

**Бондарчук Дина Алексеевна** – e-mail: gemtschugnaja@rambler.ru; кафедра конструирования электронных средств; аспирант.

**Klunnikova Yulia Vladimirovna** – Southern Federal University; e-mail: jklunnikova@rambler.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371603; the department of electronic apparatuses design; assistant professor.

**Bondarchuk Dina Alexeevna** – e-mail: gemtschugnaja@rambler.ru; the department of electronic apparatuses design; postgraduate student.

УДК 546.05

DOI 10.23683/2311-3103-2018-7-74-85

**А.А. Нестеров, А.А. Панич, М.И. Толстуннов**

### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЁМЫ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ С ОПТИМАЛЬНОЙ, ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, СОВОКУПНОСТЬЮ ПАРАМЕТРОВ**

*Развитие современного пьезоприборостроения невозможно без создания новых технологий пьезоматериалов различных типов. Это обусловлено тем, что число направлений науки и техники в которых используются ультразвуковые пьезопреобразователи (УЗП) с каждым годом увеличивается. Одним из способов, позволяющим оптимизировать функциональные характеристики каждого конкретного типа преобразователя, является использование пьезоматериала с индивидуальной оптимальной совокупностью электрофизических и механических параметров. Традиционные методы варьирования этих параметров заключаются в изменении состава базовых сегнетофаз, однако их возможности близки к насыщению. Анализ задач, возникающих при проектировании УЗП показывает, что часть из них могут быть решены на уровне конструкции. В большинстве же случаев более удобно, а иногда единственно возможное, их решение на уровне пьезоматериала, а именно требуемые значения ЭФП и механических параметров (МП) пьезопреобразователя, их соотношение, а также стабильность ЭФП УЗП по отношению к эксплуатационным параметрам (управляющие электрические поля и внешние механические напряжения) и параметрам состояния систем (температура, давление). Второй проблемой современного пьезоприборостроения является ограниченное число сегнетофаз, на базе которых могут быть созданы действительно высокоэффективные пьезоматериалы. Это объясняется тем, что основой таких пьезоматериалов являются свинецсодержащие сегнетофазы, традиционные технологии которых характеризуются неприемлемой экологичностью. Эта проблема связана, как с высокой токсичностью соединений свинца, так и с высоким давлением их паров над конденсированной фазой, которое экспоненциально растёт по мере увеличения температуры процессов синтеза сегнетофаз и спекания прессзаготовок, сформированных на их основе. В предлагаемой работе предложены новые пути решения проблем создания керамических пьезоматериалов с оптимальной (для конкретного типа преобразователя) совокупностью диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также рассмотрены низкотемпературные технологии синтеза базовых сегнетофаз и спекания пьезокерамики. Помимо решения экологических проблем материалов данного типа, переход от традиционных высокотемпературных технологий, к технологиям, реализуемым при более низких температурах, имеет значительный экономический эффект, так как снижает расход энергии на единицу конечной продукции.*

*Сегнетофазы; ультрадисперсные порошки; низкотемпературные технологии синтеза и спекания; пьезокерамика; микроструктура электрофизические свойства.*

A.A. Nesterov, A.A. Panich, M.I. Tolstunov

**TECHNIQUES FOR CREATING CERAMIC PIEZOMATERIALS WITH AN OPTIMAL SET OF PARAMETERS FOR ULTRASONIC TRANSDUCERS**

*The development of modern ultrasound industry impossible without the creation of new technologies piezomaterials of various types. This is due to the fact, that the number of areas of science and technology in which piezo transducers are used increases every year. One of the ways to optimize the functional characteristics of each specific type of transducer is to use, in its manufacture, a piezomaterial with an individual optimal set of electrophysical and mechanical parameters. Traditional methods for varying these parameters consist in changing the composition of the basic ferroelectric phases, but their capabilities are close to saturation. Analysis of the problems arising in the design of ultrasonic devices are shows that some of them can be solved at the construction level. In most cases, it is more convenient and sometimes only possible, to solve them at the piezo material level: the values of the EFP and mechanical parameters (MP) of the piezoelectric transducer. Their ratio, as well as the stability of the EFP of the ultrasonic devices in relation to the operating parameters (controlling electric fields and external mechanical stresses) and the parameters of the state of the systems (temperature, pressure). The second problem of modern ultrasonic devices construction is a limited number of ferroelectric phases, on the basis of which truly effective piezomaterials can be created. This is explained by the fact that the basis of such piezomaterials are lead-containing ferroelectric phases, the traditional technologies of which are characterized by unacceptable (from the point of view of many states) environmental friendliness. This problem is associated with both the high toxicity of lead compounds and the high pressure of their vapors above the condensed phase, which grows exponentially as the temperature of the processes of synthesis of ferroelectrics phase and sintering of press preforms formed on their basis increases. In the proposed work, both new ways of solving the problems of creating ceramic piezomaterials with an optimal (for a specific type of converter) set of dielectric and piezoelectric parameters are proposed, and low-temperature technologies are considered, such as the synthesis of basic ferroelectric phases and sintering of piezoceramics. In addition to solving the environmental problems of materials of this type, the transition from traditional high-temperature technologies to technologies implemented at lower temperatures also has a significant economic effect, since it reduces energy consumption per unit of final product.*

*Ferroelectrics phase; ultrafine powders; low-temperature synthesis and sintering technologies; piezoelectric ceramics; microstructure; electrophysical properties.*

**Введение.** В настоящее время, в качестве активных элементов ультразвуковых преобразователей (УЗП) наиболее часто применяются керамические пьезоматериалы на основе фаз кислородно-октаэдрического типа, обладающие высокой электрической и механической прочностью, низкой гигроскопичностью, а также характеризующиеся (в рабочем интервале температур) достаточно высокой временной и температурной стабильностью электрофизических параметров (ЭФП) [1–6]. В частности, этот тип пьезоматериалов наиболее полно отвечает целому комплексу требований, которые предъявляются к активным элементам преобразователей, использующихся при изготовлении: а) аппаратов медицинской диагностики; б) гидроакустических приборов; в) систем эмиссионного контроля и т.д.. При этом, одним из способов, позволяющим оптимизировать функциональные характеристики каждого конкретного типа преобразователя, является, использование пьезоматериала с индивидуальной оптимальной совокупностью электрофизических и механических параметров.

