



Научная статья  
2.6.17. Материаловедение (технические науки)  
УДК67.02:666.655

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.031



## О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА – ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ»

Глеб Александрович Кошкин <sup>1</sup>, Чир Ген Пак <sup>2</sup>, Виктор Викторович Кикот <sup>3</sup>,  
Андрей Евгеньевич Розен <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

<sup>1, 3</sup> Научно-исследовательский институт физических измерений, Пенза, Россия

<sup>1</sup> gl.koshkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8353-7812>

<sup>2</sup> v.g.pak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2877-7298>

<sup>3</sup> vkfax@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1258-2119>

<sup>4</sup> aerozen@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3362-9617>

**Аннотация.** В работе экспериментально подтверждена возможность изменения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик пьезоэлектрических композиционных материалов на основе цирконата-титаната свинца и фосфатных связующих посредством термической обработки со скоростью нагрева не более 100 °С/ч. Из двух серий композиционных материалов на основе пьезокерамики марки ЦТС-19 и различных фосфатных связующих (ортофосфорной кислоты и алюмохромфосфатного связующего) получены образцы типоразмера «диск» ОСТ 11 0444-87, подвергнутые термической обработке с максимальной температурой 300 °С, 500 °С, 700 °С и не подвергнутые термической обработке. Образцы металлизированы с использованием низкотемпературного проводящего материала на органическом связующем подвергнуты поляризации в постоянном электрическом поле, искусственному и естественному старению. У состаренных образцов установлены значения плотности, удельного электрического сопротивления, механической добротности, тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и пьезомодуля с использованием методов ОСТ 11 0444-87. На основании полученных результатов описаны механизмы взаимодействия пьезокерамических материалов на основе цирконата-титаната свинца и фосфатных связующих в зависимости от максимальной температуры термической обработки и вида связующего (незамещенной и частично замещенной ортофосфорной кислоты). Установлено, что основные явления, протекающие при нагреве в рассматриваемой системе, – прямое взаимодействие ортофосфорной кислоты и керамики, поликонденсация и полимеризация связующего вещества и (при высоких температурах) испарение и конденсация оксида свинца. Совокупность указанных явлений обуславливает достижение наилучших значения пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик в диапазоне максимальных температур термической обработки от 300 до 500 °С. Дальнейшая оптимизация технологических режимов термической обработки предполагает использование методов дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрический композиционный материал, цирконат-титанат свинца, фосфатное связующее, ортофосфорная кислота, алюмохромфосфатное связующее, термическая обработка, пьезомодуль, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, механическая добротность, удельное электрическое сопротивление, плотность.

**Для цитирования:** О влиянии термообработки на характеристики композитов системы «цирконат-титанат свинца – фосфатное связующее» / Г. А. Кошкин [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 235–242. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.031. EDN: <https://elibrary.ru/UEMGLI>.

Original article

## ON EFFECT OF HEAT TREATMENT ON CHARACTERISTICS OF COMPOSITES OF "ZIRCONATE-LEAD TITANATE – PHOSPHATE BINDER" SYSTEM

Gleb A. Koshkin <sup>1</sup>, Chir Gen Pak <sup>2</sup>, Viktor V. Kikot <sup>3</sup>, Andrey Ye. Rozen <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Penza State University, Penza, Russia

<sup>1, 3</sup> Science and Research Institute for Physical Measurements, Penza, Russia

<sup>1</sup> gl.koshkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8353-7812>

<sup>2</sup> v.g.pak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2877-7298>

<sup>3</sup> vkfax@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1258-2119>

<sup>4</sup> aerozen@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3362-9617>

© Кошкин Г. А., Пак Ч. Г., Кикот В. В., Розен А. Е., 2024

**Abstract.** *The possibility to control the dielectric and piezoelectric characteristics of composite materials based on lead zirconate-titanate and phosphate binders by thermal treatment with a heating speed of no more than 100 °C per hour is proven experimentally at the present work. Two series of composite materials based on TsTS-19 (PZT-19) and different phosphate binders (orthophosphoric acid and aluminum-chromium phosphate binder) were used in preparation of "disc" type specimen according to standard OST 11 0444-87, which were untreated and thermally treated with a maximum temperature of 300 °C, 500 °C, 700 °C. Specimens were then metallized with low-temperature conductive material based on organic binder, poled in constant electric field, artificially and naturally aged. Aged specimen were investigated for density, resistivity, mechanical quality factor, dielectric loss tangent, relative dielectric permittivity, and piezoelectric modulus according to methods given in standard OST 11 0444-87. Based on the obtained results, mechanisms of interaction between lead zirconate-titanate-based piezoelectric ceramic materials and phosphate binders (unnaturalized and partially neutralized orthophosphoric acid) were proposed. It was determined that main processes occurring in investigated system under heating are direct interaction between orthophosphoric acid and ceramics, polycondensation and polymerization of a binding agent, and (at high temperatures) evaporation and condensation of lead oxide. Combination of aforementioned processes leads to achieving of the most desirable values of piezoelectric and dielectric characteristics at maximum temperatures of thermal treatment in range between 300 and 500 °C. Further optimization of the technological regimes of thermal treatment requires the use differential thermal analysis and X-ray diffraction.*

