

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

УДК 546.05

НОВЫЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДАТЧИКОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ

© Авторы, 2024

doi: 10.25210/jfop-2403-PMTCGV | edn: PMTCGV

Нестеров А. А. — д.т.н., проф., Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону. SPIN-код: 6486–9128.
E-mail: aanesterov@sfedu.ru

Панич А. Е. — д.т.н., проф., Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону. SPIN-код: 6253–7262.
E-mail: aepanich@yandex.ru

Аннотация

Для определения степени деградации объектов (узлов, аппаратов, систем), работающих при повышенных температурах, используются различные методы неразрушающего контроля. Одним из наиболее эффективных методов является ультразвуковая дефектоскопия, в основе которой используются пьезокерамические материалы, сохраняющие стабильность параметров при изменении температуры контролируемого объекта в широких пределах. Целью работы была разработка новых пьезокерамических материалов оксифторидного типа, изготавливаемых на основе фаз системы $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_2\text{F}$, которые способны длительно сохранять высокие значения пьезопараметров ($d_{33} \approx 150$ пКл/Н) при температурах до 330°C . Технология включает: а) низкотемпературный метод синтеза ультрадисперсных порошков (УДП) фаз состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67+x}\text{Ti}_{0,33-x}\text{O}_3\text{-xFx}$ ($0 < x \leq 0.1$); б) технологические параметры спекания прессзаготовок, изготавливаемых из УДП целевых фаз; в) условия поляризации образцов целевой пьезокерамики. Показано, что использование нового метода синтеза УДП базовых фаз позволяет не только снизить температуру их формирования, но и температуру спекания прессзаготовок, изготавливаемых из этих порошков, а также повысить воспроизводимость электрофизических свойств образцов целевой пьезокерамики.

Ключевые слова: сегнетофазы, технологии синтеза и спекания, высокотемпературная пьезокерамика, электрофизические свойства

Abstract

Various methods of non-destructive testing are used to determine the degree of degradation of objects (nodes, devices, systems) operating at elevated temperatures are used. One of the most effective methods is ultrasonic flaw detection, which is based on piezoceramic materials that maintain the stability of parameters when the temperature of the controlled object changes over a wide range. The purpose of this work was to develop new piezoceramic materials of the oxifluoride type, manufactured based on phases of the $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_2\text{F}$ system, which can maintain high piezo parameters for a long time ($d_{33} \approx 150$ pC/N) at temperatures up to 330°C . The technology includes a) a low-temperature method for the synthesis of ultrafine powders (UFP) of phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_3\text{-xFx}$ ($0 < x \leq 0.1$); b) technological parameters of sintering of press preparations made from UFP of target phases; c) conditions of polarization of samples of target piezoceramics. It is shown that the use of a new method for the synthesis of UFP base phases allows not only to reduce the temperature of their formation, but also the sintering temperature of press preparations made from these powders, as well as to increase the reproducibility of the electrophysical properties of target piezoceramic samples.

Keywords: ferroelectric phases, synthesis technologies, piezoceramics, microstructure, electrophysical properties

Введение

Активной составляющей пьезопреобразователей (ПП), входящих в состав систем неразрушающего контроля и медицинской диагностики, являются объёмночувствительные пьезокерамические материалы (ПКМ). Необходимым условием функционирования таких систем служит сохранение активности базовых пьезоматериалов при высоких температурах эксплуатации. В рамках одного цикла нагревание — охлаждение, пьезокерамические материалы могут сохранять пьезоактивность до температуры Кюри (температура перехода сегнетофазы в пара-фазу) [1, 2]. Поляризованные ПКМ относятся к неравновесным системам, так как они формируются в процессе совершения над системой работы электрического поля высокой напряжённости. Поэтому, при введении в систему энергии любого вида, сформированная при поляризации доменная структура разрушается (процесс деполяризации), что снижает значения пьезоэлектрических параметров вплоть до нулевого значения. Процессы деполяризации наблюдаются у всех типов ПКМ, однако энергия активации этого процесса для каждого образца индивидуальна. Это связано с тем, что стабильность доменной структуры повышается с ростом: а) температуры Кюри (T_K) базовой сегнетофазы; б) энергии, необходимой для начала движения доменных стенок [1–3].



