

Пористые пьезокомпозиционные материалы на основе пьезокерамики ПКП-12.

Е.В. Карюков, А.А. Панич, В.К. Доля, А.Ю. Малыхин, В.В. Немыкин, В.В. Бостанджиян.

Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону

Аннотация: Изготовлены пьезокерамические каркасы из материала ПКП-12 пористостью до 50%. Исследовано влияние общей, открытой и закрытой пористости на свойства пористых пьезоэлементов на данного пьезоматериала. Проведены гидростатические испытания пористых пьезоэлементов с целью определения давления, при котором происходят необратимые изменения.

Ключевые слова: пористая пьезокерамика, пьезоматериалы, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, ПКП-12, ЦТС, гидроакустика, гидрофон, композиционные материалы, пьезокомпозиты.

Пьезопреобразователи на основе пьезоматериалов в настоящее время нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Одним из типов пьезопреобразователей, необходимость в которых с каждым годом возрастает, являются системы, трансформирующие всестороннее переменное давление в электрический сигнал. В частности, они находят применение при разработке акустических и гидроакустических антенн, приборов медицинской диагностики, микрофонов различного назначения, устройствах охранной сигнализации, элементах научной аппаратуры.

Анализ литературных данных показывает [1-3], что для достижения максимальной эффективности пьезоэлементов (далее ПЭ), работающих в режиме приема, наиболее эффективным является переход к композиционным пьезокерамическим материалам [4,5], в частности, к пористой пьезокерамике (композит типа 3-0 и 3-3). Такой переход позволяет существенно повысить объемные пьезохарактеристики ПЭ. Значения диэлектрической проницаемости вторых компонентов (в случае пористой керамики - воздуха), используемых в композиционных материалах, на 2-6 порядков ниже, чем у

пьезоактивной фазы, поэтому средние значения ϵ_{33}^T композитов, по сравнению с монолитной пьезокерамикой значительно ниже. В то же время, величина продольного пьезомодуля d_{33} композиционных материалов соизмерима с величиной продольного пьезомодуля классической плотной пьезокерамики. В композиционных материалах, в частности пористой пьезокерамике, происходит снижение поперечного пьезомодуля d_{31} за счет введения в систему второй фазы с более высокой упругой податливостью. Таким образом сохранение высоких значений продольного пьезомодуля d_{33} при одновременном снижении ϵ_{33}^T и d_{31} приводит к существенному росту объемных пьезохарактеристик. Очевидно, что с ростом этих характеристик увеличивается и фактор приема $d_v \times g_v$.

В данный момент в промышленности используется большое количество наименований пьезоактивных материалов. Наиболее распространены материалы, разработанные в 60-70-е годы XX века, такие как ЦТБС-3, ЦТС-19 и др. Они обладают достаточно высокими характеристиками и их поведение в различных условиях хорошо изучено [2-5]. В последние годы все большее внимание уделяется новому поколению многокомпонентных материалов, имеющих более высокие значения основных электрофизических параметров (далее ЭФП). Одним из таких перспективных материалов является ПКП-12 производства НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ. В таблице 1 приведено сравнение ЭФП наиболее часто используемых в гидроакустике пьезоматериалов и ПКП-12.

Таблица 1 – Основные электрофизические и физические параметры пьезоматериалов ЦТС-19, ЦТБС-3 и ПКП-12.

