АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 6

УДК 534.232

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦТС

Г. Н. Виталинская, В. А. Дорошенко, М. А. Угрюмова

Исследовалось влияние температуры на свойства некоторых составов системы ЦТС. Установлены составы, обладающие повышенной температурной стабильностью характеристик. Изучено изменение их свойств при одновременном воздействии статического одноосного сжатия и изменения температуры.

При использовании пьезокерамических преобразователей в акустической технике они часто оказываются в условиях, которые вызывают значительное изменение основных характеристик пьезокерамики и даже ее частичную или полную деполяризацию. Важнейшими дестабилизирующими факторами являются при этом статическое давление и температура [1].

Заметное повышение температуры пьезокерамик может быть обусловлено действием внешней среды, как это имеет место, например, при работе датчиков переменного давления в потоках горячего воздуха или при проведении ряда ультразвуковых технологических процессов. Нагревание излучателей звука может происходить также из-за их собственных потерь [1]. Во всех этих случаях изменение температуры существенно нарушает режим работы преобразователей, снижает их эффективность, а часто и вовсе приводит их в негодность из-за деполяризации керамики. Особенно существенно сказывается влияние температуры в метрологической электроакустической аппаратуре, где даже небольшое температурное изменение свойств керамики вызывает нежелательный уход основных параметров приборов.

Одним из путей решения проблемы создания термостабильных преобразователей является разработка специальных составов пьезокерамики.

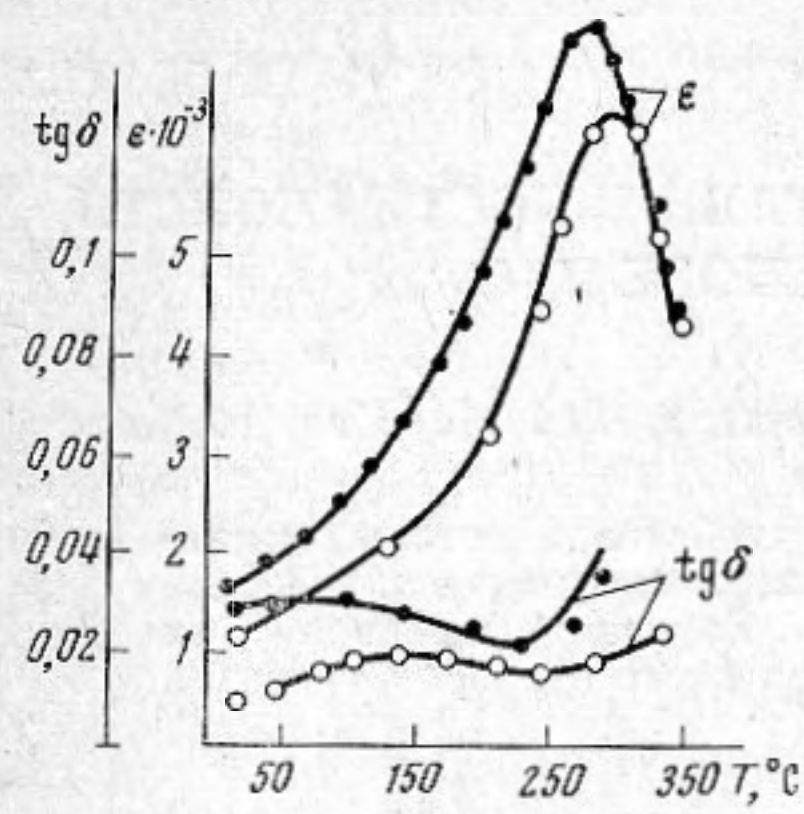
Таблица 1

Состав	Химическая формула состава	$d_{33}\cdot 10^6$, *см·ст·в*$^{-1}$	$T_К$, °C	ε	tg δ	$c_{зв}\cdot 10^5$ *см/сек*
ЦТЦНС-1	$Pb(Ti_{0,4}Zr_{0,4})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,2}O_3$	7,0	320	1400	0,03	3,0
ЦТКНС-1	$Pb(Ti_{0,4}Zr_{0,4})(Cd_{1/3}Nb_{2/3})_{0,2}O_3$	5,0	335	1200	0,03	3,2
ЦТКВС-1	$Pb(Ti_{0,45}Zr_{0,45})(Cd_{1/2}W_{1/2})_{0,1}O_3$	4,0	340	800	0,02	3,2
ЦТЛНС-1	$Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,48})(Li_{1/3}Nb^{2/3})_{0,4}O_3$	7,8	350	1300	0,03	3,3
ЦТЦНС-2	$Pb(Ti_{0,43}Zr_{0,37})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,2}O_3$	6,0	320	1500	0,02	3,3
ЦТС-19 *		8,0	300	1600	0,03	3,3
ЦТС-23 *		5,0	285	1050	0,01	3,2
ЦТБС-3 *		12	180	2400	0,02	4,0

