

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-67-75>



УДК 666.3/.7

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Химико-технологические аспекты повышения функциональных характеристик сегнетожесткой пьезокерамики

М.В. Таланов^{1,*}, М.А. Мараховский²

¹НИИ физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

²НКТБ Пьезоприбор, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*Автор для переписки, e-mail: mtalanov@gmail.com

Аннотация

Цели. Сегнетожесткая пьезоэлектрическая керамика востребована при создании устройств, работающих в силовых режимах: пьезотрансформаторах, ультразвуковых излучателях и пьезодвигателях, что требует сочетания в ней высоких пьезоэлектрических характеристик и механической добротности. В этой работе на примере двух широко распространенных химических систем $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ и $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$ продемонстрированы принципиально различные химико-технологические пути формирования плотной микроструктуры и достижения наилучших, с точки зрения практических применений, наборов диэлектрических, пьезоэлектрических и механических параметров. В случае свинецсодержащей керамики были использованы различные технологии спекания: обычная керамическая, горячее прессование и искровое плазменное спекание. Для повышения функциональных характеристик бессвинцовой керамики был выбран путь, связанный с добавлением медьсодержащего компонента $CuNb_2O_6$ (x) к исходной системе ниобата натрия-калия. Целью настоящей работы стало выявление основных закономерностей формирования микроструктуры и функциональных характеристик сегнетожесткой керамики на основе систем $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ и $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$, при вариации технологических режимов их изготовления.

Материалы. Микроструктура пьезоэлектрической керамики исследовалась методом электронной микроскопии, а функциональные характеристики оценивались по показателям механических и пьезоэлектрических свойств. Значения плотности определялись методом гидростатического взвешивания в октане, относительная диэлектрическая проницаемость была измерена с помощью LCR-метра, а значения пьезоэлектрического коэффициента и механической добротности установлены на основании резонансно-антирезонансного метода.

Результаты. Установлено, что применение технологии искрового плазменного спекания позволяет получить высокоплотные образцы свинецсодержащей керамики с однородной микроструктурой и более чем в два раза возросшими значениями показателя качества (figure-of-merit) для ее использования в устройствах силовой пьезотехники, работающих на частотах пьезорезонанса. Обнаружено, что добавка небольшого количества $CuNb_2O_6$ ($x = 0.025$) к бессвинцовым твердым растворам приводит к образованию в процессе спекания жидкой фазы, в результате чего формируется уплотненная микроструктура с практически предельными для обычной керамической технологии значениями относительной плотности (96%). Наблюдается возрастание как пьезоэлектрических, так и механических свойств, что приводит к двукратному повышению значений показателя качества.

Выводы. Вариация технологических режимов изготовления как свинецсодержащей, так и бессвинцовой сегнетожесткой пьезокерамики позволяет существенно (в два раза) повысить ее функциональные характеристики. Использование метода искрового плазменного спекания при изготовлении свинецсодержащей керамики способствует сокращению как оптимальной температуры процесса на 200 °С, так и продолжительности изотермической выдержки более чем в 20 раз. Такой прием существенно снижает производственные затраты.

Ключевые слова: пьезокерамика, технология спекания, искровое плазменное спекание, микроструктура, пьезоэлектрические свойства, механическая добротность, жидкие фазы, показатель качества

Для цитирования: Таланов М.В., Мараховский М.А. Химико-технологические аспекты повышения функциональных характеристик сегнетожесткой пьезокерамики. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(1):67–75. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-67-75>

RESEARCH ARTICLE

Chemical and technological aspects of increasing the functional characteristics of hard piezoceramics

M.V. Talanov^{1,@}, M.A. Marakhovsky²

¹Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²NKTB Piezopribor, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

@Corresponding author, e-mail: mvtalanov@gmail.com

Abstract

Objectives. Ferroelectrically hard piezoelectric ceramics are in demand for high-power applications in piezotransformers, ultrasonic emitters, and piezo motors, which requires a combination of high piezoelectric characteristics and mechanical quality factors in it. The aim of this research was to reveal the main regularities in the microstructure and functional characteristic formation of ferroelectrically hard piezoceramics based on two widespread chemical systems, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ and $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$, through various technological modes of production. In this study, two fundamentally different technological ways of forming a dense microstructure on the example of above systems have been employed to obtain the best set of dielectric, piezoelectric, and mechanical parameters for practical applications. In the case of lead-containing ceramics, various sintering technologies have been used, including conventional ceramic, hot pressing, and spark plasma sintering.

Methods. The microstructure of the piezoelectric ceramics was investigated using electron microscopy, and the functional characteristics were assessed in terms of mechanical and piezoelectric properties. The density values were determined by hydrostatic weighing in octane, the relative dielectric permittivity was measured using an LCR meter, and the values of the piezoelectric coefficient and mechanical quality factor were gathered using the resonance–antiresonance method.