Наименование параметра	Значение характеристик пьезоматериала		
	ЦТС-19	ЦТБС-3	ПКП-12

Плотность, ρ , г/см ³ , не менее	7,6	7,3	7,4
Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1620-1980	1950-2700	4000±500
Пьезоэлектрический модуль d_{33} , 10 ⁻¹² Кл/Н	не менее 360	не менее 320	700±50
Пьезоэлектрический модуль d_{31} , 10 ⁻¹² Кл/Н	150-200	142-174	270-330
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в слабых полях, не более	0,028	0,025	0,030
Скорость звука V_1^E , м/с, допустимое значение	2950- 3150	3370-3570	2670-2870

* Значение характеристик пьезоматериалов ЦТС-19 и ЦТБС-3 приведены согласно ОСТ 110444–87 (Материалы пьезокерамические. Технические условия.) Для высокой чувствительности по напряжению преобразователь должен иметь сочетание низкой диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и высокого значения d_{33} . Однако, в случае пористых пьезоматериалов, диэлектрическая проницаемость линейно снижается с ростом пористости, что может привести к слишком низким значениям ёмкости ПЭ, а это негативно сказывается на соотношении сигнал/шум. В связи с этим важно найти компромисс между всеми приведенными выше параметрами, удовлетворяющий потребностям конкретных задач.

В ходе выполнения данной работы были изготовлены образцы пористого пьезокерамического материала на основе пьезокерамики ПКП-12 пористостью 5-50%. Пористость образцов регулировалась за счет введения различного количества порообразователя, который далее удалялся в ходе термической обработки заготовок. На спеченные керамические образцы наносились серебряные электроды методом вжигания серебряносодержащей пасты. После пайки токовыводов, образцы герметизировались эластичным изолирующим покрытием. В ходе эксперимента было установлено, что при этом образуются элементы со смешанным характером открытой и закрытой

пористости. Однако, при увеличении пористости, доля закрытых пор в образце меняется несущественно (ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения). Доля же открытых пор продолжает расти. График зависимости изменения открытой и закрытой пористости от общей пористости представлен на рисунке 1. При этом подобный характер изменения пористости был обнаружен и в случае использования других пьезокерамических материалов – ЦТС-19, ПКП-12, ЦТБС-3.

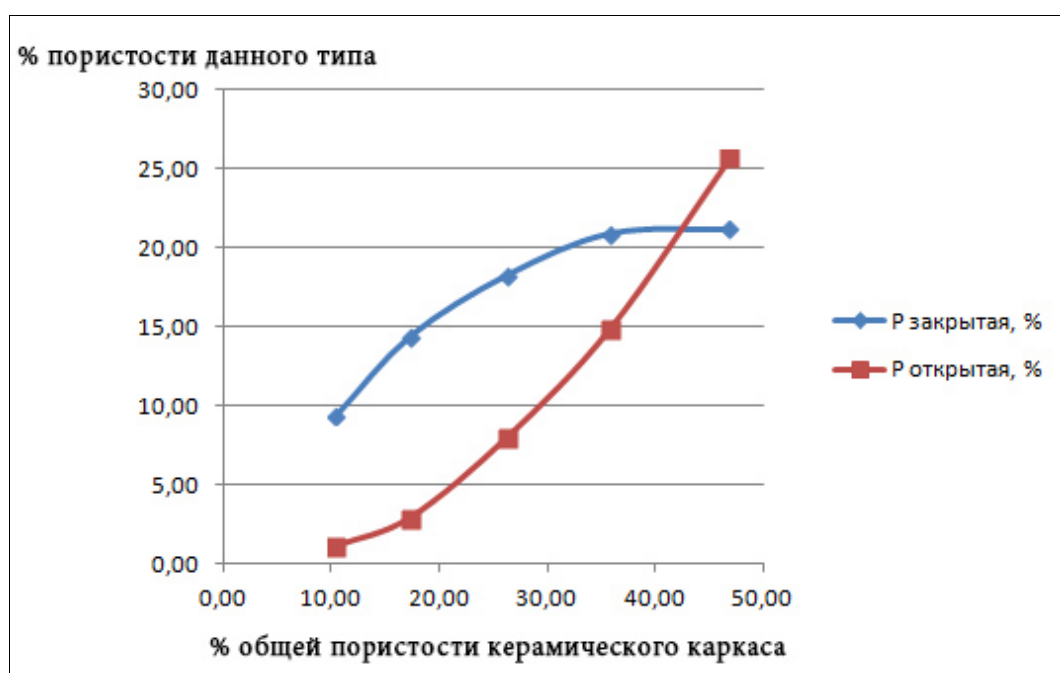


Рис. 1 – Зависимость доли закрытой и открытой пористости от общей пористости для пористых керамических каркасов ПКП-12.