* Промышленные составы.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости от температуры свойств некоторых составов на основе ЦТС, описанных в работах [2, 3], а также некоторых промышленных составов [4, 5].

Изучались характеристики материалов, важные при использовании пьезокерамики в акустических преобразователях: пьезомодули d_{33} и d_{31}, диэлектрическая проницаемость ε, тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, скорость звука $c_{зв}$, температура Кюри $T_к$, удельное электрическое сопротивление ρ. При измерениях образцы помещались в термостат, температура в котором повышалась со скоростью 2° С в минуту. Контроль температуры осуществлялся с точностью 1° С при помощи хромель-копелевой термопары, расположенной непосредственно у образца. Пьезомодули d_{33} и d_{31} определялись в квазистатическом режиме по скачку тока в образцах при резком изменении давления [6]; диэлектрические характеристики измерялись мостовым методом; скорость звука определялась по резонансной частоте радиальных колебаний образцов в форме дисков; за температуру Кюри принималась температура, соответствующая максимуму ε на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости; удельное электрическое сопротивление измерялось методом вольтметра — амперметра, при протекании постоянного тока через образец.



Фиг. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в слабом поле (точки) и в сильном поле (крестики) для состава ЦТЛНС-1

В табл. 1 приведены основные свойства исследованных составов при комнатной температуре, причем значения ε и $\operatorname{tg}\delta$ соответствуют амплитуде переменного электрического поля, равной 0,5 *в/см*.

В табл. 2 даны максимальные относительные изменения значений d_{31}, ε, $c_{зв}$ в интервале температур 0÷+60° С по сравнению со значениями этих величин при +20° С. Из таблицы видно, что изменения всех параметров в выбранном температурном интервале сравнительно невелики у всех составов, при этом наибольшей стабильностью обладает состав ЦТКВС-1.

Температурная зависимость ε и $\operatorname{tg}\delta$ измерялась как в слабом поле (амплитуда напряженности переменного электрического поля $E_{\sim}$=0,5 *в/см*) на частоте 1 *кгц*, так и в сильном поле ($E_{\sim}$=3 *кв/см*) на частоте 50 *гц*. Наиболее стабильными оказались составы ЦТКНС-1 и ЦТЛНС-1. В качестве примера на фиг. 1 приведены температурные зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$ состава ЦТКНС-1. Данные фиг. 1 показывают, что с ростом температуры величина ε возрастает, проходя через максимум вблизи температуры Кюри; диэлектрические потери как в слабом, так и в сильном поле меняются мало вплоть до температуры 250° С. Для других составов изменения диэлектрических потерь были почти в 2 раза больше.