Выбор этой индивидуальной совокупности параметров пьезоматериалов основан на критерии эффективности, связывающим отдельные параметры пьезоматериалов с показателями работы конечных изделий в различных режимах [7–9].

Так, например, ультразвуковые излучатели характеризуются, как акустической мощностью (РА), значениями КПД (электроакустического ( $\mu$ ЭА), электроакустического ( $\mu$ Э)), так коэффициентом осевой концентрации излучения, его на-

правленностью и т.д.. В других случаях эффективность преобразователя оценивают по звуковому давлению  $p$ , создаваемому им в точке на акустической оси, при единичных расстояниях ( $r$ ) и напряжении  $U$  (или силе тока  $I$ ) на электрическом входе. Отношение  $pr/U = S$  называют чувствительностью излучателя по напряжению и измеряют в  $(\text{Па}\cdot\text{м})/\text{В}$ , а отношение  $pr/I = S$  – чувствительностью излучателя по току и измеряют в  $(\text{Па}\cdot\text{м})/\text{А}$ . Преобразование энергии оценивают также коэффициентом электромеханической связи.

В то же время эффективность ультразвуковых приёмников определяют, исходя из значений характеристик иного типа: а) чувствительностью  $M$ ; б) электрическим сопротивлением ( $Z$ ) (соотношение между напряжением, развиваемым на выходе приемника, и силой тока в его цепи) и т.д.. [7, 8].

Анализ задач, возникающих при проектировании УЗП, показывает, что их можно разделить на два типа:

а) задачи, решаемые на уровне пьезоматериала: значения ЭФП и механических параметров (МП) пьезопреобразователя, их соотношение, а также стабильность ЭФП УЗП по отношению к эксплуатационным параметрам (управляющие электрические поля и внешние механические напряжения) и параметрам состояния систем (температура, давление);

б) задачи, решаемые на уровне конструкции: а) электрическое и механическое согласование элементов конструкции; б) обеспечение заданной эффективности, надёжности, коррозионной устойчивости и долговечности; в) оптимизация размеров, формы, а также способов компоновки деталей и электрического включения пьезоэлементов.

Следует отметить, что способы решения задач группы (б) достаточно хорошо известны и детально разработаны для конечных изделий различных типов. При этом, как правило, алгоритм действий разработчиков включает, на первом этапе, выбор подходящего (из известных на данный момент) пьезоматериала, с далеко не всегда оптимальной совокупностью ЭФП и МП, а затем предпринимаются героические попытки довести параметры УЗП до необходимых значений с помощью совершенствования конструкции.

Второй проблемой современного пьезоприборостроения является ограниченное число сегнетофаз, на базе которых могут быть созданы эффективные пьезоматериалы. Это объясняется тем, что основой таких пьезоматериалов являются свинецсодержащие сегнетофазы, традиционные технологии которых характеризуются неприемлемой (с точки зрения многих государств) экологичностью [6, 10]. Эта проблема связана, как с высокой токсичностью соединений свинца, так и с высоким давлением их паров над конденсированной фазой, которое экспоненциально растёт, по мере увеличения температуры процессов синтеза сегнетофаз и спекания прессзаготовок, сформированных на их основе [11–15]. Указанное поведение соединений свинца, не только повышает их концентрацию в воздухе производственных помещений до значений, значительно превышающих ПДК [6], но и снижает качество пьезоматериалов за счёт технологического нарушения их химического состава. По нашему мнению, для решения указанной совокупности материаловедческих проблем пьезоэлементов, необходим переход от традиционных высокотемпературных технологий, к технологиям, реализуемым при более низких температурах, что имеет также экономический эффект, так как снижает расход энергии на единицу конечной продукции [16].

**Постановка технологических задач.** Комплекс энергосберегающих низкотемпературных технологий должен включать: а) технологии синтеза ультрадисперсных (УДП) и нанодисперсных (НДП) порошков базовых сегнетофаз; б) технологии спекания изготавливаемых из таких порошков изделий (керамика, плёнки,

активные элементы пьезокомпозигов), что, по сравнению с традиционными технологиями, означает смену не только состава прекурсоров, но и их типа, а, следовательно, и изменение кинетики и термодинамики процессов синтеза порошков целевых фаз, а также механизмов и параметров спекания керамики. В свою очередь, использование УДП и НДП сегнетофаз при изготовлении керамических пьезоматериалов открывает новые технологические возможности для целенаправленной оптимизации их микроструктуры (форма и объём зёрен и пор, соотношение их объёмных долей и тип их связности в системе, дефектность зёрен, характеристики межзёренных границ и т.д.), что позволяют решить ряд теоретических и практических задач материаловедения пьезоматериалов. В частности, разработанные нами технологии изготовления керамических и плёночных пьезоматериалов позволяют (за счёт целенаправленного изменения их микроструктуры) изготавливать образцы с различным сочетанием ЭФП и МП не меняя состав базовой сегнетофазы, что значительно расширяет возможности изготовления пьезоматериалов с оптимальной для данного конкретного преобразователя совокупностью диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик и снижает затраты при перестройки линий в рамках керамических производств.

