

УДК 538.956

А. К. ЛЕТКО<sup>1</sup>, А. Д. ШИЛИН<sup>2</sup>, Г. К. САВЧУК<sup>3</sup>**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА**<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,<sup>2</sup>Витебский государственный технологический университет,<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет

(Поступила в редакцию 02.12.2014)

**Введение.** Несмотря на значительные достижения в области исследований пьезокерамических материалов, темпы их совершенствования в последние годы значительно снизились. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезоэлектрических керамик путем изменения химического состава практически исчерпаны. Сегодня на первый план выступает задача поиска новых приемов совершенствования структуры и морфологии уже существующих материалов, которая может решаться путем применения различных воздействий как при приготовлении исходных порошков, так и в процессе получения керамики.

Получение высокопрочной оксидной пьезоэлектрической керамики конструкционного и инструментального назначения с высокодисперсной структурой возможно при использовании в качестве исходного сырья для спекающихся керамик наноструктурных порошков, приготовленных методом ультразвукового воздействия (УЗВ) [1–3]. До настоящего времени остается малоизученным вопрос о влиянии ультразвуковой обработки исходного порошкового сырья на особенности кристаллической структуры и электрофизические свойства получаемых на его основе пьезокерамик. Исследование механизмов воздействия ультразвуковой механоактивации важно также для дальнейшего прогнозирования свойств керамических материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния ультразвуковой обработки исходных синтезированных порошков на кристаллическую структуру и электрофизические свойства спеченной пьезоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца.

**Экспериментальная часть.** Керамика на основе цирконата-титаната свинца получена путем спекания порошков цирконата-титаната свинца, подвергнутых ультразвуковому воздействию, в лаборатории электронной керамики ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» (г. Минск). Ультразвуковая обработка порошков с целью получения нанопорошков производилась в ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси» (г. Витебск). В качестве источника ультразвуковых колебаний использовался генератор УЗГ-1 с магнитострикционным преобразователем ПМС-1-1, соединенным с акустическими узлами (бустер, камера высокого давления), амплитуда звуковых смещений которых составляла до 30 мкм [3]. В процессе УЗВ варьировалось время обработки, которое составляло 30, 60, 90 мин.

Фазовый состав синтезированных порошков цирконата-титаната свинца после ультразвукового воздействия и керамических образцов после спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа, который производился в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне углов 20–60°. Параметры кристаллической структуры уточнялись методом полнопрофильного анализа. Микроанализ полученных керамических образцов проводился с использованием микроанализатора «Röntec Edwin» (диаметр зондирующего участка – 3 мкм). Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен фаз исследуемых керамических материалов осуществлялось с помощью

растрового электронного микроскопа марки «LEO» фирмы «Карл Цейсс». Диэлектрические измерения образцов были проведены с помощью моста E7-20 на частоте 1 кГц.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно рентгенофазовым исследованиям (рис. 1, а, 2, а), порошки состава  $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}$  (ЦТС) после УЗВ при комнатной температуре имели структуру перовскита с тетрагональной (пространственная группа  $P4mm$ ) и ромбоэдрической (пространственная группа  $R3mR$ ) кристаллической решетками.

Влияние продолжительности ультразвукового воздействия на особенности кристаллической структуры порошков состава  $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}$  и спеченных на их основе керамик производилось на пиках: (002), (200).

Анализ формы пиков (002), (200) порошков после УЗВ (рис. 2, а) указывает на размытость рефлексов (002) тетрагональной фазы и их перекрытие с рефлексами ромбоэдрической фазы. Изучение зависимости уширения дифракционных пиков для дифрактограмм, представленных на рис. 1, а,