**Keywords:** *piezoelectric composite material; lead zirconate-titanate; phosphate binder; orthophosphoric acid; aluminum-chromium phosphate binder; thermal treatment; piezoelectric modulus; relative dielectric permittivity; dielectric loss; mechanical quality factor; resistivity; density.*

**For citation:** Koshkin, G.A., Pak, Ch.G., Kikot, V.V. & Rozen, A.Ye. (2024). On effect of heat treatment on characteristics of composites of "zirconate-lead titanate - phosphate binder" system. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 235-242. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.031. EDN: <https://UYVGZF>.

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее была предложена и подтверждена на практике возможность получения пьезоэлектрических композиционных материалов на основе фосфатных связующих и пьезокерамических наполнителей [1–4]. Для всех полученных образцов композиционных материалов характерны значительные диэлектрические потери – значение тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  составляет до 0,5, что делает подобные материалы неприменимыми в качестве чувствительных и исполнительных элементов датчиков-преобразующей аппаратуры. Обычно высокие диэлектрические потери обусловлены высокой проводимостью материала [5], но удельное электрическое сопротивление фосфатных пьезокомпозиций слабо отличается от электрического сопротивления спечённой керамики [1]. На основе исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик пьезоэлектрических композиций на фосфатной основе выдвинута гипотеза о том, что причиной высоких диэлектрических потерь фосфатных пьезокомпозиций является наличие в материале слабо связанных носителей заряда, обусловленное аморфной структурой продуктов взаимодействия фосфатных связующих и пьезокерамики [2].

Для фосфатных материалов при нагреве характерны фазовые переходы – дегидратация, полимеризация, поликонденсация, кристаллизация [6]. Чем выше температура термической обработки, тем более стабильные и стойкие к воздействию внешних факторов среды фазы образуются. В работе [7] на при-

мере материалов на основе фосфата алюминия установлено, что важную роль в процессах структурообразования фосфатных материалов играет скорость нагрева материала: при неизменной максимальной температуре нагрева стабильность образующихся фаз тем выше, чем ниже скорость нагрева. В частности, для материалов на основе фосфата алюминия в указанной статье в качестве критической скорости нагрева установлено 150 °C/ч: при более быстром нагреве образующиеся фазы являются водорастворимыми.

Исходя из этого, рационально предположить, что для пьезочувствительных фосфатных композиций также могут быть характерны фазовые переходы, приводящие к стабилизации структуры, выражающейся, кроме прочего, в снижении диэлектрических потерь после термической обработки. Также для более активных систем «связующее–наполнитель» снижение диэлектрических потерь должно происходить при менее высоких температурах, чем для менее активных при постоянной скорости нагрева заведомо ниже критической.

Для проверки указанных предположений в настоящей работе изготовлены и подвергнуты термической обработке образцы объёмных пьезоэлектрических композиций с пьезокерамическим порошком на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) в качестве наполнителя и ортофосфорной кислотой (ОФК) и алюмохромфосфатной связкой (АХФС) в качестве связующего.

## МЕТОДЫ

Образцы пьезоэлектрического материала получены с использованием в качестве исходных **ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2024**

## О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА – ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ»

материалов пьезоэлектрической керамики марки ЦТС-19 ОСТ 11 0444-87, ОФК ГОСТ 6552-80 квалификации «ч» (концентрации 85 %) и АХФС ТУ 2143-015-49534204-2012. С целью исключения влияния режимов термической обработки электропроводного покрытия электроды на поверхности пьезоэлементов сформированы с использованием однокомпонентного эпоксидного токопроводящего клея термического отверждения, полимеризующегося при температуре не выше 150 °С.

ЦТС-19 получен дроблением пьезоэлементов, отбракованных по дефектам формы и внешнего вида, но полностью соответствующих требованиям стандарта к материалу ЦТС-19 в части пьезоэлектрических характеристик. Из раздробленного материала для применения в качестве наполнителя отсеяна фракция с размером частиц от 125 до 250 мкм.

Порошок ЦТС-19 разделён на две партии, в каждую из которых введено фосфатное связующее (ОФК и АХФС) в количестве 10 % сверх массы наполнителя. Полученная смесь тщательно перемешана для повышения однородности распределения связующего. Из формовочной массы отпрессованы под давлением 200 МПа заготовки-таблетки массой 1,25 г и диаметром 12,5 мм. Высота отпрессованных заготовок варьировалась от 1,85 до 1,99 мм. Отпрессованные заготовки высушены при температуре 150 °С в течение 8 ч.

Высушенные заготовки отшлифованы по плоскости до соотношения диаметра к толщине не менее 10:1 в соответствии с требованиями ОСТ 11 0444-87 к стандартным образцам типоразмера «диск». Отшлифованные диски разделены на 4 группы по 5 элементов: контрольную, не подвергнутую температурному воздействию, и экспериментальные, подвергнутые термической обработке с максимальной температурой нагрева 300, 500 и 700 °С. Скорость нагрева 100 °С/ч, время выдержки при максимальной температуре 30 мин, остывание по инерции вместе с печным оборудованием.