Проведённые нами исследования показали, что фазы системы $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_2\text{F}$, составов $\text{Bi}_{0.67-x}\text{Ba}_{0.33-x}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$) имеют не только температуру Кюри выше 500°C , но и изготовленные на их основе ПКМ характеризуются более высокими значениями энергий активации процессов деполяризации (по сравнению с ПКМ на основе фаз системы $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$), что делает их перспективными для создания высокотемпературных ПП.

Следует отметить ряд требований, предъявляемых к материалам волнового твердотельного гироскопа [4] и датчиков ультразвуковой диагностики [5], учитывающих как необходимость их согласования с поверхностью контролируемого объекта, так и длительность сохранения значений пьезопараметров в условиях эксплуатации (в стационарном или изменяющемся температурном режиме). В связи с этим для ПКМ вводится понятие «рабочая температура (T_p)», значение которой ниже T_K . В отличие от T_K , T_p не является постоянной величиной для определённого ПКМ, так как связана: а) с режимом эксплуатации ПП (постоянный, периодический); б) с температурой контролируемого объекта (и с её возможными изменениями во времени); в) с временем нахождения датчика в «горячей зоне» и т.д.. Другими словами, в идеале, высокотемпературный датчик неразрушающего контроля должен создаваться под конкретный объект исследования и гарантировать получение достоверных результатов в определённый период времени его эксплуатации.

Целью данной работы является разработка технологии ПКМ, имеющих $T_p = 280-330^\circ\text{C}$, которые (при стандартных условиях (с.у.)) характеризуются значением продольного пьезомодуля $d_{33} \approx 120$ пКл/Н, а в условиях их эксплуатации при более высоких температурах, значения d_{33} достигают величины 150 пКл/Н.

Экспериментальная часть

Синтез УДП сегнетофаз, состава $\text{Bi}_{0.67-x}\text{Ba}_{0.33-x}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$), проводился в реакторе Ready™. В качестве прекурсоров выступали нитратные растворы комплексных соединений Ti(IV), нитраты Fe(III), Bi(III) и Ba, а также бифторид аммония (рис. 1).

