

## Влияние технологических режимов на свойства твердых растворов системы $(1-x) \text{PbZrO}_3 - x \text{PbTiO}_3$

*С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, А.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко,*

*О.Н. Разумовская*

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

**Аннотация:** Рассмотрены свойства керамических твердых растворов системы  $(1-x) \text{PbZrO}_3 - x \text{PbTiO}_3$ , полученных при разных технологических режимах. Показано, что их изменения незначительно влияют на параметры исследованных твердых растворов.

**Ключевые слова:** твердый раствор, цирконат-титанат свинца, технология, кристаллическая структура, диэлектрическая проницаемость.

### Введение

В настоящей работе продолжено предпринятое нами в [1, 2] изучение сегнетоэлектрических композиций различного состава – основ функциональных материалов пьезотехнического назначения. Но если в [1, 2] нами рассмотрены материалы на основе соединений – ниобата лития и титаната свинца, то в настоящем исследовании объектом рассмотрения являются твердые растворы (ТР) бинарной системы  $(1-x) \text{PbZrO}_3 - x \text{PbTiO}_3$  (ЦТС), до настоящего времени остающейся базой практически всех промышленно выпускаемых функциональных материалов. Уникальность системы состоит в чрезвычайно богатом фазовом наполнении [3-5], определяющем различные области применения этих ТР: в ромбической области вблизи  $\text{PbZrO}_3$  ( $0.00 \leq x < 0.04$ ) – для систем охлаждения на основе электрокалорического эффекта; в области антисегнетоэлектрического – сегнетоэлектрического перехода (АСЭ → СЭ) ( $0.04 < x \leq 0.065$ ) – для взрывных преобразователей энергии; в ромбоэдрической (Рэ) области ( $0.22 \leq x \leq 0.44$ ) – для высокочастотных акустоэлектрических преобразователей, пироприемников; в области морфотропного перехода из Рэ фазы в

---

тетрагональную (Т) ( $P\alpha \rightarrow T$ ) и его окрестности ( $0.44 \leq x \leq 0.51$ ) – для дефектоскопов, приборов медицинской диагностики, высоковольтных пьезотрансформаторов, низкочастотных преобразователей, низковольтных пьезотрасформаторов, пьезодвигателей; в тетрагональной области – для ультразвуковых излучателей ( $0.49 \leq x \leq 0.51$ ), частотно-селективных устройств ( $0.51 \leq x \leq 0.57$ ), высокотемпературных преобразователей ( $0.62 \leq x \leq 0.72$ ), устройств неразрушающего контроля ( $0.95 \leq x \leq 1.00$ ). Кроме того, широкий изоморфизм, то есть полная растворимость компонентов в интервале  $0.00 \leq x \leq 1.00$  и неограниченная способность образовывать изоморфные ТР практически со всеми сложными Рb-содержащими оксидами как реально существующими (перовскиты), так и гипотетическими [6], позволил создать на основе системы ЦТС многокомпонентные композиции с различными сочетаниями электрофизических свойств, удовлетворяющих все возрастающим требованиям современной пьезотехники [7]. Однако эти достоинства системы были бы не достаточны, если бы не ее технологичность, позволяющая изготавливать ТР с воспроизводимыми свойствами, что особенно важно для серийного производства материалов. В работах [4, 5] нами были детально изучены ТР системы с  $0.00 \leq x \leq 1.00$  с исследовательским концентрационным шагом  $\Delta x$ , изменяющимся от 0.0025 до 0.025 в разных концентрационных интервалах. Однако подробные исследования влияния технологических параметров на свойства ТР системы не проводились, а в литературе эти данные практически отсутствуют. Цель данной работы – восполнить этот пробел.

