

УДК 53.081.7

## КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТЫ: МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. Н. Рыбьянец<sup>1</sup> \*, А. В. Наседкин<sup>1</sup>, Н. А. Швецова<sup>1</sup>, Е. И. Петрова<sup>1</sup>,  
М. А. Луговая<sup>1</sup>, И. А. Швецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: arybyanets@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Разработан новый метод изготовления керамоматричных пьезокомпозигов керамика/керамика. Получены образцы пьезоактивных композигов ЦТС/ЦТС с массовой концентрацией компонентов от 0 до 50%. Изучены микроструктурные и гравиметрические особенности, а также диэлектрические свойства керамоматричных пьезокомпозигов. Выполнено конечно-элементное моделирование и экспериментальное исследование свойств керамоматричных пьезокомпозигов в области диэлектрического перколяционного перехода. Показано, что разработанный способ изготовления керамоматричных пьезокомпозигов обеспечивает формирование микрооднородных композиционных структур с равномерным распределением частиц керамического наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования переходных областей и дополнительных кристаллических фаз.

DOI: 10.31857/S0367676523702290, EDN: JELGLO

Использование технологии керамоматричных композигов (КМК) позволяет значительно улучшить механические свойства керамических материалов. За последние годы в этой области достигнут значительный прогресс. Разработаны различные методы, основанные на включении функциональной керамики в конструкционную, и наоборот [1–4]. В отличие от структурных КМК, функциональные изучены в гораздо меньшей степени, и их применение в электронной промышленности в настоящее время весьма ограничено. В последние несколько лет в области функциональных КМК были разработаны новые концепции дизайна и керамические основы для композигов [5–8]. Основной проблемой при разработке пьезоактивных КМК является компромисс между механическими и функциональными свойствами, в частности, ухудшение таких важных параметров, как пьезоэлектрические и электромеханические характеристики.

В работах [9–12] были предложены новые методы получения пьезоактивных КМК керамика/керамика. Были изготовлены и исследованы образцы пьезоактивных композигов ЦТС/ЦТС, которые состояли из пьезокерамической матрицы ЦТС со случайно распределенными предварительно спеченными гранулами ЦТС одинако-

вого состава (APC841). Несмотря на получение достаточно высоких электромеханических параметров, использование одинакового состава пьезокерамики ЦТС в качестве керамической матрицы и наполнителя не позволило существенно улучшить электромеханические и пьезоэлектрические свойства, а также изучить перколяционные переходы в исследованных КМК.

В данной работе представлены результаты исследования КМК керамика/керамика, полученных спеканием синтезированного пьезокерамического порошка (матрицы) и измельченных частиц спеченной пьезокерамики (наполнителя). В отличие от предыдущих исследований [10–14] в качестве компонентов КМК использовалась пьезокерамика системы ЦТС различного состава.

В качестве матрицы и керамического наполнителя для изготовления образцов КМК ЦТС/ЦТС использовали синтезированный порошок сегнетоупругой пьезокерамики системы ЦТС состава  $Pb_{0.41}Ti_{0.49}Nb_{0.057}Zr_{0.0235}W_{0.006}Mn_{0.011}O_3 + 0.1 \text{ мас. \% } GeO_2$  (ПКР-78) и измельченных пьезокерамических частиц спеченной сегнетоупругой пьезокерамики  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + 1 \text{ мас. \% } Nb_2O_5$  (ЦТС-19) соответственно. Выбор составов матрицы и наполнителя определялся технологической (близкая температура спекания 1230–1240°C) и хи-