**Экспериментальная часть.** Для иллюстрации технологических возможностей данных технологий, в качестве базовых, рассмотрим два типа пьезоматериалов: а) на основе фаз системы  $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ ; б)  $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Me_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ( $Me = Ni, Zn$ ) [17–21].

Проведённый нами [6, 16] и другими авторами [10, 19, 21, 22] показывает, что причинами низкой воспроизводимости ЭФП материалов рассматриваемых групп, изготавливаемых в рамках традиционных высокотемпературных технологий (ТВТТ) являются:

- а) сложный последовательно- параллельный механизм формирования порошков сегнетофаз данных систем в процессе их синтеза;
- б) химическая, структурная и гранулометрическая неоднородность частиц шихты, формирующейся в рамках ТВТТ;
- в) неконтролируемая скорость протекания в системах процессов первичной и вторичной рекристаллизации.

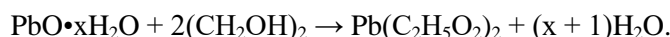
Первая группа факторов способствует неконтролируемому изменению состава целевых фаз, их дефектности и строения, а также образованию продуктов параллельных реакций, что приводит к снижению величин спонтанной поляризации образцов. Вторая и третья группы факторов оказывают неконтролируемое влияние на мезо- и микроструктуру керамического каркаса, формирующегося при спекании прессзаготовок (объём, форма и ориентация доменов и зёрен; тип, характер и структура межзёренных границ; объём, форма, объёмная доля пор, тип связности составляющих систему микрообъектов и т.д.). Известно [4–6, 21–23], что строение указанных уровней структурирования материалов в значительной степени определяют как ЭФП образцов, так и их механические характеристики.

В представленной работе синтез порошков фаз указанных систем проводился двумя методами:

- 1) традиционным [16, 19, 22, 23], с использованием в качестве прекурсоров порошков оксидов  $Pb(II)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Nb(V)$   $W(VI)$ , Гранулометрический состав изготовленных порошков:  $0, 25 \leq d \leq 0,40$  мкм (партия исходной смеси порошков получена путём помола продукта синтеза с помощью мельницы планетарного типа Pulverisette 6). Синтез сегнетофазы проводился в рамках ступенчатого обжига прессзаготовок при температурах от 600 до 950 °С (шагом 100–150 °С, время изотермических стадий 1–2 часа – перешихтовка, после второго этапа процесса).

2) низкотемпературным, который состоит из трёх последовательных этапов: а) синтез комплексных соединений, выступающих в роли прекурсоров при изготовлении УДП свинецсодержащих сегнетофаз; б) формирование промежуточных, аморфно-кристаллических первичных продуктов; в) рекристаллизация последних (при температурах 350–450 °С), приводящая к образованию УДП целевых фаз.

В качестве одного из прекурсора использовался гликолят свинца:



В качестве прекурсоров второго типа выступали либо нитро-пероксо-комплексы (Ti(IV), Zr(IV), Nb(V) (рис. 1), либо нитраты Cd(II), Zn(II), Ni(II), а также гидроксид W(VI).

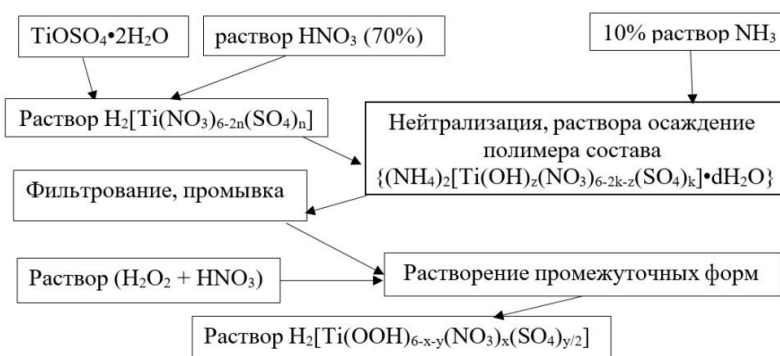


Рис. 1. Технологическая схема процесса изготовления раствора комплекса состава  $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OOH})_{6-x-y}(\text{NO}_3)_x(\text{SO}_4)_{y/2}]$

Как видно из состава представленных типов прекурсоров они представляют собой окислительно-восстановительные пары (восстановитель - гликолят свинца, окислители нитро-пероксо-комплексы и нитраты).

При взаимодействии таких пар локальная мгновенная температура смеси прекурсоров может достигать 1500 °С, что оказывается достаточным для процесса первичной кристаллизации частиц УДП целевых фаз (рис. 2).

Раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вводился в систему (рис. 2) для повышения её pH, что вызывало нейтрализацию и полимеризацию комплексов d-элементов, состава:  $\text{H}_2[\text{Ti}_{1-k}\text{Zr}_k(\text{OOH})_{6-x-y}(\text{NO}_3)_x(\text{SO}_4)_{y/2}]$  и  $\text{H}[\text{NbO}(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{OOH})_x]$ , а также снижало окислительные свойства ионов  $\text{OOH}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .



