

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пензенский государственный университет»

На правах рукописи



Кошкин Глеб Александрович

Разработка и исследование новых функциональных композиционных материалов
в системе «ЦТС—фосфатное связующее» с улучшенными технологическими
свойствами

Специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Розен Андрей Евгеньевич

Пенза 2024

Оглавление

Введение.....	4
1 Анализ состояния вопроса получения композиционных материалов на основе ЦТС-сегнетокерамики и ФС.....	13
1.1 Проблема утилизации ЦТС.....	13
1.2 Общие сведения о пьезоэлектрических композитах.....	16
1.3 Общие сведения о фосфатных материалах.....	31
1.4 Особенности технологии материалов на основе ФС.....	36
1.5 Выводы по главе 1.....	39
2 Материалы и методы исследования.....	42
2.1 Исходные материалы.....	42
2.2 Изготовление образцов.....	45
2.3 Исследование композита.....	47
2.4 План экспериментальной работы.....	51
2.5 Выводы по главе 2.....	52
3 Изготовление пьезокомпозитов и исследование макроскопических характеристик.....	53
3.1 Возможность получения пьезокомпозита на основе ЦТС и ФС.....	53
3.2 Исследование системы «ЦТС-19—ОФК».....	58
3.3 Получение непрессованного композита на основе ЦТС и ФС.....	63
3.4 Получение фосфатного пьезопокрытия.....	65
3.5 Определение механизма диэлектрических потерь в материале на основе ЦТС-19 и ОФК.....	68
3.6 Влияние термической обработки на характеристики композита на основе ЦТС и ФС.....	73
3.7 Выводы по главе 3.....	81
4 Структурные и фазовые исследования композитов.....	83
4.1 Оптическая микроскопия материала состава «ЦТС-19—АХФС».....	83
4.2 Электронная микроскопия.....	84
4.2.1 Электронная микроскопия непрессованного композита.....	85

4.2.2 Электронная микроскопия прессованного композита на основе ЦТС-19 и ОФК.....	96
4.2.3 Выводы по результатам электронной микроскопии.....	103
4.3 Рентгенофазовые исследования.....	105
4.3.1 Структурные превращения в ЦТС-19 при нагреве.....	106
4.3.2 Взаимодействие ЦТС-19 и ОФК.....	108
4.3.3 Взаимодействие ЦТС-19 и АХФС.....	112
4.4 Установление диэлектрических характеристик продуктов взаимодействия материалов.....	115
4.5 Выводы по главе 4.....	121
5 Внедрение результатов работы в производство и учебный процесс.....	125
5.1 Внедрение в производство. Расчёт экономического эффекта.....	125
5.2 Внедрение результатов работы в учебный процесс.....	132
5.3 Выводы по главе 5.....	133
Заключение.....	134
Список сокращений и условных обозначений.....	136
Список литературы.....	137
Приложение А. Акт внедрения технологии изготовления композиционного материала.....	173
Приложение Б. Акт внедрения технологии изготовления изделий из композита.	174
Приложение В. Акт внедрения результатов работы в учебный процесс.....	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Годовой объём выпуска пьезоэлектрических керамических материалов и элементов в мире в денежном выражении превышает 1,2 млрд долл. США [1–4], что эквивалентно до 3 000 т пьезоматериалов. Продукция пьезопроизводства в Российской Федерации только для нужд судостроения превышает 10 т в год, доля России в мировом производстве пьезокерамики находится на уровне 1 % [5], из чего следует, что объём производства отечественных пьезоматериалов составляет свыше 30 т. Более 80 % выпускаемой пьезокерамики содержит не менее 60 масс. % свинца, прежде всего в виде сегнетоэлектриков на основе цирконата-титана свинца (ЦТС). Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.2.5.3532—18 и санитарным правилам и нормам СанПиН 1.2.3685—21 любые неорганические соединения свинца, включая ЦТС, являются веществами 1 класса опасности [6, 7].

Поэтому большую значимость имеет проблема переработки отходов пьезо-керамического производства и пьезокерамических изделий, содержащихся в отработавших и подлежащих утилизации устройствах. Из-за роста зерна и интенсивного испарения свинца при нагреве пьезокерамики свыше 700 °С повторный обжиг уже ранее спечённого пьезоматериала нецелесообразен: он не позволяет получать монолитные пьезоэлементы с удовлетворительными функциональными и эксплуатационными характеристиками. Поэтому сочетание ЦТС-керамики и других материалов для создания композиционных систем с заданными функциональными свойствами — наиболее перспективное направление переработки отходов сегнетокерамики на основе ЦТС.

Наибольшее применение имеют три основных вида композиционных структур, основанных на дисперсной ЦТС-керамике [8, 9]: пористая пьезокерамика связности 0-3, слоистые материалы связности 2-2, покрытия и плёнки на основе сегнетокерамических наполнителей и диэлектрических матриц связности 0-3. Их применяют для изготовления пьезоэлементов с повышенной объёмной чувстви-

тельностью, пьезоприводов, чувствительных элементов систем активного и пассивного структурного мониторинга работоспособности (СМР).

Наибольший вклад в исследование фундаментальной теории пьезоэлектрических композитов и разработку функциональных пьезокомпозитов в России внесли школы Южного Федерального университета и НКТБ «Пьезоприбор» (В. Ю. Тополов, А. Н. Рыбьянец, А. Е. Панич и др.), АО «НИИ «Элпа» (А. Г. Сегалла, В. А. Головнин, П. В. Мирошников и др.), а также ФГБОУ ВО «МИРЭА» (Ю. К. Фетисов, А. А. Буш, Ф. А. Федулов и др.) и др. За рубежом исследованием и промышленным производством керамики на основе ЦТС и пьезокомпозитов различных видов занимаются предприятия в США (APC International, Piezo Technologies и др.), КНР (Sinocera Piezotronics, Zibo Yuhai и др.), ФРГ (PI Ceramic), Японии (Fujicera, Taica) и др.

Общей для всех композиционных структур является задача получения требуемой пространственной конфигурации функционального пьезоэлектрического материала. Она может быть решена введением связующих веществ, формирующих матричные фазы, либо удаляемых при спекании.

Известные материалы матриц композитов с сегнетокерамическими наполнителями имеют ряд существенных недостатков. Органические матрицы на основе акриловых, алкидных, эпоксидных полимеров ограничивают температуру долговременной эксплуатации композита до величины, не превышающей обычно 100 °С [10]. Гидравлические вяжущие подвержены коррозии под действием химических и биологических факторов [11, 12]. Керамические матрицы на основе алюмосиликатов и других оксидных систем требуют обжига при температуре порядка 950 °С [13], из-за чего из сегнетокерамики улетучивается свинец, что обуславливает снижение её состава и функциональных характеристик.

Исходя из этого, материал матрицы композитов на основе отходов сегнетокерамики должен обладать высокой стойкостью в агрессивных средах и при температурах не ниже точки Кюри пьезоэлектрического наполнителя. Формирование конечной структуры должно протекать при низких температурах (не более 700 °С — температуры начала интенсивного испарения свинца [14, 15]). Материал

матрицы также должен допускать возможность получения объёмных материалов заданной пористости и покрытий с использованием различных технологий и методов.

Вяжущие системы на основе фосфатных связующих (ФС) — производных фосфорных кислот, прежде всего, ортофосфорной (ОФК), и катионов различных химических элементов (алюминия, бора, хрома, магния, железа, циркония, титана и др.) — отверждаются при низких температурах (обычно менее 600 °С). Материалы, получаемые с использованием ФС, эксплуатируются при температурах до 1750 °С, не изменяя размер и форму после обжига; на основе фосфатов получают готовые связующие, используемые в огнеупорной, авиакосмической, строительной промышленности, медицине, электротехнике и других отраслях [16]. Также ФС применяют для связывания опасных, в том числе радиоактивных отходов [17–20]. На основе ФС возможно получение изделий произвольного размера и формы с заданной пористостью, функциональных и декоративных покрытий, включая лакокрасочные.

Первые фундаментальные работы по получению широкого спектра фосфатных материалов выполнил Дж. Р. Ван Везер (США), практическим их применением для изготовления огнеупоров занимался У. Д. Кингери (США). В СССР фундаментальные и прикладные работы, связанные с ФС, выполнены С. Л. Голынко-Вольфсон, М. М. Сычёвым, В. А. Копейкиным. Продуктивно работают по направлению получения и исследования фосфатных материалов научные школы Самарского государственного технического университета, Южно-Уральского государственного университета. За рубежом в настоящее время основное внимание исследователей фосфатных материалов сосредоточено на медицинских аспектах применения ФС, производство фосфатных материалов на основе оксидной керамики функционирует в США (Refractory Minerals, Universal Refractories & Allied Construction и др.), Испании (Insertec), КНР (Zhengzhou Caihua Kiln Masonry Installation, RS Refractories) и др.