Исходя из зависимостей, представленных на рисунке 1 и микроструктуры керамических каркасов, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод, что при общей пористости образца порядка 35-40% начинает преобладать открытая пористость. Такой композит стоит рассматривать по классификации Ньюмена не как 3-0, а как композит типа 3-3. Логично предположить, что такой переход скажется и на ЭФП композита.

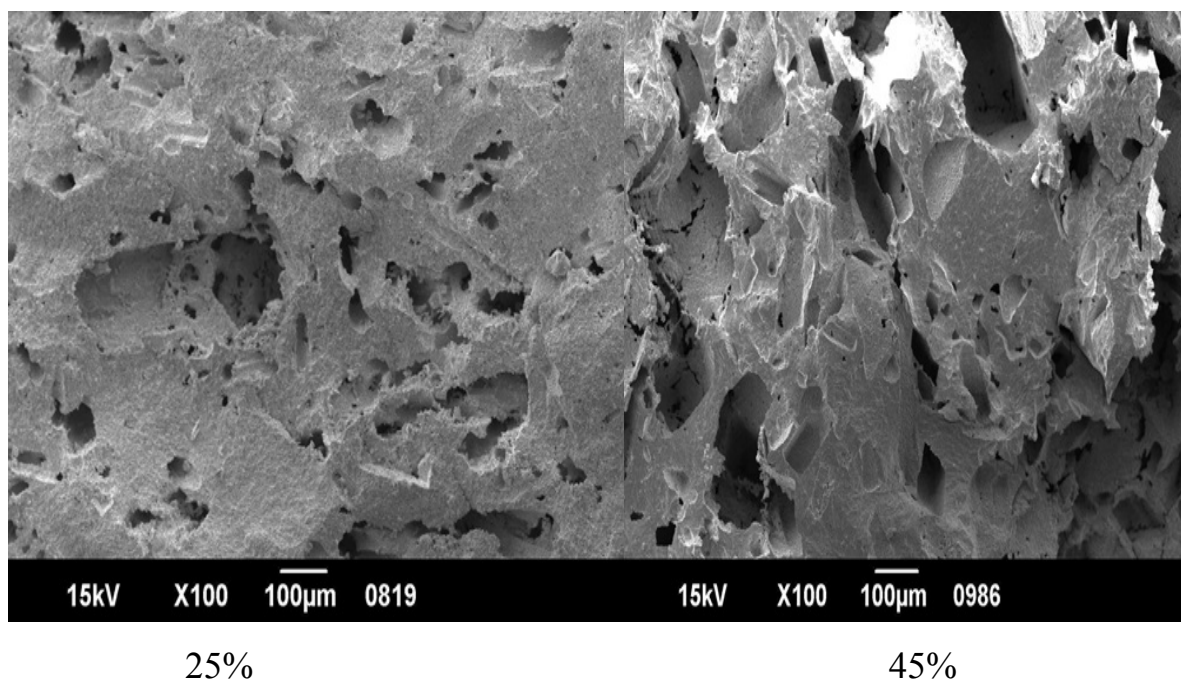


Рис. 2 Микроструктура керамического каркаса ПКП-12 с пористостью 25% (преимущественно закрытая пористость) и 45% (преимущественно открытая пористость).

На полученных образцах пористого пьезокерамического материала ПКП-12 были проведены измерения параметров ёмкости C , чувствительности по заряду Mq , чувствительности по напряжению Mu . Измерения проводились на установке Паскаль производства НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ. Исходя из полученных данных были рассчитаны диэлектрическая проницаемость и $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, пьезомодуль d_{31} и пьезоконстанта, g_{31} (рисунок 3).