Results. This research has identified that spark plasma sintering technology makes it possible to obtain high-density samples, which contain a homogeneous microstructure and double the figure-of-merit values, for use in high-power piezoelectric devices that operate at piezoresonance frequencies. It also found that the addition of a small amount of CuNb_2O_6 ($x = 0.025$) to lead-free solid solutions leads to the formation of a liquid phase during sintering, thereby creating a compacted microstructure with relative density values (96%) that have practical limitations in conventional ceramic technology. An increase in both the piezoelectric and mechanical properties, which leads to a twofold increase in the values of the quality indicator, was also observed.

Conclusions. It is possible to increase, and even to double, the functional characteristics of both lead-containing and lead-free ferroelectrically hard piezoceramics by varying the technology used in the manufacturing process. By using spark plasma sintering technology with lead-containing ceramics, it is possible to reduce the optimum sintering temperature by 200 °С and the sintering time by more than 20 times, thus reducing production costs.

Keywords: *piezoceramics, sintering technology, spark plasma sintering, microstructure, piezoelectric properties, mechanical quality factor, liquid phases, figure-of-merit*

For citation: Talanov M.V., Marakhovsky M.A. Chemical and technological aspects of increasing the functional characteristics of hard piezoceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):67–75 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-67-75>

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий наиболее востребованными промышленностью и техникой пьезоэлектрическими материалами являлись керамики на основе системы $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) [1]. Путем химического модифицирования системы PZT удалось получить огромное количество твердых растворов, демонстрирующих разнообразные физические свойства. В зависимости от выбора модификатора керамические твердые растворы могут обладать как сегнетомягкими, так и сегнетожесткими свойствами. Первые наблюдаются у твердых растворов, в которых ионы Zr^{4+} и Ti^{4+} , частично замещены на ионы с большей формальной валентностью, например, на Nb^{5+} , Sb^{5+} или W^{6+} , а вторые – при замещении ионами с меньшей валентностью, например, Fe^{2+} или Mn^{2+} [1–4]. При этом кардинальные различия в физических свойствах пьезоматериалов определяют диапазон их практических применений. Так, для создания высоковольтной техники: ультразвуковых излучателей, пьезотрансформаторов и пьезодвигателей необходима сегнетожесткая пьезокерамика, сочетающая в себе высокие пьезоэлектрические параметры (пьезоэлектрические коэффициенты d_{33} и d_{31} , планарный и толщинный коэффициенты электро-механической связи K_p и K_t) и механическую добротность (Q_m), а также низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [5, 6]. Однако вопрос о роли технологических факторов в формировании микроструктуры и функциональных характеристик сегнетожесткой керамики в литературе освещен в значительно меньшей степени, чем в случае сегнетомягких материалов. Во многом это связано с различным влиянием дефектной подсистемы на рост кристаллитов в процессе спекания: в сегнетожесткой керамике на основе PZT наблюдается замедленный рост зерен [1]. Тем не менее, подбор технологии и режимов спекания способен существенно повлиять на функциональные характеристики сегнетожесткой керамики на основе PZT [7].

Важным направлением в создании сегнетожестких пьезоматериалов является исследование бес-свинцовых твердых растворов со свойствами, близкими к керамике PZT в связи с тем, что последняя содержит в своем составе значительное количество

крайне токсичного элемента – свинца. Одной из наиболее перспективных бессвинцовых систем являются твердые растворы $(\text{Na}_{1-x}, \text{K}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) [1], которые характеризуются относительно высокими значениями пьезоэлектрических откликов ($d_{33} \sim 80$ пКл/Н, $K_p \sim 0.36$) [8]. Для повышения степени сегнетожесткости керамики на основе KNN в структуру перовскита вводят ионы Cu^{2+} в виде различных соединений (CuO , $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ и CuNb_2O_6) [9–11], образующих в процессе спекания жидкие фазы. В результате, происходит значительное снижение оптимальных температур спекания, сохранение стехиометрии заданного состава, повышение относительных плотностей керамики и, как следствие, наблюдается значительное повышение механической добротности Q_m , что благоприятствует их использованию в УЗ-излучателях медицинской и силовой пьезотехники.

Таким образом, как видно из анализа литературы, наиболее распространенные технологические подходы к повышению функциональных характеристик свинецсодержащей (на основе PZT) и бессвинцовой (на основе KNN) сегнетожесткой керамики различаются принципиально. В связи с этим целью настоящей работы стало выявление основных закономерностей формирования микроструктуры сегнетожесткой керамики на основе систем PZT и KNN, при вариации технологических режимов их изготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования стали сегнетожесткие керамики двух систем: $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3\text{--Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $0.5\text{NaNbO}_3\text{--}(0.5\text{--}2x)\text{KNbO}_3\text{--}x\text{CuNb}_2\text{O}_6$. В случае бессвинцовой керамики концентрация CuNb_2O_6 (x) была различной: $x = 0.025, 0.050$ и 0.075 . Детали твердофазного синтеза составов на основе PZT и KNN описаны в работах [12] и [13], соответственно.