Комбинирование ФС и ЦТС, включая отходы производства и эксплуатации пьезоэлементов, для получения пьезоэлектрических композиционных материалов

и покрытий практически не освещено в литературе из-за того, что технология фосфатных материалов и пьезотехника являются далёкими друг от друга узкоспециализированными направлениями деятельности. Тем не менее, применение ФС потенциально даёт возможность не только связывания отходов ЦТС, но и их использования для получения композиционных материалов с улучшенными характеристиками.

Научный интерес представляет исследование механизма взаимодействия ЦТС-материалов и ОФК в контексте использования продуктов реакции как потенциальной основы ФС. При подтверждении гипотезы о возможности получения фосфатных пьезокомпозитов будет расширена область перспективных исследований и разработок в области пьезотехники и выявлена новая область применения фосфатных материалов.

Цель работы — разработка и исследование композиционного пьезоэлектрического материала с улучшенными технологическими свойствами на основе фосфатных связующих и цирконата-титаната свинца, в том числе отходов пьезокерамического производства, выявление закономерностей взаимодействия компонентов, формирования фазового состава, структуры и функциональных характеристик.

Достижение поставленной цели требует решить следующие **задачи**:

1. Проверить экспериментально принципиальную возможность получения пьезоэлектрических композиционных материалов и покрытий на основе пьезокерамики ЦТС, в том числе отходов производства, и ФС.

2. На основе исследования функциональных макроскопических характеристик материалов на основе ЦТС и ФС выдвинуть гипотезы о процессах, протекающих при взаимодействии компонентов в рассматриваемой системе; используя установленные закономерности, разработать методы улучшения характеристик полученных композитов.

3. Сравнить созданные и перспективные материалы и покрытия на основе ЦТС и ФС с существующими аналогами и определить наиболее конкурентные области их применения в различных отраслях промышленности.

4. Методами структурного и фазового анализа проверить выдвинутые гипотезы о процессах, протекающих при взаимодействии ЦТС и ФС.

5. Разработать на основе достигнутых результатов и внедрить в производство технологию изготовления композиционных пьезоэлементов на основе ФС и отходов производства ЦТС, рассчитать экономическую эффективность; внедрить полученные результаты в учебный процесс.

Объект исследований. Объёмные пьезоэлектрические композиционные материалы и покрытия системы «ЦТС—ФС» связности 0-3.

Предмет исследования. Закономерности процессов взаимодействия компонентов, фазообразования и формирования функциональных характеристик в системе «ЦТС—ФС».

Научная новизна:

1. Установлен механизм взаимодействия сегнетокерамических материалов на основе цирконата-титаната свинца и фосфатных связующих (ортофосфорной кислоты и её производных), включая температурные интервалы структурных и фазовых переходов, их влияние на функциональные характеристики получаемых материалов и покрытий.

2. Выявлена взаимосвязь различных технологических факторов (температуры, давления, гранулометрического состава наполнителя, вида связующего) и свойств материалов и покрытий на основе цирконата-титаната свинца и фосфатных связующих.

3. Опытным путём на основании температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик определено, что низкотемпературные продукты взаимодействия свинецсодержащей сегнетокерамики и фосфатных связующих являются параэлектриками с ионно-релаксационным механизмом поляризации в электрическом поле.

Теоретическая значимость. Установлены качественные закономерности взаимодействия ФС и сегнетоэлектрической ЦТС-керамики, формирования функциональных характеристик материалов и покрытий на их основе, выдвинута и до-

казана гипотеза о возможности регулирования их структуры и свойств посредством термического воздействия.

Практическая значимость. Определены основные температурные этапы фазообразования в системах «ЦТС-19—ОФК», «ЦТС-19—алюмохромфосфатное связующее (АХФС)» в интервале от 25 до 1000 °С.

Показана принципиальная возможность и эффективность применения отходов производства и отработанных изделий, содержащих ЦТС-материалы, в качестве сырья для получения пьезоэлектрических композитов и покрытий с применением ФС.

На основе установленных в ходе работы закономерностей разработаны и внедрены на производстве в АО «Научно-исследовательский институт физических измерений» (АО «НИИФИ», г. Пенза) технологические процессы изготовления пьезоэлектрического композиционного материала и изделий из него на основе отходов ЦТС и ФС.

Результаты работы внедрены в учебные программы по направлениям подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (бакалавриат), 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (магистратура) кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета.

Методы исследования. Исследование функциональных характеристик пьезокompозитов проведено с использованием динамического метода резонанса-антирезонанса согласно ОСТ 11 0444—87 на установке «Пьезо-П» (производства НКTB «Пьезоприбор», г. Ростов-на-Дону). Определение химического состава, построение карт концентрации химических элементов и исследование микроструктуры проведено с применением методов оптической и электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на оптическом микроскопе Axio Scope.A1 MAT (производства Zeiss, ФРГ), электронном микроскопе JSM-6610 (производства Jeol, Япония) с приставкой ЭДС анализа AZtec (производства Oxford Instruments, Великобритания) и ПО AZtecLive. Изучение фазового состава продуктов реакции ФС и свинецсодержащей пьезокерамики проведено на рентге-

новском дифрактометре Empyrean (производства Malvern Panalytical, США). Анализ рентгенограмм выполнен с использованием метода Ритвельда, реализованного в свободно распространяемом ПО GSAS-II.

На защиту выносятся:

1. Характеристики пьезоэлектрических композиционных материалов и покрытий на основе ЦТС-пьезокерамики и ФС, прошедших термическую обработку в диапазоне от 25 до 700 °С.

2. Результаты частотных и температурных испытаний пьезоэлектрических композитов, позволившие выявить ионно-релаксационный механизм формирования диэлектрических потерь в продуктах взаимодействия ЦТС и ФС; амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) комплексной проводимости, свидетельствующие о применимости исследуемых материалов в системах СМР.

3. Результаты исследования микроструктуры и химического состава объёмных пьезоэлектрических композитов, полученные с применением электронной микроскопии и ЭДС; особенности структурообразования при взаимодействии ЦТС и ФС, влияние на формирование функциональных характеристик эволюции структуры и фазового состава в температурном интервале от 25 до 1000 °С, установленной посредством рентгеновской дифракции.

Достоверность результатов работы. Подтверждается соответствием механизмов и температурных границ этапов фазо- и структурообразования при взаимодействии ЦТС и ФС в интервале от 25 до 1000 °С, установленных косвенно по изменению характеристик после термической обработки и непосредственно с помощью рентгенофазовых исследований.

Также в ходе выполнения работы использованы современные методики исследования, поверенное и аттестованное производственно-технологическое, контрольно-измерительное и исследовательское оборудование, эксплуатируемое согласно требованиям актуальной государственной и отраслевой нормативно-технической документации, общедоступные и верифицированные расчётные методики и программное обеспечение. Технология изготовления объёмно-чувствитель-

ных фосфатных пьезоэлектрических композитов и пьезоэлементов на их основе разработана и внедрена в производство в АО «НИИФИ».

Апробация работы. Результаты диссертации были доложены и обсуждены на XXII Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, автоматизация» (г. Барнаул, 2021 г.), XXVI Международной научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (г. Пенза, 2022 г.), XXIII Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, автоматизация» (г. Барнаул, 2022 г.), XIX Международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (г. Пенза, 2023 г.).

Публикации по теме диссертации. За время работы над диссертацией опубликовано 25 работ, из которых 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК при Минобрнауки России, 1 статья в журнале, входящем в индекс цитирования Scopus. По смежным тематикам опубликованы 3 статьи в журналах из Перечня ВАК при Минобрнауки России, 2 патента и ряд других работ.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены автором самостоятельно. В большинстве работ, опубликованных в соавторстве, соискателю принадлежит определяющая роль при постановке задачи, её исследовании, анализе полученных результатов.

Автором предложена идея получения объёмных композиционных материалов и композиционных покрытий на основе ФС и отходов ЦТС. Автором непосредственно реализовано получение композиционных материалов и покрытий с использованием технологий холодного одноосного полусухого прессования, формования без прессования и трафаретной печати. По результатам исследования макроскопических характеристик материалов автором сформулированы гипотезы о механизме взаимодействия и связи между составом, структурой и свойствах материалов и покрытий на основе ЦТС и ФС, подтверждённые при исследовании структуры и фазового состава материалов. На основе выдвинутых гипотез автором предложен и реализован метод снижения диэлектрических потерь материалов на основе ЦТС и ФС. Автором на основе полученных данных показаны направле-

ния дальнейших работ по улучшению функциональных характеристик материалов на основе ЦТС и ФС. По результатам работы автором проведено внедрение результатов исследования в производство на базе АО «НИИФИ»: разработаны технологические процессы изготовления на основе ФС и отходов ЦТС композиционных пьезоэлементов с повышенной объёмной чувствительностью. Также автором результаты работы внедрены в учебные программы по направлениям подготовки 22.03.01 и 22.04.01 на базе кафедры «СЛПиМ» Пензенского государственного университета.