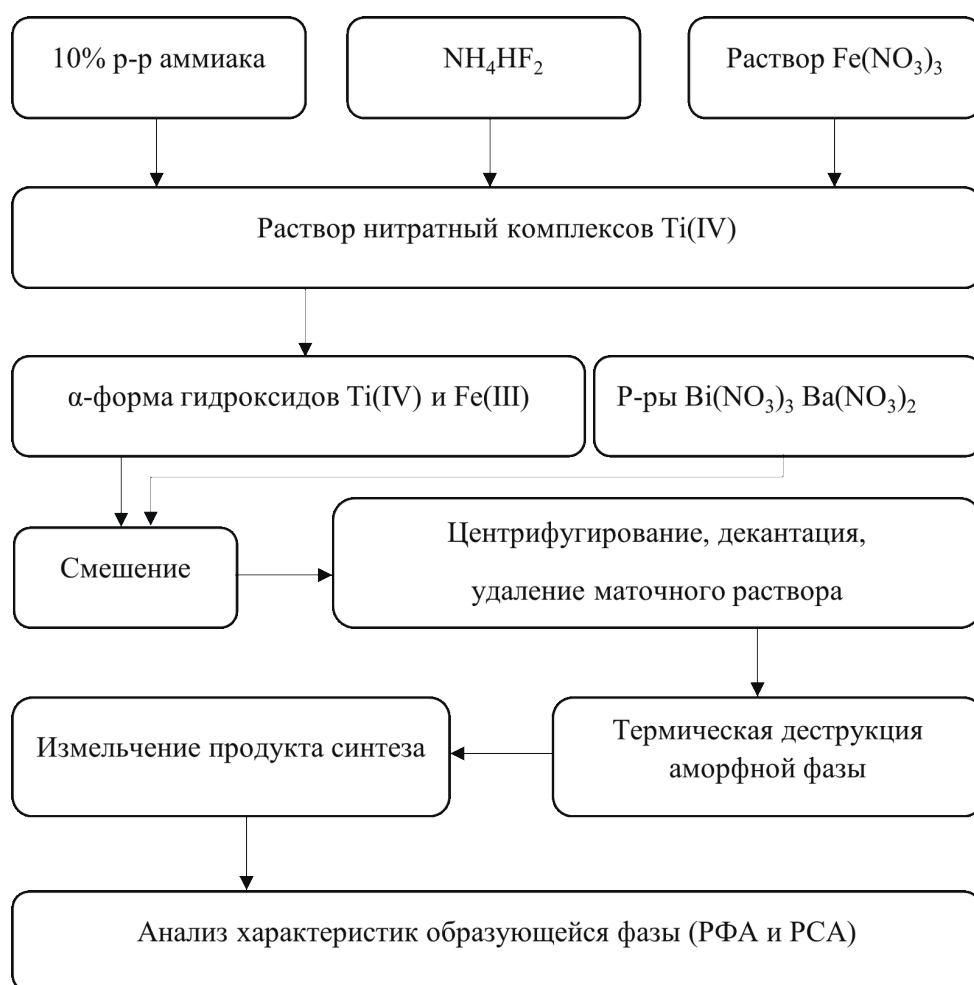


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема формирования УДП фаз состава $\text{Bi}_{0.67-x}\text{Ba}_{0.33-x}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$).

На первом этапе синтеза, в нитратный раствор комплексных соединений $Ti(IV)$ известной концентрации вводится: а) рассчитанный объём водного раствора нитрата $Fe(III)$; б) рассчитанная масса бифторида аммония.

После смешения прекурсоров в первичный раствор малыми порциями (при интенсивном перемешивании и принудительном охлаждении), добавлялся 10% раствор аммиака. В результате этого pH раствора повышался до 5, что вызывало образование гетерополимерных смешанных α -форм гидроксидов титана (IV) и $Fe(III)$, в которых в качестве лигандов (помимо H_2O и групп OH^-), присутствуют ионы F^- . По завершении формирования геля гидроксидов, в реактор вводились растворы нитратов $Bi(III)$ и бария. Образовавшаяся суспензия перемешивалась в течение 1 часа, что приводило к её расслаиванию. Промежуточный продукт реакции (рис. 2(а)) отделялся от маточного раствора методом центрифугирования и декантации, и затем сушился при $T = 90-95^\circ C$ в течение 1.5 часов (рис. 1). Образовавшийся аморфный порошок прокаливали при температуре $500-550^\circ C$ (режим термической деструкции аморфной фазы определялся по данным ДТА — ТГА: дериватограф Diamond T6/DTA).

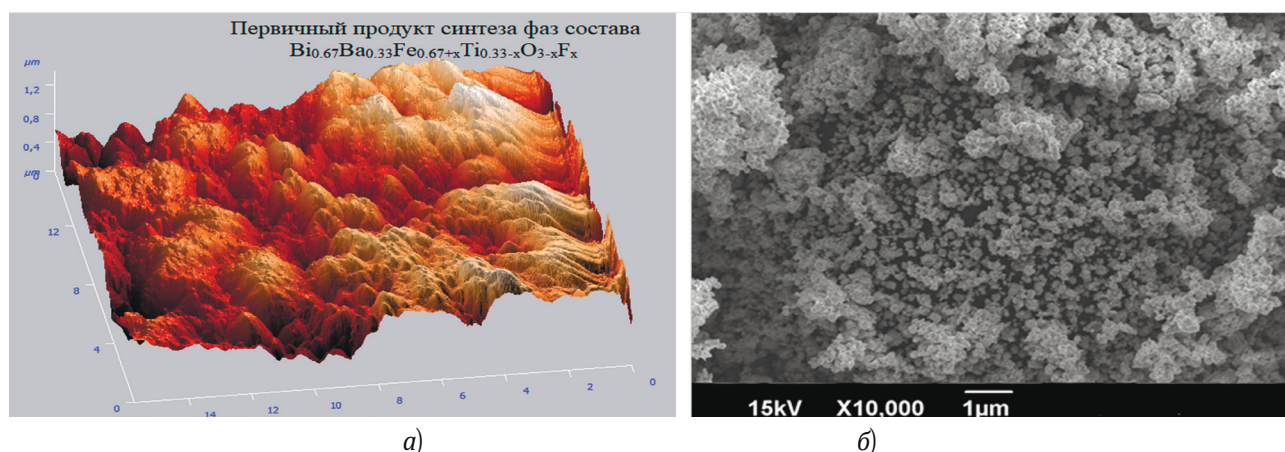


Рис. 2. (а) — первичный (АСМ) и (б) — вторичный (СЭМ) продукт синтеза:
УДП фазы состава $Bi_{0.67}Ba_{0.33}Fe_{0.73}Ti_{0.27}O_{2.94}F_{0.06}$