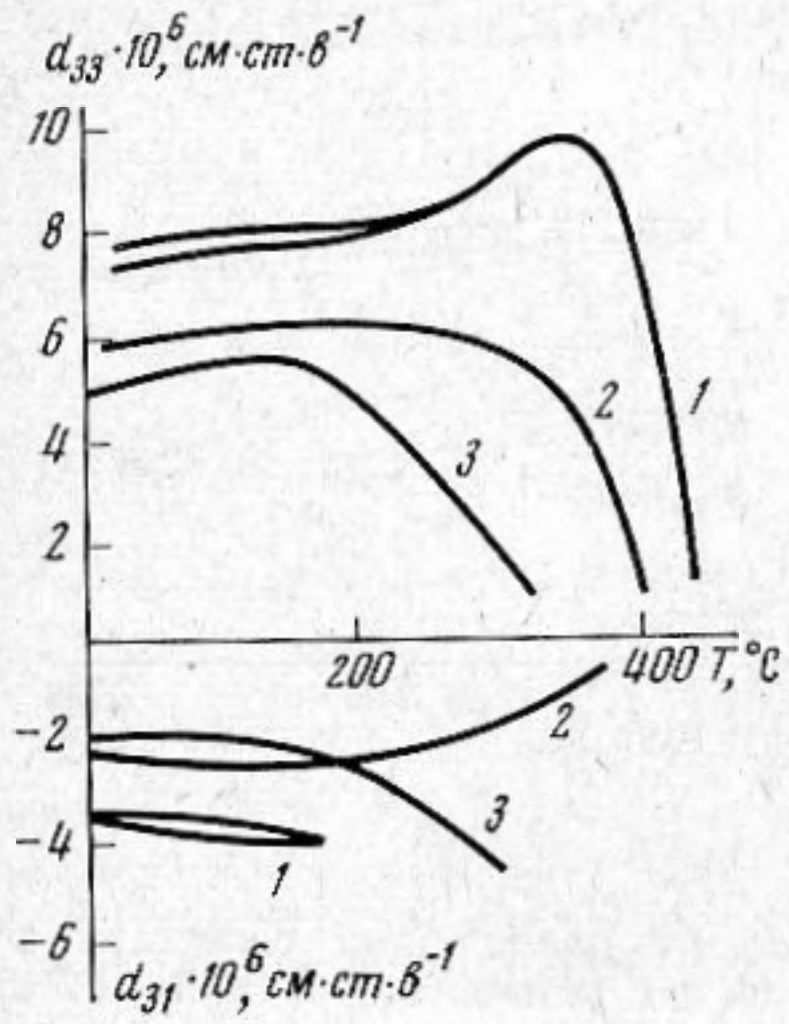
На фиг. 2 показаны зависимости пьезомодулей d_{33} и d_{31} от температуры для наиболее стабильных по этому параметру составов: ЦТЛНС-1, ЦТЦНС-2 и ЦТКНС-1 в интервале температуры от 20° С до T_k. Из графи-

Таблица 2

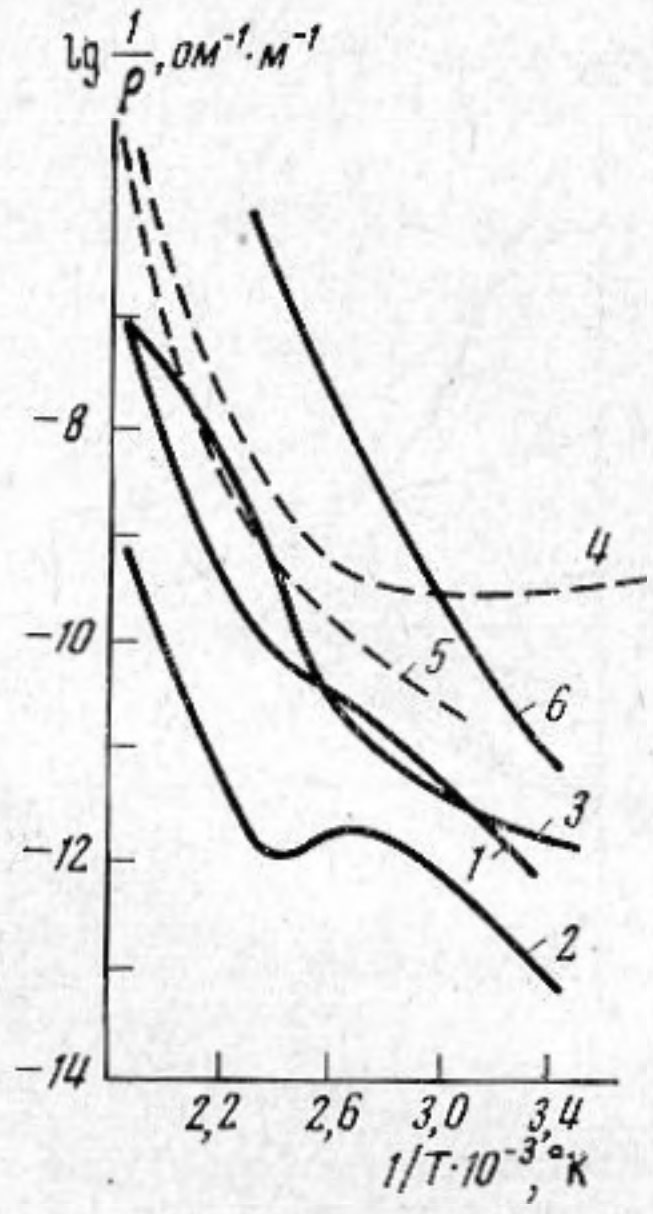
Состав	$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{20}$, %	$\Delta d_{31}/d_{31_{20}}$, %	$\Delta c_{зв}/c_{зв_{20}}$, %	Состав	$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{20}$, %	$\Delta d_{31}/d_{31_{20}}$, %	$\Delta c_{зв}/c_{зв_{20}}$, %
ЦТЦНС-1	19	11,0	0,80	ЦТБС-3	29	5,0	0,4
ЦТКНС-1	22	16,0	1,3	ЦТС-23	14	7,0	0,8
ЦТКВС-1	11	4,0	0,25	ЦТСНВ-1	25	13	1,0