Благодарности. Выражаю благодарность моему научному руководителю д.т.н., проф. Розену А. Е. и сотрудникам кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета за содействие в работе, а также сотрудникам службы главного технолога АО «НИИФИ», прежде всего к.т.н. Кикоту В. В. и д.т.н., профессору Андрееву В. Г., за поддержку при подготовке экспериментов и помощь при внедрении результатов.

Особую благодарность хочу выразить моему наставнику к.т.н., доценту Паку Ч. Г., который до ухода на пенсию привил интерес к научной деятельности ещё в студенческие годы и дал немало добрых советов при обучении в аспирантуре, обсуждении результатов диссертационной работы.

Объём и структура работы. Объём работы — 176 страниц, включая 26 рисунков и 10 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 177 наименований, 3 приложений.

1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦТС-СЕГНЕТОКЕРАМИКИ И ФС

1.1 Проблема утилизации ЦТС

Одна из актуальных для всего человечества проблем на данном этапе развития — утилизация и повторное использование электронных отходов, состоящих из трудноразлагаемых и токсичных органических и неорганических соединений. Согласно отчёту Учебного и научно-исследовательского института Организации Объединённых Наций за 2024 г. [21], в течение отчётного периода было произведено 62 млн тонн электронных отходов, содержащих 31 млн тонн металлов и сплавов, 17 млн тонн пластиков и 14 млн тонн других материалов (керамики, стекла и др.). Переработке подвергается не более 22,3 % от общей массы электронных отходов. По данным отчёта Всемирного экономического форума [22] только с мобильными телефонами ежегодно в окружающую среду попадает 620 тыс. тонн отходов электрокерамики, включающей пьезоэлектрики, ферромагнетики, конденсаторную и вакуумплотную керамику. Сокращения количества производимых электронных отходов не ожидается.

Согласно исследованиям рынка пьезоэлектрических материалов [1–4] в денежном выражении объём отрасли пьезокерамических материалов и элементов составляет на 2023 год 1,2 млрд долл. США и к концу десятилетия может вырасти до двух раз. Если принять, что доля стоимости выпускаемого пьезоматериала составляет в этой сумме 25 %, а стоимость 1 кг — 10 000 руб., то общий объём производства пьезокерамических материалов можно оценить в 3 000 т. В Российской Федерации на 2014 г. объём потребления пьезоэлементов только на нужды военно-морского флота оценивался в более чем 10 т, а доля России в мировом пьезокерамическом рынке — как 1 % [5], т. е. оценочный объём производства отечественных керамических пьезоэлементов составляет порядка 30 т/год.

Более 80 % выпускаемой пьезокерамики представляет собой модифицированный цирконат-титанат свинца — вещество, содержащее более 60 масс. % свинца. В настоящее время ведётся активная разработка бессвинцовой пьезокерамики

на замену ЦТС, стимулируемая в рамках государственных и международных инициатив. Показано, что использование бессвинцовой пьезокерамики вместо ЦТС позволяет существенно снизить ущерб, наносимый окружающей среде [23]. Тем не менее, характеристики материалов, не содержащих свинца, существенно уступают таковым у керамики на основе ЦТС [24, 25].

Помимо электронных отходов, содержащих ЦТС, большую опасность для окружающей среды представляет также и производство пьезоэлементов. Высокие температуры спекания ЦТС-материалов (до 1250 °С) в сочетании с повышенной летучестью свинца при температурах свыше 700 °С обуславливают его интенсивное испарение в процессе обжига. Также источниками отходов ЦТС на этапе производства являются механическая обработка, в процессе которой образуется большое количество стружки, неизбежные технологические потери на этапе контроля функциональных характеристик. Величина технологических потерь при производстве пьезоэлементов составляет до 50 % от массы использованного материала.

Согласно санитарным правилам и нормам СанПиН 1.2.3685—21 неорганические соединения свинца отнесены к веществам первого класса опасности. Их концентрация в воздухе городских и сельских поселений в пересчёте на чистый свинец не должна превышать 0,001 мг/м³ при разовом воздействии и 0,00015 мг/м³ — при длительном [7]. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532—18 устанавливают как для ЦТС, так и для других неорганических соединений свинца первый класс опасности и предельно допустимую концентрацию в воздухе рабочей зоны не более 0,5 мг/м³ [6].

Таким образом, изготовление, эксплуатация и утилизация изделий пьезокерамического производства приводят к формированию большого количества высокотоксичных свинецсодержащих отходов. Подавляющее количество отходов ЦТС обладает удовлетворительными функциональными характеристиками, из-за чего более рационально их повторное применение, а не захоронение. При этом повторное спекание отходов производства ЦТС не позволяет получать целостные заготовки с высокими характеристиками в виду необратимости процессов вторичной

рекристаллизации при спекании, приводящих к падению активности ЦТС-материала. Также при повторном спекании наблюдается интенсификация испарения свинца, приводящая к изменению химического и фазового состава материала и, как следствие, существенному ухудшению характеристик.

Поэтому наиболее перспективный способ вторичного использования отходов спечённого ранее ЦТС — задействование их в качестве компонента пьезоактивных композиционных материалов. Также желательно, чтобы технология получения композиционного материала не требовала высокотемпературной (при температуре 700 °С выше) обработки заготовок и не приводила, таким образом, к улетучиванию свинца.

Тематике получения керамических и композиционных материалов на керамической основе посвящён ряд работ, нацеленных на снижение температуры формирования плотных заготовок, в том числе на основе отходов ЦТС [26–34]. Изложенные в работах методы основаны либо на использовании легкодеформируемых и легкоплавких добавок, либо на прессовании керамических заготовок на основе связующего, содержащего в растворённом виде основные компоненты керамического материала. Несмотря на высокие характеристики материалов, получаемых в лабораторных условиях, предлагаемые решения имеют существенные недостатки, ключевой из которых — необходимость применения дефицитного сырья (в частности, молибдата лития Li_2MoO_4), без использования которого материалы обладают неудовлетворительными характеристиками (продольный пьезомодуль d_{33} не более 100 пКл/Н).

Поэтому в контексте получения композиционных материалов на основе отходов ЦТС большую актуальность имеет выбор нового вида связующего, обеспечивающего возможность изготовления объёмных композитов и покрытий с заданным комплексом функциональных характеристик. Для лучшего понимания требований, предъявляемых к композиционным материалам и покрытиям на основе дисперсного ЦТС, необходимо в первую очередь изучить общие сведения, касающиеся пьезоэлектрических композиционных материалов, наиболее широко производимых промышленностью и находящих практическое применение.

1.2 Общие сведения о пьезоэлектрических композитах

Композиционные материалы находят применение в тех случаях, когда функциональные и эксплуатационные характеристики известных мономатериалов становятся недостаточными. Многообразие пьезоэлектрических мономатериалов, находящихся практическое применение, сводится к трём основным типам: монокристаллам, керамике, полимерам. Выращивание монокристаллов — дорогостоящий и трудоёмкий процесс, поэтому в промышленности применяют только монокристаллы с недостижимыми для пьезокерамики эксплуатационными характеристиками, в частности, температурой применения свыше 1000 °C (монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 , лантан-галлиевого силиката (лангасита) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, лантан-галлиевого танталата (лангатата) $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$, кальций-галлотанталатового силиката (катангасита) $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) [35–39]. Пьезоэлектрические органические полимеры (PVDF (поливинилиденфторид) и др.) используют для изготовления пьезочувствительных плёнок, но при температуре выше 100 °C пьезоплёнки испытывают значительное снижение пьезочувствительности [40]. Поэтому пьезоэлектрическая керамика и изделия из неё составляют основу рынка пьезоэлектрических материалов и изделий на их основе, а наибольшее распространение среди всех пьезокерамических материалов получили составы на основе ЦТС [2–4]. Доминирование ЦТС-материалов обусловлено сочетанием высоких функциональных и эксплуатационных характеристик с возможностью их модификации в широких пределах изменением химического состава и технологических параметров изготовления [15, 41–43].