Продукты синтеза (рис. 2(б)) исследовались методом РФА и РСА (дифрактометр ARL X'TRA, $Cu-K_{\alpha 1}$ излучение, Ni_β -фильтр). Параметры тетрагональных элементарных ячеек рассчитывались по отражениям (220) и (202). Форма и объём частиц синтезированных порошков шихты определялся методами атомно силовой (Solver Pro-M, NT-MDT) и сканирующей растровой электронной (JSM-6390LA) микроскопии.

Согласно данным РФА, замещение ионов O^{2-} на ионы F^- в фазах состава $Bi_{0.67}Ba_{0.33}Fe_{0.67+x}Ti_{0.33-x}O_{3-x}F_x$ (вызывавшее одновременное снижение мольной доли ионов Ti^{4+}), вплоть до $x < 0,06$ оказывает небольшое влияние как на фазовый состав системы (который также и для фаз состава $Bi_{0.67}Ba_{0.33}Fe_{0.67}Ti_{0.33}O_3$ представлен псевдокубической и ромбоэдрической фазами [6, 7]), так и на параметры элементарных ячеек базовых сегнетофаз. Однако дальнейший рост мольной доли ионы F^- в системе приводит к быстрому уменьшению в ней ромбоэдрической фазы. Это, как будет показано ниже, совпадает со значительным изменением электрофизических свойств пьезокерамических материалов, выраженном в снижении величин пьезомодулей образцов при небольших изменениях их диэлектрической проницаемости (табл. 1).

Прессзаготовки для спекания (диаметром 11.5 мм) формовались из кристаллических УДП целевых фаз методом одноосного прессования и помещались в тигли, на дне которых находился крупнокристаллический порошок состава $Bi_{0.67}Ba_{0.33}Fe_{0.67}Ti_{0.33}O_3$, синтезированный в рамках метода твёрдофазных реакций. Для изготовления образцов пьезокерамики использовался ступенчатый режим обжига прессзаготовок, на первом этапе которого образцы нагревались от комнатной температуры до $750^\circ C$ со скоростью $20-25^\circ C/мин$. Это позволяет сформировать в системе большое число первичных кристаллических зародышей целевой фазы, что в итоге обеспечивает мелкозернистость конечного продукта спекания (рис. 3(а)).

На втором этапе процесса скорость подъёма температуры (до $950-1000^\circ C$) составляла $5-7^\circ C$. При конечной температуре образцы спекались в течение 2 часов.

Исследование влияния фторирования образцов системы $BiFeO_3 - BaTiO_3$ на изменение значений их коэрцитивных полей и электрофизических параметров (ЭФП) показало, что по мере роста в системе $BiFeO_3 - BaTiO_3 - BaFeO_2F$ мольной доли последней фазы (вплоть до 6 моль. %), значения коэрцитивных полей ПКМ состава $Bi_{0.67}Ba_{0.33}Fe_{0.67+x}Ti_{0.33-x}O_{3-x}F_x$ возрастают на 11–14% (по сравнению с аналогичными составами системы $BiFeO_3 - BaTiO_3$).