### **Объекты. Методы получения и исследования образцов**

Объекты исследования – ТР состава  $(1-x) PbZrO_3 - x PbTiO_3$  в Рэ области с  $0.135 \leq x \leq 0.145$  и  $0.16 \leq x \leq 0.18$ , в Т – с  $0.75 \leq x \leq 0.77$  и  $0.795 \leq x \leq 0.805$ , в морфотропной области (МО) и ее окрестностях – с  $0.37 \leq x \leq 0.58$ , концентрационный исследовательский шаг  $\Delta x = 0.0025$ . Образцы получены

из стехиометрической смеси оксидов двухстадийным твердофазным синтезом при температурах  $T_1 = T_2 = 870$  °С, длительностях изотермических выдержек  $\tau_1 = \tau_2 = 7$  час., с последующим спеканием при температурах ( $T_{\text{сп}}$ ) 1220 °С и  $\tau = 2$  и 3 час. (Рэ область); при  $T_{\text{сп}}$  1200 °С, 1220 °С, 1240 °С и 3 час. (Т область и МО).

Возможность исследования ТР с таким малым концентрационным шагом (практически на порядок меньшим, чем обычно используемый  $\Delta x \sim 1$  мол.%) определяется следующим. Установлено [8], что при получении ТР по обычной керамической технологии (традиционным способом) из промышленно производимого сырья остается непрореагировавшим  $\sim 1$  вес.% ( $\sim 1.3$  мол%) PbO. И именно это определяет обычно используемый интервал  $\Delta x$  ( $\Delta x \geq 1$  мол.%). Возможность его сужения связана с минимизацией непрореагировавших (в результате незавершенности реакций образования ТР) компонентов. Это достигается использованием

- тонкодисперсного сырья, прежде всего «покрываемых» тугоплавких оксидов ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), позволяющего значительно увеличить реакционную поверхность частиц, ускорив их диффузию и, как следствие, обеспечить полноту прохождения реакции;
  - двухстадийного синтеза с промежуточным помолом продуктов реакции и последующей грануляцией подготовленных к спеканию порошков, что приводит, кроме гомогенизации состава, к разрушению слоя продукта реакции на «покрываемых» частицах и обеспечению, тем самым, доступа «покрывающего» реагента к непрореагировавшим объемам тугоплавких малоактивных оксидов;
  - дополнительных мер для предотвращения потерь высоколетучего PbO при спекании путем введения в состав материала его избыточного количества ( $1 \div 2$  вес.%) PbO и создание свинецсодержащей атмосферы в рабочей камере печи за счет обжигов в засыпке из синтезированного материала;
-

- постадийной оптимизации производственного процесса путем определения на серии проб рациональных технологических регламентов (обеспечивающих необходимые структуру, микроструктуру и электрофизические параметры объектов) с обязательным рентгенографированием исходных реагентов, синтезированных порошков, керамик [9].

Использование такой технологии в нашем случае и позволило применить исследовательский концентрационный шаг  $\Delta x = 0.25$  мол. %.

Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции на дифрактометре Дрон-3 с использованием  $Co_{K\alpha}$  – излучения.

Параметры перовскитной ячейки рассчитывались по стандартной методике [6]. Относительную диэлектрическую проницаемость,  $\epsilon/\epsilon_0$ , и тангенс угла диэлектрических потерь,  $\text{tg}\delta$ , неполяризованных образцов определяли в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с использованием измерителя Agilent 4288A.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости параметров перовскитной ячейки,  $a$ ,  $c$ , угла,  $\alpha$ , объема,  $V$ , и экспериментальной,  $\rho_{\text{эксп}}$ , рентгеновской,  $\rho_{\text{рент}}$ , относительной,  $\rho_{\text{отн}}$ , плотностей ТР системы  $(1-x)$   $PbZrO_3-x PbTiO_3$  в Рэ области при  $T_{\text{сп}} = 1220$  °С и  $\tau = 2$  и 3 час., в Т области и в МО и ее окрестностях – при  $T_{\text{сп}} = 1200$  °С, 1220 °С, 1240 °С и  $\tau = 3$  час. Кроме того, на рис. 1 показаны (звездочкой) значения  $V$  для отдельных составов с отличными от приведенных выше технологических параметров: в Рэ и в Т областях – 1240 °С, 2 часа. Из рисунка видно, что параметры  $a$ ,  $c$ , и  $V$  во всех представленных областях остаются практически постоянными при изменении технологических режимов. Незначительный разброс при изменении концентрации  $x$  наблюдается в значениях  $\alpha$ . Относительная плотность изучаемых ТР достаточно высока (90÷92 %) и также практически