Значения характеристик любой марки пьезоматериалов являются компромиссными [41]:

- повышение пьезочувствительности и диэлектрической проницаемости возможно только при одновременном снижении температуры Кюри, механической и электрической добротности;
- рост добротности связан со снижением чувствительности и проницаемости;
- повышение температуры Кюри выше 350 °C приводит к существенному снижению чувствительности.

Комбинирование сегнетокерамики и других диэлектрических и электропроводных материалов позволяет получать композиционные материалы с характеристиками, недостижимыми в рамках традиционной керамической технологии, в частности, изготавливать:

- пористую пьезокерамику (композит связности 0-3 с сегнетокерамической матрицей) для кратного повышения объёмной чувствительности пьезоэлементов;
- пьезоэлектрические композиционные покрытия и плёнки связности 0-3 с диэлектрической матрицей и сегнетоэлектрическим дисперсным наполнителем;
- пьезоактивные структуры из чередующихся слоёв сегнетоэлектрической керамики и металлического проводника, используемые в составе высокочувствительных элементов и статических пьезопроводов с пониженным управляющим напряжением.

Эксплуатация **объёмно-чувствительных (гидростатических) пористых элементов** происходит в погружённом состоянии в среде, окружающий пьезоэлемент со всех сторон в составе, например, эхолотов, гидрофонов, погружных датчиков акустического давления. В этом случае механическое воздействие на пьезоэлемент происходит со всех сторон, разноимённые заряды, производимые элементом при давлении в продольном и поперечном относительно вектора поляризации направлении, уравниваются друг друга, результирующий сигнал стремится к нулю. Величина гидростатической чувствительности не зависит от формы и размеров элемента и рассчитывается по формуле [44]:

$$d_h = d_{33} - 2 \cdot d_{31}, \quad (1.1)$$

где d_h — объёмный пьезоэлектрический модуль растяжения-сжатия (объёмная чувствительность по заряду), пКл/Н,

d_{33} — продольный пьезоэлектрический модуль растяжения-сжатия (продольная чувствительность по заряду), пКл/Н,

d_{31} — поперечный пьезоэлектрический модуль растяжения-сжатия (поперечная чувствительность по заряду), пКл/Н.

Для максимизации пьезочувствительности промышленно применяемые составы керамики на основе ЦТС располагаются вблизи морфотропной фазовой гра-

ницы, т. е. содержат атомы титана и циркония в соотношении, близком к 48:52 [42], что позволяет получить для высокочувствительных марок значения d_{33} до 400...500 пКл/Н при температуре Кюри не ниже 280 °С (как, например, для сегнетомягкого материала общего назначения ЦТС-19). Для этих материалов значение поперечной чувствительности составляет от 30 до 50 % от продольной, из-за чего согласно формуле (1.1) d_h значительно меньше d_{33} , а для высокоплотных материалов, d_{31} которых стремится к 0,5 от d_{33} , близок к нулю. Материалы на основе титаната свинца PbTiO_3 или метаниобата свинца PbNb_2O_6 , характеризуются соотношением d_{33}/d_{31} до 10, но сами значения d_h обычно не превосходят 80 пКл/Н [45, 46].

Введение в известные спекаемые ЦТС-материалы пор позволяет снизить поперечную чувствительность, ослабив связь между поперечными и продольными деформациями, и добиться для промышленно выпускаемых материалов значения d_h свыше 250 пКл/Н [47–54]. Сравнительные характеристики некоторых пористых пьезокерамических материалов, изготавливаемых промышленно ведущими производителями, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 — Характеристики пористых пьезокерамических материалов

Материал	Пористость, %	d_{33} , пКл/Н	d_{31} , пКл/Н	d_h , пКл/Н	K_{33}^T	$\text{tg}\delta$
ЦТС-19П [55]	23...26	469	103	263	1155	0,0211
ЦТС-36П [55]	23...26	376	59	258	462	0,028
ЦТБС-8П [55]	23...26	342	86	170	810	0,0026
Композиционный материал с типом связности 3-0 и 3-3 производства НКТБ «Пьезоприбор» [56]	—	—	—	100...600	200...1000	0,025
АРС 860 [57]	10...20*	304...456	—	—	960...1440	0,02
Примечание: *) рассчитано по значению плотности						

Актуальные сведения об основных методах изготовления, характеристиках и областях применения пористых керамических материалов на основе как оксидной,

так и бескислородной керамики, приведены в работах [58, 59], пористой пьезоке-
рамики — в работах [47–53, 60–67].

В общем случае можно выделить две группы технологий изготовления по-
ристой керамики в зависимости от использования дополнительных порообразова-
телей. Порообразователь может быть как удаляемым (полимерные сферы, вспени-
ватели, гранулы солей), так и неудаляемым (безусадочные добавки). Получение
пористых структур без порообразователя проводят либо методами локального не-
равновесного нагрева (например, при селективном лазерном спекании), либо при
осаждении субмикронных частиц из раствора.

Для пористых материалов характерен ряд преимуществ:

- независимость технологии изготовления от состава пьезоматериала, т. к. не
происходит взаимодействия порообразователя и керамики и требуется незначи-
тельное изменение технологических режимов нагрева в процессе спекания;

- возможность изготовления объёмно-чувствительных материалов с d_h , стре-
мящимся к d_{33} , без модификации химического и фазового состава исходной кера-
мики;

- возможность варьирования плотности, пористости и характеристик пор в
широких пределах в зависимости от применяемой технологии порообразования
без необходимости модифицировать состав и характеристики керамики.

Вместе с тем, технологии изготовления пористых керамических материалов
как с порообразователями, так и без них имеют и ряд существенных недостатков,
в частности:

- ограничения размера и формы заготовок для спекания, обусловленные тем,
что основная операция формообразования при использовании выгорающих и не
образующих пены порообразователей и безусадочных добавок — прессование;

- невозможность задания строгих допусков размеров и формы заготовок для
спекания при использовании вспенивателей для получения пористой структуры;

- низкая статическая и усталостная прочность заготовок с безусадочными
добавками, обусловленная растрескиванием материала как основным механизмом
порообразования;

- обусловленная высокой хрупкостью ограниченная обрабатываемость спечённых заготовок вне зависимости от использованной технологии формирования пористой структуры, а в случае высокопористой керамики — невозможность механической обработки.

Совокупность указанных факторов показывает, что основной сложностью при изготовлении изделий из пористых пьезоматериалов является формообразование, а именно получение пористых пьезоэлементов заданного размера и формы с требуемым пространственным распределением структурных составляющих. Даже при применении точных методов формования заготовок, например, литья в стальные формы, спекание будет приводить к неконтролируемой деформации и отклонениями размеров и формы. Поэтому актуальной является задача разработки технологии, позволяющей получать пористые пьезоэлектрические объёмно-чувствительные элементы произвольного размера и формы таким образом, который исключает деформации заготовок в процессе изготовления и минимизирует необходимую термическую и механическую обработку.

Использование сегнетокерамики в качестве матричного материала, как в известных технических решениях, не является обязательным. Переход от пьезокерамической матрицы к пьезоэлектрическому наполнителю в безусадочной диэлектрической матрице, не требующей высокотемпературного спекания, позволит значительно упростить технологический процесс изготовления конечных изделий. Главное условие сохранения высокой объёмной чувствительности — минимальная связь между продольными и поперечными деформациями, позволяющая минимизировать нежелательную поперечную чувствительность, чего возможно достичь и при использовании пористых диэлектрических матриц, изолирующих друг от друга частицы ЦТС-керамики.

Пьезоэлектрические композиционные покрытия и плёнки наиболее пригодны для перспективных систем СМР [68]. Подобные системы включают в себя массив чувствительных элементов, встроенных в отслеживаемую конструкцию, преобразователь сигнала и анализирующее устройство.

Каждый чувствительный элемент системы СМР периодически или непрерывно собирает сведения об ограниченной части конструкции в течение длительного времени. Преобразующие элементы усиливают сигнал, последовательно опрашивают чувствительные элементы и направляют данные в анализирующее устройство, которое их интегрирует. Оно рассчитывает оставшийся эксплуатационный ресурс и определяет наиболее угрожаемые участки конструкции.

Для реализации СМР на практике нужны сотни и тысячи чувствительных элементов, инкорпорированных в конструкции (это могут быть здания и сооружения, объекты гражданской и военной инфраструктуры и др.), в том числе уже эксплуатируемые, поэтому использования пьезодатчиков — сложных многокомпонентных корпусных изделий — экономически нецелесообразно.

