

05;12

Прочность и электрофизические свойства фторсодержащей ниобатной сегнетокерамики

© М.И. Коваленко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская,
В.А. Алешин, Л.А. Шилкина, С.О. Крамаров

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета
Ростовский государственный педагогический университет
E-mail: mary@tdu.donpac.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2000 г.
В окончательной редакции 5 июля 2000 г.

Установлено, что присутствие в ниобатной сегнетокерамике фторидной примеси резко ухудшает ее механические и электрофизические свойства. Это связано с образованием стеклофазы и формированием неоднородной микроструктуры — источников локальных напряжений структурных элементов. Сделано заключение о возможности изготовления целостных образцов ниобатной сегнетокерамики из технического Nb_2O_5 только при минимальном ($< 0.2 \text{ mas.}\%$) содержании примеси фтора.

Расширение элементной базы современной пьезотехники за счет освоения новых сегнетокерамик (СК) на основе ниобатов щелочных металлов (ниобатных СК–НСК) позволило разработать и создать ряд ультразвуковых преобразователей и устройств на объемных и поверхностных волнах для работы в ранее ”труднодоступном” сверхвысокочастотном диапазоне. Это стало возможным благодаря сочетанию параметров, не реализуемому в известных, широко используемых ЦТС-системах: низкой диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \leq 100$) при достаточно высоком коэффициенте электромеханической связи ($K_p \geq 0.35$), высокой скорости звука ($V_R \sim 6 \text{ km/s}$) и широком спектре значений механической добротности ($Q_M = 50 \div 1500$) [1]. Со спецификой таких применений связана необходимость изготовления активных элементов в виде очень тонких пластин, что выдвинуло особые требования к их прочностным свойствам. В НСК, из-за склонности к саморазру-

шению [2], последние, по существу, становятся определяющими при выборе эксплуатационных возможностей материалов и изделий. В связи с этим знание причин, ухудшающих механические характеристики, и условий, обеспечивающих их оптимальность в НСК, актуально.

В [3] нами установлено существенное влияние фтора (примесь в Nb_2O_5) на состояние микроструктуры, механические и электрофизические свойства НСК. Ввиду отсутствия в то время в паспортных данных завода-изготовителя Nb_2O_5 квалификации "Нбо-Пт" точного количественного содержания F, установить закономерности изменения физических свойств НСК при его концентрационных вариациях не представлялось возможным. В связи с этим действие указанной примеси моделировалось нами введением в бесфтористые партии Nb_2O_5 специально синтезированных Nb_3O_7F и KF. В последние годы содержание F приводится в сопроводительной документации. Это позволило более обоснованно проследить за поведением эксплуатационных параметров НСК.

В качестве объекта выбран разработанный нами на основе твердых растворов (ТР) системы $(Na, Li)NbO_3$ материал ПКР-35. По стандартным методикам проведена оценка микроструктуры; определены параметры, объемы (V') и деформации (δ) элементарных ячеек, соотношение сосуществующих фаз μ (отношение концентраций ромбоэдрической Rh - и ромбической R -фаз); плотности (измеренная ρ_1 , рентгеновская ρ_2 , относительная ρ_3); электрофизические характеристики образцов. Испытания прочности образцов выполнены методом коаксиального изгиба, при этом оценивалась величина σ — предел механической прочности на растяжение.

На рис. 1–4 приведены значения структурных, электрофизических, механических характеристик, плотностей и прочности образцов, полученных из Nb_2O_5 квалификации "Нбо-Пт" с различным содержанием F (по паспортным данным завода-изготовителя), а также составов из Nb_2O_5 ("осч"), изготовленного разными предприятиями, в шихту которых на стадии смешивания исходных компонентов искусственно введены фторидные добавки. Как свидетельствуют экспериментальные данные, увеличение содержания фторидной примеси в ТР приводит к резкому ухудшению $\rho_1\rho_3\sigma$ НСК, а при больших ее содержаниях ($0.2 \div 0.4 \text{ мас.}\%$) — к растрескиванию образцов. Такой же результат получен и для ТР, синтезированных из крупной и мелкой фракций Nb_2O_5 , выделенных путем сепарации в процессе промывания порошка

