и полученная смесь подвергалась помолу в планетарной мельнице. Продукт реакции сушился при $T = 90 - 95$ °С в течение 1,5 ч, а затем прокаливался при температуре 450 – 500 °С (режим термической деструкции аморфной фазы определялся по данным СТА ТГ: STA 449C Jupiter NETZSCH). Продукты синтеза исследовались методом РФА и РСА (дифрактометр ARL X'TRA, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучение). Параметры тетрагональных элементарных ячеек рассчитывались 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.

Образцы изготавливались из предварительно синтезированных УДП сегнетофаз. Прессзаготовки, в закрытых корундовых тиглях, помещенные на подсыпку из предварительно спеченного порошка PbTiO_3 , на первом этапе нагревались до 120 °С (для удаления связки и сорбированных примесей), а затем, со средней скоростью 20 °С/мин до 500 °С (для формирования большого числа стабильных центров кристаллизации). После 30 минутного обжига при 500 °С, температура системы повышалась со средней скоростью 10 °С/мин вплоть до 1050 °С, при которой образцы спекались в течение 2 ч. Время охлаждения образцов (в печи) до комнатной температуры: 10 – 12 ч.

Поляризация КПМ проводилась на воздухе при 100 °С, полем 4 кВ/мм, в течение 30 – 40 мин. Диэлектрические свойства образцов определялись с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на частоте 1 кГц, а их объемная чувствительность к звуковому давлению (γ) измерялась 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 $d_v = g_v \cdot \epsilon_{33}^T$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Согласно экспериментальным данным (рис. 2а), увеличение в системе мольной доли ZnF_2 уменьшает значения c/a параметров элементарной ячейки, что сближает объемы элементарных ячеек сегнето- и парафаз этих твердых растворов.

Необходимо отметить, что образцы, содержащие менее 7 мол.% ZnF_2 в процессе поляризации

разрушаются, так же как и при небольшом механическом воздействии (рис. 2б). Как видно из этого рисунка, разрушение протекает как зернам керамики, та и по межзеренным границам. Рост мольной доли ZnF_2 снижает остроту данной проблемы (рис. 3): при разламывании образца целостность зе-

рен сохраняется, а трещины в них формируются только в процессе поляризации.

Как видно из представленных данных (таблица), максимальными значениями объемных пьезопараметров, в связи с обсужденными выше причинами, характеризуются образцы КОЧПМ ($0,08 \leq x \leq 0,12$).

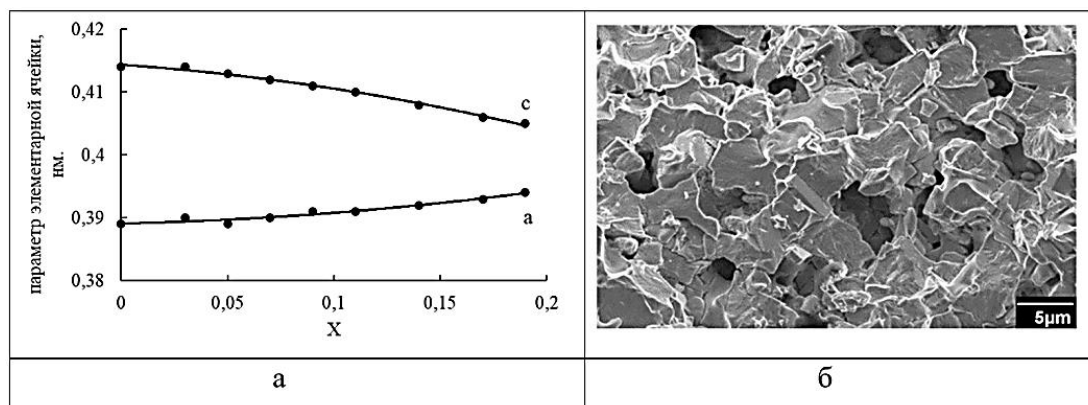


Рис. 2. Параметры элементарных ячеек фаз состава: а) $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0,2$); б) скол неполяризованной керамики на основе фазы состава $\text{PbTi}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2,9}\text{F}_{0,1}$

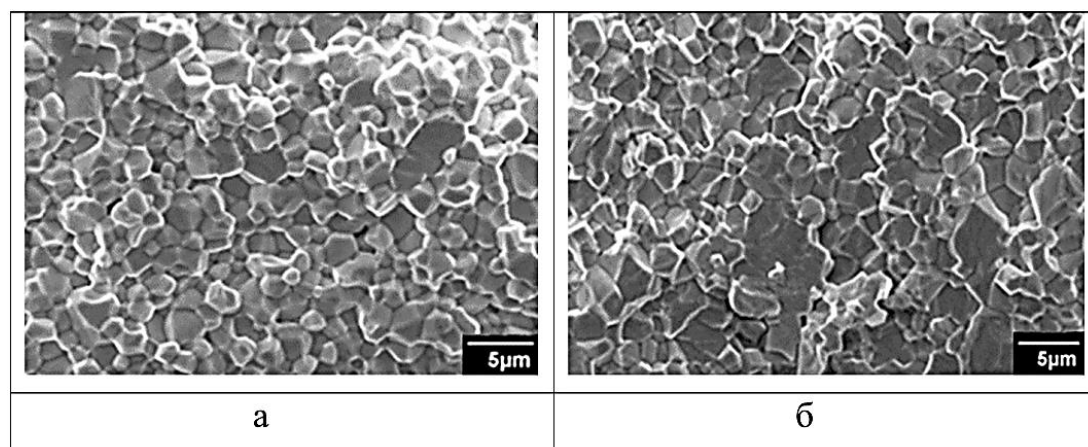


Рис. 3. Микроструктура керамики на основе фазы $\text{PbTi}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{O}_{2,76}\text{F}_{0,24}$
а) не поляризованный образец; б) тот же образец, после поляризации