Потребность в использовании пьезоэлементов в качестве самостоятельных бескорпусных чувствительных элементов привела к появлению методов активного СМР, основанного установлении зависимостей между АЧХ модуля комплексной проводимости закреплённого на поверхности или в объёме изделия пьезоэлемента и механическими характеристиками исследуемой конструкции [12]. Повышение достоверности результатов СМР достигается увеличением числа пьезоэлементов и как можно большим перекрытием исследуемых отдельными элементами участков.

Минимальный возможный размер получаемого по традиционной керамической технологии пьезоэлемента в одном направлении ограничен прочностью керамики и возможностями механической обработки и составляет не менее 0,2 мм. Пластины такой толщины характеризуются крайне низкой механической прочностью. Поэтому для покрытия как можно большей площади чувствительными пьезоэлементами системы СМР наиболее рационально использование пьезоэлектрических плёнок и покрытий.

Согласно [12] АЧХ комплексной проводимости закреплённого на поверхности квадратного пьезоэлемента с длиной стороны l и толщиной h описывается выражением:

$$\bar{Y} = \frac{\bar{I}}{\bar{V}} = 4j\omega \frac{l^2}{h} \left(\bar{K}_{33}^T - \frac{2d_{31}^2 \bar{Y}^E}{1-\nu} \right) - \frac{8lj\omega d_{31} \bar{Y}^E}{(1-\nu)\bar{V}} [U_{con}], \quad (1.2)$$

где $\bar{Y}$ — комплексная проводимость пьезоэлемента, См,

$\bar{I}$ — комплексный электрический ток, А,

$\bar{V}$ — комплексное электрическое напряжение, В,

j — мнимая единица,

ω — циклическая частота внешнего электрического поля, рад/с,

K_{33}^T — диэлектрическая проницаемость пьезоматериала,

$\bar{Y}^E = Y^E(1 + \eta j)$ — комплексный модуль упругости пьезоматериала, Па (η — коэффициент затухания механических колебаний в пьезоматериале),

ν — коэффициент Пуассона пьезоматериала,

U_{con} — аналитическое выражение деформации пьезоэлемента на промежуточном слое связующего с учётом сдвиговой задержки при передаче колебаний в конструкции, может быть выражен как

$$U_{con} = A_1 \left(1 + \frac{\lambda_1}{\bar{P}_{eff}} \right) \lambda_1 (e^{\lambda_1 l} - 1) + A_2 \left(1 + \frac{\lambda_2}{\bar{P}_{eff}} \right) \lambda_2 (e^{\lambda_2 l} - 1) + A_3 \left(1 + \frac{\lambda_3}{\bar{P}_{eff}} \right) \lambda_3 (e^{\lambda_3 l} - 1), \quad (1.3)$$

где A_1, A_2, A_3 — определяемые экспериментально константы граничных условий,

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — коэффициенты дифференциального уравнения деформации пьезоэлемента, закреплённого на исследуемой поверхности,

$\bar{P}_{eff} = - \left(\frac{2 \bar{G}_s (1 + \nu) l}{Z_{eff} h_s j \omega} \right)$ — параметр сдвиговой задержки при передаче колебаний

в конструкции для двумерного случая, м,

где $\bar{G}_s$ — комплексный модуль сдвига материала промежуточного слоя между пьезоэлементом и конструкцией, Па,

Z_{eff} — эффективное значение механического импеданса промежуточного слоя, Па·с/м³,

h_s — толщина промежуточного слоя между пьезоэлементом и конструкцией, м.

Исходя из формул (1.2) и (1.3), зная экспериментально определённую АЧХ $\bar{Y}$ и характеристики пьезоматериала и материала промежуточного слоя, возможно определить характеристики материала основы.

Непосредственное размещение пьезочувствительного элемента на поверхности исследуемого изделия или инкорпорирование в его объём позволит исключить слой материала, связывающий пьезоэлемент с исследуемой поверхностью. Это исключит демпфирующий эффект промежуточного слоя и значительно упростит уравнение (1.3). Учитывая, что уравнение (1.2), в которое входит уравнение (1.3), является основным аналитическим уравнением, используемым в системах активного СМР для определения механических характеристик исследуемой конструкции, его упрощение позволяет также значительно упростить расчёт текущего состояния и оставшегося ресурса конструкции, в состав которой входит система СМР.

Использование пьезоэлектрических покрытий обеспечивает как повышение технологичности формирования систем СМР, так и значительное упрощение выполняемых расчётов, приводящее к повышению точности проводимых измерений и снижению их трудоёмкости.

Покрытия на основе чистой пьезокерамики получают различными методами осаждения. Осаждение из жидкой фазы и напыление из газовой фазы применяют при изготовлении микроэлектромеханических систем (МЭМС). Эти методы крайне непроизводительны, не могут быть использованы для создания пьезочувствительных покрытий большой площади на произвольных поверхностях. Применение матричных композитов с сегнетокерамическими наполнителями позволяет значительно упростить формирование чувствительных покрытий. Непрерывная фаза может быть как неорганической, так и органической.

Неорганические матричные материалы (поликристаллические и стекловидные) имеют более высокую жёсткость в сравнении с органическими полимерами, что позволяет эффективно передавать деформации пьезоэлектрику, но требуют высокотемпературной термической обработки (вжигания). Поэтому пьезокомпозитам с неорганическими матрицами уделяется значительно меньшее внимание как в академических публикациях, так и в патентах.

Органические полимеры обеспечивают для пьезоактивного композиционного материала значительно большую технологичность. Возможность получения

композита в неограниченном количестве и формирования покрытий на поверхностях произвольной формы компенсирует снижение жёсткости матрицы. Поэтому основное внимание исследователей в академической среде и промышленности сосредоточено на многофазных материалах с органическими матрицами.

Изготовление и применение с полимерноматричных композитов реализуют двумя способами: полимерными плёнками и пьезокрасками. Некоторые особенности получения пьезоэлектрических композиционных покрытий, формирования их характеристик, а также сведения об областях их применения описаны в [69–87, 9, 88–95]. Общее количество работ по этой тематике превышает сотни.

В основе пьезоактивных плёнок могут лежать как пьезоэлектрические, так и паразитические полимеры, насыщенные сегнетокерамическими наполнителями. Electrodes на плёночных элементах получают напылением, поэтому единственные ограничения на размер плёнок накладывают характеристики оборудования для экструзии и металлизации, благодаря чему уже налажен промышленный выпуск пьезоэлектрических плёнок в виде рулонов произвольной длины шириной до нескольких метров. Для применения пьезоплёнок в системах СМР достаточно закрепить плёнку на исследуемой поверхности и подвести электроды. Главное достоинство пьезоплёнок — возможность точного задания и строгого контроля характеристик поляризованного в заводских условиях гибкого пьезоэлемента, недостатки — ограниченные размеры и затруднения при монтаже плёнок на сложные (угловые и не имеющие плоской развёртки) поверхности.

Пьезоэлектрические краски основаны на жидких отверждаемых полимерах, содержащих дисперсные сегнетокерамические наполнители. В качестве матриц могут быть использованы акриловые, эпоксидные и другие распространённые системы. Пьезокраски позволяют формировать пьезочувствительные слои на поверхностях произвольного размера и формы. Вместе с тем, при нанесении лакокрасочного покрытия затруднены точное задание и контроль толщины слоя, также необходимы электропроводные краски для формирования электродов и поляризация покрытия по месту его нанесения. Поэтому на данный момент пьезокраски находятся на стадии разработки и не имеют широкого применения в технике.

Недостатки пьезоэлектрических плёнок и пьезокрасок следуют из использования органических полимеров в качестве матриц. Температура долговременного применения пьезокомпозитов с акриловыми матрицами не превышает 100 °С: для материалов на основе эпоксидных смол при 100 °С наблюдается размягчение [10], сопровождающееся значительным изменением механических характеристик.

В таблице 1.2 приведены сводные данные о характеристиках некоторых пьезоэлектрических покрытий, а также объёмных материалов на основе органических матриц. Последние включены в список в виду того, что использование экструзии и других методов формования полимерных материалов позволяет получать из объёмных композитов пьезоплёнки.