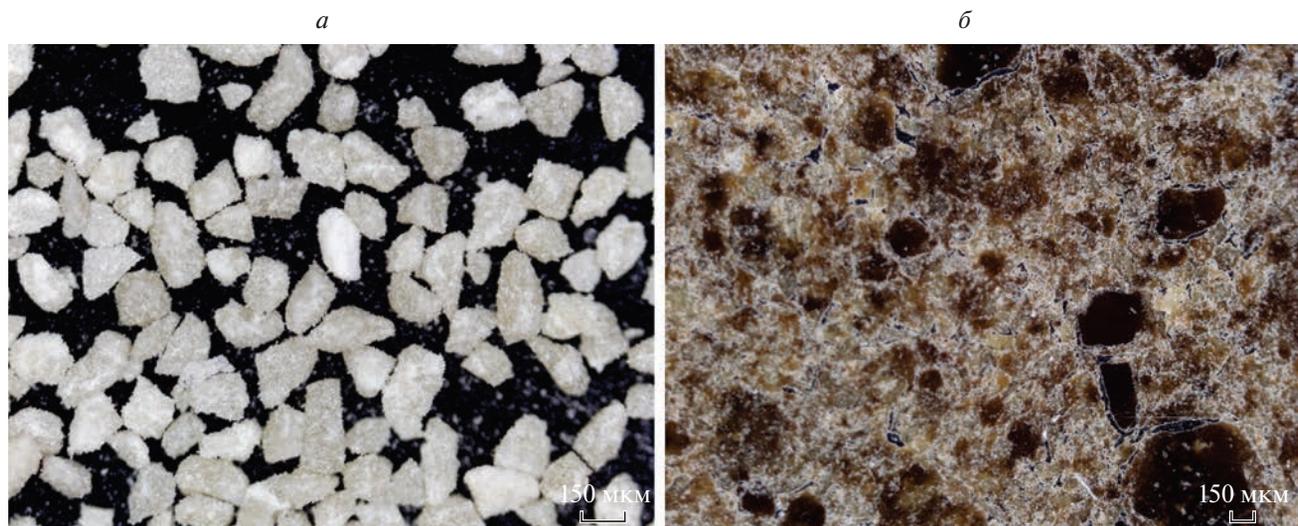


Рис. 1. Микрофотографии размолотых частиц спеченной пьезокерамики ЦТС-19 (а) и полированной поверхности КМК ПКР-78/ЦТС-19 с размером частиц наполнителя 150–200 мкм и массовым содержанием 50 мас. % (б).

мической совместимостью пьезокерамических основ с целью минимизации химической модификации и усреднения состава КМК. Исходя из компромисса между минимальным химическим взаимодействием матрицы и наполнителя и максимальным физическим влиянием частиц наполнителя на свойства композита, размер частиц наполнителя был выбран равным 50–200 мкм при концентрации от 0 до 50%.

Для формирования заготовок из композитов использовались специальные режимы смешивания и прессования. Спекание заготовок проводили в режиме, исключающем растрескивание материала, вызванное разницей коэффициентов усадки и термического расширения компонентов композита. Температура спекания образцов КМК соответствовала температуре спекания материала матрицы и составляла 1240°C. После спекания плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания, а также путем измерения массы и объема образца. Образцы композита были изготовлены в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Electrodes наносились на основные поверхности композитов обжигом серебряно-содержащей пасты. Образцы КМК поляризовались на воздухе путем приложения к электродам постоянного электрического поля (~1 кВ/мм) при температуре выше точки Кюри с охлаждением под полем до комнатной температуры.

Микроструктурные исследования проводились на полированных поверхностях и сколах образцов КМК с использованием цифрового металлографического микроскопа EQ-MM500T-USB (MTI, США) и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA. Рентгеновские исследования КМК проводились на дифрактометре

ДРОН-3 (схема фокусировки Брэгга–Брентано) с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения.

В данной работе для измерения комплексных диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических постоянных КМК использовался метод и программное обеспечение пьезорезонансного анализа (PRAP) [11, 12].

На рис. 1а представлена оптическая фотография спеченных частиц пьезокерамики ЦТС-19 размером 150–200 мкм, используемых в качестве наполнителя КМК. На рис. 1б в качестве примера представлена оптическая фотография микроструктуры КМК ПКР-78/ЦТС-19 с концентрацией частиц керамического наполнителя ЦТС-19 равной 50%.