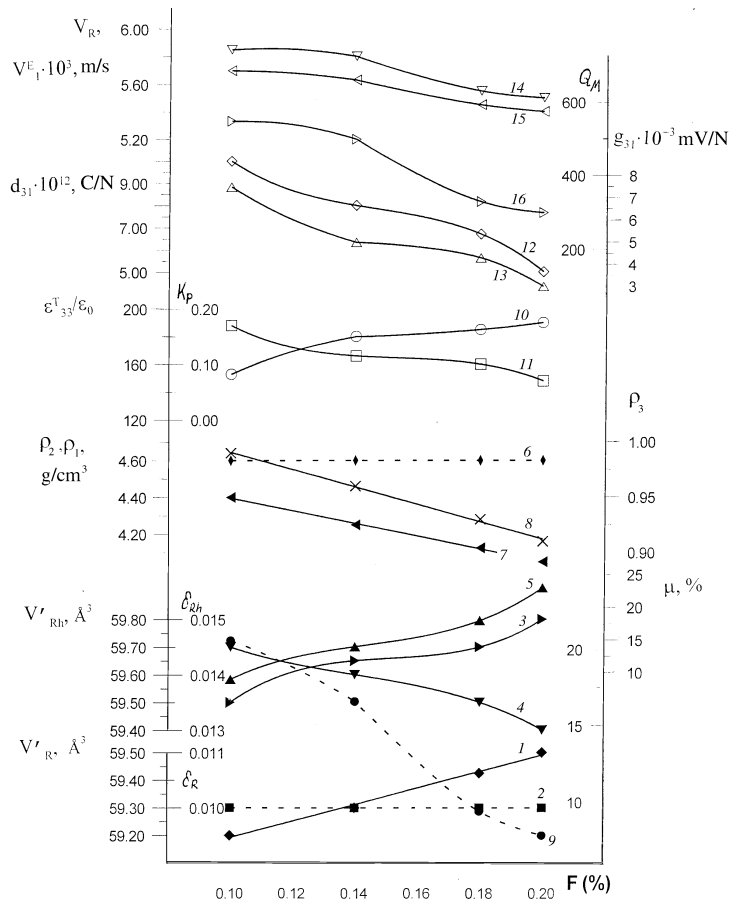


Рис. 1. Зависимость структурных, электрофизических, механических характеристик, плотностей и прочности образцов ТР от содержания фтора в Nb_2O_5 квалификации "НбО-Пт" (по паспортным данным завода-изготовителя): 1 — V'_R , 2 — δ_R , 3 — V'_{Rh} , 4 — δ_{Rh} , 5 — μ , 6 — ρ_2 , 7 — ρ_1 , 8 — ρ_3 , 9 — σ , 10 — $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 11 — K_p , 12 — d_{31} , 13 — g_{31} , 14 — V_R , 15 — V_1^E , 16 — Q_m ; V_1^E — скорость звука, d_{31} — пьезомодуль, g_{31} — пьезочувствительность; V_R , V_1^E — скорости звука (скорости распространения продольной моды колебаний), определяемые на пьезоэлементах различных типоразмеров: дисках (V_R), квадратных пластинах или брусках (V_1^E).