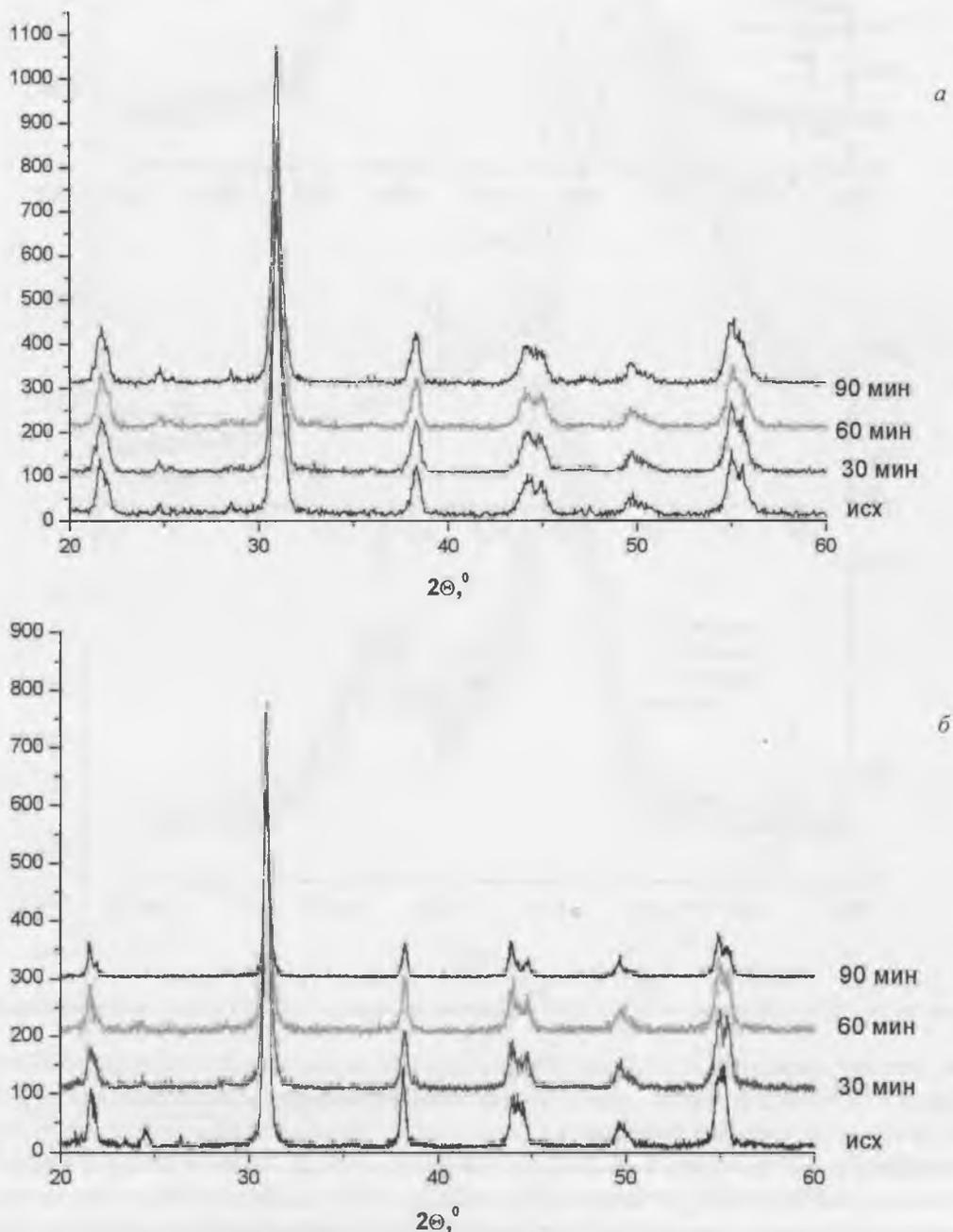


Рис. 1. Вид рентгенограмм порошков ЦТС (а) и образцов ЦТС после спекания (б) в зависимости от времени УЗВ