Из микрофотографий (рис. 1б) видно, что КМК ПКР-78/ЦТС-19 характеризуется случайным распределением частиц наполнителя неправильной формы (светло-коричневые частицы ЦТС-19 в темно-коричневой матрице ПКР-78). Мелкие темные точки в керамической матрице – это микропоры, возникающие из-за разницы коэффициентов усадки керамической матрицы и керамического наполнителя при спекании КМК. Также очевидно, что при концентрации 50 об. % частицы ЦТС-19 имеют фрагментарный трехмерный механический контакт, что должно приводить к упругому перколяционному переходу. Диэлектрический перколяционный переход должен наблюдаться при концентрации частиц наполнителя ~33 об. % [15].

Рентгеноструктурные исследования КМК ПКР-78/ЦТС-19 подтвердили отсутствие промежуточных и примесных кристаллических фаз, а также равномерное распределение наполнителя в

матрице и образование близких по размерам областей типа “ядро—оболочка”.

На рис. 2а представлена зависимость коэффициента усадки  $K_{ус}^{диам}$  от массовой доли частиц наполнителя мас. % разного размера для образцов КМК ПКР-78/ПКР-19 цилиндрической формы, спеченных в одинаковом режиме. Из рис. 2а видно, что  $K_{ус}^{диам}$  быстро и практически линейно падает с ростом мас. % за счет увеличения концентрации безугадочной фазы (предварительно спеченные пьезокерамические частицы ЦТС-19), препятствующей усадке керамической матрицы, и приводит к микропористости. Также видно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к более быстрому уменьшению коэффициента усадки  $K_{ус}^{диам}$ .

Зависимости расчетной  $\rho^{теор}$  и измеренной  $\rho^{экспер}$  плотности, а также относительной пористости  $P\%$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 от массовой доли мас. % частиц наполнителя ПКР-19 различного размера в ПКР-78 показаны на рис. 2б. Видно, что плотность КМК падает, а относительная пористость быстро растет с концентрацией мас. %, что хорошо соответствует поведению коэффициента усадки (рис. 2б). Также видно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к более быстрому росту пористости  $P\%$  КМК.

В отличие от предыдущих исследований [10–14], в которых в качестве керамической матрицы и наполнителя использовалась пьезокерамика ЦТС одинакового состава, использование в качестве компонентов КМК пьезокерамик разного состава позволило значительно улучшить электромеханические и пьезоэлектрические свойства, а также исследовать перколяционные переходы в КМК керамика/керамика. В частности, увеличение содержания наполнителя ЦТС-19 приводит к резкому увеличению пьезоэлектрических и электромеханических параметров КМК ПКР-78/ЦТС-19. При объемной концентрации частиц наполнителя более 1/3 пьезоэлектрический модуль КМК достигает значения  $d_{33} = 360$  пКл/Н, характерного для материала наполнителя (для материала матрицы  $d_{33} = 250$  пКл/Н). КМК также обладает повышенным значением коэффициента электромеханической связи  $k_t = 0.52$  и возможностью изменения основных параметров в широком диапазоне за счет изменения содержания частиц наполнителя. Поведение диэлектрической проницаемости при диэлектрическом перколяционном переходе рассмотрено ниже.

Эффективные диэлектрические свойства КМК были исследованы экспериментально, а также с использованием конечно-элементного комплекса ANSYS, метода эффективных модулей для пьезоэлектрических композитов [16–18] и