На образцы каждой группы нанесён металлizationный состав на основе эпоксидной матрицы, подвергнутый сушке при температуре 150 °С в течение 3 ч.

Образцы с нанесёнными электродами подвергнуты поляризации в электрическом поле напряжённостью 2 кВ/мм при температуре 260 °С (скорость нагрева и охлаждения не менее 1000 °С/ч) на установке «ПВС-5» (производства НКТБ «Пьезоприбор», г. Ростов-на-Дону). После поляризации образцы подвергнуты искусственному старению при температуре 150 °С в течение 2 ч и естественному старению в течение не менее

3 суток. Для состаренных образцов измерена кажущаяся плотность, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики.

Один из пяти образцов композита, полученного на АХФС без дополнительной термической обработки, разрушен в процессе поляризации из-за затекания проводящего материала в пору в материале, вызвавшего электрический пробой.

Измерение плотности  $\rho_m$  и основных электрических характеристик: относительной диэлектрической проницаемости  $K_{33}^T$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , пьезомодуля  $d_{31}$ , механической добротности  $Q_m$  – произведено согласно методикам ОСТ 11 0444-87, в том числе, с использованием прибора «Пьезо-П» (производства НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростов-на-Дону). Также прибор «Пьезо-П» использован для получения и сохранения в численном виде амплитудно-частотных характеристик каждого из исследованных образцов.

Динамический метод резонанса–антирезонанса по ОСТ 11 0444-87, основанный на измерении частот электромеханического резонанса и антирезонанса и модуля комплексного сопротивления на частоте резонанса, полностью реализован и автоматизирован в программном обеспечении установки «Пьезо-П». Но на амплитудно-частотной характеристике (АЧХ) комплексной проводимости композиционных пьезоэлементов резонансные пики выражены крайне слабо, из-за чего не могут быть автоматически распознаны программным обеспечением. Поэтому в настоящей работе анализ АЧХ комплексной проводимости с установлением резонансных характеристик проведён в ручном режиме с использованием стороннего программного обеспечения для статистического анализа данных.

Расчёт  $d_{31}$  и  $Q_m$  проведён по следующим формулам [8]:

$$d_{31} = \frac{1,91 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{\rho_m \cdot f_r D}} \sqrt{K_{33}^T \frac{\sigma_r}{1+1,45\sigma_r}}, \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1+1,5\sigma_r}{4\pi f_r C_0 R_r \sigma_r}, \quad (2)$$

где  $\sigma_r = \frac{f_a - f_r}{f_r}$  – относительный резонансный промежуток,

$f_r$  – частота электромеханического резонанса (максимума проводимости), Гц,

$f_a$  – частота электромеханического антирезонанса (минимума проводимости), Гц,

$C_0$  – статическая электрическая ёмкость образца, пФ,

$R_r$  – электрическое сопротивление на частоте резонанса, Ом,

$D$  – частотозадающий размер (для образцов типоразмера «диск» – диаметр), м.

Величины удельного электрического сопротивления  $\rho_s$  образцов композиционного

материала рассчитаны на основе значений электрического сопротивления, установленных с использованием тераомметра Е6-13А при напряжении постоянного тока 100 В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Графики АЧХ модуля комплексной проводимости  $|Y|$  пьезоэлектрических композиционных элементов приведены на рисунке 1. В обозначении образцов буква «о» соответствует образцам, полученным с использованием в качестве связующего ОФК, «а» – АХФС. Далее приведён номер образца в партии и через дефис – максимальная температура термической обработки перед нанесением металллизации. Партия элементов на АХФС, не подвергнутая термической обработке, включает только 4 элемента, а не пять из-за разрушения одного из элементов в процессе поляризации.

Широта резонансных пиков свидетельствует о выраженности пьезоэлектрического эффекта: чем больше расстояние между минимумом и максимумом наиболее низкочастотного резонансного промежутка при неизменных размерах пьезоэлемента и чем выше пик резонанса, тем больше пьезомодуль, соответствующий частото задающему размеру. Также амплитуда резонансного пика пропорциональна механической добротности материала.

Для использованных в настоящей работе пьезоэлементов типоразмера «диск» частото задающим размером является диаметр, из-за чего наиболее низкочастотные колебания соответствуют растяжению-сжатию в плоскости перпендикулярной направлению поляризации и позволяют вычислить пьезомодуль  $d_{31}$ .

