

05.2;06.5

## Исследование подходов к получению пьезокерамики $\text{BaTiO}_3$ : влияние метода формования и размера частиц порошка

© А.В. Смирнов, А.А. Холодкова, И.В. Шишковский

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия  
E-mail: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2022 г.

В окончательной редакции 30 июля 2022 г.

Принято к публикации 8 сентября 2022 г.

Впервые показана возможность получения образцов пьезокерамики  $\text{BaTiO}_3$  с величинами пьезомодуля  $d_{33}$  в диапазоне 240–270 pC/N из коммерчески доступного порошка методами вибрационного прессования и полусухого прессования без применения затратных методов допирования и/или легирования исходного порошка и текстурирования пьезокерамики. Метод вибрационного прессования с давлением 10 МПа позволяет получать структуру и свойства образцов, схожие с получаемыми методом полусухого прессования с давлением 100 МПа.

**Ключевые слова:** бессвинцовая пьезокерамика, титанат бария, пьезоэлектрические свойства, вибрационное прессование, прессование.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.21.53704.19256

Пьезоэлектрические керамические материалы (ПКМ) широко используются в различных приложениях [1]. Наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают материалы семейства цирконата-титаната свинца [2]. Бессвинцовыми альтернативами являются ПКМ на основе титаната бария и твердых растворов ниобатов калия и натрия, титаната натрия-висмута [3]. Титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) является наиболее распространенным бессвинцовым ПКМ в связи с его доступностью, технологичностью и экологичностью. Однако керамика  $\text{BaTiO}_3$  имеет сравнительно низкие величины пьезомодуля  $d_{33} = 180\text{--}190$  pC/N [4], что ограничивает спектр ее применения. Известны подходы к повышению пьезомодуля  $d_{33}$  свыше 200 pC/N (до 450 pC/N), которые заключаются в допировании, легировании, текстурировании, применении наноразмерных порошков и сложных методов спекания [5]. Следовательно, поиск технологических подходов к повышению пьезоэлектрических свойств керамики  $\text{BaTiO}_3$  является актуальной задачей.

В настоящей работе исследовано влияние метода формования — традиционное полусухое прессование и вибрационное прессование (вибропрессование) — и размеров частиц порошка  $\text{BaTiO}_3$  на пьезоэлектрические свойства ПКМ. Полусухое прессование — один из самых распространенных способов формования. Недостаток метода заключается в образовании в теле прессованной заготовки областей повышенных напряжений, что может приводить к появлению дефектов [6]. Давление прессования ПКМ составляет от 50 до 200 МПа. Вибрационное воздействие позволяет уменьшить необходимые усилия для уплотнения порошка при формовании [7]. Вибропрессование имеет ряд преимуществ: уменьшаются расходы на пресс-оснастку, отсутствует потребность в дорогостоящем оборудовании, уменьшается упругая

деформация заготовок. Уплотнение пресс-порошка происходит вследствие вызываемого вибрацией повышения текучести смеси, т. е. снижения диссипативных сопротивлений сдвиговым деформациям под действием сил, имеющих постоянное направление. Поэтому сравнительно малое усилие прессования (в диапазоне от 5 до 20 МПа) оказывается достаточным для плотной укладки частиц порошка [8].

В качестве исходного порошкового материала в работе использован порошок  $\text{BaTiO}_3$  (Арил, Россия). Гранулометрический анализ исходного порошка, выполненный методом лазерной дифракции на ANALYSETTE 22 NanoTec plus (Fritsch GmbH, Германия), показал, что порошок состоит из крупных частиц  $D_{50} = 19.96 \mu\text{m}$ . На рис. 1, а показана дифрактограмма исходного  $\text{BaTiO}_3$ , полученная на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Rigaku Corp., Япония). Основной является тетрагональная фаза  $\text{BaTiO}_3$  (COD #96-150-7757), наряду с которой обнаружена фаза  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$  (COD #96-201-9331). На рис. 1, б показана микрофотография исходного порошка  $\text{BaTiO}_3$ , полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390LA (JEOL Ltd., Япония). Частицы представляют собой плотные агломераты, состоящие из кристаллитов  $\text{BaTiO}_3$  размером от 160 до 750 nm.