Рис. 2. Технологическая схема процесса синтеза УДП фаз состава  $\text{PbTi}_{1-x-y/2}\text{Zr}_{x-y/2}(\text{Nb}_{2/3}\text{Me}_{1/3})_y\text{O}_3$  (Me = Zn, Ni)

Гелеобразные фазы  $\{(NH_4)_2[Ti_{1-k}Zr_k(OOH)_{6-x-y}(NO_3)_x(SO_4)_{y/2}] \cdot nH_2O\}_n$  представляют собой полимеры, каркас которых имеет сходное строение с подрешёткой (B) фазы со структурой типа перовскита. Они могут сорбировать из раствора катионы, например,  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , а с гидроксидами и аминоккомплексами этих элементов образовывать аддукты или поверхностные соединения. В последующей сополимеризации с первичными полимерами, также может принимать участие и гликолят свинца. Для проведения синтеза порошков целевых сегнетофаз в гель, содержащий катионы титана и циркония, или катионы титана, циркония и ниобия вводились водные суспензии  $Me(NO_3)_2$  ( $Me = Zn, Ni$ ) и  $Pb(C_2H_5O_2)_2$ . Полученная смесь в течение часа подвергалась механическому воздействию (Pulverisette 6), отделялась от жидкой фазы фильтрованием и сушилась в вакуумном сушильном шкафу при остаточном давлении 10кПа и температуре при 70 – 90°C в течение 2 часов. Образовавшийся аморфный продукт реакции кристаллизовался при температурах, которые определялись с помощью методов ДТА и ТГА (рис.3) (дериватограф Diamond T6/DTA). Образцы, прошедшие обжиг, исследовались методом РФА и РСА (дифрактометр ARL X'TRA,  $Cu-K_{\alpha 1}$  излучение,  $Ni_{\beta}$ -фильтр). Параметры элементарных ячеек определяли по отражениям (220) и (202), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D и микродеформации ( $\Delta d/d$ ) в направлении [200] - по отражениям (100) и (200) методом аппроксимации (эталонные и экспериментальные дифракционные профили функций вида  $y=Ae^{-\alpha^2 x^2}$ ) [24–26, 28]. Среднеквадратичные смещения атомов из идеальных позиций, обусловленные вакансиями и межзельными атомами ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ ), определялись в направлениях [111] и [200] в соответствии с псевдо-тепловым множителем  $\exp[8\pi^2 \bar{u}^2 (\sin\theta/\lambda)^2]$  (где  $\theta$  – угол Вульфа–Брега,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения. Абсолютная погрешность определения параметров элементарных ячеек составила 0,0003 нм, относительная погрешность определения ( $D_{[200]}$ ), ( $\Delta d/d$ )<sub>[200]</sub> и ( $\sqrt{\bar{u}^2}$ ) не превышает 15 % [25, 26].

Объём порошков шихты, не зависимо от способа её получения, определялся методами атомно-силовой, сканирующей (Solver PRO-M) и растровой электронной (JSM-6390LA) микроскопии. Керамические образцы для исследования ЭФП (цилиндр, диаметр 10 мм, высота 1 мм) формировались в процессе обжига прессзаготовок при различных температурах. Микроструктура изготавливаемой керамики контролировалась методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Индивидуальный температурный профиль спекания для каждого сорта шихты подбирался с помощью построения графиков: (плотность керамики –  $T_{обж.} - \tau_{обж.}$ ). Измерения ЭФП образцов проводилось через 7 суток после поляризации (ОСТ 11 0444-87) [27], серебряные электроды на параллельные поверхности образцов наносились методом вжигания, а их поляризация проводилась в силиконовом масле при 100–120 °C полем 30–60 кВ/см). Диэлектрические свойства образцов были определены с помощью моста Р-581 на частоте 1кГц, а значения пьезомодулей ( $d_{31}$  и  $d_{33}$ ) – динамическим и квазистатическими методами, соответственно. На рис. 3 показан: а) внешний вид первичной аморфной фазы, образовавшейся в процессе сополимеризации  $Pb(C_2H_5O_2)_2$  с  $NH_4[NbO(NO_3)_{4-x}(OOH)_x]$ ,  $\{(NH_4)_2[Ti_{1-k}Zr_k(OOH)_{6-x-y}(NO_3)_x(SO_4)_{y/2}] \cdot nH_2O\}_n$  и нитратами цинка и никеля и данные ДТА и ТГА её термического разложения (окисления).

Как следует из рис. 3 (2), процесс термической деструкции промежуточной фазы протекает в 3 этапа. В интервале температур 100-120°C протекает процесс интенсивного окисления ионов  $NH_4^+$  ионами  $NO_3$ , что сопровождается кратковременным и значительным выделением энергии, которая инициирует последующие этапы протекания последовательных реакций: а) испарение продуктов разложения и окисления ( $H_2O, N_2$ ) – интервал температур 120–140 °C; б) окисление  $C_2H_5O_2$  за счёт  $OOH$  и  $NO_3$  и удаления продуктов окисления и высокотемпературного гидролиза – интервал температур 140–180 °C; в) процесс первичной рек-

ристаллизации – интервал температур 180–200 °С. Дальнейшее повышение температуры системы практически не изменяет массу продукта реакции в связи с тем, что эти изменения связаны со вторичным процессом десорбции продуктов разложения.