Спекание свинецсодержащих образцов проводилось в соответствии со следующими технологиями:

– спекание в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 (*Nabertherm GmbH*, Германия) при атмосферном давлении АТМ (АТМ) при температурах спекания $T_{\text{сп}} = 1150\text{--}1200$ °С;

– спекание методом горячего прессования ГП (НР) с одноосным давлением на установке УССК-1 (НКТБ «Пьезоприбор», Южный федеральный университет, Россия) при температурах спекания $T_{\text{сп}} = 1125\text{--}1175\text{ }^{\circ}\text{C}$;

– искровое плазменное спекание ИПС (SPS) в вакууме при одноосном давлении и импульсах тока на установке SPS515S (*Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.*, Япония) при температурах спекания $T_{\text{сп}} = 930\text{--}970\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спекание бессвинцовых образцов с различной концентрацией CuNb_2O_6 (x) проводилось по обычной керамической технологии при $T_{\text{сп}} = 1100\text{--}1170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Контроль полноты прохождения процесса спекания исследуемой керамики осуществлялся по результатам рентгенофазового анализа (дифрактометры ARL X'TRA (*Thermo Fisher Scientific*, Швейцария) и ДРОН-3.0 (*НИИ Буревестник*, Россия)), снимкам микроструктуры (растровые электронные микроскопы JEOL JSM-6390LA (*JEOL*, Япония) и Hitachi TM1000 (*HITACHI*, Япония)) и по значениям плотности спеченной пьезоэлектрической керамики, определяемой методом гидростатического взвешивания в октане. На рентгенограммах всех изучаемых свинецсодержащих образцов не было следов примесных фаз, а их кристаллическая структура является тетрагональной [12]. Бессвинцовые твердые растворы имеют ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной подъячейкой, а содержание низкоплавкой примесной фазы зависит от концентрации CuNb_2O_6 [13].

Измерительные образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с нанесенными на торцевые части серебросодержащими электродами. Определение основных электрофизических характеристик (d_{31} , K_p , Q_m) предварительно поляризованных образцов осуществлялось при комнатной температуре с использованием прецизионного измерителя импеданса Wayne Kerr 6500B (*Wayne Kerr Electronics*, Великобритания) в соответствии с ОСТ 11 0444 87. Величины относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и $\text{tg}\delta$ измерялись с помощью стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A (*Agilent Technologies*, США). Измерение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} проводилось с помощью системы APC d_{33} -meter (*APC International, Ltd.*, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сегнетожесткая керамика на основе системы PZT

На рис. 1 приведены снимки микроструктуры сегнетожесткой керамики на основе системы PZT, спеченной различными способами. У керамических образцов, спеченных при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдалась полидисперсная структура зерен с включениями в виде пор. При спекании по обычной керамической технологии наблюдается сильно выраженная вторичная

рекристаллизация, усиливающаяся при повышении $T_{\text{сп}}$, а в образцах, спеченных при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается значительное количество стекольной фазы (рис. 1с). Образование стекольной фазы приводит к некоторому снижению экспериментальной плотности и пьезо-диэлектрических характеристик (табл. 1). При этом значения механической добротности возрастают более чем на 15%, относительно величин, наблюдаемых в образцах с максимальной плотностью (при $T_{\text{сп}} = 1170\text{ }^{\circ}\text{C}$). Отметим, что во всем температурном диапазоне спекания керамики наблюдается остаточная пористость.

Керамические образцы, полученные методом ГП, не содержат видимых остаточных пор и имеют плотную структуру (рис. 1d–1f), благодаря прикладываемому в процессе спекания механическому давлению. Но высокая температура (выше $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и большая продолжительность процесса спекания (12 ч) приводят к образованию вторичной рекристаллизации. Отметим, что при этом наблюдается рост крупных кристаллитов, достигающих размеров порядка 20 мкм (рис. 1f), на поверхности которых видны небольшие раковины – места локального плавления жидкой фазы. Формирование неоднородной крупнокристаллитной микроструктуры приводит к снижению как экспериментальной плотности, так и всех основных функциональных характеристик (табл. 1).

Все керамические образцы, спеченные методом ИПС, обладали однородной микроструктурой без видимых включений стеклофазы и размерами зерен, не превышающими 5 мкм (рис. 1g–1i). По-видимому, такая мелкозернистая микроструктура керамики обусловлена сочетанием приложенного механического давления в процессе спекания и малой его продолжительностью. Отметим, что увеличение температуры спекания до $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ не приводит к значительному повышению среднего размера зерна, однако возрастает степень совершенства формы кристаллитов. При этом значения экспериментальной плотности и всех основных функциональных характеристик увеличиваются (табл. 1). Наибольшее влияние рост температуры спекания оказывает на повышение диэлектрических свойств – более чем на 30% при изменении $T_{\text{сп}}$ от $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $970\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это может быть связано с изменением электропроводности границ зерен, что требует дальнейшего исследования методами диэлектрической спектроскопии.