ка видно, что при нагревании керамики ЦТЛНС-1 и ЦТЦНС-2 до 250° С изменения пьезомодулей не превышает 5—10%. Для состава ЦТЛНС-1 измерения пьезомодулей d_{33} и d_{31} производились как при повышении, так и при понижении температуры. Этот состав характеризуется не только малыми изменениями пьезомодулей, но и весьма малым температурным гистерезисом.

Исследования температурной стабильности других материалов показали, что относительные изменения пьезомодуля d_{33} при температуре 200° С



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Температурные зависимости пьезомодулей d_{33} и d_{31} для составов ЦТЛНС-1 (*1*), ЦТЦНС-2 (*2*), ЦТКНС-1 (*3*)

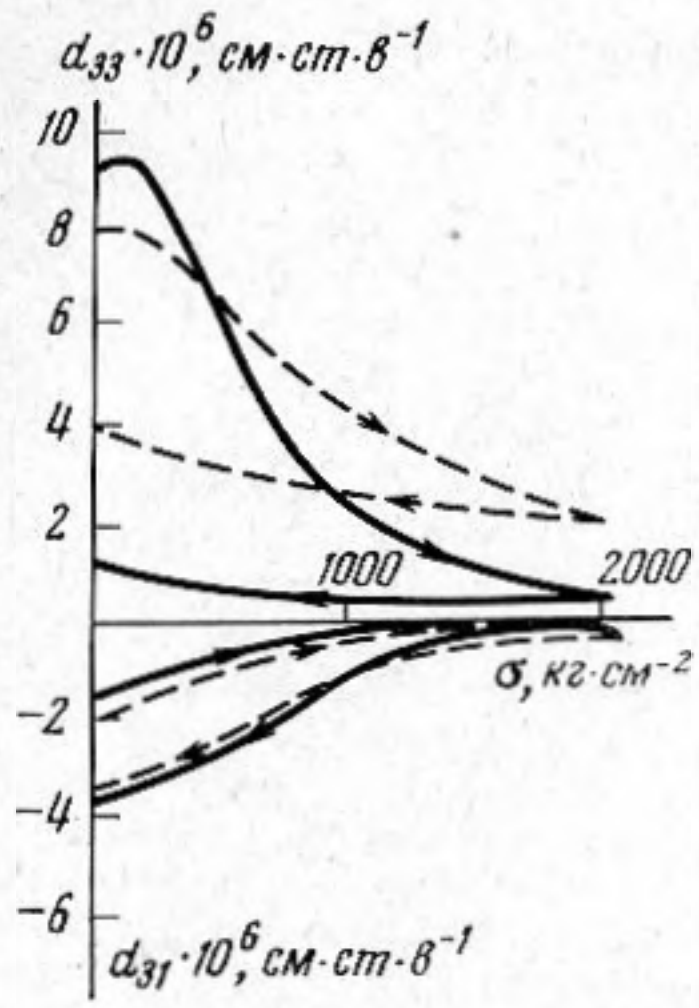
Фиг. 3. Зависимости электропроводности $1/\rho$ от обратной температуры $1/T$ для составов ЦТЦНС-1 (*1*), ЦТКНС-1 (*2*), ЦТКВС-1 (*3*), ЦТЛНС-1 (*4*), ЦТЦНС-2 (*5*), ЦТС-23 (*6*)

по сравнению с его значением при комнатной температуре составляют для составов ЦТС-19 и ЦТБС-3 30—40%, для состава ЦТС-23—18%. При этом пьезоактивность у керамики ЦТС-23 ниже, чем у состава ЦТЛНС-1.