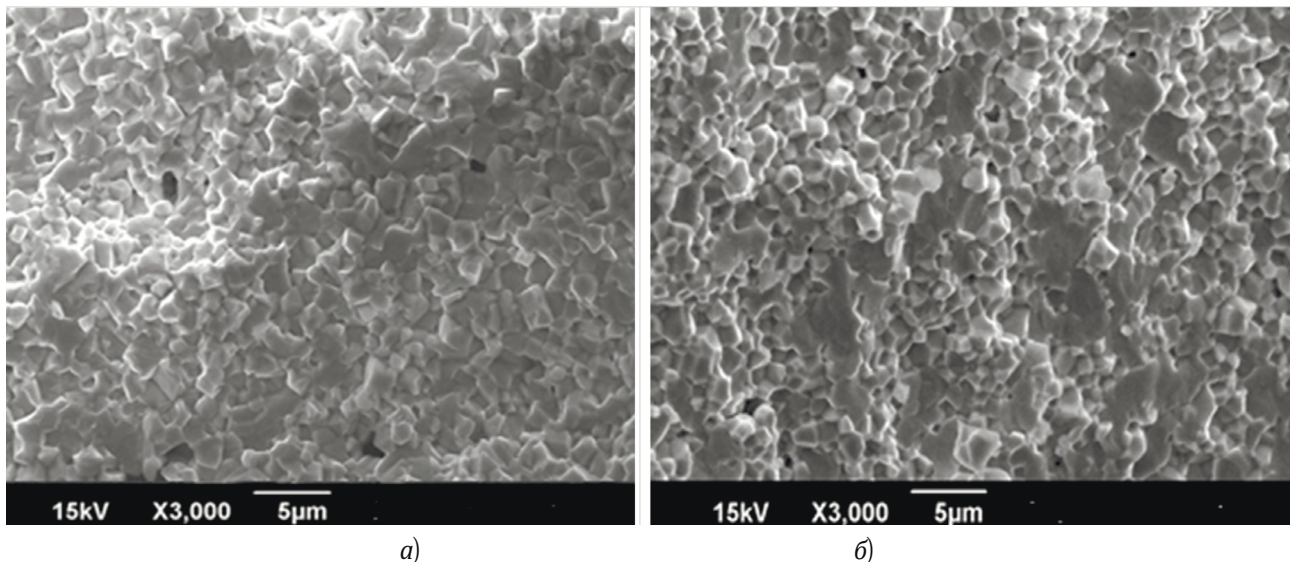


Рис. 3. Микроструктура ПКМ на основе фазы $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_{2.94}\text{F}_{0.06}$: а) до поляризации; б) после поляризации.

При этом значения $\text{tg}\delta$ образцов этих ПКМ (при 25°C) снижается от 8–9% (при $x = 0$) до 0.94–1.23 (при $x = 0.06$). Дальнейший рост мольной доли ионов фтора в образцах (вплоть до 0,1) вновь увеличивает значения $\text{tg}\delta$ образцов, у которых величина коэрцитивных полей продолжает быстро увеличиваться.

Относительно низкие значения $\text{tg}\delta$ (в том числе и при температуре до 100°C) образцов ПКМ ($0.04 \leq x \leq 0.07$) позволили провести их поляризацию в силиконовой жидкости при температуре 80–100 °C, полем 45–50 кВ/см (время поляризации от 30 до 60 мин). Значения продольного пьезомодуля (d_{33}) этих образцов были измерены с помощью установки Piezo d_{33} Test System (производство США), а поперечного пьезомодуля (d_{31}), относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) (при комнатной температуре) — с использованием установки «ЦЕНЗУРКА-М» производства НКТБ «Пьезоприбор» (динамический метод).

Данные по ЭФП исследованных образцов представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание характер изменений (по мере роста мольной доли в системе ионов F^-) значений пьезомодулей d_{33} и d_{31} : значения d_{33} растут (по мере увеличения мольной доли F^- в образцах, вплоть до $x = 0.06$), а затем — снижаются, тогда как значения d_{31} имеют тенденцию к снижению (по мере роста (x)). По-видимому, последний факт связан с частичным разрушением керамического каркаса в процессе поляризации образцов керамики (рис. 3(б)).

Таблица 1. Значения (при с.у.) ЭФП ПКМ, изготовленных из УДП фаз состава $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$

x	d_{33} пКл/н	d_{31} пКл/н	$\text{tg}\delta$ %	$T_{\text{к}}$ °C
0.04	91	42	5.8	531
0.05	106	40	2.6	524
0.06	123	34	0.94	515
0.07	101	28	2.9	503
0.08	74	19	4.6	478