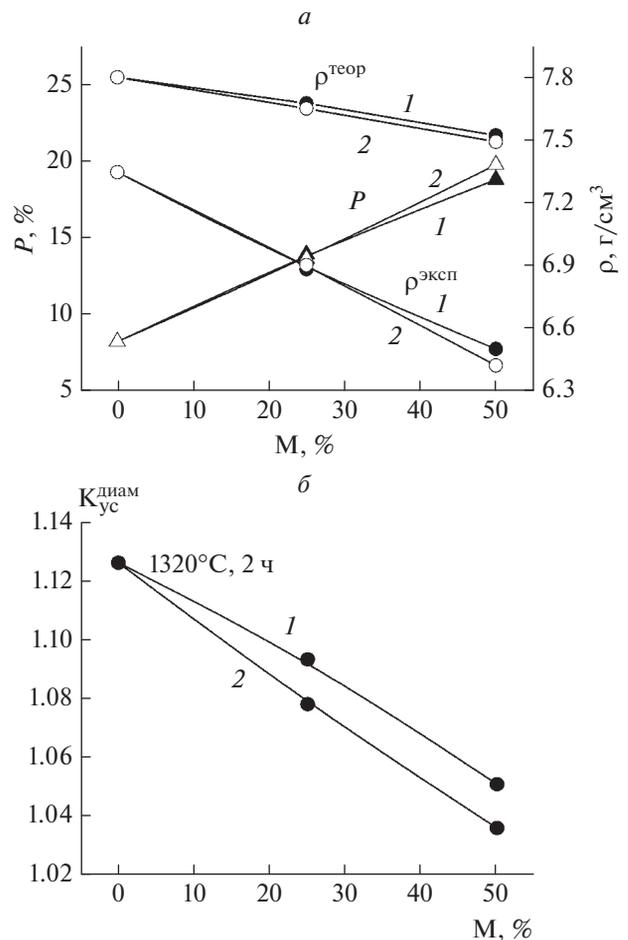


Рис. 2. Зависимости коэффициентов усадки в процессе спекания КМК  $K_{ус}^{диам}$  (а), измеренной  $\rho^{экспер}$  и теоретической плотностей  $\rho^{теор}$  а также относительной пористости КМК  $P\%$  (б) от объемного содержания частиц наполнителя ЦТС-19 мас. % с размером 50–100 мкм (линия 1) и 150–200 мкм (линия 2) в матрице ПКР-78.

моделей представительных объемов 3-0 и 3-3 связности пакета ACELAN-COMPOS [19, 20]. Согласно этому методу, в представительном объеме  $\Omega$  решались краевые статические задачи электроупругости при линейных относительно пространственных переменных  $x_i$  перемещениях  $u_k$  и электрическом потенциале  $\phi$ , заданных на границе  $\Gamma = \partial\Omega$ . В общем случае произвольной физической анизотропии композита и геометрической анизотропии его представительного объема нужно решить девять краевых задач статической линейной теории электроупругости.

Шесть задач характеризуются ненулевыми механическими условиями

$$u_k = x_l(\delta_{kp}\delta_{lq} + \delta_{kq}\delta_{lp})S_0/2, \quad \phi = 0, \quad x_l \in \Gamma, \quad (1)$$

где  $\delta_{kp}$  – символ Кронекера,  $S_0$  – произвольная постоянная,  $p, q = 1, 2, 3$ . Здесь задачи с  $p = q = j$ , ( $j = 1, 2, 3$ ) являются тремя задачами о растяжении представительного объема в направлениях  $x_j$ , а задачи с  $p = 2, q = 3$ , с  $p = 1, q = 3$  и с  $p = 1, q = 2$  являются тремя задачами о сдвиговых деформациях представительного объема.

Находя из решения этих задач при фиксированных  $p$  и  $q$  поля напряжений  $\sigma_{ij}^{(pq)}$  и поля электрической индукции  $D_i^{(pq)}$ , получаем эффективные модули жесткости  $c_{ijpq}^{E\text{eff}}$  и эффективные пьезомодули  $e_{ipq}^{\text{eff}}$ :

$$c_{ijpq}^{E\text{eff}} = \langle \sigma_{ij}^{(pq)} \rangle / S_0, \quad e_{ipq}^{\text{eff}} = \langle D_i^{(pq)} \rangle / S_0, \quad (2)$$

где угловые скобки означают усреднение по представительному объему  $\langle \rangle = (1/|\Omega|) \int_{\Omega} (\cdot) d\Omega$ .