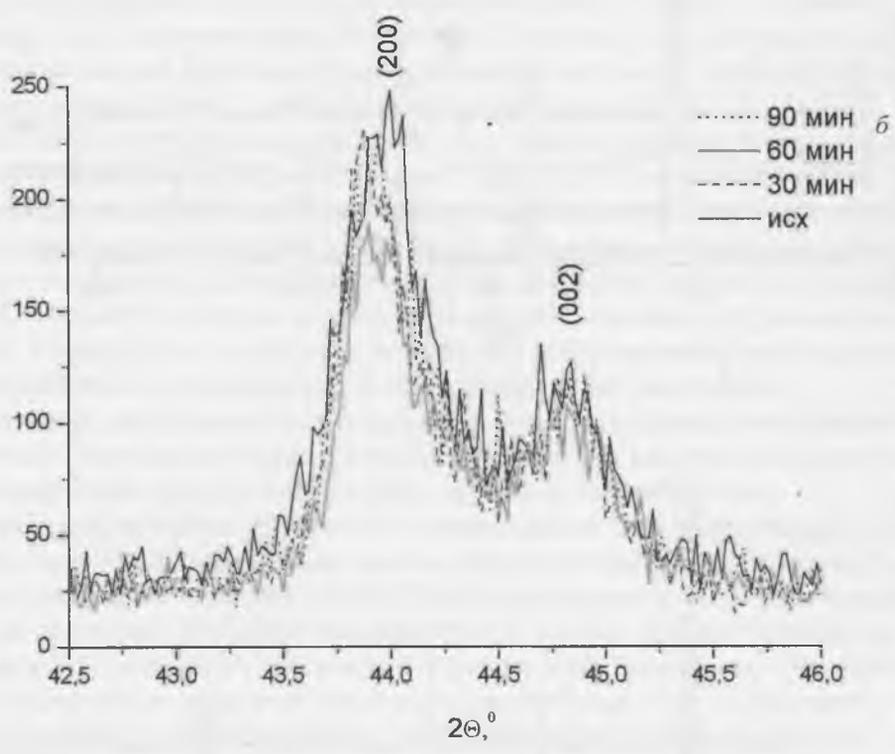
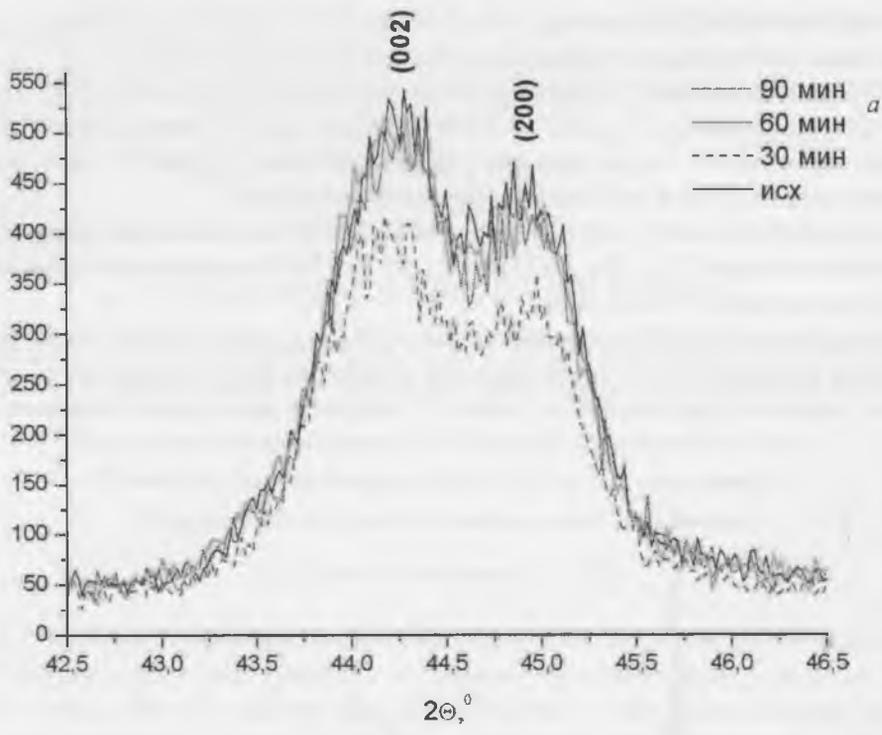


Рис. 2. Форма пиков (002) и (200) порошков ЦТС (а) и керамических образцов ЦТС (б) в зависимости от времени УЗВ

показывает, что при времени УЗВ от 30 до 60 мин степень уширения пиков уменьшается. Это говорит о том, что УЗВ приводит только к увеличению удельной поверхности порошков и не увеличивает число плотности точечных дефектов в кристаллитах. По результатам рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов (рис. 1, б, 2, б) керамические образцы, полученные в результате спекания порошков, подвергнутых ультразвуковому воздействию, содержали только тетрагональную фазу, значения параметров элементарной ячейки которой в зависимости от времени ультразвукового воздействия представлены в таблице.