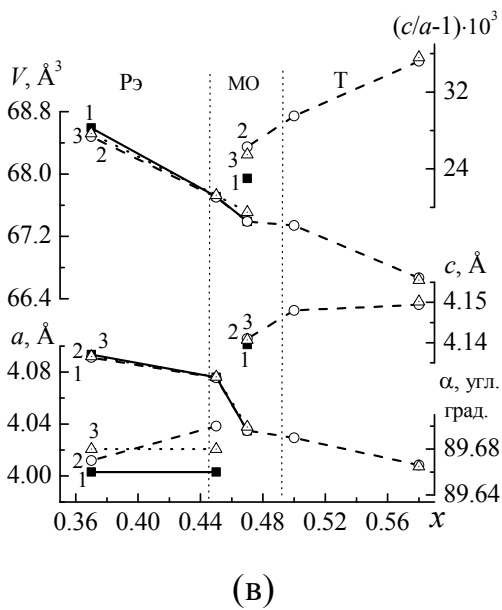
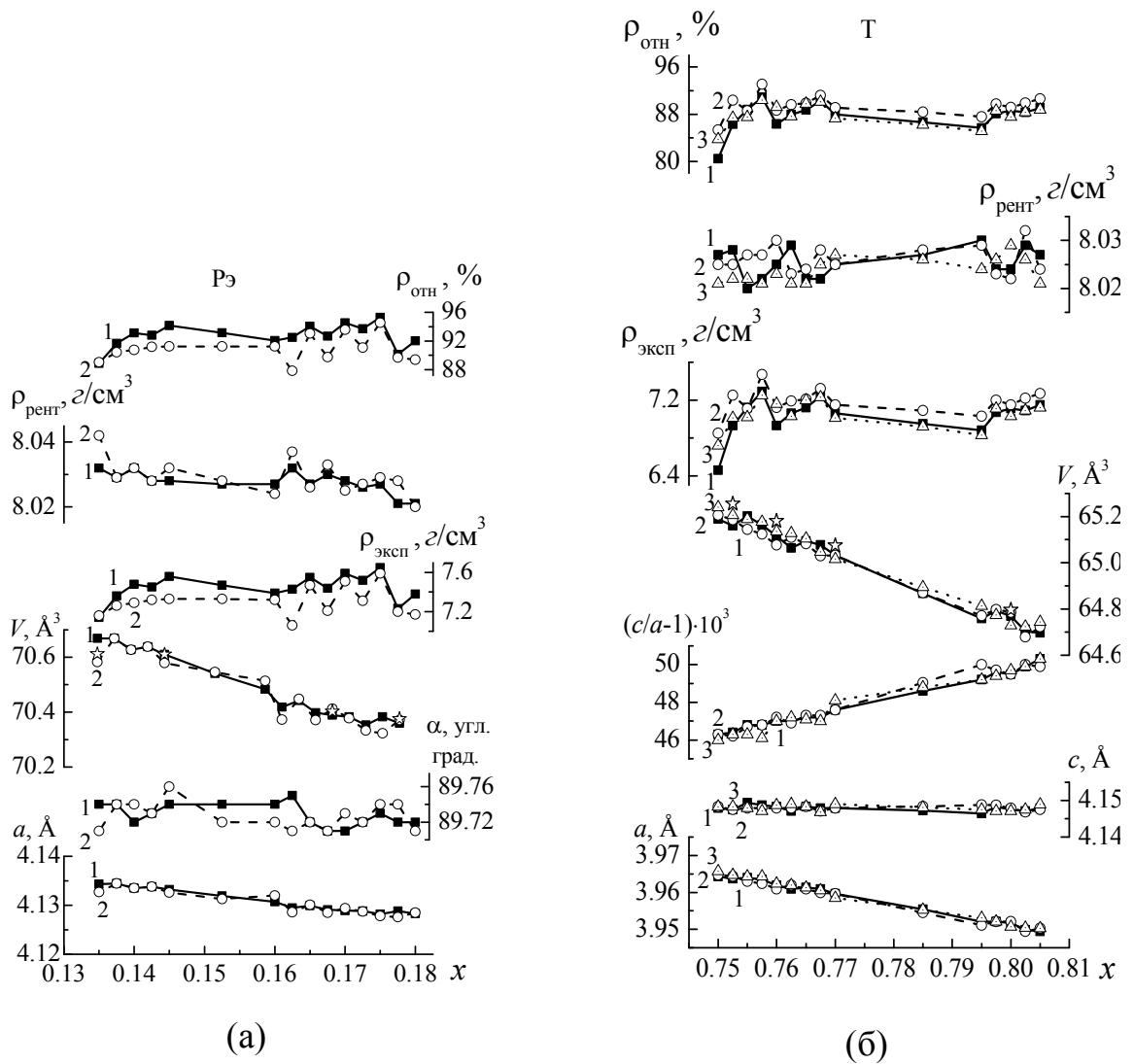