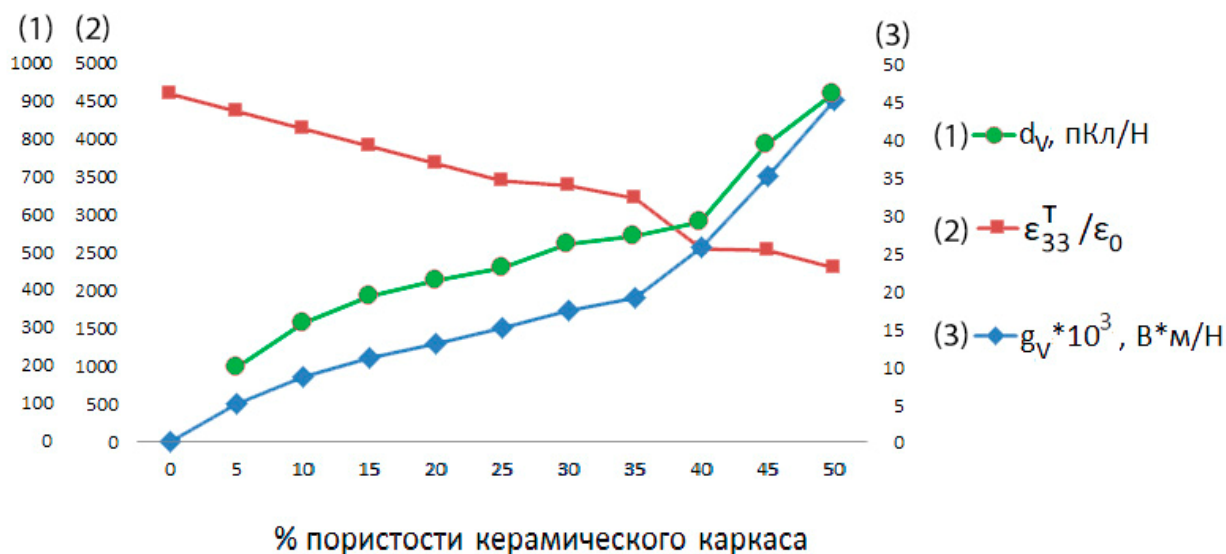


Рис. 3 – Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, пьезомодуль d_V и пьезоконстанта g_V от пористости керамического каркаса ПКП-12.

Как видно из представленных данных, при увеличении пористости выше 35-40% параметры g_V и d_V (соответственно чувствительность по напряжению и чувствительность по заряду) заметно возрастают. Пористость, при которой наблюдается данное изменение, совпадает с началом преобладания в образцах открытой пористости. Данный момент важно учитывать при создании объемно чувствительных датчиков, требующих максимально высокую чувствительность по напряжению или по заряду.

С целью установления предельного давления, при котором возможна эксплуатация данных пористых пьезоэлементов, были проведены гидростатические испытания 4-х групп элементов пористостью (~35) %, (~45) %, (~50) %, (~55) % на предмет наступления заметных необратимых изменений свойств. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость давления, при котором наступают необратимые изменения для каркаса пьезоматериала ПКП-12 от пористости.

Пористость, %	Давление, при котором наступают необратимые изменения, атм., более
35	100
45	65
50	40
55	20

Совокупность свойств пористых пьезокерамических материалов на основе пьезоматериала ПКП-12 делают их перспективной основой для изготовления объёмно чувствительных датчиков, работающих в режиме приёма, в том числе в условиях повышенного давления. Большая чувствительность в совокупности с относительно высокими значениями диэлектрической проницаемости, а, как следствие, ёмкости конечного датчика, позволяет изготавливать более компактные, простые по конструкции объёмно чувствительные датчики, непосредственно преобразующие акустический сигнал в электрический.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации комплексного проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства мобильного гидроакустического комплекса освещения обстановки в различных акваториях Мирового океана на основе современных пьезоэлектрических средств нового поколения» (Договор № 03.G25.31.0276 от 29.05.2017) с использованием оборудования ЦКП "Высокие технологии" ЮФУ.