Выбор технологии и режима спекания в наибольшей мере отразился на значениях механической добротности: в случае керамики, спеченной методом ИПС, Q_m превышает 1000, что на 70–140% больше величин, характерных для других образцов (табл. 1). При этом различия в значениях d_{31} образцов, спеченных по различным технологиям (но при

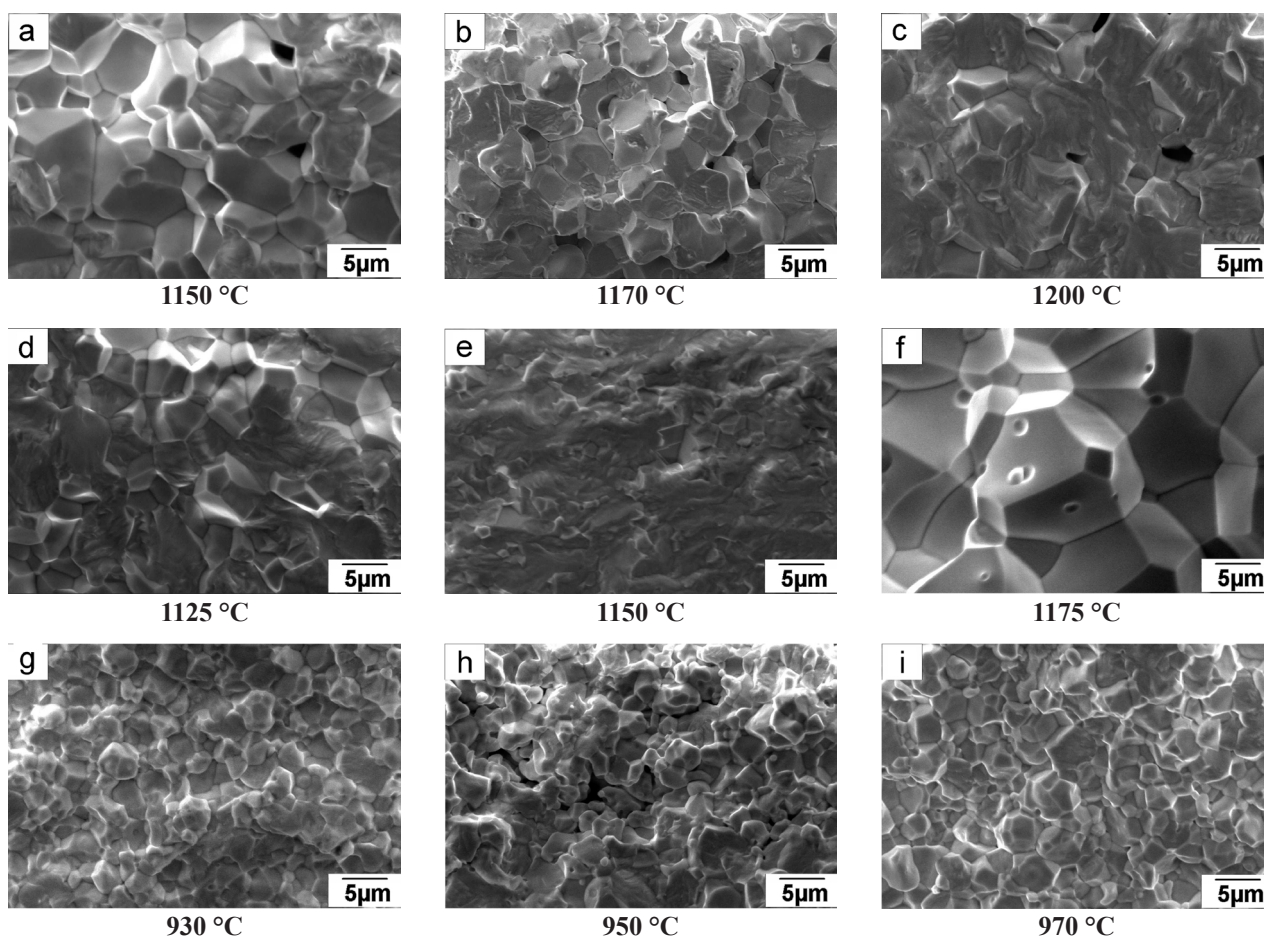


Рис. 1. Фрагменты микроструктуры керамики на основе PZT, спеченной по различным технологиям: ATM (a–c), ГП (d–f) и ИПС (g–i).