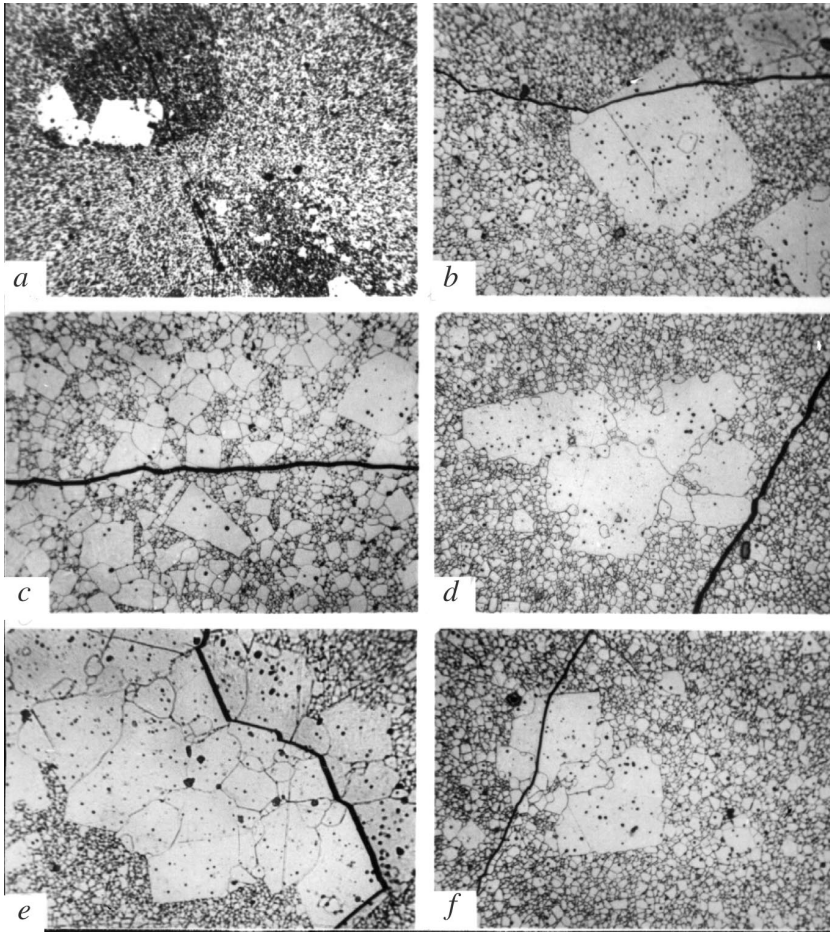


Рис. 2. Процесс трещинообразования в ниобатной керамике.