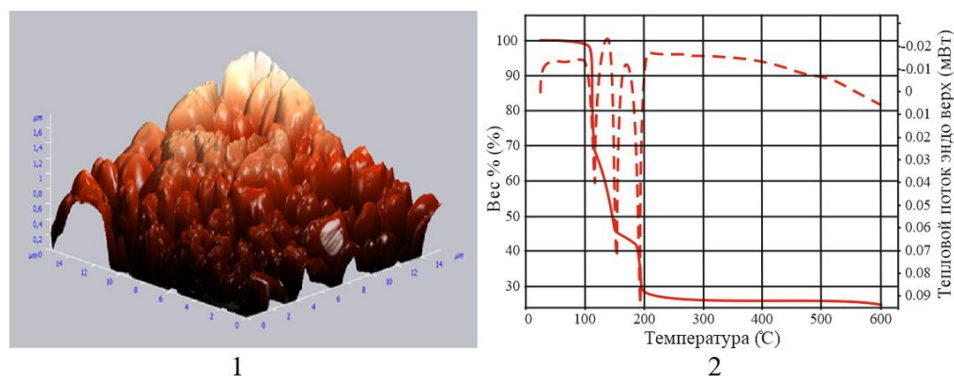


Рис. 3. (1) промежуточная гелеобразная фаза, формирующаяся в системе  $Pb(C_2H_5O_2)_2 - \{(NH_4)_2[Ti_{1-k}Zr_k(OOH)_{6-x-y}(NO_3)_x(SO_4)_{y/2}]\cdot dH_2O\}_n - NH_4[NbO(NO_3)_{4-x}(OOH)_x - Me(NO_3)_2 (Me = Zn, Ni) (атомно-силовая микроскопия - Solver PRO-M); (2) данные ДТА/ТГА термической деструкции этой фазы (Diamond T6/DTA)$

На рис. 4 показан продукт реакции (УДП целевой фазы), полученный при различных температурах, а на рис. 5 – данные РФА по этим УДП.

Аналогичные результаты по результатам синтеза были получены и для УДП фаз системы  $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ .

Спекание прессзаготовок изготовленных из порошков, синтезированных в рамках традиционных высокотемпературных технологий (ВТТ) осуществлялось классическим методом: а) повышение температуры обжига до 1200–1250 °С со средней скоростью 7–10 °С/мин; б) изотермический обжиг при максимальной температуре в течение 2 часов; в) охлаждение образцов до комнатной температуры в течение 12 часов.

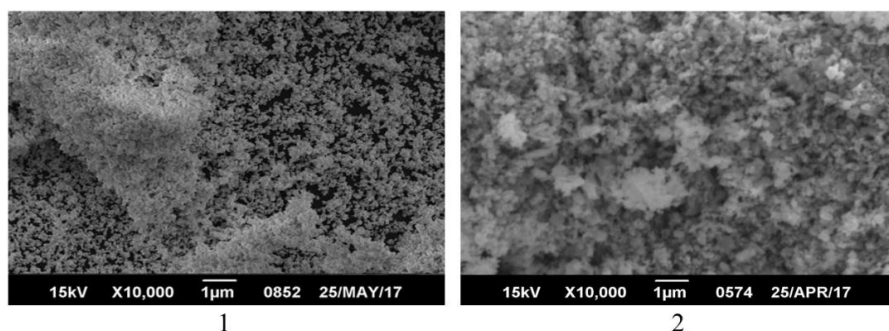


Рис. 4. Данные СЭМ по УДП фазы  $PbTi_{0,39}Zr_{0,43}Nb_{0,12}Ni_{0,03}Zn_{0,03}O_3$ , температура синтеза: (1) 240 °С; (2) 350 °С (время изотермического обжига 1 ч)

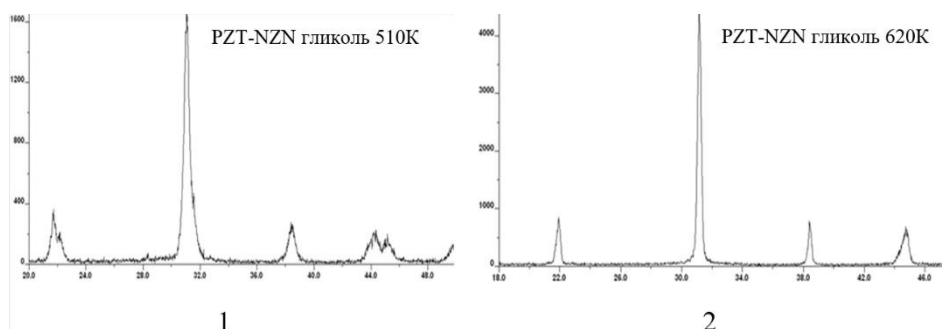


Рис. 5. Данные РФА УДП фазы  $PbTi_{0,39}Zr_{0,43}Nb_{0,12}Ni_{0,03}Zn_{0,03}O_3$  температура синтеза: (1)  $240^\circ C$ ; (2)  $350^\circ C$  (время изотермического обжига 1 ч)

Образцы прессзаготовок, изготовленных из УДП фаз того же состава нагревались до  $300^\circ C$  с той же скоростью ( $7-10^\circ C/мин$ ), что обеспечивало окисление технологической органической связки, которая применяется при изготовлении прессзаготовок, а затем перемещались в печь, нагретую до  $900^\circ C$ . Дальнейшее нагревание образцов (до температуры  $1050-1100^\circ C$ ) происходило со скоростью порядка ( $6-7^\circ C/мин$ ). Обжиг образцов при максимальной температуре 20–30 мин, с последующим охлаждением печи со скоростью  $3-5^\circ C/мин$  до  $900^\circ C$ . В дальнейшем нагреватели печи отключались и спечённые образцы охлаждались вместе с печью. При дальнейшем изложении материала данный температурный профиль будет называться низкотемпературным (НТПС)

В третьем варианте к порошкам сегнетофаз, изготовленных в рамках ВТТ добавлялись УДП того же состава, которые были получены методом низкотемпературных технологий (НТТ). Массы двух сортов порошков в различных партиях варьировались (от 5 до 25 масс.% УДП). Данные по микроструктуре образцов керамики на основе фаз системы  $PbZrO_3 - PbTiO_3 - Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ , изготовленные их шихты трёх видов, показаны на рис. 6.