Другие три задачи характеризуются ненулевыми электрическими воздействиями вдоль одного из направлений  $x_r$ :

$$u_k = 0, \quad \varphi = -x_r E_0, \quad x_r \in \Gamma, \quad (3)$$

где  $E_0$  – произвольная постоянная,  $r$  – фиксированный индекс ( $r = 1, 2, 3$ ).

Решения этих ( $r$ ) задач позволяют определить эффективные пьезомодули и эффективные диэлектрические проницаемости  $\varepsilon_{ir}^{\text{Seff}}$ :

$$e_{rij}^{\text{eff}} = -\langle \sigma_{ij}^{(r)} \rangle / E_0, \quad \varepsilon_{ir}^{\text{Seff}} = \langle D_i^{(r)} \rangle / E_0. \quad (4)$$

Более подробное описание метода гомогенизации пьезоэлектрических композитов и обоснование определения эффективных модулей по (1)–(4) представлено в [16–18]. При этом переход от тензорных обозначений модулей к матричным обозначениям Фойхта осуществляется по обычным правилам:  $c_{ijpq}^{E\text{eff}} = c_{\alpha\beta}^{E\text{eff}}$ ,  $e_{ipq}^{\text{eff}} = e_{i\beta}^{\text{eff}}$ ,  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$ ,  $ij \Leftrightarrow \alpha$ ,  $pq \Leftrightarrow \beta$ ,  $11 \Leftrightarrow 1$ ,  $22 \Leftrightarrow 2$ ,  $33 \Leftrightarrow 3$ ,  $23 \sim 32 \Leftrightarrow 4$ ,  $13 \sim 31 \Leftrightarrow 5$ ,  $12 \sim 21 \Leftrightarrow 6$ .

Решения данных задач гомогенизации и вычисление эффективных модулей по (2), (4) осуществлялось в ANSYS для трех типов неоднородных представительных объемов  $\Omega$ , которые представляли собой массивы из  $n \times n \times n$  кубических конечных элементов, регулярно расположенных вдоль каждой из осей координат. Эти геометрически регулярные конечные элементы наделялись различными материальными свойствами по различным алгоритмам.

Для расчета эффективных свойств КМК при учете пористости матрицы композита вначале вычислялись эффективные модули пористой пьезокерамики ПКР-78 с выбором конечных элементов-пор по простому случайному методу.

Найденные модули пористой пьезокерамики ПКР-78 далее использовались для расчета КМК ПКР-78/ЦТС-19. Для выбора расположения включений из ЦТС-19 в представительном объеме использовались два алгоритма пакета ACELAN-COMPOS, генерирующие структуры 3-0 и 3-3 связности.