Заключение

В процессе выполнения данной работы: а) была разработана низкотемпературная технология изготовления УДП фаз системы $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_2\text{F}$, состава $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$); б) предложена ступенчатая технология спекания образцов ПКМ, формируемых на основе фаз указанного состава. Это позволило изготовить образцы пьезокерамики, имеющие рабочую температуру 280–330 °C, значения продольного пьезомодуля d_{33} которых (при с.у.) ≈ 120 пКл/Н. Введение в состав УДП базовых фаз ионов F^- : а) способствовало стабилизации их доменной структуры; б) привело к уменьшению значения $\text{tg}\delta$ ПКМ (за счёт снижения эффекта Максвелла-Вагнера) до $\approx 1\%$, что, в свою очередь, обеспечило возможность повышения напряжённости поляризующего поля, а, следовательно, и достижения более высоких значений пьезомодулей целевых образцов ПКМ. В свою очередь, использование низкотемпературных технологий син-

теза базовых сегнетофаз позволило сформировать их УДП при температурах 500–550 °С (что, минимум, на 400 °С ниже, по сравнению с методом твёрдофазных реакций. Использование УДП при изготовлении прессзаготовок, понизило их температуру спекания (на 100–150 °С), а ступенчатый метод спекания керамических образцов не только сократил время процесса, но и позволил формировать образцы, зёрна которых имеют диаметр меньше 3 мкм (при узком интервале объёмов).

Список литературы

1. Прилипко Ю. С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: Монография. Донецк: Норд-Пресс, 2007. 354 с.
2. Ye, Zuo-Guang. Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications. Elsevier, 2008. 547 p.
3. Нестеров А. А., Панич А. А. Современные проблемы материаловедения керамических, пьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Из-во ЮФУ, 2010. 228 с.
4. Басараб М. А., Кравченко В. Ф., Матвеев В. А. Математическое моделирование физических процессов в гироскопии. Монография.-М: Радиотехника, 2005–176 с.: ил.
5. Неразрушающий контроль. Справочник. в 8 т. / Под общ. ред. В.В. Клюева. Т. 3. И.Н. Ермолов, Ю.В.Ланге. Ультразвуковой контроль. 2-е изд., испр. М.: Машиностроение, 2006. 864 с.
6. Wang D. W., Wang G., Murakami S., et al. BiFeO₃-BaTiO₃: a New Generation of Lead-Free Electroceramics// J. Adv. Dielectr. 2018 Vol. 8. 1830004. DOI: 10.1142/S2010135X18300049
7. Chen J., Chen C., Jiang F., et al. Simultaneous Enhancement of Piezoelectric Properties and Curie Temperature in BiFeO₃-BaTiO₃ Lead-Free Ferroelectrics Via Simple B-Site Modification// J. Mater. Chem. 2024, Vol. C12. P. 3490–3497. DOI: 10.1039/D4TC00023D

Поступила 23 сентября 2024 г.

NEW OXYFLUORIDE PIEZOMATERIALS FOR HIGH TEMPERATURE FLAW DETECTION SENSORS

NESTEROV A. A., PANICH A. E.

Southern Federal University

doi: 10.25210/jfop-2403-PMTCGV | edn: PMTCGV

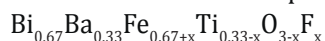
Various methods of non-destructive testing are used to determine the degree of degradation of objects (nodes, devices, systems) operating at elevated temperatures are used. One of the most effective methods is ultrasonic flaw detection, which is based on piezoceramic materials that maintain the stability of parameters when the temperature of the controlled object changes over a wide range. The purpose of this work was to develop new piezoceramic materials of the oxifluoride type, manufactured based on phases of the BiFeO₃ — BaTiO₃ — BaFeO₂F system, which can maintain high piezo parameters for a long time ($d_{33} \approx 150$ pC/N) at temperatures up to 330 °C. The technology includes a) a low-temperature method for the synthesis of ultrafine powders (UFP) of phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{B}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$); b) technological parameters of sintering of press preparations made from UFP of target phases; c) conditions of polarization of samples of target piezoceramics. It is shown that the use of a new method for the synthesis of UFP base phases allows not only to reduce the temperature of their formation, but also the sintering temperature of press preparations made from these powders, as well as to increase the reproducibility of the electrophysical properties of target piezoceramic samples.

The purpose of this work is to develop the technology of PCM having a $T_w = 280\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$, which (under standard conditions) are characterized by the value of the longitudinal piezo module $d_{33} \approx 120\text{ pC/N}$, and in their operation at higher temperatures, the values of d_{33} reach 150 pC/N .