Параметры элементарной кристаллической ячейки керамики ЦТС тетрагональной фазы

Образцы	Время УЗВ, мин	Параметр элементарной кристаллической ячейки $a$ , Å	Параметр элементарной кристаллической ячейки $c$ , Å	Однородный параметр деформации $\delta$
ЦТС	0	4,0504	4,1175	0,0110
	30	4,0467	4,1245	0,0128
	60	4,0463	4,1267	0,0132
	90	4,0452	4,1245	0,0131

Также в ней показаны значения однородного параметра деформации  $\delta = 2/3(c/a-1)$ , который характеризует степень искажения приведенной перовскитной ячейки вдоль полярной оси в зависимости от времени УЗВ на исходную смесь, согласно которым при увеличении продолжительности

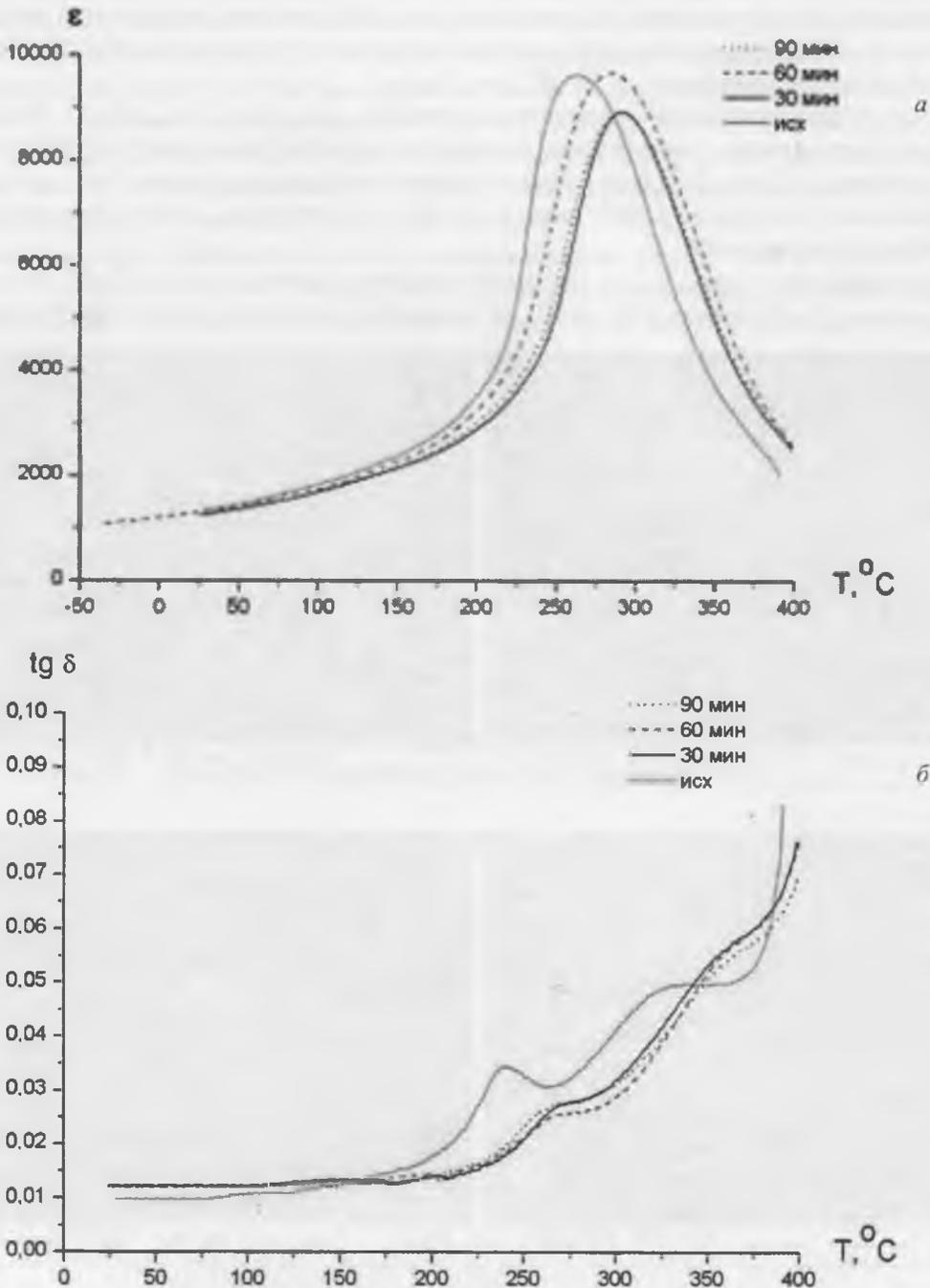


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) образцов ЦТС для различных времен УЗВ