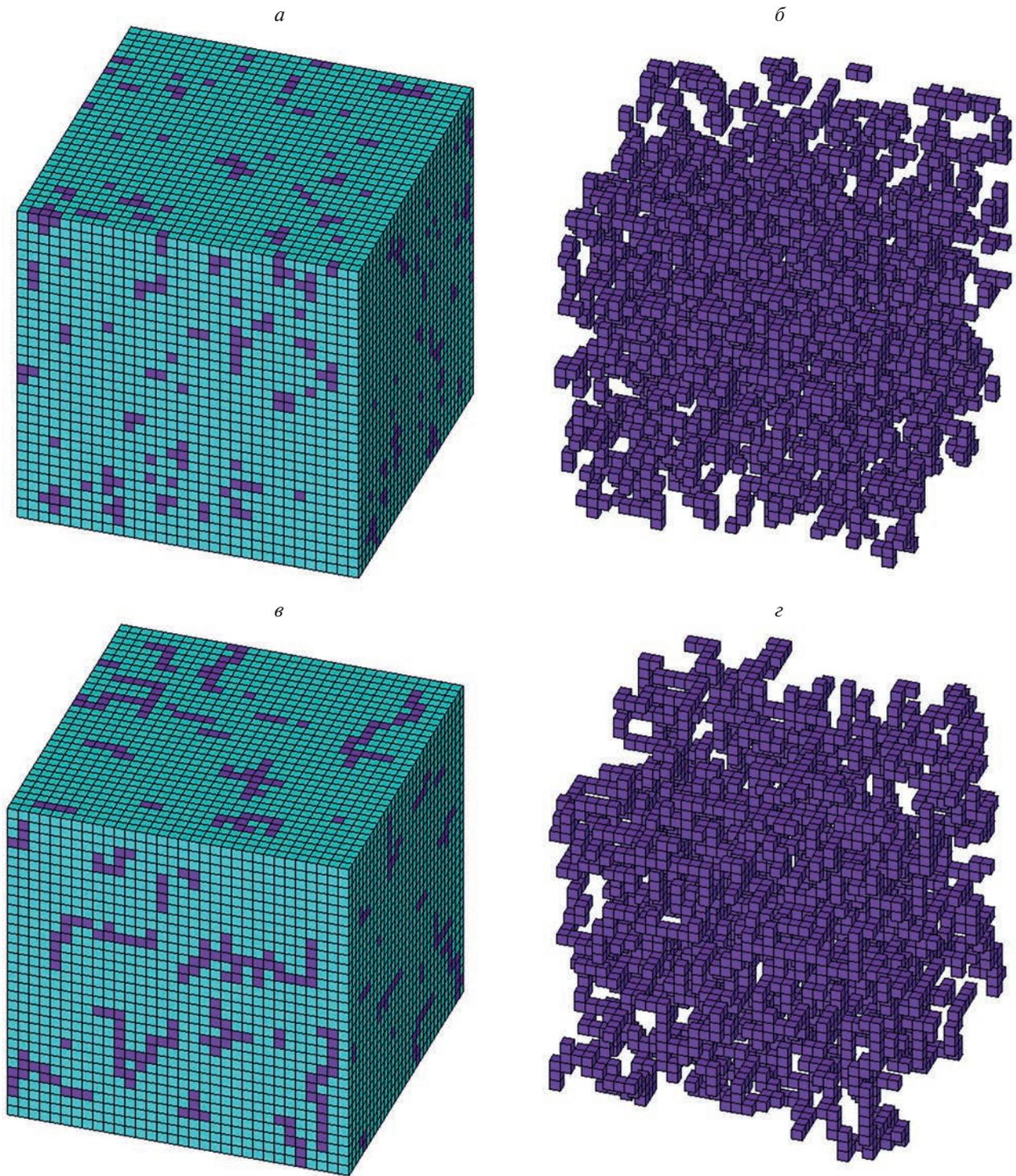
Примеры представительных объемов 3-0 и 3-3 связности с  $n = 32$  при объемной доле включений  $p = 10\%$  показаны на рис. 3. Слева на этом рисунке показаны все конечные элементы (рис. 3а, 3в), а справа – только элементы второй фазы (рис. 3б, 3г). Элементы включений как в алгоритме 3-0, так в алгоритме 3-3 генерируются с долей случайности, поэтому при следующих проходах этих алгоритмов могут получаться другие представительные объемы, но обязательно поддерживающие или 3-0 или 3-3 связности композита.

Алгоритм 3-3 связности использовался для моделирования перколяционных переходов в композите. Однако расчеты показали, что результаты для обоих алгоритмов практически совпали. Исходя из этого, можно заключить, что перколяционные переходы для КМК должны моделироваться с использованием более прецизионных методов, учитывающих не только расположение элементов фаз, но и особенности внутренней структуры составляющих их элементов.

На рис. 4а приведены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ , рассчитанные с использованием описанных выше конечно-элементных алгоритмов. Из рисунка видно, что учет экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы приводит к изменению концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости, однако оба использованных алгоритма не обнаруживают ожидаемого диэлектрического перколяционного перехода в окрестности объемной концентрации частиц ЦТС-19 равной  $V \sim 33\%$ .

На рис. 4б показаны экспериментальная и рассчитанная с учетом экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 от объемного содержания  $V\%$  частиц наполнителя ЦТС-19 в матрице ПКР-78.