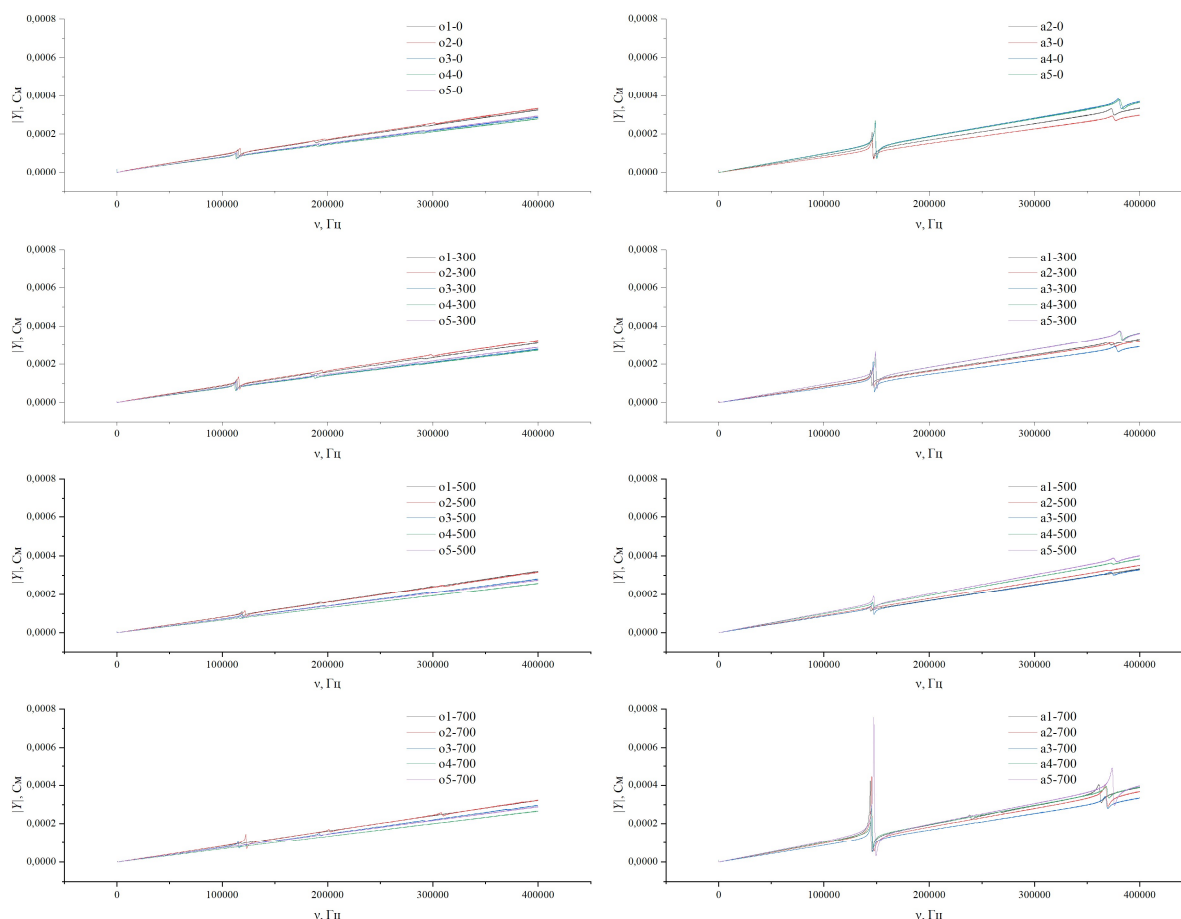


Рисунок 1 – АЧХ комплексной проводимости композиционных элементов: о1-0 – о5-0 – на ОФК без термической обработки, о1-300 – о5-300 – на ОФК после 300 °С, о1-500 – о5-500 – на ОФК после 500 °С, о1-700 – о5-700 – на ОФК после 700 °С; а1-0 – а4-0 – на АХФС без термической обработки, а1-300 – а5-300 – на АХФС после 300 °С, а1-500 – а5-500 – на АХФС после 500 °С, а1-700 – а5-700 – на АХФС после 700 °С

Figure 1 - Frequency spectra of composite specimens admittance: о1-0 – о5-0 – orthophosphoric acid (OPA) based thermally untreated, о1-300 – о5-300 – OPA based thermally treated at 300 °С, о1-500 – о5-500 – OPA based thermally treated at 500 °С, о1-700 – о5-700 – OPA based thermally treated at 700 °С; а1-0 – а4-0 – aluminum-chromium-phosphate binder (ACPB) based thermally untreated, а1-300 – а5-300 – ACPB based thermally treated at 300 °С, а1-500 – а5-500 – ACPB based thermally treated at 500 °С, а1-700 – а5-700 – ACPB based thermally treated at 700 °С

## О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА – ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ»

Измеренные значения характеристик образцов пьезоэлектрического композита приведены в таблице 1. Расчёт погрешностей измерения значений характеристик произведён для доверительного интервала 0,95 при допуще-

нии, что характеристики образцов подчиняются нормальному распределению.

При расчёте погрешностей также учтено то, что в партии ах-0 имеется всего 4 образца.