Таблица

ЭФП КОЧПМ на основе СФ $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$ ($0,07 \leq x \leq 0,19$)

x	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$g_v \cdot 10^3$, м/Н	d_v , пК/Н	$d_v \cdot g_v \cdot 10^{12}$, м ² /Н
0,08	95	109	92	10,1
0,10	112	107	106	11,3
0,12	119	104	110	11,5
0,14	124	93	103	9,6
0,16	131	71	82	5,8
0,18	142	65	74	4,8

С ростом температуры системы значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ увеличиваются, так же, как и объемных пьезопараметров, поэтому фактор приема $d_v \cdot g_v$ в этих условиях изменяется (в интервале температур от 20 до 250 °С) не более, чем на 17%.

ВЫВОДЫ

Использование низкотемпературного метода синтеза целевых СФ и ступенчатого способа

формирования КПМ на их основе, позволило создать новую технологию позволило создать технологию КОЧПМ, имеющих высокие значения объемных пьезопараметров и пригодных для формирования ПЭ и ПП, эксплуатация которых возможна: в стационарном режиме при температурах до 260 °С, а в циклическом – до 300 °С.

Данная статья подготовлена в рамках гос.

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. Иванов К.В., Филимонова Ю.А., Агафонов А.В., Назаров С.Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7077.
2. Иона Ф., Ширани Д. Пьезоэлектрические кристаллы. М. Мир. 1965. 555 с.
3. Bhatti H. S., Hussain S. T., Khan F. A., and et. Applied Surface Science. 2016. V. 367. P. 291–306.
4. Bel-Hadj-Tahar R., Abboud M. Solid State Sciences. 2018. V. 78. P. 74–85.
5. Haun M. J., Furman E., Jang S. J., and et. Journal of Applied Physics. 1987. V. 62. №. 8. P. 3331–3338.
6. Прилипко Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: Монография. - Донецк: Норд-Пресс, 2007. 492 с.
7. Haertling G. H. Piezoelectric and Electrooptic Ceramics. Ceramic Materials for Electronics. Ed. by R. C. Buchanan. M. Dekker, N. Y., 1986. P. 135–225
8. Нестеров А.А., Панич А.Е. Технология синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз. Ростов-на-Дону. Из. ЮФУ. 2010. 226 с.
9. Rong Y., Chen J., Kang H., and et. J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 4. P 1035–1038.
10. Nesterov A. A., Panich A. E., Dolya V. K., Panich A. A., and Karukov E. V. Method of ‘chemical assembly’ of oxygen octahedral ferroelectric phase powders and electrophysical properties of ceramics processed on their base (P. II). P. 145–183. In: Piezoelectric Materials and Devices, NovaScience Publishers, New York, 2011 326 p.
11. Мараховский М., Панич А., Мараховская Е., Глод О. Российский химический журнал. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 75–79.

REFERENCES

1. Ivanov K.V., Filimonova Yu. A., Agafonov A.V., Nazarov S.B. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 12. P. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7077.
2. Iona F., Shirane D. Piezoelectric crystals. M. Mir. 1965. 555 p.
3. Bhatti H. S., Hussain S. T., Khan F. A., and et. Applied Surface Science. 2016. V. 367. P. 291–306.
4. Bel-Hadj-Tahar R., Abboud M. Solid State Sciences. 2018. V. 78. P. 74–85.
5. Haun M. J., Furman E., Jang S. J., and et. Journal of Applied Physics. 1987. V. 62. N 8. P. 3331–3338.
6. Prilipko Y.S. Functional ceramics. Optimization of technology: A monograph. Donetsk: Nord-Press, 2007. 492 p.
7. Haertling G. H. Piezoelectric and Electrooptic Ceramics. Ceramic Materials for Electronics. Ed. by R. C. Buchanan. M. Dekker, N. Y., 1986. P. 135–225.
8. Nesterov A.A., Panich A.E. Technology of synthesis of ferroelectric phase powders. Rostov-on-Don. From. Sfedu. 2010. 226 p.
9. Rong Y., Chen J., Kang H., and et. J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. N 4. P 1035–1038.
10. Nesterov A. A., Panich A. E., Dolya V. K., Panich A. A., and Karukov E. V. Method of ‘chemical assembly’ of oxygen octahedral ferroelectric phase powders and electrophysical properties of ceramics processed on their base (P. II). P. 145–183. In: Piezoelectric Materials and Devices, NovaScience Publishers, New York, 2011 326 p.
11. Marakhovsky M.A., Panich A.A., Marakhovskaya E.V., Glod O.D. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 4. P. 75–79. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.14.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024