Из представленных данных видно, что способ изготовления шихты и температурный профиль обжига прессзаготовок в значительной степени может изменять микроструктуру образцов, что приводит к изменению механических, а, следовательно, и электрофизических параметров пьезоматериалов, что продемонстрировано в табл. 1.

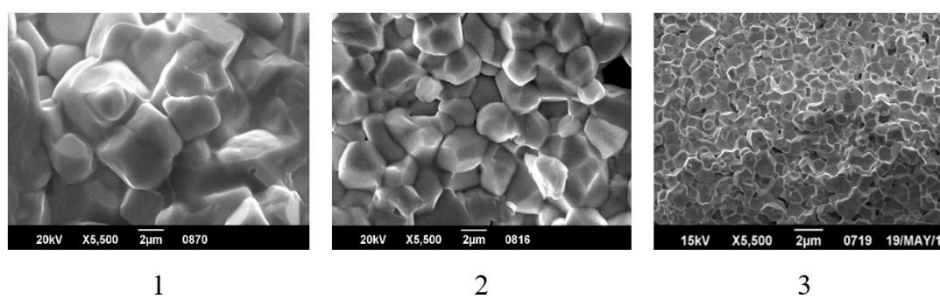


Рис. 6. Изменение микроструктуры керамики на основе сегнетофазы состава  $PbTi_{0,42}Zr_{0,52}Cd_{0,03}W_{0,03}O_3$ : (1) традиционный метод синтеза и спекания; (2) шихта: порошок ВТТ – 80 масс. % + УДП НТТ – 20 масс. %, спекание НТПС; (3) шихта: УДП НТТ, спекание НТПС



Таблица 1

шихта	ВТТ - ТМС	ВТТ + НТТ			НТТ - НТПС	
		2/3	1	1,3	2/3	1
спекание (ч)	2	2/3	1	1,3	2/3	1
$\rho_{\text{ср}}, \text{ г/см}^3$	7,42	7,02	7,48	7,31	7,54	7,44
$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	700	1460	1620	1550	1850	1650
$\text{tg}\delta, \%$	2,0	1,9	2,1	1,7	1,4	2,3
$d_{31}, \text{ пКл/Н}$	100	128	150	134	175	155
$d_{33}, \text{ пКл/Н}$	240	330	375	346	454	381
$Q_m$	90	101	107	96	79	108

ЭФП керамики на основе сегнетофазы состава  $\text{PbTi}_{0,42}\text{Zr}_{0,52}\text{Cd}_{0,03}\text{W}_{0,03}\text{O}_3$ , изготовленной из порошков: а) синтезированных в рамках ВТТ (спекание в рамках традиционного метода спекания (ТМС):  $1230^\circ\text{C}$ , 2 часа); б) синтезированных в рамках НТТ (низкотемпературный метод спекания – НТПС:  $1050^\circ\text{C}$  – 30 мин,  $1050 \rightarrow 900^\circ\text{C}$  – от 40 до 80 мин; в) шихта – смесь первых двух типов порошков: порошок ВТТ – 80 масс. % + УДП НТТ – 20 масс. %, спекание НТПС.

Аналогичные результаты по ЭФП керамических пьезоматериалов были получены для образцов на основе фаз системы  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Me}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ), для которых при оптимальных параметрах синтеза и спекания  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  достигает 3600 – 3800, при значениях коэффициента электромеханической связи  $k_{33} = 0,71 - 0,73$  и пьезомодуля  $d_{33}$ , до 740 пКл/Н.

**Выводы.** Установлено, что:

1. Проблема токсичности производства эффективных пьезоматериалов на основе свинецсодержащих сегнетофаз может быть успешно решена за счёт перехода от традиционных высокотемпературных технологий синтеза и спекания, порошков сегнетофаз и керамики, к низкотемпературным технологиям этих процессов, что позволит в десятки раз снизить выброс соединений свинца в воздухе производственных помещений и довести их значения до величин, значительно более низких чем ПДК для этих форм.

2. Комплекс энергосберегающих низкотемпературных технологий должен включать: а) технологии синтеза ультрадисперсных (УДП) и нанодисперсных (НДП) порошков базовых сегнетофаз; б) технологии спекания, изготавливаемых из таких порошков изделий (керамика, плёнки, активные элементы пьезокомпозигов) Это, по сравнению с традиционной технологией означает смену не только состава прекурсоров, но и их типа, а, следовательно, изменение кинетики и термодинамики процессов синтеза порошков целевых фаз, а также механизмов и параметров спекания керамики.

3. Использование УДП и НДП сегнетофаз при изготовлении целевых керамических пьезоматериалов, открывает новые технологические возможности для создания целого ряда технологических приёмов, которые позволяют, целенаправленно оптимизировать микроструктуру пьезокерамики, т.е. её механические, а, следовательно, и электрофизические свойства под конкретный тип пьезопреобразователя.

4. На примере двух типов фаз системы ЦТС показано, что изменение технологических параметров синтеза сегнетофаз, оптимизация гранулометрического состава шихты и температурных профилей обжига прессзаготовок, в частности, для материалов на базе конкретной фазы системы  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Cd}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ , можно варьировать значения ЭФП:  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  от 700 до 1850,  $d_{33}$  от 240 до 454, а также достигать (для образцов иного состава) значений  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  порядка 3600 – 3800, при значениях коэффициента электромеханической связи  $k_{33} = 0,71 - 0,73$  и пьезомодуля, до 740 пКл/Н.