Таблица 1 – Усреднённые значения характеристик поляризованных образцов

Table 1 - Mean values of poled specimen characteristics

Материал	$\rho_m, \text{ г/см}^3$	$d_{31}, \text{ пКл/Н}$	$K_{33}^T$	$\text{tg}\delta$	$Q_m$	$\rho_{э,} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
ОФК0	$5,77\pm 0,1$	$36,8\pm 1,67$	$397,2\pm 40,9$	$0,2459\pm 0,0129$	$28,5\pm 1,6$	$(5,73\pm 3,44)\times 10^7$
АХФС0	$5,93\pm 0,07$	$23,41\pm 0,92$	$316,7\pm 38,6$	$0,1913\pm 0,0363$	$69,3\pm 14,6$	$(1,53\pm 0,71)\times 10^8$
ОФК300	$5,78\pm 0,1$	$31,11\pm 2,37$	$319,2\pm 34,4$	$0,1847\pm 0,0093$	$42,3\pm 4,7$	$(4,03\pm 2,38)\times 10^8$
АХФС300	$5,92\pm 0,07$	$19,42\pm 1,07$	$264,9\pm 32,8$	$0,0566\pm 0,0083$	$95,3\pm 14,9$	$(1,12\pm 0,23)\times 10^{10}$
ОФК500	$5,67\pm 0,16$	$23,66\pm 2,28$	$196,3\pm 18,9$	$0,0315\pm 0,0062$	$51,8\pm 11,3$	$(1,86\pm 0,44)\times 10^{10}$
АХФС500	$5,7\pm 0,09$	$20,8\pm 0,6$	$280,1\pm 24,7$	$0,068\pm 0,0099$	$62,1\pm 9$	$(1,44\pm 1,34)\times 10^{10}$
ОФК700	$5,9\pm 0,03$	$19,72\pm 2,48$	$195,8\pm 21,1$	$0,1263\pm 0,0144$	$71,9\pm 16,4$	$(1,33\pm 0,22)\times 10^8$
АХФС700	$5,97\pm 0,06$	$23,59\pm 5,1$	$278\pm 25,3$	$0,1253\pm 0,0256$	$118,4\pm 36,3$	$(1,26\pm 0,28)\times 10^8$

Для более наглядной визуализации данных таблицы 1 на рисунке 2 приведены графики зависимости характеристик пьезоматериалов от максимальной температуры термической обработки. Для всех величин, кроме удельного электрического сопротивления  $\rho_{э}$ , масштаб оси ординат линейный, для  $\rho_{э}$  – логарифмический.

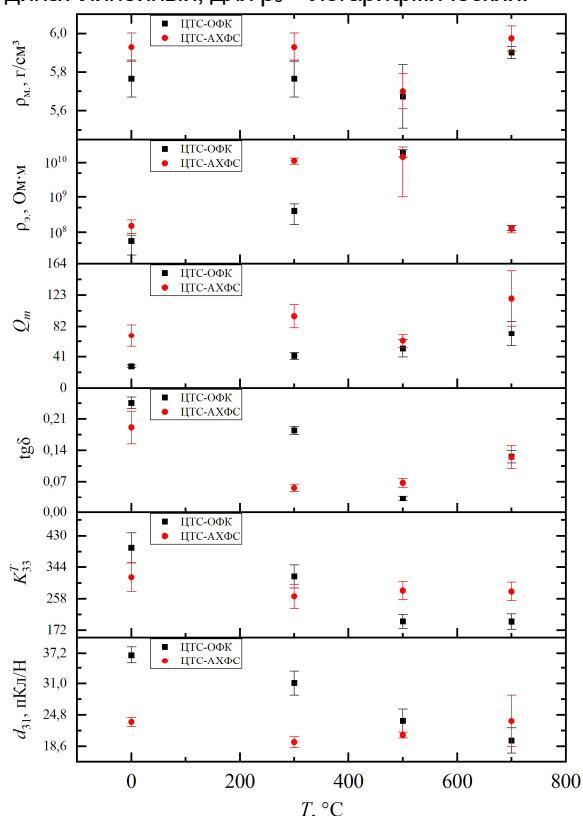


Рисунок 1 – Сводные данные по характеристикам образцов

Figure 1 - Combined data on specimen characteristics

### ОБСУЖДЕНИЕ

Сводные данные, полученные по результатам экспериментальной работы, однозначно свидетельствуют о значительном влиянии тер-

мической обработки на пьезоэлектрические и диэлектрические характеристики композита.

Наибольшее сходство в зависимостях характеристик материала от температуры термической обработки проявляется для удельного электрического сопротивления и плотности. Минимум плотности и максимум сопротивления наблюдается для материалов, обработанных при 500 °С. Известно, что интенсивное испарение оксида свинца из материалов на основе ЦТС наблюдается только с температуры 700 °С [9]. Испарение и конденсация оксида свинца приводит к уплотнению и усадке материала, что проявляется в росте плотности после выдержки при 700 °С. Прямым подтверждением испарения свинца является видимое пожелтение образцов, которое может быть обусловлено только наличием свободного оксида свинца. Вместе с тем, оксид свинца PbO характеризуется пониженным в сравнении с пьезокерамикой удельным сопротивлением, составляющим в теории порядка  $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , а присутствующий в дефектном слое, полученном после испарения и конденсации  $\text{PbO}_2$ , имеет удельное сопротивление  $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  [10]. Таким образом, нагрев материалов системы ЦТС – фосфатное связующее выше 700 °С приводит к появлению в системе нежелательных составляющих и снижению электрического сопротивления.

