

# Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических композитов цирконат-титанат свинца/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© А.Н. Рыбьянец, Г.М. Константинов, А.А. Науменко, Н.А. Швецова, Д.И. Макарьев, М.А. Луговая

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: arybyanets@gmail.com

Разработана технология получения керамических композитов цирконат-титанат свинца/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получены элементы пьезоактивных композитов с объемной концентрацией  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до 60 vol.%. Выполнены измерения упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также микроструктурные исследования полученных керамических композитов. Обнаружены аномалии концентрационных зависимостей упругих и пьезоэлектрических свойств. Предложена интерпретация полученных данных на основе теории перколяции и концепции микроструктурного конструирования поликристаллических композиционных материалов.

## 1. Введение

За последние годы достигнут значительный прогресс в улучшении механических свойств керамических материалов с использованием технологии керамических композитов. Конструкционные керамические композиты с улучшенными механическими и термическими свойствами находят широкое применение в аэрокосмической, автомобильной и энергетической промышленности [1,2]. В работах [3,4] также показано, что малые добавки нанопорошков титаната бария и неодима, танталата лития, а также других сегнетопьезоэлектрических материалов в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и другие конструкционные керамики повышают ударную вязкость и прочность керамических композитов в несколько раз.

Было установлено [5,6], что присутствие второй пассивной фазы в керамических пьезокомпозитах существенно улучшает механические и электрические свойства пьезокерамической матрицы. Однако проблема компромисса свойств, а именно ухудшения пьезоэлектрических свойств с ростом концентрации пассивной фазы, обусловленного изменением микроструктуры керамики (подавление роста зерен и, как следствие, зажатие и снижение подвижности доменов), оставалась нерешенной.

Целью настоящей работы являются разработка технологии получения и исследование упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также микроструктуры керамических композитов ЦТС/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЦТС — цирконат-титанат свинца) в широком диапазоне концентраций  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до 60 vol.%.

## 2. Технология получения композитов и методы измерения

В качестве исходных компонентов для изготовления керамических композитов ЦТС/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовались синтезированный порошок ПКР-1 и порошок кристаллического  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд). Средний размер кристаллитов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составлял 140–150 мкм. Порошки ПКР-1 и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подвергались специальной предварительной

термической и химической обработке с целью пассивации и снижения реакционной способности. Смешивание порошков производилось по специально разработанной методике [7,8], обеспечивающей гомогенное распределение компонентов без дополнительного измельчения и разрушения кристаллитов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Спекание осуществлялось в одинаковом режиме, соответствующем обычному режиму спекания материала ПКР-1.

Измерения параметров пьезоэлементов выполнялись по стандартным методикам с использованием методов резонанса-антирезонанса и анализа спектров импеданса [9]. Микроструктурные исследования выполнялись на полированных срезах образцов с помощью микроскопа отраженного света „NEOPHOT-21“.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости теоретической  $\rho^{theor}$  и измеренной  $\rho^{exper}$  плотности, а также относительной пористости  $P$  керамического композита ПКР-1/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от объемной концентрации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