Таблица 1.2 — Характеристики пьезоплёнок и пьезокрасок

Композиционный материал	Характеристики	Источник
ЦТС—полиуретан (объёмный, связность 0-3)	$K_{33}^T = 26$, $d_{33} = 10$ пКл/Н, $d_{31} = 4$ пКл/Н*	[69]
ЦТС—силикон (объёмный, связность 0-3)	$K_{33}^T = 41$, $d_{33} = 8$ пКл/Н	[69]
Крупнодисперсный ЦТС—силикон (объёмный, связность 0-3)	$K_{33}^T = 100$, $d_{33} = 340$ пКл/Н, $d_{31} = 156$ пКл/Н*	[69]
Титанат свинца—хлоропрен (объёмный, связность 0-3)	$K_{33}^T = 54$, $d_{33} = 60$ пКл/Н, $d_{31} = 19$ пКл/Н*	[69]
ЦТС—оксид свинца (покрытие, связность 0-3, неорганическая матрица)	$K_{33}^T = 1050$, $d_{33} = 580$ пКл/Н, $Q_m = 112$	[70]
ЦТС—свинцборосиликатное стекло (покрытие, связность 0-3, неорганическая матрица, 10 масс. % матрицы)	$d_{33} = 60$ пКл/Н	[76]
ЦТС—эпоксидная смола (пьезокраска, связность 0-3)	Пьезоэлектрические характеристики материала не приведены	[73]
ЦТС—эпоксидная смола (пьезокраска, связность 0-3)	Пьезоэлектрические характеристики материала не приведены, показана применимость в составе систем СМР	[75]

ЦТС—акриловый лак (пьезокраска, связность 0-3)	$d_{31} = 20$ пКл/Н (для спечённой керамики наполнителя $d_{31} = 200$ пКл/Н)	[77]
ЦТС—акриловый полимер (пьезокраска, связность 0-3, 70 масс. % ЦТС)	$d_{33} = 20$ пКл/Н (в разных точках от 10 до 34 пКл/Н)	[82]
ЦТССт-3— Bi_2O_3 (возжжённое покрытие, связность 3-0, содержание оксида висмута 2 масс. %)	$K_{33}^T = 337 \dots 756$, $\text{tg} \delta = 0,01 \dots 0,07$, измерение пьезомодуля не проводилось	[95]
ЦТС—эпоксидная краска (пьезокраска, связность 0-3, 42 об. % ЦТС)	$d_{33} = 12$ пКл/Н	[83]
ЦТС—неназванный полимер (пьезокраска, связность 0-3, 60 масс. % ЦТС в составе краски)	$d_{33} = 4,4$ пКл/Н (нормализованное значение для чувствительного элемента)	[9, 87]
ЦТС-НСН**—эпоксидная смола (пьезокраска, связность 0-3, 50 масс. % ЦТС в составе краски)	$d_{33} = 2,5 \dots 6$ пКл/Н (нормализованное значение для чувствительного элемента)	[88]
ЦТС-НСН**—эпоксидная смола (пьезокраска, связность 0-3, 50 масс. % ЦТС в составе краски)	$d_{33} = 0,5 \dots 1,4$ пКл/Н (нормализованное значение для чувствительного элемента после старения)	[90]
КНН***—алкидный полимер (пьезокраска, связность 0-3)	Сведения о пьезоэлектрических характеристиках отсутствуют, рассмотрено применение в даровых двигателях, ожидается d_{33} не более 30 пКл/Н	[91]
ЦТС—эпоксидная смола (пьезокраска, связность 0-3, 50 масс. % ЦТС в составе краски)	$d_{33} = 4,4$ пКл/Н (нормализованное значение для чувствительного элемента)	[93]
Примечания: *) установлено из данных источника расчётным путём, **) ниобат свинца-никеля, ***) ниобат калия-натрия (перспективная бессвинцовая система на замену ЦТС)		

Работы, на которые ссылается источник [69], в настоящее время отсутствуют в свободном доступе, что затрудняет проверку достоверности приведённых сведений.

После получения первых результатов в области изготовления пьезоэлектрических красок в период до 2010 г. основное внимание исследователей было сосредоточено не на поиске новых матриц и разработке новых технологий, а на исследовании и применении ранее полученных покрытий. После 2010 г. в академических публикациях всё реже встречаются сведения о непосредственных пьезоэлектрических характеристиках получаемых красок. В частности, в работах [9, 87, 88, 90, 93] приведены не пьезомодули d_{33} или d_{31} , а чувствительность всего элемента, включающего в себя покрытие, измеряемая, как и пьезомодуль, в пКл/Н или мВ/м. Это косвенно свидетельствует о затормозившемся прогрессе исследований из-за исчерпания возможностей повышения пьезочувствительности пьезокрасок и пьезоплёнок на основе акриловых и эпоксидных полимеров.

В основе проблемы получения и применения пьезоплёнок и пьезокрасок лежит баланс между технологичностью изготовления материала и пьезочувствительностью. Твёрдые и нетехнологичные неорганические матрицы обеспечивают высокую чувствительность и широкий температурный интервал применения, но требуют высокотемпературной термообработки, в то время как пьезоплёнки и пьезокраски на основе органических матриц технологичны, выпускаются или могут выпускаться промышленно, но имеют температуру эксплуатации не выше 100 °С и характеризуются низкой пьезочувствительностью.

Новые разработки в области должны сочетать преимущества двух типов матричных материалов:

- отверждаться при низких температурах (менее 700 °С);
- позволять получать наносимые традиционными методами лакокрасочные покрытия;
- иметь температуру эксплуатации не ниже температуры Кюри пьезокерамического наполнителя;
- отличаться высокой жёсткостью и стойкостью к внешним воздействующим факторам.

Комбинирование проводящих и пьезоэлектрических слоёв в составе **одной многослойной конструкции**, эквивалентной набору электрически параллельных

пьезоэлементов, позволяет добиться характеристик, недостижимых для монолитных пьезоэлементов того же размера при использовании и в чувствительных, и в исполнительных элементах. Многослойные чувствительные элементы генерируют кратно больший заряд, являющийся основным информативным параметром пьезоэлемента, при неизменном выходном напряжении сигнала. Увеличение количества слоёв исполнительного пьезоэлемента при уменьшении их толщины позволяет добиться также кратного снижения необходимого управляющего электрического напряжения при сохранении значений перемещения [41, 96, 97]. Обобщённая схема многослойного пьезоэлемента в составе линейного пьезоактюатора согласно работе [97] приведена на рисунке 1.1.

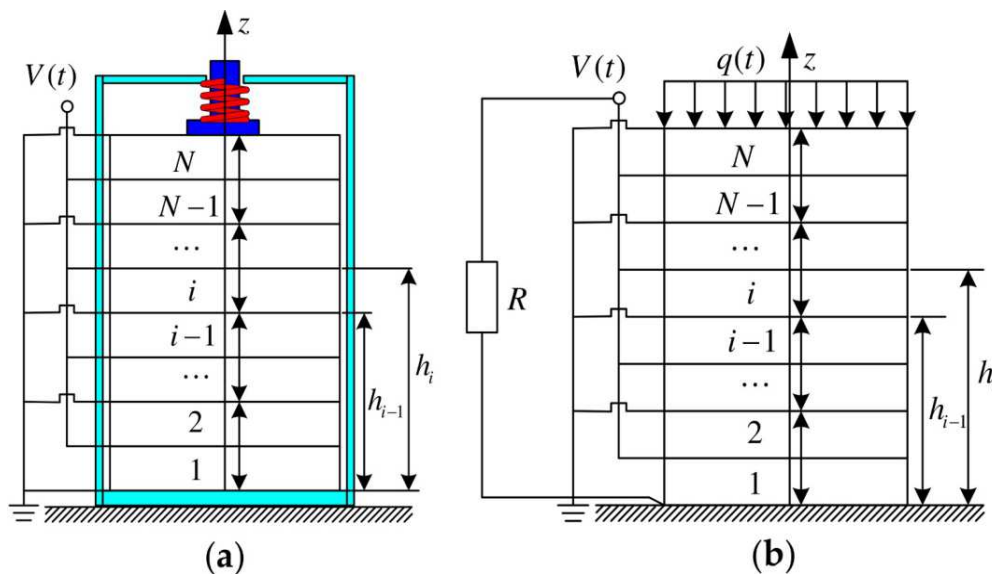


Рисунок 1.1 — Схема многослойного пьезоэлектрического линейного актюатора:

a — общий вид в разрезе, *b* — электромеханическая схема

Актюатор включает в себя N пьезоэлементов, механически соединённых последовательно, а электрически — параллельно. При подаче варьируемого по знаку и модулю электрического напряжения (обозначено на рисунке 1.1 как $V(t)$) происходит синхронная деформация пьезоэлементов (растяжение или сжатие в зависимости от направления электрического тока). Поджимающая пружина, создающая нагрузку $q(t)$, необходима в тех случаях, когда от актюатора требуется обеспечивать не только перемещение при постоянном усилии, но и обеспечивать заданное усилие [96].

Для изготовления многослойных пьезоэлектрических конструкций применяют две основные технологии: послойной сборки из дискретных пьезоэлементов и совместного спекания монокристаллических многослойных заготовок на временной полимерной матрице.