Снижение плотности материала и рост электрического сопротивления для материала, обработанного при 500 °С, обусловлено испарением кристаллизационной влаги, окончанием процессов фазообразования продуктов взаимодействия ЦТС и фосфатных вяжущих. На сходство процессов, протекающих при нагреве до 500 °С двух разных систем, указывают близкие средние значения плотности и сопротивления, при этом материал на

АХФС имеет значительно больший разброс значений сопротивления, что может свидетельствовать о незавершённости фазовых переходов в материале и наличии в некоторых образцах свободных носителей заряда.

Рост сопротивления после термической обработки при 300 °С с наибольшей вероятностью обусловлен удалением физически связанной воды и частичным закреплением свободных и слабо связанных носителей заряда на начальных стадиях поликонденсации и кристаллизации. Отсутствие значительных различий в  $\rho_m$  необработанного и обработанного при 300 °С материала указывает на незначительное влияние протекающих в системе процессов фазообразования.

Обусловленное выделением свободного оксида свинца уплотнение материала также является причиной роста механической добротности. В более плотном материале механические колебания встречают меньше преград для своего распространения, что ослабляет их затухание и, следовательно, приводит к росту  $Q_m$ . Аналогично, при снижении плотности наблюдается снижение механической добротности.

Наибольший практический интерес представляет динамика измерения  $\text{tg}\delta$ . Термическая обработка приводит к значительному снижению диэлектрических потерь в материалах на основе как ОФК, так и АХФС, что подтверждает исходное предположение о стабилизации фазового состава и структуры материала при нагреве. Более низкое исходное значение  $\text{tg}\delta$  материала на основе АХФС и стремительное его падение после обработки при 300 °С обусловлены тем, что АХФС представляет собой частично затворённую систему, поликонденсация которой происходит при пониженных температурах во всём объёме связующего, в то время как взаимодействие ЦТС и ОФК ограничено малой поверхностью крупнодисперсных частиц пьезокерамики. Резкое снижение  $\text{tg}\delta$  материала на основе ОФК после 500 °С связано с меньшей склонностью фосфатов свинца, титана и циркония к образованию стеклофаз со слабо закреплёнными носителями электрического заряда. Наиболее вероятная причина роста диэлектрических потерь после нагрева до 700 °С – низкие диэлектрические характеристики выделяющегося оксида свинца.

Данные таблицы 1 и рисунка 2 подтверждают обратную зависимость между удельным электрическим сопротивлением и диэлектрическими потерями: чем выше сопротивление, тем ниже  $\text{tg}\delta$ . При этом для материалов, обработанных при 500 °С, наблюдается близость значений  $\rho_a$  (с большим разбросом измеренных

значений для материала на АХФС), но отсутствие пересечений доверительных интервалов значения  $\text{tg}\delta$ . Наиболее вероятно, что для материалов после 500 °С основную роль в формировании диэлектрических потерь играет не электропроводность, а особенности кристаллической структуры. Поэтому материалы на основе ЦТС и ОФК имеют, предположительно, более высокое содержание кристаллических продуктов реакции исходных компонентов.

Характер изменения  $K_{33}^T$  в интервале до 500 °С включительно аналогичен таковому для  $\text{tg}\delta$ . Рост  $\rho_a$  соответствует уменьшению количества носителей заряда и, следовательно, снижению ослабляющего влияния материала на внешнее электрическое поле, что и выражается в снижении  $K_{33}^T$ . Другой фактор изменения диэлектрической проницаемости – уменьшение объёмной доли пьезокерамического наполнителя, реагирующего со связующим, причём незатворённая ОФК в этом случае обладает большей реакционной способностью по сравнению с АХФС, что может обусловить более интенсивное снижение объёмной доли пьезоэлектрика.

После обработки при 700 °С и завершения фазообразования основным фактором формирования диэлектрической проницаемости является уплотнение материала, лучше выраженное для более сложного по химическому составу и потому более реакционноспособного материала на основе АХФС.

Поперечная пьезочувствительность по заряду  $d_{31}$  зависит от количества и характеристик наполнителя, плотности керамического материала. Хотя в формуле (1) величина плотности материала стоит в знаменателе, т.е. снижение плотности должно сопровождаться ростом  $d_{31}$ , в реальности для пористых пьезоматериалов характерно значительное снижение поперечной чувствительности в сравнении со спечённой керамикой [1, 11]. При этом имеющиеся данные по поведению  $d_{31}$  пористых материалов рассматривают исключительно зависимость характеристик от пористости и не учитывают возможность протекания в пористом материале фазовых переходов, сопровождающихся, в том числе, изменением плотности составляющих при минимальном изменении пористости.