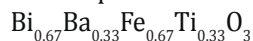
Synthesis of UFP ferroelectric phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$) was carried out in the ReadyTM reactor. The precursors were nitrate solutions of complex compounds Ti(IV), nitrates Fe(III), Bi(III) and Ba, as well as ammonium bifluoride. At the first stage of synthesis, a nitrate solution of Ti(IV) complex compounds of known concentration is introduced: a) the calculated volume of an aqueous solution of Fe(III) nitrate; b) the calculated mass of ammonium bifluoride. After mixing the precursors into the primary solution in small portions (with intensive stirring and forced cooling), a 10% ammonia solution was added. As a result, the pH of the solution increased to 5, which caused the formation of heteropolymer mixed α -forms of titanium (IV) and Fe(III) hydroxides, in which F^- ions are present as ligands (in addition to H_2O and OH groups). Upon completion of the formation of the hydroxide gel, solutions of Bi(III) and barium nitrates were introduced into the reactor. The resulting suspension was stirred for 1 hour, which led to its delamination. The intermediate product of the reaction (Fig. 2a) was separated from the mother liquor by centrifugation and decantation, and then dried at $T = 90\text{--}95^\circ\text{C}$ for 1.5 hours (Fig.1). The formed amorphous powder was calcined at a temperature of $500\text{--}550^\circ\text{C}$ (the mode of thermal destruction of the amorphous phase was determined according to DTA — TGA: Diamond derivatograph T6/DTA).

The synthesis products were studied by X-ray diffraction (ARL X'TRA diffractometer, Cu-Ka1 radiation, Ni β filter). The parameters of the tetragonal elementary cells were calculated from reflections (220) and (202). The shape and volume of particles of the synthesized charge powders were determined by atomic force (Solver Pro-M, NT-MDT) and scanning electron (JSM-6390LA) microscopy.

According to XRF data, the substitution of O^{2-} ions for F^- ions in phases of the composition



(which caused a simultaneous decrease in the molar fraction of Ti^{4+} ions), up to $x < 0.06$, has a slight effect on both the phase composition of the system (which is also for phases



The composition of is represented by pseudocubic and rhombohedral phases [4, 5]), and by the parameters of the elementary cells of the basic ferroelectric phases. However, a further increase in the molar fraction of the F^- ion in the system leads to a rapid decrease in the rhombohedral phase in it. This, as will be shown below, coincides with a significant change in the electrophysical properties of piezoceramic materials, expressed in a decrease in the values of the piezoelectric constants of the samples with small changes in their dielectric constant (Table 1).

Table 1. Electrophysical values of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$

x	$d_{33}, \text{pC/N}$	$d_{31}, \text{pC/N}$	$\text{tg}\delta, \%$	$T_{\text{R}}, ^\circ\text{C}$
0.04	91	42	5.8	531
0.05	106	40	2.6	524
0.06	123	34	0.94	515
0.07	101	28	2.9	503
0.08	74	19	4.6	478

In the course of this work: a) a low-temperature technology for manufacturing UDP phases of the BiFeO_3 — BaTiO_3 — BaFeO_2F system, composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67+x}\text{Ti}_{0.33-x}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 0.1$) was developed; b) a step-by-step technology for sintering PCM samples formed based on the phases of the specified the composition. This made it possible to produce piezoceramic samples having an operating temperature of $280\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$, the values of the longitudinal piezoelectric constant d_{33} of which (at c.o.) are $\approx 120\text{ pC/N}$. The introduction of the basic phases of F-ions into the UFP: a) contributed to the stabilization of their domain structure; b) led to a decrease in the value of $\text{tg}\delta$ PCM (due to a decrease in the Maxwell-Wagner effect) to $\approx 1\%$, which, in turn, made it possible to increase the strength of the polarizing field, and, consequently, to achieve higher values of the piezoelectric constant of the target PCM samples. In turn, the use of low-temperature technologies for the synthesis of basic ferroelectric phases made it possible to form their UFP at temperatures of $500\text{--}550^\circ\text{C}$ (which is at least 400°C lower than the method of solid-phase reactions. The use of UFP in the manufacture of press preparations lowered their sintering temperature (by $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$), and the stepwise sintering method of ceramic samples not only shortened the process time, but also allowed the formation of samples whose grains have a diameter of less than $3\text{ }\mu\text{m}$ (with a narrow volume range).