Fig. 1. Fragments of the microstructure of PZT-based ceramics sintered using various technologies: ATM (a–c), HP (d–f), and SPS (g–i).

Таблица 1. Экспериментальная плотность и основные диэлектрические, пьезоэлектрические и механические характеристики сегнетожесткой керамики на основе PZT, спеченной по различным технологиям

Table 1. Experimental density and main dielectric, piezoelectric, and mechanical characteristics of ferroelectrically hard ceramics based on PZT sintered using various technologies

Способ спекания Sintering technology	Температура спекания, °C Sintering temperature, °C	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	d_{31} , пКл/Н d_{31} , pC/N	Q_m
АТМ	1150	7.73	1292	115	449
	1170	7.80	1307	125	538
	1200	7.78	1297	119	624
ГП / HP	1125	7.67	1399	122	545
	1150	7.72	1415	130	644
	1175	7.70	1387	127	576
ИПС / SPS	930	7.91	1153	119	912
	950	7.94	1349	127	1012
	970	7.98	1514	129	1090

оптимальных $T_{сн}$), не превышают экспериментальной погрешности. Керамики, спеченные методом ИПС, характеризуются более чем в два раза возросшими значениями показателя качества (figure-of-merit) $FOM = K^2 \cdot Q_m$ (где, K – один из коэффициентов электромеханической связи, в зависимости от типа устройства) [14], в сравнении керамикой, спеченной по обычной керамической технологии.

Анализ литературных данных [15–17], посвященных установлению корреляций между технологией изготовления керамики, средним размером кристаллитов и макроскопическими откликами (диэлектрическими, пьезоэлектрическими, механическими) пьезокерамики, позволил выделить наиболее существенные факторы, влияющие на проявление физических свойств. Среди них отметим изменения конфигурации и размеров доменов, а также эффект пиннинга доменных стенок, который может усиливаться как за счет увеличения концентрации кислородных вакансий, так и при уменьшении размера кристаллитов и, соответственно, увеличении площади межкристаллитных границ, которые могут выступать также в качестве центров пиннинга [17]. Однако в нашем случае при столь резком возрастании Q_m не наблюдается какого-либо снижения значений d_{31} . При этом керамики, спеченные методами ИПС и АТМ, характеризуются очень близкими параметрами петель диэлектрического гистерезиса [18], что указывает на отсутствие каких-либо значительных перестроек доменной структуры. С другой стороны, возможна ситуация, при которой смена режимов спекания приводит к развитию нескольких процессов, различным образом влияющих на макроскопические отклики: например, возрастание плотности границ 90° -ных доменов [15] и усиление пиннинга межкри-

сталлитными границами при уменьшении среднего размера зерна. Отметим, что на сегодняшний день нет однозначного понимания взаимосвязи между размерами кристаллитов и поведением диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, а установленные корреляции даже в пределах одной химической системы PZT носят противоречивый характер [19].

Сегнетожесткая керамика на основе системы KNN

На рис. 2 приведены снимки микроstructures сегнетожесткой керамики на основе системы KNN с различными концентрациями CuNb_2O_6 (x). Видно, что добавление даже небольшого количества CuNb_2O_6 (рис. 2а, 2b) приводит к формированию уплотненной микроstructures со значительным содержанием стеклофазы и отдельными крупными кристаллитами. Как показано в [13], добавление CuNb_2O_6 в систему KNN приводит к появлению примесной фазы $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$. Это соединение имеет невысокую температуру плавления (1050°C), что способствует образованию жидких фаз при спекании и, как следствие, повышению плотности керамики [20]. Относительная плотность образцов с $x = 0.025$ достигает 96%, что является практически предельным результатом для немодифицированной керамики KNN даже при использовании ИПС [21]. В результате удастся добиться повышения основных функциональных характеристик (в сравнении с немодифицированной керамикой KNN, спеченной по обычной керамической технологии [8]): диэлектрических и пьезоэлектрических на $\sim 10\%$, а механической добротности на 60% (табл. 2).

Дальнейшее увеличение концентрации CuNb_2O_6 до $x = 0.050$ (рис. 2с, 2d) и 0.075 (рис. 2е, 2f) приводит к резкому возрастанию содержания примесной