Для материалов на основе ОФК характерно монотонное снижение  $d_{31}$  с ростом максимальной температуры термической обработки при сохранении схожей величины разброса характеристики между образцами одной партии, высота и ширина резонансных промежутков при этом уменьшаются. Наиболее вероятная причина этого – интенсивное взаимодействие материала наполнителя с ОФК, сопровождающееся снижением объёмной доли пьезоэлектрика.



## О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА – ФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ»

ёмной доли пьезокерамического наполнителя и связности между частицами керамики. Небольшой рост интенсивности резонансных пиков обусловлен в данном случае уплотнением материала.

Зависимость  $d_{31}$  материалов на основе АХФС от температуры термической обработки не имеет выраженной тенденции, но после минимума чувствительности материала, обработанного при 300 °С, наблюдается рост пьезомодуля. До 700 °С сохраняется небольшой разброс характеристик, обусловленный большей плотностью и однородностью материала. Для материала, обработанного при 700 °С, характерен как максимум  $d_{31}$ , так и наибольший разброс характеристик, а также сильнейшее различие между АЧХ проводимости образцов в пределах одной партии. Из этого и температурных зависимостей других характеристик следует, что для материалов на основе АХФС характерно отверждение посредством поликонденсации и полимеризации с менее выраженным взаимодействием с ЦТС. При высоких температурах для таких материалов характерно более интенсивное взаимодействие с выделяющимся оксидом свинца, сопровождающееся одновременно интенсивным уплотнением и ростом неоднородности материала.

Таким образом, анализ результатов эксперимента подтверждает гипотезу о возможности снижения посредством термической обработки диэлектрических потерь в материалах системы «ЦТС–фосфатное связующее». Полученные характеристики значительно отличаются от таковых для материалов, полученных в предыдущих работах, в которых нагрев и охлаждение образцов происходили со скоростью свыше 200 °С/ч.

Также результаты исследований позволяют выдвинуть следующий механизм отверждения в указанной системе:

- до 300 °С наблюдается испарение остатков физически связанной и части кристаллизационной воды без интенсивного взаимодействия компонентов,

- при температурах от 300 до 500 °С имеет место взаимодействие ОФК, в том числе входящей в состав сложных связующих, с ЦТС, удаление кристаллизационной воды, полимеризация и поликонденсация связующего и продуктов его взаимодействия с ЦТС,

- в интервале свыше 500 °С и до 700 °С происходит завершение химического взаимодействия и фазообразования,

- при 700 °С и выше преобладающим процессом становится массоперенос оксида свинца через газовую фазу, сопровождающийся уплот-

нением материала и ухудшением характеристик.

Для многокомпонентных материалов связующих на основе частично замещённой ОФК, таких как АХФС, процессы отверждения и структурообразования растягиваются в более широком температурном интервале и в большей степени проявляются поликонденсацией и полимеризацией компонентов связки. Чистая ОФК взаимодействует с компонентами наполнителя, а основные превращения претерпевают продукты взаимодействия ЦТС и ОФК, образующие матрицу материала.

Дальнейшие работы по теме должны быть связаны с установлением точного характера фазовых переходов в рассматриваемой системе и тщательного исследования фазового состава в зависимости от условий среды с использованием методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главная цель настоящей работы – определение возможности модификации диэлектрических характеристик пьезоэлектрических композитов на основе ЦТС–пьезокерамики и фосфатных связующих посредством термической обработки – успешно достигнута.

Установлен характер измерения пьезоэлектрических, диэлектрических характеристик и плотности композитов указанной системы в зависимости от максимальной температуры термической обработки материала.

Опытным путём показано, что стабилизация структуры и фазового состава композиционного материала посредством термической обработки позволяет добиться значительного снижения диэлектрических потерь материала.

Установлено, что нагрев до 700 °С и выше нежелателен из-за выделения свободного оксида свинца, обуславливающего существенное ухудшение характеристик.

На основании зависимостей характеристик от температуры термообработки установлен общий механизм формирования основных характеристик композитов на основе ЦТС и фосфатных связующих. Также установлено влияние частичного замещения ОФК в фосфатном вяжущем (на примере АХФС) на особенности протекания процессов фазообразования и структурообразования материала.

Таким образом, помимо достижения поставленной цели получен ряд результатов, связанных с вопросами формирования характеристик композитов в исследуемой системе. Для установления конкретного фазового состава продуктов взаимодействия ЦТС и фосфатных связующих необходимо использование методов дифференциально-термиче-