Сборка многослойных конструкций проводится с использованием клеящих органических композиций из отдельных предварительно металлизированных и поляризованных пьезокерамических пластин. Минимальная толщина слоя при использовании этого метода составляет 200 мкм и обусловлена технологическими возможностями изготовления тонких пьезоэлементов.

Технология совместного спекания основана на изготовлении гибких плёночных заготовок толщиной от 10 до 50 мкм с полимерной матрицей и керамическим наполнителем, формировании на плёнках электродного рисунка электропроводными пастами, сборке, прессовании и рубке заготовок с последующим спеканием. При спекании происходит полное удаление временных органических связующих и образование окончательной монокристаллической многослойной структуры композиционного материала, требующей минимальной механической обработки. Для получения функционирующего изделия достаточно сформировать электроды на торцах и поляризовать заготовку. Минимальные значения толщины отдельного слоя могут составлять 5 мкм, что позволяет при сохранении величины перемещения многослойного элемента снизить управляющее напряжение в 40 раз в сравнении с конструкцией с толщиной слоя 200 мкм.

Несмотря на функциональные и эксплуатационные преимущества многослойных монокристаллических пьезоэлементов, их изготовление требует совместного протекания процессов спекания сегнетокерамики и вжигания внутренних электродов. Спекание большинства промышленных марок пьезокерамики протекает при температурах от 1100 до 1250 °С, в то же время при нагреве свыше 900 °С традиционно используемые в пьезокерамических изделиях покрытия на основе серебряносодержащих паст расплавляются, сворачиваются и разрушаются. Поэтому для изготовления многослойных монокристаллических элементов с внутренними электродами необходимо либо использование более стойких химически мате-

риалов металлизации, либо разработка марок пьезокерамики с температурой спекания не более 900 °С.

Первый путь означает изготовление совместно спекаемых электродов из химически инертных металлов (платины, палладия, родия и др.), не подверженных разрушению при высоких температурах. Данный метод нецелесообразен экономически, кроме того, при длительном высокотемпературном спекании, необходимом для удаления связки, свинец диффундирует из пьезокерамики, что приводит к охрупчиванию электродов. Аналогичный процесс диффузии происходит при напылении тонких плёнок свинецсодержащей пьезокерамики на металлические, в том числе платиновые, подложки [98].

Для снижения температуры спекания пьезокерамики на основе ЦТС необходимо введение комплексных добавок (Bi_2O_3 , WO_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 и др.), способствующих образованию легкоплавких эвтектик и формированию вакансий свинца в кристаллической решётке ЦТС [99, 100]. В результате у пьезоматериала наблюдается снижение температуры Кюри, обусловленное большим количеством модифицирующих добавок. Следствием этого становится ограниченная номенклатура пьезоматериалов, доступных для изготовления монолитных многослойных пьезоэлементов с традиционными серебряными электродами.

Таким образом, возможности получения чувствительных и исполнительных элементов на основе многослойных композиционных структур из чередующихся пьезоэлектрических и электропроводных слоёв существенно ограничены технологиями их изготовления. В связи с этим актуальной является разработка метода, позволяющего в перспективе получать монолитные многослойные пьезоэлектрические структуры с внутренними электродами из широкой номенклатуры пьезокерамических материалов при минимальных материальных и энергетических затратах. С технологической точки зрения решение подобной задачи является результатом дальнейшего развития технологий формирования пьезоэлектрических покрытий на ФС. Поэтому сама возможность получения фосфатного пьезоактивного покрытия с наполнителем на основе ЦТС будет являться также подтвержде-

нием возможности разработки и изготовления многослойных монокристаллических композиционных пьезоэлементов, в том числе, с внутренними электродами.

1.3 Общие сведения о фосфатных материалах

В работе [101] перечислен целый ряд неорганических клеев на основе фосфатов, основных солей алюминия, хрома, различных алюмосиликатов и др. систем. Наибольшую температуру применения из указанных вяжущих систем имеют материалы на основе фосфатов алюминия, хрома, бора, магния, железа, циркония, титана и других элементов.

Для керамических материалов на матрицах, основанных на алюмофосфатных и алюмохромфосфатных композициях, жаростойкость составляет до 1750 °С, что заведомо существенно превышает не только температуру эксплуатации, но и температуру спекания всех промышленно выпускаемых сегнетокерамических материалов [16].

ФС взаимодействуют при комнатной температуре или при нагреве с большинством вводимых в них наполнителей, будь то чистые металлы, оксиды или соли, из-за чего невозможно получить пьезоэлектрический композит на фосфатной матрице, не изучив взаимодействие составляющих пьезоэлектрической керамики и различных жидких фосфатных композиций, прежде всего, чистой ОФК. Для лучшего понимания этих процессов целесообразно ознакомиться с общими сведениями о ФС и спрогнозировать гипотетические пути взаимодействия ЦТС и ФС.

Вяжущие свойства у производных ортофосфорной кислоты были обнаружены в XX в., первые обобщающие работы относятся к 1960-м гг. [102]. Общие особенности ФС, их классификация и особенности отверждения фосфатных систем на основе многих фундаментальных источников по теме сведены в работе [103].

В основе вяжущих свойств фосфатных материалов лежит способность фосфора к образованию неорганических полимеров, наиболее важными структурными единицами которых являются фосфат-ионы PO_4^{3-} . Механизм структурообразования и отверждения конкретного фосфатного материала зависит от других компонентов системы: катионов, связанных с остатками ортофосфорной кислоты,

наполнителей или соединяемых поверхностей (последнее — при использовании ФС как клеящих материалов). Основными механизмами структурообразования в фосфатных системах являются поликонденсация и кристаллизация.

Для большинства ФС вяжущие свойства проявляются только в растворах кислых фосфатов, а отверждение происходит по механизму **поликонденсации**. С ростом концентрации раствора связующего наблюдается нелинейный рост вязкости и адгезии к различным поверхностям, обусловленный появлением водородных связей между молекулами кислых фосфатов. При отверждении смеси происходит взаимодействие фосфатов (затворителя) с активным наполнителем с выделением молекулярной воды. На месте водородных связей образуются ковалентные, реакция поликонденсации обычно имеет значительный тепловой эффект, поэтому выделяющаяся вода быстро испаряется. Структура фосфатных материалов после поликонденсации аморфная, сходна со структурой силикатных стёкол. При нагреве полученная аморфная фаза кристаллизуется с удалением физически и химически связанной воды без существенного изменения объёма, не теряя при этом целостности и прочности. После термической обработки материалы поликонденсационного механизма отверждения становятся водостойкими.

Эксплуатационное и технологическое преимущество ФС данного типа отверждения — возможность получения однокомпонентного связующего в виде раствора или ультрадисперсной взвеси кислого фосфата, сохраняющего вяжущие свойства в течение длительного времени (от нескольких суток до нескольких месяцев). Подобные системы могут быть использованы в качестве однокомпонентного клея, герметика или матрицы композиционного материала термического отверждения, являясь технологическим аналогом термореактивных полимеров. Тем не менее, в процессе длительного хранения для связующих этого типа характерно выпадение нерастворимых осадков нейтральных фосфатов, не имеющих каких-либо вяжущих свойств. Поэтому используемые в промышленности составы жидких ФС представляют собой многокомпонентные системы, в которых сочетание катионов разной активности и других добавок позволяет повысить сохраняемость вяжущих свойств.

Главное в технологии изготовления жидких фосфатных вяжущих — определение параметров растворения компонентов затворителя, которые позволяют избежать выпадения осадков в процессе приготовления, в том числе при введении соединений различной химической активности в фосфорных кислотах.

Наиболее распространёнными типами ФС, отверждаемых по поликонденсационному механизму, являются алюмофосфатное (АФС), алюмохромфосфатное (АХФС) связующие, алюмоборфосфатная композиция (АБФК). Динамика отверждения материалов на их основе зависит от химической активности в конкретной системе «наполнитель—связка». При использовании активных наполнителей (например, алюминиевого порошка или пудры) имеет место интенсивное газовыделение, приводящее к вспучиванию и высыханию материала, в результате чего могут быть получены пористые структуры с плотностью менее 400 кг/м^3 [104]. Низкая активность или недостаточное количество наполнителя приводит к тому, что для образования водостойких материалов на основе ФС этого типа необходима дополнительная термическая обработка, конкретный режим которой подбирается в зависимости от вида связующего и входящих в систему компонентов. От них же зависит и максимальная температура нагрева, требуемая для завершения поликонденсации.