ультразвукового воздействия искажение элементарной кристаллической ячейки ( $\delta$ ) ЦТС-керамик растет. При этом, независимо от продолжительности времени воздействия, наблюдается уменьшение параметра  $a$  кристаллической решетки, в то время как параметр  $c$  для времени воздействия от 0 до 60 мин увеличивается, а затем начинает снижаться. Рост значений однородного параметра деформации для перовскитной ячейки приводит к увеличению относительного удлинения ячейки и, как следствие, к росту значений температур фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик (рис. 3, *a*) [4]. В интервале времени воздействия от 30 до 60 мин температура Кюри смещается на 50–60 °С, что существенно для области практического применения керамик.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование ультразвукового воздействия способствует снижению температуры спекания ЦТС-керамик состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}$  с 1260 до 1200 °С, а также позволяет получить ЦТС-пьезокерамику со значениями тангенса диэлектрических потерь от 0,01 до 0,007, которые превосходят соответствующие параметры керамики исследуемого состава, выпускаемой серийно, по температурной стабильности в интервале температур до 200 °С (рис. 3, *б*).

Микроструктурные исследования порошков состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}$ , не подвергающихся ультразвуковому воздействию, показали, что средний размер частиц перед процессом спекания составлял 1–2 мкм. После их спекания зернистая структура керамик была неоднородна и зерна достигали размеров до 5 мкм (рис. 4, *a*), при этом значения плотности варьировались от 98 до 99 % от теоретической.

Из представленных на рис. 4, *б–г* микрофотографий керамик, которые были получены на основе порошков, обработанных УЗВ, видно, что керамика состоит из плотно упакованных более