В настоящей работе представлены данные, полученные в процессе выполнения исследовательского проекта № 11.5814.2017/8.9 (внутренний грант Южного федерального университета в области научной деятельности). Большинство исследований выполнено с использованием оборудования Центра коллективного использования «Высокие технологии» Южного федерального университета.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Haertling G.H.* Piezoelectric and Electrooptic Ceramics // Ceramic Materials for Electronics / Ed. by R.C. Buchanan. M. Dekker, New York, 1986. – P. 135-225.
2. *Глозман И.А.* Пьезокерамика. – М.: Энергия, 1972. – 288 с.
3. *Jaffe B., Cook W.R., Jaffe Jr., Jaffe H.* Piezoelectric ceramics. – Academic Press London and New York, 1971. – 316 p.
4. *Иона Ф., Ширане Д.* Пьезоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
5. *Прилипко Ю.С.* Функциональная керамика. Оптимизация технологии: монография. – Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 492 с.
6. *Нестеров А.А., Панич А.А.* Современные проблемы материаловедения керамических, пьезоэлектрических материалов. – Ростов-на-Дону: Из-во ЮФУ, 2010. – 226 с.
7. *Свердлин Г.М.* Прикладная гидроакустика. – Л.: Судостроение, 1990. – 356 с.
8. *Шарапов В.М., Мусиенко М.П., Шарапова Е.В.* Пьезоэлектрические датчики. – М.: Техносфера, 2006. – 632 с.
9. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications / eds A. Safari, E.K. Akdogan. – New York: Springer, 2008. – 482 p.
10. *Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Виноградов В.М.* К определению термодинамической активности оксида свинца в свинецсодержащих оксидных фазах // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2007. – Вип. 119 (9). – С. 54-61.
11. *Drowart G., Colin R., Exsteen G.* Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Lead Monoxide // Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61, No. 7. – P. 1476-1381.
12. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
13. *Мурадов В.Г., Кудрявцев Ю.Н., Муратова О.Н., Любимов В.Ф.* Измерение парциального давления атомов свинца над PbO методом линейчатой абсорбции // Прикладная спектроскопии. – 1981. – Т. 34, № 4. – С. 724-726.
14. *Самсонова Г.В.* Физико-химические свойства оксидов. – М.: Metallurgia, 1978. – 472 с.
15. *Patnaik Pradyot.* Handbook of inorganic chemicals. – McGraw-Hill, New York, 2003. – 1048 p.
16. *Нестеров А.А., Панич А.Е.* Технология синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз. – Ростов-на-Дону. Изд-во ЮФУ. 2010. – 226 с.
17. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. – М.: Атомиздат. 1972. – 248 с.
18. *Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
19. *Приседский В.В.* Нестехиометрический сегнетоэлектрики  $A^{II}B^{IV}O_3$ . – Донецк: Ноулидж, 2011. – 268 с.
20. *Klimov V.V., Didkovskaya O.S., Savenkova G. E., Venetsev Yu.N.* New piezoelectric ceramics // J. Phys. Coll. – 1972. – С. 2. – Vol. 33. – P. 243-245.
21. *Klimov V. V. Didkovskaya O.S., Prisedsky V.V.* Some physico-chemical aspects in development and production of piezoceramic materials // Ferroelectrics. – 1982. – Vol. 41, No. 14. – P. 97-109.
22. *Schmalzried H.* Chemical Kinetics of Solids. – Weinheim: VCH, 1995. – 700 p.
23. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. – М.: Изд. лит. по строительству, 1967. – 500 с.
24. *Суровяк З.А., Панич А.Е., Дудкевич В.П.* Тонкие сегнетоэлектрические плёнки. – Ростов-на-Дону; изд. РПУ, 1994. – 200 с.
25. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд. МГУ. – 230 с.

26. Дудкевич В.П., Кулешов В.В., Кулешёва Т.Б. Новый рентгеноструктурный метод измерения внутренних механических напряжений в сегнетоэлектрических керамиках // Сб. «Пьезоэлектрические материалы и преобразователи». – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1989. – С. 9-13.
27. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группа Э10. Введены 01.01.88. – М., 1987. – 141 с.
28. Warren B.E. X-ray Diffraction. – Courier Corporation, 1990. – 381 p.