Рис. 1. – Зависимость от  $x$  параметров перовскитной ячейки,  $a$ ,  $c$ , угла  $\alpha$ , объема,  $V$ , и экспериментальной,  $\rho_{эксп}$ , рентгеновской,  $\rho_{рент}$ , относительной,  $\rho_{отн}$ , плотностей ТР системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в ромбоэдрической области (а) при температуре спекания: 1220 °С и времени выдержки 2 часа (1 - ■), 3 часа (2 - ○); в тетрагональной области (б) и в морфотропной области и ее окрестностях (в) – при разных температурах спекания: 1200 °С (1 - ■), 1220 °С (2 - ○) 1240 °С (3 - Δ), времени выдержки 3 часа

не зависит от изменения температуры спекания и времени выдержки. В таблице представлены значения  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и  $\text{tg}\delta$  неполяризованных образцов для отдельных составов из Рэ и Т областей. Изменения  $\varepsilon/\varepsilon_0$  при разных  $T_{\text{сп}}$  и  $\tau$  составляют не более (10÷12) %. В [10] рассмотрен разброс электрофизических параметров в широком интервале концентраций компонентов ТР систем на основе ЦТС и ниобиевых оксидов и показано, что существенный вклад в отклонения параметров от средних значений вносят флуктуации состава, особенно заметные в областях с нестабильной кристаллической структурой (морфотропные переходы, границы растворимости компонентов), и связанная с ними дефектность твердых растворов. Оптимизация методов получения ТР значительно снижает влияние технологических факторов на воспроизводимость их свойств. Полученные нами результаты в настоящей работе подтверждают эти выводы: изменения параметров ТР при вариации технологических режимов их получения незначительны как в Рэ и Т областях, так и в МО.

Таблица

Диэлектрические параметры ТР системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в Рэ и Т областях

Рэ ( $T_{\text{сп}}=1220^\circ\text{C}$ , $\tau=2$ ч, 3 ч)					Т ( $T_{\text{сп}}=1200^\circ\text{C}$ , $1220^\circ\text{C}$ , $1240^\circ\text{C}$ , $\tau=3$ ч)						
x	$\varepsilon/\varepsilon_0$		$\text{tg}\delta$		x	$\varepsilon/\varepsilon_0$			$\text{tg}\delta$		
	2 ч	3 ч	2ч	3 ч		1200	1220	1240	1200	1220	1240
0.14	384	341	0.030	0.023	0.755	137	156	118	0.01	0.013	0.021
0.17	488	422	0.017	0.021	0.76	134	156	162	0.006	0.008	0.019
					0.80	99	124	142	0.023	0.016	0.018
					0.805	125	132	-	0.025	0.011	-

### Выводы и заключение

1. Изучено влияние технологических режимов на свойства твердых растворов бинарной системы  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ . Установлено, что во

всех представленных областях (Рэ, Т, МО) структурные параметры остаются практически постоянными при их вариации, а изменения относительной диэлектрической проницаемости составляют не более (10÷12) %.