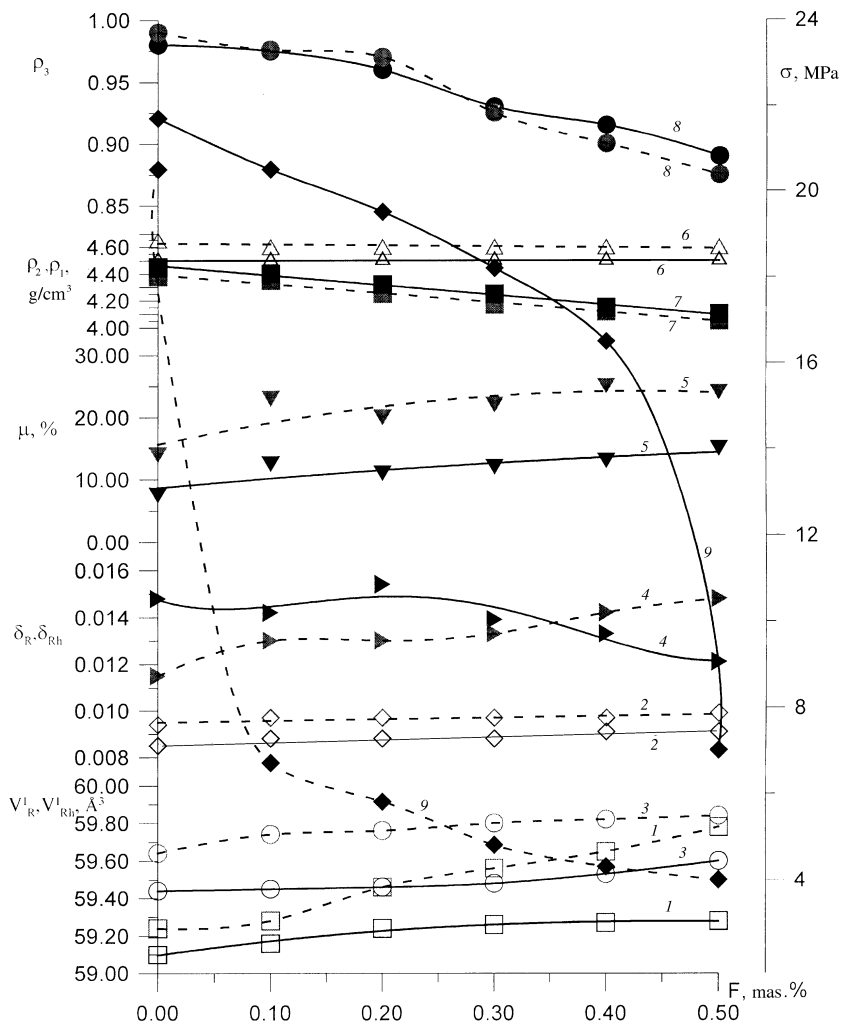


Рис. 3. Зависимость структурных, механических характеристик, плотностей и прочности образцов от содержания фтора при искусственном введении Nb_3O_7F в ТР (Nb_2O_5) — "осч", изготовлен: г. Апатиты — сплошная линия, г. Москва, Институт стали и сплавов — пунктир): 1 — V'_R , 2 — δ_R , 3 — V'_{Rh} , 4 — δ_{Rh} , 5 — μ , 6 — ρ_2 , 7 — ρ_1 , 8 — ρ_3 , 9 — σ .

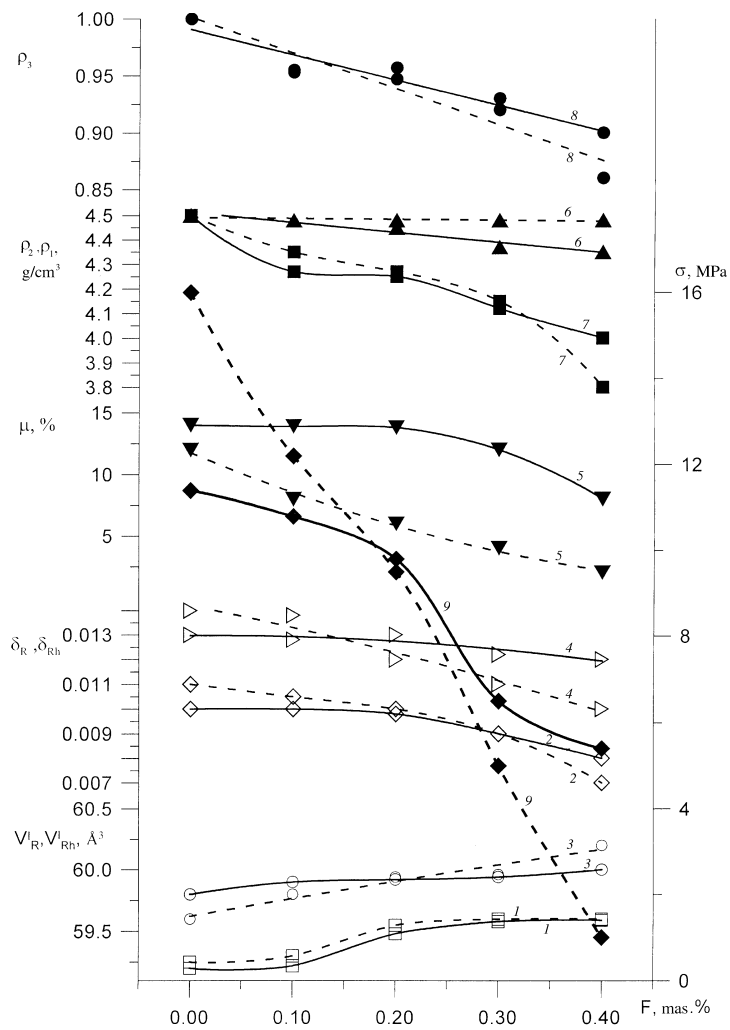


Рис. 4. Зависимость структурных, механических характеристик, плотностей и прочности образцов с различным содержанием фтора при модифицировании TP KF (Nb_2O_5 — "осч", изготовлен: г. В. Пышма — сплошная линия, С.-Петербург, "Красный химик" — пунктир): 1 — V'_R , 2 — δ_R , 3 — V'_{Rh} , 4 — δ_{Rh} , 5 — μ , 6 — ρ_2 , 7 — ρ_1 , 8 — ρ_3 , 9 — σ .