## REFERENCES

1. Haertling G.H. Piezoelectric and Electrooptic Ceramics, *Ceramic Materials for Electronics*, Ed. by R. C. Buchanan. M. Dekker, New York, 1986, pp. 135-225.
2. Glozman I.A. P'ezokeramika [Piezoceramics]. Moscow: Energiya, 1972, 288 p.
3. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe Jr., Jaffe H. Piezoelectric ceramics. Academic Press London and New York, 1971, 316 p.
4. Iona F., Shirane D. P'ezoelektricheskie kristally [Piezoelectric crystal]. Moscow: Mir, 1965, 555 p.
5. Prilipko Yu.S. Funktsional'naya keramika. Optimizatsiya tekhnologii: monografiya [Functional ceramics. Optimization of technology: monograph]. Donetsk: Nord-Press, 2007, 492 p.
6. Nesterov A.A., Panich A.A. Sovremennye problemy materialovedeniya keramicheskikh, p'ezoelektricheskikh materialov [Modern problems of materials science of ceramic, piezoelectric materials]. Rostov-on-Don: Iz-vo YuFU, 2010, 226 p.
7. Sverdlin G.M. Prikladnaya gidroakustika [Applied underwater acoustics]. Leningrad: Sudostroenie, 1990, 356 p.
8. Sharapov V.M., Musienko M.P., Sharapova E.V. P'ezoelektricheskie datchiki [Piezoelectric sensor]. Moscow: Tekhnosfera, 2006, 632 p.
9. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications, eds A. Safari, E.K. Akdogan. New York: Springer, 2008, 482 p.
10. Prisedskiy V.V., Volkova E.I., Mnuskina I.V., Vinogradov V.M. K opredeleniyu termodinamicheskoy aktivnosti oksida svintsya v svinetsosoderzhashchikh oksidnykh fazakh [To determination of thermodynamic activity of lead oxide in lead-containing oxide phases], *Naukovi pratsi Donets'kogo natsional'nogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: Khimiya i khimichna tekhnologiya* [Scientific works of Donetsk national technical University. Series: Chemistry and chemical technology], 2007, Issue 119 (9), pp. 54-61.
11. Drowart G., Colin R., Exsteen G. Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Lead Monoxide, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, Vol. 61, No. 7, pp. 1476-1381.
12. Kazenas E.K., Chizhikov D.M. Davlenie i sostav para nad okislami khimicheskikh elementov [The pressure and composition of vapor above oxides of chemical elements]. Moscow: Nauka, 1976, 342 p.
13. Muradov V.G., Kudryavtsev Yu.N., Muratova O.N., Lyubimov V.F. Izmerenie partial'nogo davleniya atomov svintsya nad PbO metodom lineychatoy absorptsii [Measurement of partial pressure of lead atoms over PbO by linear absorption], *Prikladnaya spektroskopii* [Applied spectroscopy], 1981, Vol. 34, No. 4, pp. 724-726.
14. Samsonova G.V. Fiziko-khimicheskie svoystva oksidov [Physical and chemical properties of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p.
15. Patnaik Pradyot. Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill, New York, 2003 1048 p.
16. Nesterov A.A., Panich A.E. Tekhnologiya sinteza poroshkov segnetoelektricheskikh faz [Technology of synthesis of powders of ferroelectric phases]. Rostov-on-Don. Izd-vo YuFU, 2010, 226 p.
17. Fesenko E.G. Semeystvo perovskita i segnetoelektrichestvo [The perovskite family and ferroelectricity]. Moscow.: Atomizdat. 1972, 248 p.
18. Venetsev Yu.N., Politova E.D., Ivanov S.A. Segneto- i antisegetoelektriki semeystva titanata bariya [Segneto- and antisegetoelectric family of barium titanate]. Moscow: Khimiya, 1985, 256 p.
19. Prisedskiy V.V. Nestekhiometricheskii segnetoelektriki AIIIVVO3 [Nonstoichiometric ferroelectrics AIIIVVO3]. Donetsk: Noulidzh, 2011, 268 p.

20. Klimov V.V., Didkovskaya O.S., Savenkova G. E., Venetsev Yu.N. New piezoelectric ceramics, *J. Phys. Coll.*, 1972, С. 2, Vol. 33, pp. 243-245.
21. Klimov V. V. Didkovskaya O.S., Prisedsky V.V. Some physico-chemical aspects in development and production of piezoceramic materials, *Ferroelectrics*, 1982, Vol. 41, No. 14, pp. 97-109.
22. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH, 1995, 700 p.
23. Kingeri U.D. Vvedenie v keramiku [Introduction to ceramics]. Moscow: Izd. lit. po stroitel'stvu, 1967, 500 p.
24. Surovyak Z.A. Panich A.E. Dudkevich V.P. Tonkie segnetoelektricheskie plenki [Thin ferroelectric films]. Rostov-on-Don; izd. RPU, 1994, 200 p.
25. Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz [X-ray phase analysis]. Moscow: Izd. MGU, 230 p.
26. Dudkevich V.P., Kuleshov V.V., Kulesheva T.B. Novyy rentgenostrukturnyy metod izmereniya vnutrennikh mekhanicheskikh napryazheniy v segnetoelektricheskikh keramikakh [New x-ray diffraction method for measuring internal mechanical stresses in ferroelectric ceramics], *Sb. «P'ezoelektricheskie materialy i preobrazovateli»* [Collection "Piezoelectric materials and transducers"]. Rostov-on-Don: Izd-vo RGU, 1989, pp. 9-13.
27. OST 11 0444-87. Materialy p'ezokeramicheskie. Tekhnicheskie usloviya. Gruppy E10. Vvedeny 01.01.88 [OST 11 0444-87. Piezoceramic materials. Technical conditions. Group E10. Entered 01.01.88]. Moscow, 1987, 141 p.
28. Warren B.E. X-ray Diffraction. Courier Corporation, 1990, 381 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н. И.А. Сысоев.

**Нестеров Алексей Анатольевич** – Южный федеральный университет; e-mail: aanesterov@sfedu.ru; 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7; тел.: +79185868114; кафедра общей и неорганической химии; д.т.н.; профессор.

**Толстунов Михаил Игоревич** – e-mail: mtolstunov@sfedu.ru; тел.: +79518413238; Институт высоких технологий и пьезотехники; инженер; к.х.н.

**Панич Александр Анатольевич** – e-mail: panich@sfedu.ru; 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10; тел.: +78632184000, доб. 11081; Институт высоких технологий и пьезотехники, НКТЬ «Пьезоприбор»; директор – главный конструктор; д.т.н.

**Nesterov Alexey Anatolevich** – Southern Federal University; e-mail: aanesterov@sfedu.ru; 344090, Rostov-on-Don, st. Sorge, 7; phone: +79185868114; the department of general and inorganic chemistry; dr. of eng. sc.; professor.

**Tolstunov Mikhail Igorevich** – e-mail: mtolstunov@sfedu.ru; phone: +79518413238; Institute of High Technologies and Piezo Engineering; engineer; cand. of chem. sc.

**Panich Alexander Anatolevich** – e-mail: panich@sfedu.ru; 344090, Rostov-on-Don, Milchakova street, 10; phone: +78632184000, ext. 11081; Institute of High Technologies and Piezo Engineering, Scientific Design Bureau Piezopribor; director; dr. of eng. sc.