2. Показана возможность использования минимального исследовательского концентрационного шага  $\Delta x=0.25$  мол.% при исследовании ТР многокомпонентных систем на основе системы ЦТС.

Применение рассмотренных технологических приемов при создании функциональных материалов различного назначения обеспечивает высокую воспроизводимость их параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Соглашение № 14.575.21.0007 (ФЦП).

### Литература

1. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андриюшина И.Н., Чернышков В.А., Андриюшин К.П. Способ изготовления сегнетопьезокерамики на основе метаниобата лития // Инженерный вестник Дона. 2015. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860/).

2. Андриюшина И.Н., Резниченко Л.А., Павленко А.В., Шилкина Л.А., Андриюшин К.П., Разумовская О.Н. Диэлектрическая спектроскопия керамик твёрдых растворов на основе модифицированного титаната свинца // Инженерный вестник Дона. 2015. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901/).

3. Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Шевцова С.И., Кузнецова Е.М. Кластеризация структуры, предшествующая концентрационным фазовым переходам // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26(18). С. 9-16.

4. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ( $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ): The real phase diagram of

solid solutions (Room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*. 2013. V. 39(2). pp. 1285-1292.

5. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ( $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ): High temperature x-ray diffraction studies. Complete  $x$ -T phase diagram of real solid solutions (Part 3) // *Ceramics International*. 2013. V. 39(3). pp. 2889-2901.

6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.

7. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбьянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 2001, 2002. Т. 1, 2. 800 с.

8. Янсон Г.Д. Высокотемпературные процессы в литийсодержащих системах // Сб-к тез. докл. VIII Всесоюзн. конф. по термическому анализу. Куйбышев: Изд-во Куйбышевского Дома техники, 1972. С. 70.

9. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. 160 с.

10. Резниченко Л.А., Данцигер А.Я., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Сервули В.А., Позднякова И.В. Разброс электрофизических параметров сегнетопьезоэлектрических твердых растворов и возможность его минимизации // *ЖТФ*. 2000. Т. 70(9). С. 112-116.

### References

Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushina I.N., Chernyshkov V.A., Andryushin K.P. *Inzhenernyj vestnik Dona* (Rus), 2015. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860/).

---



1. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Pavlenko A.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Razumovskaja O.N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015. №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901/).
  2. Titov S.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Dudkina S.I., Razumovskaja O.N., Shevcova S.I., Kuznecova E.M. Pis'ma v ZhTF. 2000. T. 26(18). S. 9-16.
  3. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. Ceramics International. 2013. V. 39(2). pp. 1285-1292.
  4. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. Ceramics International. 2013. V. 39(3). pp. 2889-2901.
  5. Fesenko E.G. Semejstvo perovskita i segnetojelektrichestvo [The family of perovskite and ferroelectricity]. M.: Atomizdat, 1972. 248 p.
  6. Danciger A.Ja., Razumovskaja O.N., Reznichenko L.A., Sahnenko V.P., Klevcov A.N., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Dergunova N.V., Rybjanec A.N. Mnogokomponentnye sistemy segnetojelektricheskikh slozhnyh oksidov: fizika, kristallohimija, tehnologija. Aspekty dizajna segnetop'ezojelektricheskikh materialov [Multicomponent systems of ferroelectric complex oxides: physics, crystal chemistry, technology. Aspects of the design of ferro-piezoelectric materials]. Rostov n/D: Izd-vo RGU, 2001, 2002. T.1, 2. 800 p.
  7. Janson G.D. Sb-k tez. dokl. VIII Vsesojuzn. konf. po termicheskomu analizu. Kujbyshev: Izd-vo Kujbyshevskogo Doma tehniki, 1972. p. 70.
  8. Fesenko E.G., Danciger A.Ja., Razumovskaja O.N. Novye p'ezokeramicheskie materialy [New piezoceramic materials]. Rostov-na-Donu: Izd-vo RGU, 1983. 160 p.
  9. Reznichenko L.A., Danciger A.Ja., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Razumovskaja O.N., Servuli V.A., Pozdnjakova I.V. ZhTF. 2000. T. 70(9). pp. 112- 116.
-