Для оценки влияния размеров частиц порошка исходный порошок измельчали в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch GmbH, Германия) с добавлением изопропилового спирта и циркониевых шаров диаметром 3 mm. Далее порошок выдерживался в сушильном шкафу при 70°C в течение 3 h. Было подготовлено шесть образцов порошка (табл. 1).

Были изготовлены образцы в форме диска диаметром 10–11 mm и высотой 2–3 mm. Для каждого типа порошка было изготовлено по три образца. Состав временного

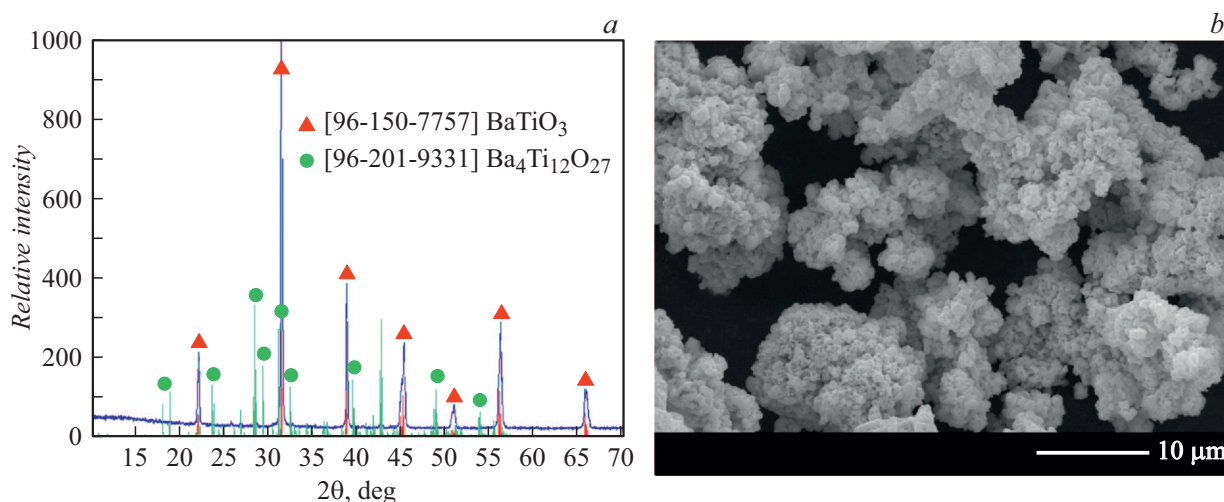


Рис. 1. *a* — дифрактограмма исходного  $\text{BaTiO}_3$ ; *b* — СЭМ-изображение исходного порошка  $\text{BaTiO}_3$ .

Таблица 1. Результаты измельчения исходного порошка  $\text{BaTiO}_3$

Номер образца	Время помола, min	Модальный диаметр, $\mu\text{m}$	$D_{90}$ , $\mu\text{m}$	$D_{50}$ , $\mu\text{m}$	$D_{10}$ , $\mu\text{m}$	Удельная поверхность, $\text{cm}^2/\text{cm}^3$
1	15	1.53	26.21	1.5	0.26	68591
2	30	1.49	1.89	1.2	0.23	97836
3	45	1.27	1.85	0.93	0.21	110538
4	60	0.67	1.48	0.68	0.23	118969
5	120	0.24	30.67	0.72	0.22	112420
6	0	20.82	26.94	19.96	9.42	3855

технологического связующего был идентичен для всех образцов: раствор 5 mass% парафина в уайт-спирите. Далее смесь высушивалась в сушильном шкафу при температуре  $70^\circ\text{C}$  до постоянства массы и протиралась через сетку с ячейкой  $300\ \mu\text{m}$ . Пресс-порошок подвергался формованию в пресс-форме с внутренним диаметром  $12\ \text{mm}$  двумя методами: полусухим прессованием при давлении  $100\ \text{MPa}$ , вибропрессованием при приложении давления  $10\ \text{MPa}$  с частотой вибрации  $50\ \text{Hz}$  и амплитудой  $20\ \mu\text{m}$  (время вибропрессования  $10\ \text{s}$ ).