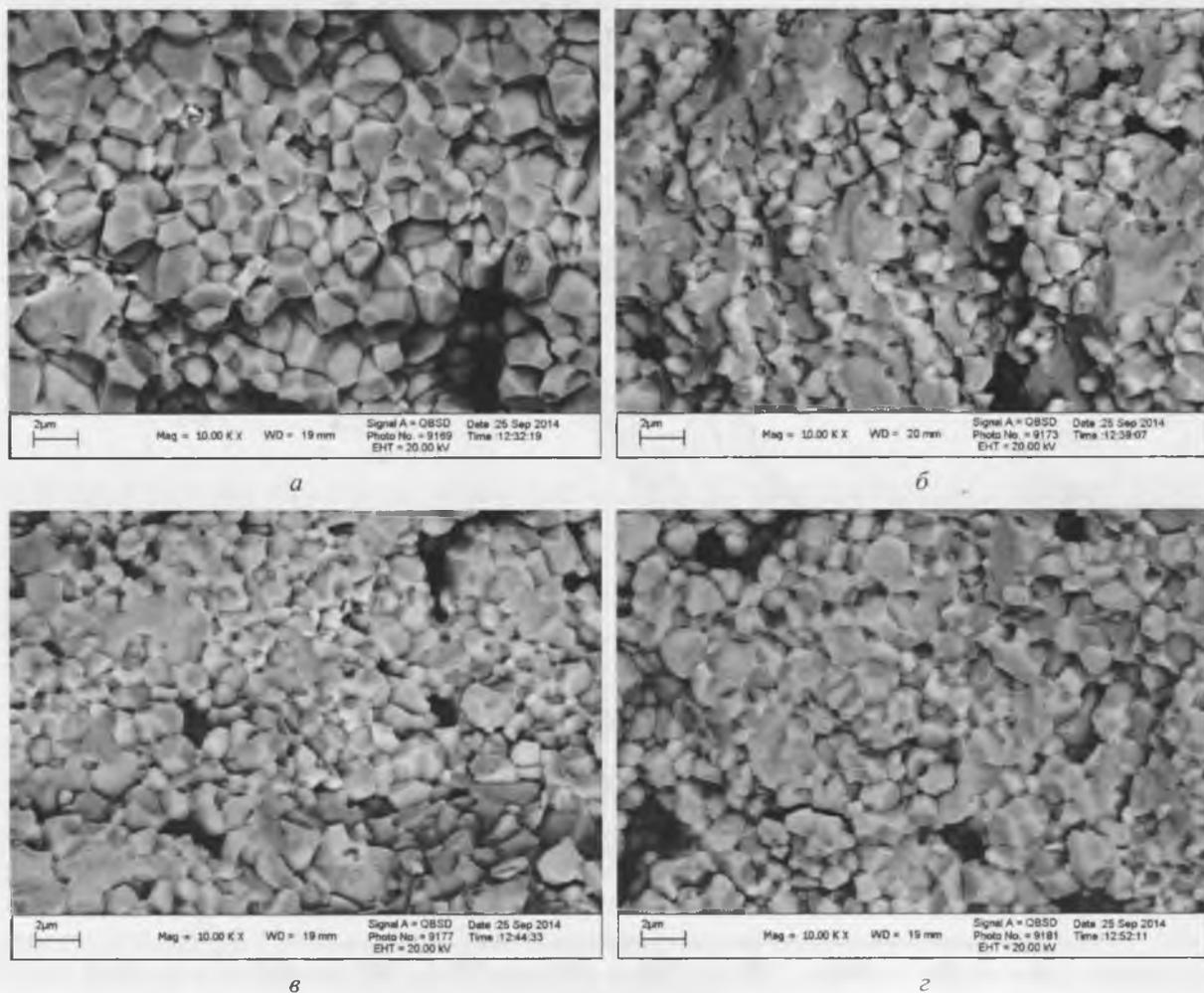


Рис. 4. Микроструктура поверхности излома керамических образцов ЦТС с различным временем механоактивации: *a* – без УЗВ; *б* – УЗВ 30 мин; *в* – УЗВ 60 мин; *г* – УЗВ 90 мин

мелких зерен правильной формы, размеры которых варьируются от 500 нм до 2 мкм. Наибольшую плотность имеют образцы с УЗВ в течение 60 мин. Представленные данные показывают, что в УЗ-керамике, в отличие от керамики, спеченной из порошков, которые не подвергаются ультразвуковому воздействию, формируется ультрадисперсная и более однородная структура. Известно, что чем меньше дисперсия распределения зерен по размерам, тем больше вероятность того, что процессы поляризации пройдут с меньшими механическими напряжениями [5]. Исследования процессов поляризации подтвердили этот факт.

Таким образом, УЗВ способствует формированию наноструктурной керамики с меньшими размерами зерен ( $d_{\text{ср}}$  от 500 нм до 2 мкм) по сравнению с образцами, изготовленными без УЗВ. Это приводит к повышению их трещиностойкости.

**Заключение.** Исследования показали, что применение ультразвукового воздействия на исходный порошок синтезированного состава дает возможность получать пьезоэлектрическую керамику с монокристаллической структурой и заданными физическими свойствами.

Ультразвуковая обработка порошков приводит к снижению температуры спекания пьезокерамик на 60 °С и смещению температуры Кюри на 50–60 °С в сторону больших температур, что увеличивает диапазон рабочих температур устройств, изготовленных на основе керамики. Наилучшие параметры имеют пьезокерамические ЦТС-образцы, полученные с использованием ультразвуковой механоактивации в течение 60 мин:  $\text{tg}\delta = 0,007$ ;  $\epsilon = 1430$ ;  $k_p = 0,61$ ;  $d_{31} = 173 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н. Уменьшение размеров кристаллитов и однородность микроструктуры керамик способствует повышению их трещиностойкости и многократному повышению высокотемпературной прочности.

Использование УЗВ повышает экономичность технологического процесса за счет применения серийного оборудования, сокращения числа операций, а также энерго- и трудоемкости процесса.

## Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований: пер. с англ. / под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса. М., 2002.
2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998.
3. Шилин А. Д., Рубаник В. В., Рубаник В. В. // Перспективные материалы и технологии. Витебск, 2013. С. 630–651.
4. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения. структура, свойства. Минск, 2012.
5. Нанотехнологии: азбука для всех // под ред. Ю.Д. Третьякова. 2-е изд., испр. и доп. М., 2009.

*A. K. LETKO, A. D. SHILIN, G. K. SAUCHUK*

## INFLUENCE ULTRASONIC TREATMENT ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF CERAMICS BASED ON LEAD ZIRCONATE-TITANATE

### Summary

The crystal structure and electrical properties of ceramics obtained from sonicated powders of lead zirconate-titanate were investigated. It is found that ultrasonic treatment of the initial powders allows to obtain piezoelectric ceramics with the monocrystalline structure and desired physical properties.