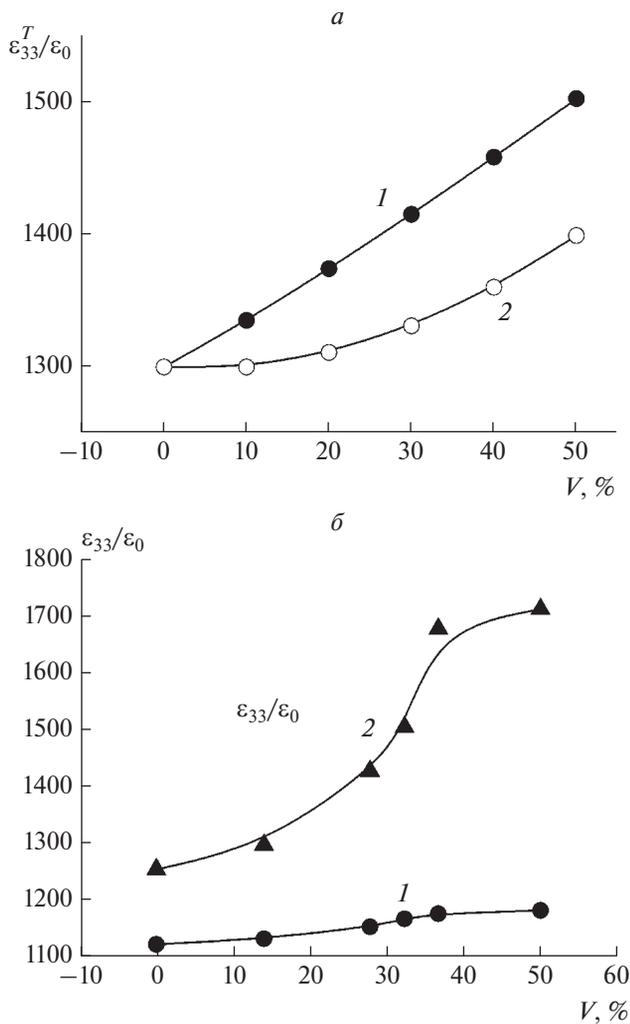
Диэлектрическая проницаемость КМК  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  демонстрирует аномальное поведение (рис. 4б, кривая 1), нехарактерное для перколяционных переходов. Вместо резкого увеличения диэлектрической проницаемости при концентрации частиц ЦТС-19, близкой к  $V = 33\%$ , от значения  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 1120$ , характерного для состава матрицы ПКР-78, до значения  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 1760$ , типичного для плотной пьезокерамики ЦТС-19, диэлектрическая проницаемость КМК  $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  лишь незначи-



**Рис. 3.** Примеры представительных объемов 3-0 и 3-3 связности при 10% объемной доли включений: *a, c* – весь объем, *б, d* – только включения.

тельно возрастает с увеличением содержания  $V\%$  вследствие влияния пористости керамической матрицы ПКР-78 (рис. 2). Как было показано [9, 13], диэлектрическая проницаемость пористой пьезокерамики убывает с ростом пористости

линейно вследствие большого отличия диэлектрической проницаемости пьезокерамики и воздуха. Учет зависимости диэлектрической проницаемости пористой пьезокерамики ПКР-78 от пористости позволяет нормировать полученную



**Рис. 4.** Зависимости диэлектрической проницаемости КМК  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  от объемного содержания  $V\%$  частиц наполнителя: (а) рассчитанные без учета (1) и с учетом пористости керамической матрицы (2); (б) экспериментальная (1) и рассчитанная с учетом экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы (2).

зависимость на нулевую пористость керамической матрицы (рис. 4б, кривая 2). Полученная зависимость соответствует классическому диэлектрическому перколяционному переходу при концентрации частиц наполнителя  $V \sim 33\%$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительная пористость керамической матрицы, возникающая в результате спекания КМК, маскирует реально происходящий диэлектрический перколяционный переход.