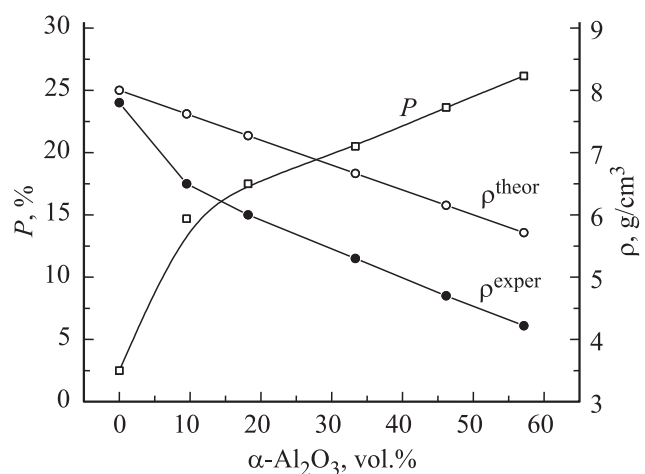
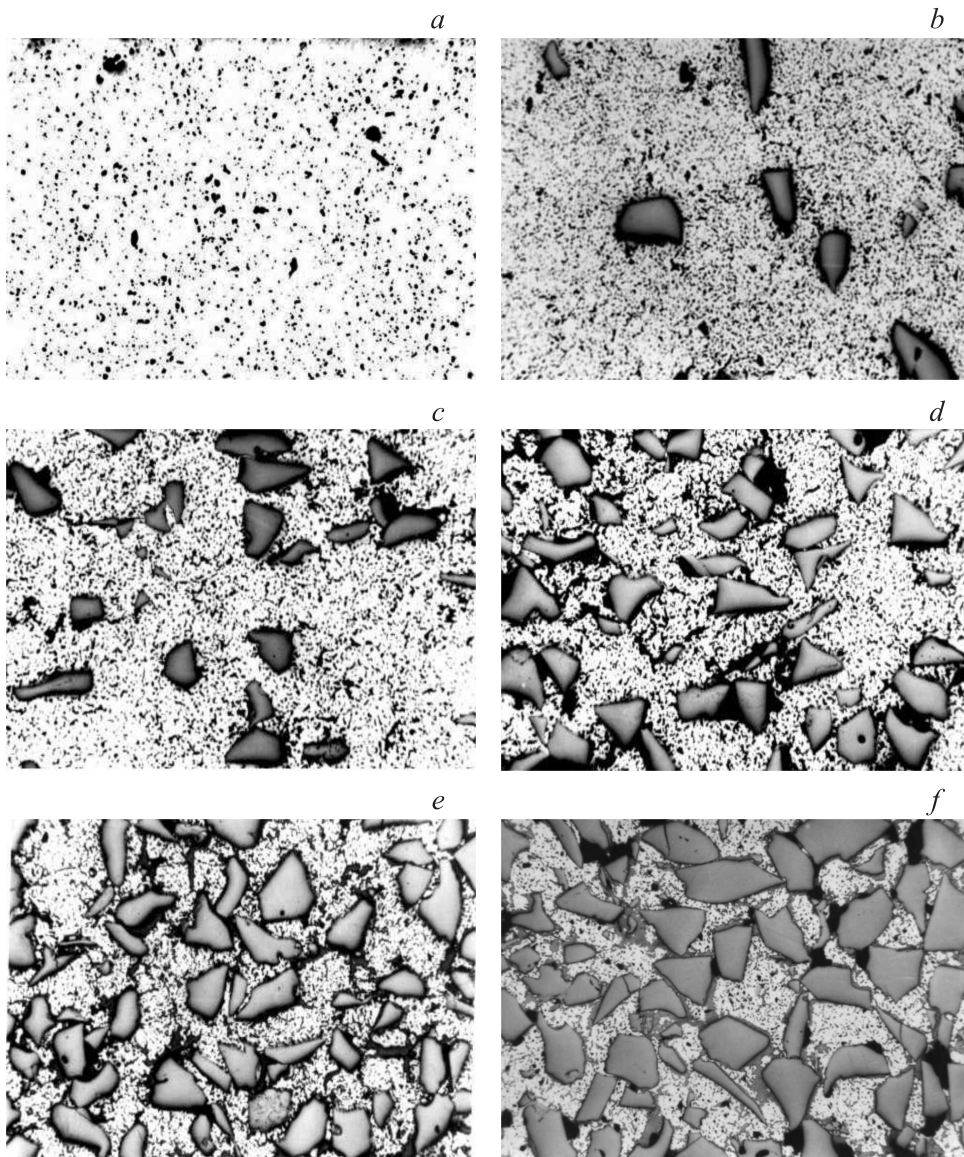


Рис. 1. Зависимости теоретической  $\rho^{theor}$  и измеренной  $\rho^{exper}$  плотности и относительной пористости  $P$  керамического композита ПКР-1/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от объемной концентрации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Оптические микрофотографии полированной поверхности керамических композитов ПКР-1/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различной объемной концентрации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *a* — 0 vol.%, обычное спекание, увеличение 65 $\times$ ; *b* — 10 vol.%, увеличение 50 $\times$ ; *c* — 18 vol.%, увеличение 50 $\times$ ; *d* — 33 vol.%, увеличение 50 $\times$ ; *e* — 46 vol.%, увеличение 50 $\times$ ; *f* — 57 vol.%, увеличение 50 $\times$ .

Из представленных результатов видно, что относительная пористость керамического композита быстро увеличивается с ростом концентрации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0 до 10 vol.%, а при дальнейшем увеличении содержания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 60 vol.% растет практически линейно. Это объясняется присутствием безусадочной фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которая препятствует усадке керамической матрицы при спекании и приводит к появлению микропористости.