ского и рентгеноструктурного анализа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и исследование пьезоэлектрического композита в системе «цирконат-титанат свинца – ортофосфорная кислота» / Г.А. Кошкин [и др.] // Ползуновский Вестник. 2022. № 1. С. 139–146. doi : 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.019.
2. Кошкин Г.А., Кикот В.В., Губич И.А., Пак Ч.Г. К вопросу об исследовании температурных характеристик композита на основе фосфатного связующего для создания чувствительных элементов систем структурного мониторинга работоспособности // Измерение, контроль, информатизация : материалы XXIII Международной научно-технической конференции. Барнаул : АлтГТУ, 2022. С. 66–72.
3. Кошкин Г.А. К вопросу о получении композиционных пьезоэлектрических толстопокрытий на фосфатных связующих и пьезокерамике системы ЦТС // Ползуновский Вестник. 2022. Т. 2. № 4. С. 118–124. doi : 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.015.
4. Кошкин Г.А., Пак Ч.Г., Розен А.Е., Кикот В.В., Андреев В.Г. Получение композиционного материала системы «цирконат-титанат свинца – фосфатное связующее» // Надежность и качество : труды Международного симпозиума. Пенза : ПГУ, 2021. Т. 2. С. 170–172.
5. Рез, И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электротехнике. Москва : Радио и связь, 1989. 288 с.
6. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург : Квинтет, 2008. 254 с.
7. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве / В.С. Бакунов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 3. С. 24–27.
8. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. 1988-01-01. Москва : Электростандарт, 1987. 140 с.
9. Смажневская, Е.Г., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрическая керамика. Москва : Советское радио, 1971. 200 с.
10. Pavlov, D. Fundamentals of Lead-Acid Batteries // Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition) / под ред. D. Pavlov. Amsterdam : Elsevier, 2017. P. 33–129. doi : 10.1016/B978-0-444-59552-2.00002-X.
11. Пористые пьезокомпозиционные материалы на основе пьезокерамики ПКП-12 / Е.В. Карюков [и др.] // Инженерный Вестник Дона. 2017. Т. 47. № 4 (47). С. 7.

### Информация об авторах

Г. А. Кошкин – инженер-технолог 1 категории центра пьезопроизводства АО «НИИФИ», аспирант каф. «Сварочное, литейное производство и материаловедение» ПГУ.

Ч. Г. Пак – кандидат технических наук, доцент кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета.

В. В. Кикот – кандидат технических наук, доцент кафедры «Ракетно-космическое и авиационное приборостроение» Пензенского государственного университета.

А. Е. Розен – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 22 октября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 22 Oct 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.

Пензенского государственного университета.

### REFERENCES

1. Koshkin, G.A. [et al.]. (2022). Obtaining and investigation of piezoelectric compo-site consisting of lead zirconate-titanate and orthophosphoric acid. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 139-146. (In Russ.). DOI : 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.019.
2. Koshkin, G.A., Kikot, V.V., Gubich, I.A., Pak, Ch.G. (2022). To the question of studying the temperature characteristics of a composite based on a phosphate binder for creating sensitive elements of structural performance monitoring systems *Proceedings of the 23-rd International Conference «Measurement, Control, Informatization»*. L.I. Suchkova (Ed.). Barnaul : ASTU. (In Russ.).
3. Koshkin, G.A. (2022). On the matter of obtaining the composite piezoelectric thick film coatings based of phosphate binders and PZT piezo ceramics *Polzunovskiy vestnik*, (4), 118-124. (In Russ.). DOI : 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.015.
4. Koshkin, G.A., Pak, Ch.G., Rozen, A.E., Kikot, V.V., Andreyev, V.G. (2021). Obtaining a composite material based on «lead zirconate-titanate - phosphate binder» system *Proceedings of the International Symposium «Reliability and Quality»*. Penza : PSU. (In Russ.).
5. Rez, I.S. (1989). Dielectric materials: main properties and application in electrical technology. Moscow : Radio and Communication. (In Russ.).
6. Sudakas, L.G. (2008). *Phosphate binding systems*. Saint-Petersburg : Kvintet. (In Russ.).
7. Bakunov, V.S. [et al.]. (2016). Hardening of aluminum phosphate composition under heating *Refractories and Technical Ceramics*, (3), 24-27. (In Russ.).
8. Piezoceramic materials. Specification. (1987). OST 11 0444-87 from 1 Jan. 1988. Moscow : Electrostandard. (In Russ.).
9. Smazhevskaya, E.G., Feldman, N.B. (1971). *Piezoelectric ceramics*. Moscow : Soviet Radio. (In Russ.).
10. Pavlov, D. (2017). *Fundamentals of Lead-Acid Batteries* (From book *Lead-Acid Batteries: Science and Technology (Second Edition)*). Amsterdam: Elsevier. DOI : 10.1016/B978-0-444-59552-2.00002-X.
11. Karyukov, E.V. [et al.]. (2017). Porous piezocomposite materials based on PKP-12 piezo ceramics. *Engineering Journal of Don*, (4), 7. (In Russ.).

### Information about the authors

G.A. Koshkin - engineering technologist of piezo manufacturing center, NIIFI, post-graduate student of Welding and Foundry Engineering, Materials Science Department of Penza State University.

Ch.G. Pak - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Welding and Foundry Engineering, Materials Science Department of Penza State University.

V.V. Kikot - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Rocket-space and aviation instrumentation" of Penza State University.

A.Ye. Rozen - Doctor of Technical Sciences, Head of the Welding and Foundry Engineering, Materials Science Department of Penza State University.