Спекание образцов проводилось на воздухе при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение часа. На первом этапе скорость нагрева составляла  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ . После достижения  $300^\circ\text{C}$  образцы выдерживались при этой температуре в течение  $0.5\ \text{h}$ . Затем нагрев продолжался со скоростью  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  до достижения температуры спекания. Температурно-временной режим был выбран в соответствии с результатами работы [9]. После обжига была измерена относительная плотность образцов методом Архимеда (табл. 2). Плотность варьируется в значительных пределах вследствие разницы в гранулометрии порошков при идентичной технологической цепочке.

Металлизация осуществлялась путем вжигания серебряной пасты при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение  $15\ \text{min}$ . Поляризация образцов проводилась в сжатом воздухе при температуре  $120^\circ\text{C}$ , напряжении  $1500\ \text{V}$ , выдержка

составляла  $15\ \text{min}$ , далее осуществлялось охлаждение до  $60^\circ\text{C}$  под напряжением. Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились на приборе RLC-781 05G (Good Will Instrument Co., Тайвань) при частоте  $1\ \text{kHz}$ . Пьезоэлектрический модуль  $d_{33}$  был измерен квазистатическим методом с использованием прибора D33 Test Meter (Sinoceramics, Inc., Китай).

Общей особенностью микроструктур образцов, полученных из неизмельченного порошка прессованием (рис. 2, *a*) и вибропрессованием (рис. 2, *b*) (образцы П6 и В6 соответственно), является ограниченный рост зерен (в среднем до размера  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) и развитая система пор. Причиной этого служит морфология исходного коммерческого порошка, представляющего собой жесткие агломераты из частиц размером менее  $1\ \mu\text{m}$ . Разрушение таких агломератов при формовании затруднено, что не позволяет достичь плотной упаковки зерен. Зерна указанного размера в керамике  $\text{BaTiO}_3$  обеспечивают максимальные величины пьезомодуля  $d_{33}$ , превышающие  $200\ \text{pC/N}$ . Кроме того, высокая пористость материалов ( $36\text{--}45\%$ ) способствует большим деформациям изгиба и растяжения под механическим воздействием или под влиянием электрического поля, чем в случае плотной керамики [10]. Разрушение исходных агломератов в порошке после продолжительного помола обеспечивает большее число контактов между частицами при формо-

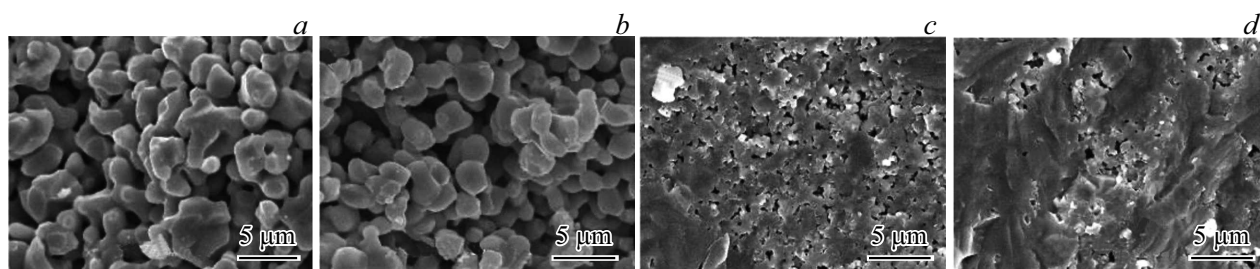


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктур пьезокерамики  $\text{BaTiO}_3$ . *a* — образец П6, *b* — образец В6, *c* — образец П5, *d* — образец В5.