Форма и распределение кристаллитов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также пор на полированных срезах образцов обычной керамики ПКР-1 и композита ПКР-1/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  показаны на микрофотографиях (рис. 2). Пористость пьезокерамики ПКР-1, полученной обычным спеканием (рис. 2, *a*), не превышает 3–4%. Пory имеют преимущественно изометрическую форму

и средний размер 4  $\mu\text{m}$ . В отличие от этого в образцах композита (рис. 2, *b–f*) даже при небольшом содержании частиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 vol.%) наблюдается существенное увеличение пористости пьезокерамической матрицы. Это происходит как за счет резкого увеличения количества пор, так и вследствие роста их среднего размера (до 10–12  $\mu\text{m}$ ). С ростом концентрации частиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композите пористость постепенно возрастает, размер пор увеличивается; кроме того, удлиненные поры становятся разветвленными. Таким образом, все приведенные далее зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамических композитов от содержания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  должны рассматриваться с учетом экспериментально зафиксированного появления и увеличения относительной пористости композита наряду с

влиянием непьезоэлектрической фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со специфическими свойствами ( $\epsilon_{33} = 10.55$ ,  $\rho = 4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , скорость звука  $V_l = 11.2 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Коллективный эффект может иметь определенные особенности и не является простым сложением указанных выше эффектов вследствие кардинального изменения микроструктуры и влияния промежуточных слоев на границе кристалл  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –пьезокерамическая матрица.

На рис. 3 показаны зависимости пьезомодулей  $d_{33}$  и  $d_{31}$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  керамического композита ПКР-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Диэлектрическая проницаемость пористой керамики  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  быстро убывает с увеличением концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что обусловлено увеличением как пористости, так и содержания непьезоэлектрической фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (диэлектрические проницаемости пьезокерамики,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и газовой среды внутри пор существенно различаются). Поведение пьезомодуля композита  $d_{33}$  при увеличении концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяется конкурирующим влиянием роста пористости и увеличения содержания непьезоактивной фазы. Рост  $d_{33}$  в интервале 0–20 vol.%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обусловлен быстрым увеличением пористости (рис. 1). Причиной увеличения  $d_{33}$  в пористой керамике является лучшая поляризованность элементов, обусловленная облегчением отличных от  $180^\circ$  доменных переориентаций вследствие снятия механических напряжений и более быстрым и надежным закреплением доменных стенок на границах пор [9,10]. Экспериментальное значение  $d_{33}$  пористой керамики ПКР-1 при относительной пористости 20% составляет 300 pC/N (типичное значение для горячепрессованной керамики ПКР-1 250 pC/N). Дальнейшее увеличение концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению  $d_{33}$  вследствие роста содержания непьезоактивной фазы при более медленно растущей пористости (уменьшение относительной площади пьезоактивной фазы не компенсируется увеличением удельного давления на керамический каркас, поскольку упругой жесткостью  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в отличие от воздуха пренебречь нельзя). Пьезомодуль  $d_{31}$  композита быстро убывает с ростом концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как вследствие увеличения содержания непьезоактивной фазы, так и ввиду увеличения пористости (нарушение связности пористой керамики в продольном направлении).

На рис. 4 показаны зависимости скоростей распространения упругих колебаний (толщинной моды  $V_t^D$ , продольной моды  $V_1^E$ , толщинной моды  $V_t^{\text{res}} = 2f_r t$  и продольной моды неполяризованного элемента  $V_s^{\text{isotrop}}$  (5 MHz)) для керамического композита ПКР-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Из рис. 4 видно, что все скорости распространения упругих колебаний (толщинной, продольной моды и продольной моды неполяризованного элемента) убывают с ростом концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  вплоть до 40–50 vol.%. По мере приближения к ожидаемому порогу перколяции уменьшение скоростей замедляется и сменяется медленным ростом. Скорости  $V_1^E$  и  $V_s^{\text{isotrop}}$  убывают медленнее,

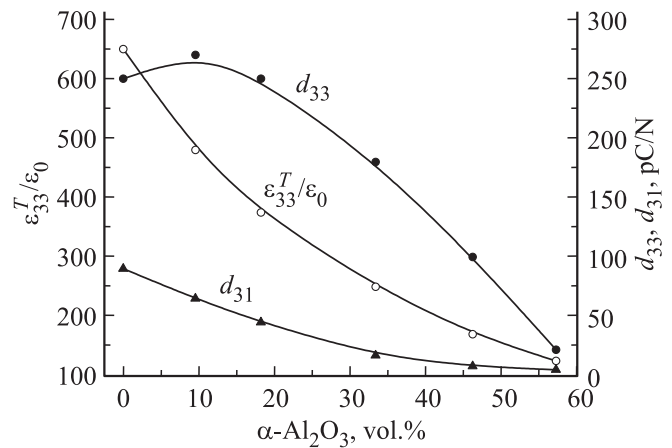


Рис. 3. Зависимости пьезомодулей  $d_{33}$  и  $d_{31}$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  керамического композита ПКР-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