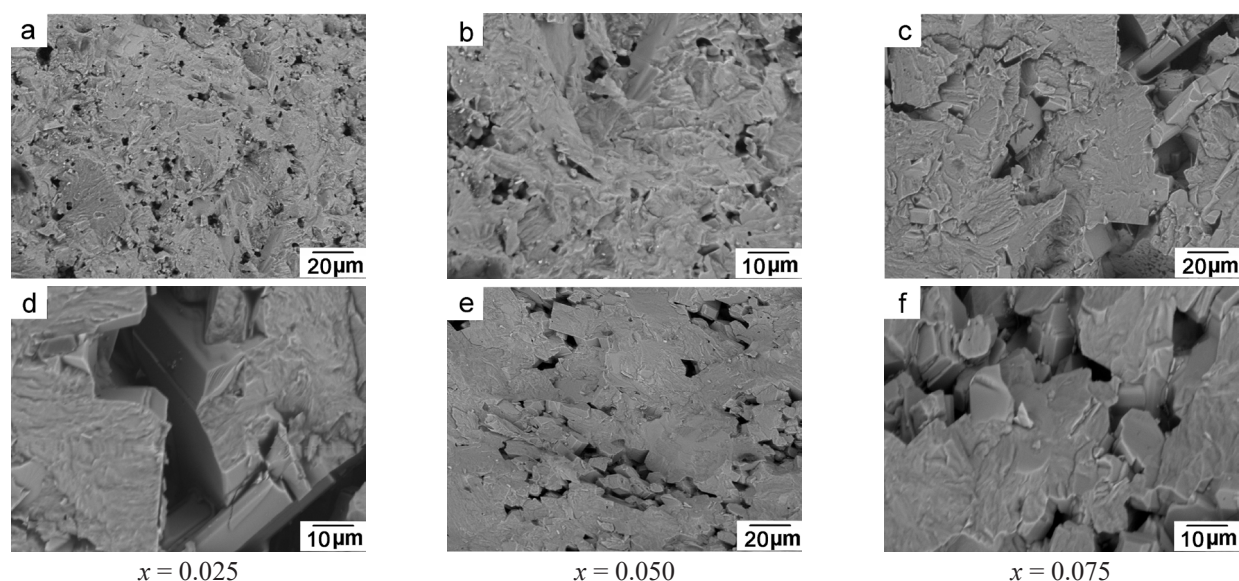


Рис. 2. Фрагменты микроstructures керамики на основе KNN с различными концентрациями CuNb_2O_6 (x).
Fig. 2. Fragments of the microstructure of KNN-based ceramics with different concentrations of CuNb_2O_6 (x).

Таблица 2. Экспериментальная плотность и основные диэлектрические, пьезоэлектрические и механические характеристики сегнетожесткой керамики на основе KNN с различными концентрациями CuNb_2O_6 (x)
Table 2. Experimental density and main dielectric, piezoelectric, and mechanical characteristics of ferroelectrically hard ceramics based on KNN with different concentrations of CuNb_2O_6 (x)

x	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	d_{33} , пКл/Н d_{33} , pC/N	Q_m
0.025	4.36	343	88	211
0.050	3.65	253	43	314
0.075	3.55	332	26	290

фазы [13] и значительному снижению относительной плотности керамики до значений менее 80%. При этом наблюдаются отдельные кристаллиты кубической формы с размерами, превышающими 20 мкм (рис. 2с, 2d), что свойственно для керамики KNN с добавлением Cu-содержащих добавок, образующих жидкие фазы [10, 11, 22]. Для керамики обоих составов характерны скопления пор вокруг крупных кристаллитов, что, вероятно, связано с тем, что их чрезмерный рост происходил за счет жидкой фазы, на месте которой впоследствии образовались многочисленные пустоты. Как показано в работе [23] на примере Al_2O_3 с добавками CaO и TiO_2 , провоцирующими образование жидких фаз в процессе спекания, увеличение содержания последних приводит к резкому возрастанию количества кристаллитов, что препятствует их чрезмерному росту и способствует формированию более однородной микроструктуры (рис. 2е, 2f). Величины пьезоэлектрических параметров претерпевают резкое падение с ростом x, при этом величина Q_m возрастает на 50% (табл. 2).

Отметим, что в настоящей работе керамика на основе KNN изготовлена путем твердофазного синтеза со спеканием по обычной керамической технологии. Однако использование технологий ГП и ИПС позволяет существенно поднять значения основных пьезоэлектрических характеристик немодифицированной керамики KNN – в случае d_{33} в два раза. По этой причине актуальным является дальнейшее исследование влияния режимов спекания на свойства сегнетожесткой керамики на основе KNN с добавками CuNb_2O_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены особенности микроструктуры сегнетожесткой пьезокерамики на основе систем PZT и KNN при вариации химико-технологических режимов их изготовления. В случае свинецсодержащей керамики нами были использованы три различные технологии спекания АТМ, ГП и ИПС, в рамках каждой из них проведена оптимизация режимов изготовления с целью получения образцов с максимальной плотностью и наилучшими сочетаниями функциональных

характеристик. Установлено, что для применения изучаемой сегнетожесткой керамики в устройствах силовой пьезотехники, работающих на частотах пьезорезонанса, оптимальной технологией является ИПС. Керамики, спеченные указанным методом, характеризуются высокой плотностью, однородной микроструктурой и более чем в два раза возросшими значениями FOM, в сравнении с керамикой, спеченной по обычной керамической технологии. Кроме того, использование ИПС позволило снизить оптимальную температуру спекания на 200 °С, а время спекания более чем в 20 раз, что способствует сокращению производственных затрат. Также эта технология может использоваться для изготовления многослойных преобразователей с низковольтным управляющим напряжением, при которой спекание керамических слоев и вжигание токопроводящих электродов объединяются в одну технологическую операцию.