через сито 0053. В первом случае образцы отличались меньшей прочностью, чем приготовленные из тонкодисперсного порошка, что явилось следствием разного содержания F: большего в крупной фракции (по результатам термогравиметрических исследований).

Наблюдаемое может быть объяснено следующим. Анализ микроструктуры опытных образцов показал, что увеличение примеси F в Nb_2O_5 приводит к образованию и неравномерному распределению жидкой фазы [4] и к формированию крайне неоднородной микроструктуры с новыми элементами — конгломератами зерен, появлению нового типа рекристаллизации — вторичной прерывистой с ростом отдельных зерен (отличающегося химического состава [3]) до гигантских размеров [5]. Все это делает рассматриваемое ТР гетерофазными (с присутствующими кристаллическими фазами различного состава, жидкой фазой различных типов [4], газообразной фазой в порах). В этом случае, как указывалось нами в [2], из-за естественной разницы в коэффициентах термического расширения каждой из сосуществующих фаз и анизотропной деформации кристаллитов нагревание или охлаждение образцов приведет к возникновению локальных напряжений структурных элементов, величина которых будет зависеть как от величины этой разницы, так и от температуры. Развитие указанных напряжений приводит к формированию трещин, разупрочняющих образцы. Рис. 2 иллюстрирует процесс трещинообразования в НСК. Как видно из рисунка, трещины возникают либо вблизи единичных крупных зерен (*a*), либо проходят по ним (*b*), либо образуются в местах скопления или конгломератов (*c*). В отдельных случаях трещины проходят по межзеренным границам (*d*), но чаще раскалывают зерно в целом (*e*). Большое количество формируется вблизи границ раздела зерен различной природы или находящихся на различных стадиях рекристаллизации (*f*). Десквамация (чешуйчатое облущивание) образцов описываемых керамик при их охлаждении после спекания также объясняется образованием трещин в поверхностных слоях из-за дислокации здесь наиболее крупных зерен и бурного их роста при термообработке. Обращает на себя внимание факт изменения соотношения концентрации *Rh*- и *R*-фаз ТР (рис. 3, 4). Это свидетельствует о деформации фазовой диаграммы исходной системы при насыщении ТР фтором. При этом увеличение μ наблюдается при возрастании F в Nb_2O_5 . "Нбо-Пт" или искусственным введением Nb_3O_7F в Nb_2O_5 "осч". Уменьшение μ отмечено, когда ТР модифицировали KF или производили сепарацию Nb_2O_5 . В последних случаях, вероятно,

дополнительное влияние на фазовые равновесия в ТР оказывают химический состав добавки и дисперсность Nb_2O_5 . С разупрочнением керамики и сдвигом фазовых равновесий в исходной системе ТР, несомненно, связано и ухудшение электрофизических характеристик ТР. Так, из рис. 1, 2 видно, что увеличение F в Nb_2O_5 приводит к уменьшению K_p , d_{31} , g_{31} , V_R , Q_M , повышению $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, что значительно ухудшает эксплуатационные возможности НСК. Таким образом, очевидно, что целостную керамику НСК можно получить из технического Nb_2O_5 только при минимальном ($< 0.2 \text{ mas.}\%$) содержании в нем фтора.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 99–02–17575).

Список литературы

- [1] Фесенко Е.Г., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. № 11. С. 2262–2266.
- [2] Бондаренко Е.И., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 9. С. 1771–1774.
- [3] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1988. Т. 24. № 10. С. 1708–1715.
- [4] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Сб. материалов 7-го междунар. семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. В. 6. Ростов-на-Дону, 1996. С. 149–151.
- [5] Резниченко Л.А., Алешин В.А. и др. // Сб. материалов 7-го междунар. семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. В. 6. Ростов-на-Дону, 1996. С. 170–171.