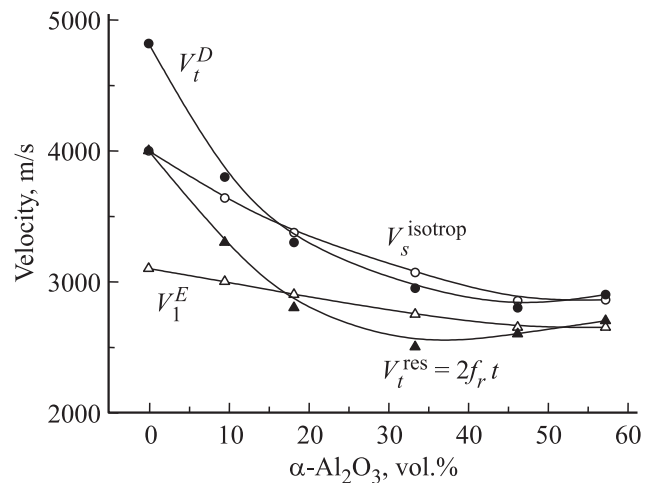


Рис. 4. Зависимости скоростей распространения упругих колебаний толщинной моды  $V_t^D$ , продольной моды  $V_1^E$ , толщинной моды  $V_t^{\text{res}} = 2f_r t$  и продольной моды неполяризованного элемента  $V_s^{\text{isotrop}}$  (5 MHz) для керамического композита ПКР-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

чем скорости  $V_t^D$  и  $V_t^{\text{res}} = 2f_r t$ . Очевидной причиной различного поведения продольных и толщинных мод колебаний является размерный фактор. Образование кластеров и мостиков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в поперечном направлении менее вероятно, чем в направлении толщины стандартных образцов. По крайней мере, оно должно наступать при больших концентрациях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Как явствует из рис. 4, преваляющим фактором, определяющим поведение скоростей упругих волн, в композите ПКР-1/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является увеличение пористости композита. При использованных температурах спекания кристаллиты  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не могут образовать плотную керамику  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и даже при 100% концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  керамика представляет собой агрегат слабосвязанных кристаллитов с существенной пористостью. Несмотря на образование кластеров и сплошных мостиков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(рис. 2, *f*) вблизи порога перколяции, акустический и механический контакт между кристаллитами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является недостаточным для резкого увеличения скоростей упругих волн. Кроме того, отличие упругих модулей  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ЦТС является недостаточным для четкого проявления классических перколяционных эффектов.

#### 4. Заключение

В настоящей работе на основе предложенной авторами ранее концепции микроструктурного конструирования поликристаллических композиционных материалов [7,8] разработана технология получения керамических композитов ЦТС/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полученные результаты позволили установить, что введение пассивной безугадочной фазы в пьезокерамическую матрицу приводит к появлению микропористости, существенно влияющей на параметры керамического композита. Показано, что полученные зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамических композитов от содержания  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и роста содержания непьезоэлектрической фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что керамические композиты ЦТС/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием пассивной фазы до 20% обладают улучшенными по сравнению с исходной керамикой электрофизическими и механическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных элементов пьезоустройств и ультразвуковых датчиков. Из разработанных керамических композитов изготовлены пьезоэлементы с резонансной частотой до 10 МГц и широкополосные ультразвуковые преобразователи для неразрушающего контроля с повышенной эффективностью и износостойчивостью.

Разработанная технология может рассматриваться как один из альтернативных методов получения пористых керамик и является основой для создания нового поколения поликристаллических композитных материалов для перспективных ультразвуковых, пьезоэлектрических и „smart“ применений.

#### Список литературы

- [1] A.N. Rybyanets. In: Piezoceramic materials and devices / Ed. I.A. Parinov. Nova Science Publ., Inc., NY (2010). V. 3. P. 113.
- [2] A.N. Rybyanets. IEEE Trans. UFFC **58**, 1492 (2011).
- [3] B. Yang, X.M. Chen. J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 1687 (2000).
- [4] Y.G. Liu, D.C. Jia, Y. Zhou. Ceram. Int. **28**, 111 (2002).
- [5] H.J. Hwang, K. Niihara. J. Mater. Sci. **33**, 549 (1998).
- [6] B. Malic, M. Kosec, T. Kosmac. Ferroelectrics **129**, 147 (1992).
- [7] A. Rybyanets, A. Nasedkin. Ferroelectrics **360**, 57 (2007).
- [8] A.N. Rybyanets, R. Tasker. Ferroelectrics **360**, 90 (2007).
- [9] A. Rybyanets. Ferroelectrics **419**, 90 (2011).
- [10] A.N. Rybyanets, A.A. Rybyanets. IEEE Trans. UFFC **58**, 1757 (2011).