Для повышения функциональных характеристик бессвинцовой керамики нами был выбран другой путь, связанный с добавлением к базовой системе KNN медьсодержащей добавки CuNb_2O_6 (x), способствующей появлению в процессе спекания жидких фаз. Установлено, что при $x = 0.025$ формируется уплотненная микроструктура с практически предельными для обычной керамической технологии значениями относительной плотности (96%). В результате наблюдается возрастание как пьезоэлектрических, так и механических свойств, что приводит к двукратному повышению значений показателя качества FOM, в сравнении с керамикой KNN. Это свидетельствует о перспективности дальнейших исследований по выбору технологии и режимов спекания бессвинцовой керамики на основе изученной системы.

Таким образом, на основании выполненного исследования установлено, что выбор химико-технологических режимов изготовления как свинецсодержащей, так и бессвинцовой сегнетожесткой пьезокерамики позволяет существенно (в два раза) повысить ее функциональные характеристики.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Г.М. Константинову за получение снимков микроструктуры бессвинцовой

керамики. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032), (BAZ0110/20-3-071F).

Acknowledgments

The authors are grateful to G.M. Konstantinov for obtaining microstructure images of lead-free ceramics. The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State task in the field of scientific activity, scientific project No. 0852-2020-0032), (BAZ0110/20-3-071F).

Вклад авторов

М.В. Таланов – изготовление и экспериментальное исследование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамических образцов, интерпретация экспериментальных результатов, написание текста статьи;

М.А. Мараховский – изготовление и экспериментальное исследование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамических образцов, исследование и описание микроструктуры керамики на основе системы цирконата-титаната свинца, обсуждение результатов измерений.

Authors' contribution

M.V. Talanov – production and experimental study of dielectric and piezoelectric properties of ceramic samples, interpretation of experimental results, writing the text of the article;

M.A. Marakhovsky – production and experimental study of the dielectric and piezoelectric properties of ceramic samples, study, and description of the microstructure of ceramics based on the lead zirconate–titanate system, discussion of measurement results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press; 1971. 317 p.
- Tan Q., Li J., Viehland D. Role of lower valent substituent-oxygen vacancy complexes in polarization pinning in potassium-modified lead zirconate titanate. *Appl. Phys. Lett.* 1999;75(3):418–420. <https://doi.org/10.1063/1.124394>
- Feng Y., Wu J., Chi Q., Li W., Yu Y., Fei W. Defects and Aliovalent Doping Engineering in Electroceramics. *Chem. Rev.* 2020;120(3):1710–1787. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00507>
- Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. *Новые пьезокерамические материалы*. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета; 1983. 160 с.
[Fesenko E.G., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. *Novyye p'ezokeramicheskie materialy (New piezoceramic materials)*. Rostov-on-Don: Rostov University; 1983. 160 p. (in Russ.)]
- Zhang S., Xia R., Lebrun L., Anderson D., Shroud T.R. Piezoelectric materials for high power, high temperature applications. *Mater. Lett.* 2005;59(27):3471–3475. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.016>
- Lee H.J., Zhang S., Bar-Cohen Y., Sherrit S. High Temperature, High Power Piezoelectric Composite Transducers. *Sensors*. 2014;14(8):14526–14552. <https://doi.org/10.3390/s140814526>
- Kamel T.M., de With G. Poling of hard ferroelectric PZT ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2008;28(9):1827–1838. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.023>
- Egerton L., Dillon D. M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1959;42(9):438–442. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>
- Yang M.-R., Tsai C.-C., Hong C.-S., Chu S.-Y., Yang S.-L. Piezoelectric and ferroelectric properties of CN-doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.* 2010;108(9):094103. <https://doi.org/10.1063/1.3493732>
- Park B.C., Hong I.K., Jang H.D., Tran V.D.N., Tai W.P., Lee J.-S. Highly enhanced mechanical quality factor in lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics by co-doping with $K_{5/4}Cu_{1/3}Ta_{10}O_{29}$ and CuO. *Mater. Lett.* 2010;64(14):1577–1579. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.031>
- Park H.-Y., Choi J.-Y., Choi M.-K., Cho K.-H., Nahm S., Lee H.-G., Kang H.-W. Effect of CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008;91(7):2374–2377. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02408.x>
- Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovskiy V.A. Study of the influence of technological factors on improving the efficiency of ferroelectrically hard piezoceramic material PCR-8. *Ferroelectrics*. 2020;560(1):1–6. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722875>
- Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе $Na_{1-x}K_xNbO_3$ в системе $CuNb_2O_6-NaNbO_3-KNbO_3$. *Неорган. матер.* 2016;52(10):1134–1140. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100183>
[Talanov M.V., Shikina L.A., Reznichenko L.A. Synthesis and properties of $Na_{1-x}K_xNbO_3$ -based solid solutions in the $CuNb_2O_6-NaNbO_3-KNbO_3$ system. *Inorg. Mater.* 2016;52(10):1063–1069. <https://doi.org/10.1134/S0020168516100186>]
[Original Russian Text: Talanov M.V., Shikina L.A., Reznichenko L.A. Synthesis and properties of $Na_{1-x}K_xNbO_3$ -based solid solutions in the $CuNb_2O_6-NaNbO_3-KNbO_3$ system. *Neorgan. Materialy*. 2016;52(10):1134–1140 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100183>]
- Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2015;35(6):1659–1681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
- Zheng P., Zhang J.L., Tan Y.Q., Wang C.L. Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled $BaTiO_3$ ceramics. *Acta Materialia*. 2012;60(13–14):5022–5033. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.015>
- Huan Y., Wang X., Fang J., Li L. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2014;34(5):1445–1448. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.030>
- Sakaki C., Newalkar B.L., Komarneni S., Uchino K. Grain Size Dependence of High Power Piezoelectric Characteristics in Nb Doped Lead Zirconate Titanate Oxide Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001;40(12R):6907–6910. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.6907>

18. Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В., Мараховский В.А. Влияние методов спекания на диэлектрический гистерезис сегнетожесткого пьезокерамического материала на основе цирконата-титаната свинца. *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2020;84(11):1667–1669. <https://doi.org/10.31857/S0367676520110186>

[Marakhovskiy M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovskiy V.A. Effect of the Type of Sintering on the Dielectric Hysteresis of a Hard Piezoceramic Material based on Lead Zirconate Titanate. *Bull. Russ. RAS. Sciences: Physics.* 2020;84(11):1419–1421. <https://doi.org/10.3103/S1062873820110179>]

[Original Russian Text: Marakhovskiy M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovskiy V.A. Effect of the Type of Sintering on the Dielectric Hysteresis of a Hard Piezoceramic Material based on Lead Zirconate Titanate. *Izv. RAN. Seriya Fizicheskaya.* 2020;84(11):1667–1669. <https://doi.org/10.31857/S0367676520110186>]

19. Randall C.A., Kim N., Kucera J.-P., Cao W., Shrout T.R. Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998;81(3):677–688. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02389.x>

20. Matsubara M., Yamaguchi T., Sakamoto W., Kikuta K., Yogo T., Hirano S. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na)(Nb,Ta) O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005;88(5):1190–1196. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00229.x>

21. Zhang B.P., Li J.-F., Wang K., Zhang H. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in Na_xK_{1-x}NbO₃ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006;89(5):1605–1609. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00960.x>

22. Ahn C.-W., Lee H.-Y., Han G., Zhang S., Choi S.-Y., Choi J.-J., Kim J.-W., Yoon W.-H., Choi J.-H., Park D.-S., Hahn B.-D., Ryu J. Self-Growth of Centimeter-Scale Single Crystals by Normal Sintering Process in Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics. *Sci. Rep.* 2015;5:17656. <https://doi.org/10.1038/srep17656>

23. Hong S.H., Kim D.Y. Effect of Liquid Content on the Abnormal Grain Growth of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001;84(7):1597–1600. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00883.x>

Об авторах:

Таланов Михаил Валерьевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, д. 194). E-mail: mvtalanov@gmail.com. Scopus Author ID 53164920700, Researcher ID P-8971-2019, <https://orcid.org/0000-0002-5416-9579>

Мараховский Михаил Алексеевич, к.т.н., начальник сектора Научного конструкторско-технологического бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, д. 10). E-mail: marmisha@mail.ru. Scopus Author ID 57210826910.

About the authors:

Mikhail V. Talanov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher, Research Institute of Physics, Southern Federal University (194, Stachki pr., Rostov-on-Don, 344090, Russia). E-mail: mvtalanov@gmail.com. Scopus Author ID 53164920700, Researcher ID P-8971-2019, <https://orcid.org/0000-0002-5416-9579>

Mikhail A. Marakhovskiy, Cand. Sci. (Eng.), Head of Sector, Scientific Design and Technological Bureau Piezopribor, Southern Federal University (10, Milchakova ul, Rostov-on-Don, 344090, Russia). E-mail: marmisha@mail.ru. Scopus Author ID 57210826910.

*Поступила: 28.10.2020; получена после доработки: 06.01.2021; принята к опубликованию: 03.02.2021.
The article was submitted: October 28, 2020; approved after reviewing: January 06, 2021; accepted for publication: February 03, 2021.*