Литература

1. Newnham R.E., Composite electroceramics. //Ferroelectrics.- 1986. V.68. N ¼. pp. 1-32.
2. Нестеров А. А. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук, Новочеркасск, 1998. 32 с.
3. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985 С. 131-137.
4. Нестеров А.А., Панич А.А., Свирская С.Н., Малыхин А.Ю., Скрылёв А.В., Панич Е.А. Способы формирования микроструктуры пористых пьезокерамических каркасов // Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1042/.
5. Нагаенко А.В., Свирская С.Н., Панич А.Е., Малыхин А.Ю., Скрылёв А.В. Управление свойствами пьезокерамического материала системы цтс, используемого в гидроакустических излучателях // Инженерный вестник Дона, 2016, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585/.
6. Шевцова М. А. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук «Конечно-элементное моделирование эффективных свойств пористых пьезоэлектрических материалов и устройств на их основе», Ростов-на-Дону, 2014.С. 86-98.
7. Нестеров А.А., Панич А.А., Панич Е.А. Гибкие пьезокомпозиты со смешанным типом связности фаз в системе // Инженерный вестник Дона, 2013, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1517/.
8. Наседкин А.В., Шевцова М.С. Сравнительный анализ результатов моделирования пористой пьезокерамики методами эффективных модулей и конечных элементов с экспериментальными данными // Инженерный вестник Дона, 2013, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1615/.

9. Zhang H.L., Li J.-F., Zhang B.-P. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents // *ActaMaterialia*, 2007. – № 55. – pp. 171-181.
10. Kar-Gupta R., Venkatesh T.A. Electromechanical response of porous piezoelectric materials // *ActaMaterialia*, 2006. – №54. – pp. 4063-4078.

References

1. Newnham R.E., Composite elektroceramics. *Ferroelectrics*. 1986. V.68. N ¼. pp.1-32.
2. Nesterov A. A. Avtoreferat na soiskanie uchenoj stepeni doktora tehniceskikh nauk [Abstract for the degree of Doctor of Technical Sciences]. Novocherkassk, 1998, p.32.
3. Treťjakov Ju.D., Lepis H. Himija i tehnologija tverdogaznyh materialov [Tretyakov Yu.D., Lepis H. Chemistry and technology of solid-phase materials]. Moscow: MSU Publishing House, 1985.
4. Nesterov A.A., Panich A.A., Svirskaya S.N., Malykhin A.Yu., Skrylev A.V., Panich E.A. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1042/.
5. Nagaenko A.V., Swirskaya S.N., Panich A.A., Malyhin A.Y., Skrilev A.V. *Inženernyjvestnik Dona (Rus)*, 2016, № 2 (41). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585/.
6. Shevcova M. A. Dissertacija na soiskanie uchjonoj stepeni kandidata tehniceskikh nauk «Konechno-jelementnoe modelirovanie jeffektivnyh svojstv poristyh p'ezojelektricheskikh materialov i ustrojstv na ih osnove», Rostov-na-Donu [Thesis for the degree of candidate of technical sciences "Finite element simulation of effective properties of porous piezoelectric materials and devices based on them"], 2014, pp. 86-98.



7. Nesterov A.A., Panich A.A., Panich E.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1517/.
8. Nasedkin A.V., Shevcova M.S. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1615/.
9. Zhang H.L., Li J.-F., Zhang B.-P. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents. ActaMaterialia, 2007, №55, pp.171-181.
10. Kar-Gupta R., Venkatesh T.A. Electromechanical response of porous piezoelectric materials. ActaMaterialia, 2006, №54, pp.4063-4078.