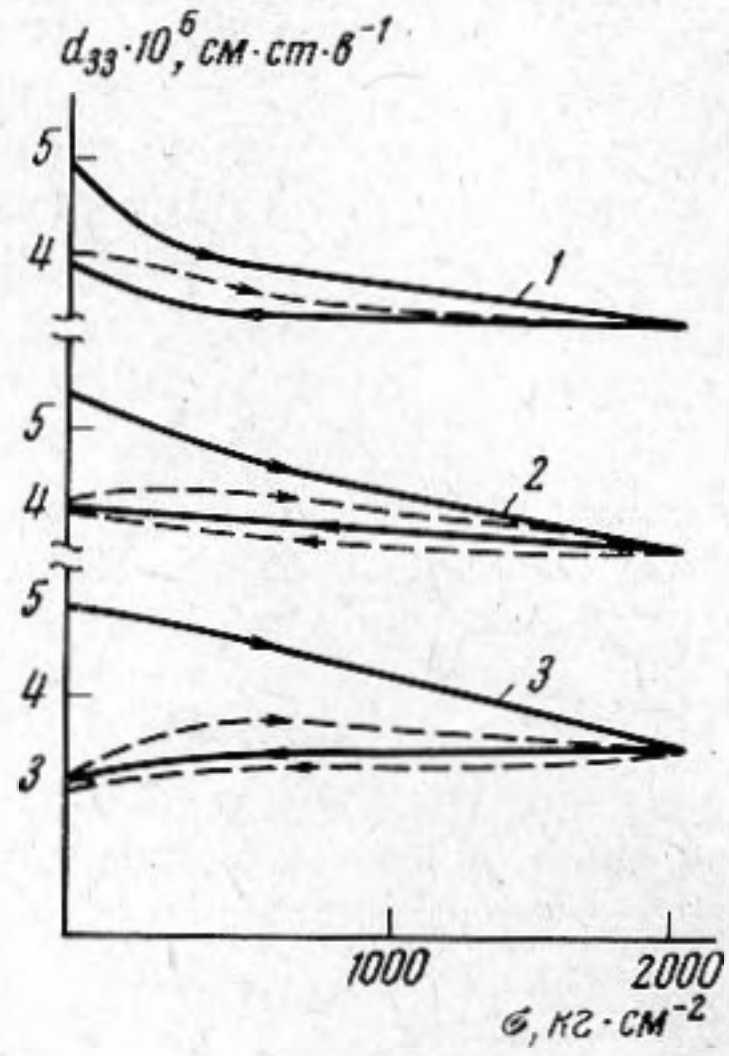
На фиг. 3 приведены температурные зависимости удельной объемной проводимости $\frac{1}{\rho}$. Обращает на себя внимание наличие перегиба кривых зависимости $\lg\frac{1}{\rho}$ от температуры в области температур 120—150° С для большинства составов, причем для состава ЦТКНС-1 имеется ярко выраженный участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления в интервале 70—120° С. Составы ЦТКНС-1, ЦТЦНС-1, ЦТКВС-1, согласно данным, приведенным на фиг. 3, имеют весьма высокое сопротивление ($\rho=10^{10}-10^{12}$ *ом*$^{-1}\cdot$*м*$^{-1}$ при $T=100°$ С) по сравнению с промышленными составами ЦТС-23, ЦТБС-3 ($\rho=10^{8}-10^{9}$ *ом*$^{-1}\cdot$*м*$^{-1}$ при $T=100°$ С по данным [4, 5]).

Представляло интерес изучить совместное влияние двух основных дестабилизирующих факторов — одноосного сжатия и температуры — на величину пьезомодулей составов ЦТЛНС-1 и ЦТКНС-1. Сжатие осуществлялось как в направлении поляризации (продольное сжатие), так и перпендикулярно поляризации (поперечное сжатие). При продольном сжа-

тии определялся пьезомодуль d_{33}, при поперечном — d_{31}. Измерения пьезомодулей состава ЦТЛНС-1 проводились при двух значениях температуры — 20° С и 165° С. Результаты измерений представлены на фиг. 4, где видно, что уже при комнатной температуре продольное сжатие приводит к существенной деполяризации керамики, причем потеря пьезоактивности практически необратима: при снятии напряжения значение d_{33} не восстанавливается. Повышение температуры еще более снижает устойчивость