Представлены результаты исследования КМК керамика/керамика, полученного совместным спеканием синтезированного пьезокерамического порошка (матрицы) и измельченных частиц

спекенной пьезокерамики (наполнителя) различных составов.

Показано, что разработанный способ получения КМК обеспечивает формирование однородных на макроскопическом уровне пьезоактивных композиционных структур с равномерным распределением частиц керамического наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования промежуточных и примесных кристаллических фаз.

Выполненное конечно-разностное моделирование и экспериментальные исследования концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости показали, что при концентрации частиц наполнителя ЦТС-19, близкой к  $V \sim 33\%$ , в КМК происходит классический диэлектрический перколяционный переход, маскируемый дополнительной пористостью керамической матрицы ПКР-78, возникающей в результате спекания КМК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-11-00302).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt S. et al. // Acta Astronautica. 2004. V. 55. P. 409.
2. Evans A.G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. No. 2. P. 187.
3. Yang B., Chen X.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. P. 1687.
4. Liu Y.G., Jia D.C., Zhou Y. // Ceram. Int. 2002. V. 28. No. 1. P. 111.
5. Смотраков В.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 6. С. 1220.
6. Hwang H.J., Niihara K. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 549.
7. Malic B., Kosec M., Kosmac T. // Ferroelectrics. 1992. V. 129. P. 147.
8. Xiang P.-H., Dong X.-L., Chen H. et al. // Ceram. Int. 2003. V. 29. P. 499.
9. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. No. 9. P. 1757.
10. Shvetsova N.A., Lugovaya M.A., Shvetsov I.A. et al. // Proc. of the 2015 Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2016. P. 407.
11. Rybyanets A.N., Domashenkina T.V., Rybyanets A. // Proc. 19th Int. Symp. ISAF-ECAPD-2010. (Edinburgh, 2010). P. 5.
12. Rybyanets A., Motsarenko T., Eidelman A. // Proc. 2007 ICUltrasonics. (Vienna, 2007). P. 1.
13. Rybyanets A.N. Advances in porous ceramics. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2017. P. 159.
14. Rybyanets A.N. // In: Advanced materials: manufacturing, physics, mechanics and applications. N.Y.: Springer Proceedings in Physics, 2016. P. 211.
15. Gharehnozifam Z., Baniassadi M., Abrinia K. et al. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2015. V. 12. No. 6. P. 1010.

16. Hori M., Nemat-Nasser S. // Mech. Mat. 1998. V. 30. P. 295.
17. Odegard G.M. // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 5315.
18. Наседкин А.В., Наседкина А.А., Нассар М.Э. // Изв. РАН. Сер. МТТ. 2020. № 6. С. 82; Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Nassar M.E. // Mech. Solids. 2020. V. 55. No. 6. P. 827.
19. Oganisyan P.A., Soloviev A.N., Kudimova A.B. et al. // Mater. Phys. Mech. 2018. V. 37. No. 1. P. 16.
20. Kudimova A.B., Nadolin D.K., Nasedkin A.V. et al. // Mater. Phys. Mech. 2020. V. 44. No. 3. P. 392.

## Ceramic matrix piezocomposites: microstructural features and dielectric properties

A. N. Rybyanets<sup>a, \*</sup>, A. V. Nasedkin<sup>a</sup>, N. A. Shvetsova<sup>a</sup>, E. I. Petrova<sup>a</sup>,  
M. A. Lugovaya<sup>a</sup>, I. A. Shvetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: arybyanets@gmail.com

A new method for the fabrication of ceramic-matrix piezocomposites (CMC) ceramics/ceramics has been developed. Samples of piezoactive PZT/PZT composites with a mass concentration of components from 0 to 50% have been obtained. The study of microstructural and gravimetric features, as well as the dielectric properties of CMC, has been carried out. Finite element modeling and experimental study of CMC properties in the region of dielectric percolation transition have been performed. It is shown that the developed method for manufacturing CMC provides the formation of microhomogeneous composite structures with a uniform distribution of ceramic filler particles in a microporous piezoceramic matrix without the formation of transition regions and additional crystalline phases.