Таблица 2. Свойства пьезокерамики  $\text{BaTiO}_3$  (П — прессование, В — вибропрессование)

Образец	Время помола, min	Относительная плотность	$\epsilon/\epsilon_0$	$\tan \delta$	$d_{33}$ , pC/N
П1	15	0.84	2300	0.14	78
В1		0.88	2300	0.065	81
П2	30	0.89	2380	0.11	97
В2		0.94	2200	0.055	94
П3	45	0.80	2430	0.098	104
В3		0.92	2250	0.038	93
П4	60	0.90	2500	0.113	108
В4		0.77	2340	0.028	105
П5	120	0.90	2480	0.025	90
В5		0.91	2100	0.036	142
П6	0	0.64	1325	0.02	270
В6		0.55	1020	0.018	240

вании рассмотренными методами и позволяет повысить плотность керамики до 90–94% (табл. 2). Уплотнение закономерно сопровождается понижением значений  $d_{33}$  (до величин 90 и 142 pC/N в образцах П5 и В5 соответственно) и ростом диэлектрической проницаемости до 2300–2400. Присутствие нестехиометрической примеси в исходном порошке  $\text{BaTiO}_3$  создает ограничение в уплотнении, поскольку приводит к росту аномальных зерен (рис. 2, *c* и *d*). Вследствие этого значения  $\epsilon$  не достигают величин, ранее известных для плотной однофазной керамики  $\text{BaTiO}_3$  [9]. Диэлектрические потери изготовленной керамики не проявляют выраженной чувствительности к продолжительности помола и способу формования порошка и имеют порядок  $10^{-2}$ . Исключением являются некоторые образцы серии П с  $\tan \delta \sim 10^{-1}$ , что может быть связано с внесением примесей через торцы заготовок при прессовании.

Таким образом, в работе впервые показано, что вибропрессование по эффективности не уступает прессованию в задаче изготовления пьезоэлектрической керамики  $\text{BaTiO}_3$ . Наилучшие показатели пьезомодуля  $d_{33}$ , превышающие 200 pC/N, достигнуты в образцах П6 и В6, полученных из исходного коммерческого порошка. Образцы из измельченного порошка продемонстрировали средние показатели пьезоэлектрических свойств для керамики  $\text{BaTiO}_3$ . Величины пьезомодуля  $d_{33}$ , превыша-

ющие 200 pC/N, заявляются крайне редко и преимущественно для допированных и текстурированных ПКМ. Полученные с использованием агломерированного коммерческого порошка результаты открывают перспективу достижения более высоких показателей пьезосвойств керамики на основе титаната бария при тщательном подборе исходного сырья по чистоте и морфологии.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Г. Сегалло (АО „НИИ „ЭЛПА“) за помощь в измерении пьезоэлектрических свойств.

### Финансирование работы

Исследование поддержано Российским научным фондом в рамках гранта № 20-19-00780.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (Elsevier, 2012), vol. 3.

- [2] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4), 797 (1999). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- [3] P.K. Panda, B. Sahoo, *Ferroelectrics*, **474** (1), 128 (2015). DOI: 10.1080/00150193.2015.997146
- [4] J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** (6), 1659 (2015). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013
- [5] P.K. Panda, B. Sahoo, T.S. Thejas, M. Krishna, *J. Electron. Mater.*, **51** (3), 938 (2022). DOI: 10.1007/s11664-021-09346-0
- [6] К. Окадзаки, *Технология керамических диэлектриков*, пер. с яп. (Энергия, М., 1976).
- [7] S.G. Ponomarev, A.V. Smirnov, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin, V.P. Tarasovskii, A.D. Shlyapin, I.S. Solov'ev, *Glass Ceram.*, **76** (9), 346 (2020). DOI: 10.1007/s10717-020-00197-5
- [8] И.И. Блехман, *Вибрационная механика* (Наука, М., 1994).
- [9] A.A. Kholodkova, M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, G.P. Muravieva, A.D. Smirnov, V.P. Tarasovskii, S.G. Ponomarev, A.S. Fionov, V.V. Kolesov, *Ceram. Int.*, **44** (11), 13129 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.135
- [10] N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, A.N. Rybyanets, *J. Adv. Dielectr.*, **12** (02), 2160006 (2022). DOI: 10.1142/S2010135X21600067