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Зависимость пьезомодулей d_{33} и d_{31} от напряжения сжатия σ при 20° С (штриховая линия) и при 165° С (сплошная линия) для состава ЦТЛНС-1

Фиг. 5. Зависимость пьезомодуля d_{33} от напряжения сжатия при 20° С (*1*), 100° С (*2*), 200° С (*3*) для состава ЦТКНС-1

свойств керамики к продольному сжатию: напряжение, равное 2000 *кг·см*$^{-2}$, вызывает при температуре 165° С практически полную деполяризацию. Этот факт показывает, что керамика состава ЦТЛНС-1 обладает малым критическим механическим напряжением, при котором начинаются процессы 90-градусной переориентации полярных осей доменов в кристаллитах, что и является причиной деполяризации керамики [6]. Зависимость пьезомодуля d_{31} от поперечного сжатия меньше, чем зависимость d_{33} от продольного сжатия, причем температура, при которой проводятся испытания, весьма слабо сказывается на виде зависимостей d_{31} от напряжения. Поперечное сжатие с напряжением $\sigma=2000$ *кг·см*$^{-2}$ уже при $T=20°$ С приводит к уменьшению d_{31} почти до нуля, однако при снятии напряжения пьезоактивность восстанавливается в значительной степени. Различное влияние температуры на зависимость пьезомодулей при продольном и поперечном сжатии указывает на различие механизмов, ответственных за потерю пьезоактивности в этих двух случаях. В отличие от продольного сжатия процесс потери пьезоактивности при поперечном сжатии, видимо, связан в основном не с 90-градусными доменными переориентациями, а с изменением тензора пьезомодулей в образующих пьезокерамику кристаллах [6].

Исследование зависимости пьезомодуля d_{33} от механического напряжения сжатия (фиг. 5) при различных температурах для состава ЦТКНС-1 показало, что при $T=20°$ С продольное сжатие приводит к деполяризации пьезокерамики со снижением пьезомодуля на 20—25%; повышение температуры до 100° С не вызывает изменения в зависимости пьезомодуля d_{33} от продольного сжатия по сравнению с комнатной температурой; по-

вышение же температуры до 200° С увеличивает необратимые изменения пьезомодуля d_{33} до 50%. Указанная закономерность наблюдается и для состава ЦТЦНС-2. Рассматривая полученные результаты с точки зрения применения исследованных составов в акустических преобразователях, можно сделать следующие выводы: составы ЦТЛНС-1, ЦТЦНС-2 обладают высокой пьезоактивностью и температурной стабильностью свойств; состав ЦТЛНС-1 обладает к тому же наименьшим температурным гистерезисом; состав ЦТКНС-1 с несколько меньшим пьезомодулем, чем другие, также стабилен по отношению к температуре и к тому же свойства его устойчивы по отношению к напряжению сжатия. Полученные данные позволяют рекомендовать данные составы для изготовления преобразователей специального назначения, предназначенных для работы при повышенных температурах и при одновременном воздействии двух основных дестабилизирующих факторов — одноосном сжатии и повышенной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *У. Мэзон.* Методы и приборы ультразвуковых исследований, М., «Мир», 1966, 204–310.
2. *М. А. Угрюмова.* Пьезо- и диэлектрические свойства системы $PbTiO_3 - PbZrO_3 - Pb(Nb_{2/3}Cd_{1/3})O_3$. В сб. «Физика и химия твердого тела», НИФХИ им. Л. Я. Карпова, вып. 2, 1972, стр. 15–17.
3. *Л. Г. Горелик, А. А. Ананьева, Л. Р. Зайонц, М. А. Угрюмова.* Исследование электрофизических свойств системы твердых растворов $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, *35*, 9, 50–51.
4. *Е. Г. Смажевская, Н. Б. Фельдман.* Пьезоэлектрическая керамика, М., «Советское радио», 1971.
5. ГОСТ 13927-68.
6. *В. А. Дорошенко, В. З. Бородин, О. П. Крамаров, Ш. В. Мачавариани.* Характеристики пьезокерамических материалов в условиях воздействия больших давлений и высоких температур. Электронная техника, серия материалы, 1969, 14, 6, 98–101.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступила
5 июля 1974 г.
После переработки
14 мая 1975 г.