Для фосфатных материалов **кристаллизационного структурообразования** вяжущие свойства обусловлены образованием в процессе взаимодействия ОФК и наполнителя нерастворимых фосфатов с малым размером частиц и, следовательно, высокой активностью. Стремительное взаимодействие продуктов реакции ОФК и наполнителя обеспечивает, с одной стороны, высокую скорость образования кристаллизованного водостойкого продукта реакции и отверждение влажной смеси, а с другой — крайне низкую живучесть систем на основе активных фосфатов. Наибольшее значение из вяжущих систем этого типа имеют цинкфосфатная и медьфосфатная связки. Проявляемая в ходе взаимодействия активность смеси зависит от концентрации кислоты (чем выше концентрация, тем интенсивнее реакция) и особенностей порошка наполнителя (гранулометрического состава и формы, определяемых технологией получения и предварительной обработки). В

частности, получение стабильных цинкфосфатных систем требует предварительного пассивирующего обжига оксида цинка при температуре до 1350 °С, а также использования малоактивных наполнителей, аналогично, использование свежесажённых оксидов меди становится причиной мгновенного отверждения медьфосфатных систем [16].

Низкая живучесть готовых растворов ФС кристаллизационного отверждения требует отдельного хранения жидкой фазы и наполнителя с приготовлением смеси непосредственно перед применением. Необходимость смешивания компонентов и крайне малая живучесть смеси являются главными технологическими недостатками связующих этого типа, обуславливающими их применение преимущественно в тех случаях, когда объёмы используемого материала невелики, но вместе с тем предъявляются строгие требования к скорости схватывания и водостойкости цементного камня, например, в стоматологии.

Кристаллизующиеся ФС также находят применение в электронике при изготовлении токопроводящих композиционных материалов, например, электропроводных клеев с матрицей на основе фосфата меди и металлической меди или вольфрама в качестве дисперсного электропроводного наполнителя [16].

Основные компоненты ЦТС-материалов — оксиды PbO , ZrO_2 , TiO_2 , каждый из которых способен к **взаимодействию с ОФК** и образованию фосфатов. Массовое соотношение свинца, циркония и титана слабо различается для промышленно используемых марок ЦТС-сегнетокерамики, поэтому закономерности взаимодействия с ФС, полученные для систем с одним ЦТС-материалом, можно распространить и на другие составы ЦТС-керамики.

Оксид свинца активно взаимодействуют с чистой ОФК без дополнительной активации по кристаллизационному механизму. Оксиды циркония и титана взаимодействуют с ОФК по поликонденсационному механизму при нагреве до 200... 300 °С, а для образования окончательных продуктов взаимодействия (пирофосфатов) требуется нагрев до 600 °С [101]. Для многокомпонентной системы, каковой является ЦТС, исследования взаимодействия с ОФК и другими ФС малочисленны

и не отражают особенностей технологии изготовления материалов и изделий на основе подобных систем.

Наличие вяжущих свойств у фосфатных композиций свинца, циркония и титана, сведения о чём обобщены в работе [16], показывает, что исследование системы «ЦТС—ОФК» может обнаружить у неё вяжущие свойства. Наиболее вероятно взаимодействие с ФС свинца, содержащегося в ЦТС. Цирконий и титан будут выступать в качестве пассивирующих компонентов, замедляющих взаимодействие свинца с ОФК и другими ФС. В этом случае низкотемпературными продуктами реакции будут фосфаты свинца, а образование фосфатов других компонентов будет требовать дополнительного нагрева.

Свинцефосфатные стёкла применяют на практике для связывания и консервации свинецсодержащих и радиоактивных отходов, а также для изготовления оптических приборов [105–108]. Это подтверждает возможность использования аморфного фосфата свинца в качестве матрицы композитов, стойкой к внешним воздействующим факторам. К преимуществам свинецфосфатных стёкол относят особые оптические свойства и низкую температуру горячего формования — не более 900 °С. При этом данные об их стойкости к атмосферным воздействиям и склонности к кристаллизации в указанных источниках противоречивы: приводится как информация о высокой склонности к кристаллизации и низкой водостойкости, так и указания о стойкости к внешним факторам на один-два порядка выше, чем у боросиликатных стёкол.

Механизм формирования диэлектрической проницаемости и пьезочувствительности дисперсных композитов на основе сегнетокерамики и параэлектрических матриц не зависит от вида матричного материала. Основными факторами, определяющими характеристики, являются, как и для материалов с органическими матрицами, диэлектрическая проницаемость и объёмная доля параэлектрических и сегнетоэлектрических структурных составляющих.

Главное отличие фосфатов от других материалов матриц пьезоактивных композитов — высокие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$ порядка 0,05) при сохранении высокого удельного сопротивления (более 10^9 Ом·м). Исходя из сведений о

механизмах формирования диэлектрических потерь, приведённых в работе [109], и сведений о диэлектрических потерях фосфатных электроизоляционных материалов в сухом и влажном состоянии [16], наиболее вероятная причина высоких диэлектрических потерь фосфатных систем — наличие связанных, но способных на колебания носителей электрического заряда, обусловленное присутствием физически и химически связанной воды.

В контексте получения композиционных материалов на основе фосфатных вяжущих и ЦТС-пьезокерамики необходимо установить опытным путём:

- особенности взаимодействия ЦТС-материалов с ОФК, в частности, наличие вяжущих свойств у материалов этой системы, не имеющих дополнительных примесей;
- химический и фазовый состав, микроструктуру продуктов взаимодействия материалов на основе ЦТС и ОФК;
- зависимость основных функциональных характеристик пьезоэлектрических композитов на фосфатной матрице от вида вводимого ФС (чистой или модифицированной ОФК).

1.4 Особенности технологии материалов на основе ФС

Многообразие видов ФС обеспечивает широкие возможности для реализации различных технологий получения композиционных материалов на их основе.

По технологическому признаку фосфатные материалы возможно разделить на три больших типа — прессованные объёмные материалы, литые материалы (бетоны), покрытия, характеризующиеся прежде всего различным массовым отношением жидкой и твёрдой фазы в формовочной массе (Ж/Т). Конкретная технология, используемая для получения фосфатных материалов, а также состав наполнителей зависит от требуемых характеристик материала. Наиболее часто для фосфатных материалов применяют следующие методы формования:

- холодное полусухое прессование;
- укладку и заливку в опалубку;
- нанесение на подложку.

Одноосным или изостатическим **прессованием** из увлажнённых формовочных масс получают высокоплотные объёмные материалы. Массы для прессования включают минимальное количество связующего, а также (при необходимости) поверхностно-активные вещества, снижающие межчастичное трение в прессуемом материале и обеспечивающие дополнительное уплотнение смеси без увеличения давления прессования. Показатель Ж/Т этого типа фосфатных материалов обычно не превосходит 0,1.

К прессованным фосфатным материалам относят формованные железофосфатные системы с огнеупорными наполнителями (например, марки МКФП-90 [110]), а также стойкие к биологическому воздействию древесно-стружечные плиты на ФС [103].

Технология прессования накладывает ограничения на размер и форму заготовок, а без дополнительной термической обработки не позволяет изготавливать изделия высокой плотности, близкой к теоретической. В контексте получения пористых объёмно-чувствительных композиционных элементов эти особенности не являются недостатками: пьезоэлементы обычно имеют простую форму, а повышение пористости позволяет увеличить объёмную чувствительность.

При **укладке или заливке в опалубку** вязкие формовочные массы принимают форму опалубки. Отверждение укладываемых фосфатных материалов происходит в результате химического взаимодействия компонентов, сопровождающегося саморазогревом, или активизируемого посредством подвода тепла извне. Для равномерного распределения формовочных масс в опалубке отношение Ж/Т может составлять до 1. Послойная укладка в опалубку заданной формы и размера позволяет изготавливать изделия с произвольными геометрическими характеристиками, реализуя принципы аддитивных технологий.

Взаимодействие ОФК, входящей в состав ФС, с активными наполнителями приводит к газовыделению и вспучиванию формовочных масс, что даёт возможность изготовления легковесных огнеупорных конструкций, например, футеровок тепловых агрегатов [104, 111, 112]. Пористость продукта регулируют, изменяя со-

отношение Ж/Т и химическую активность компонентов. Для систем на основе фосфата алюминия достижимы значения плотности от 400 до 2000 кг/м³.

Укладка или заливка в опалубку фосфатных материалов — перспективный способ изготовления композиционных пьезоэлементов с произвольно заданными размерами, формой и пористостью. Но эффективная реализация этой технологии требует тщательной оптимизации параметров процесса, т. е. выполнения опытно-конструкторской работы, что не входит в задачи настоящей работы.

Фосфатные покрытия получают нанесением на заданную поверхность обмазок или красок. Различие между первыми и вторыми состоит в отношении Ж/Т и вязкости, определяющих технологию нанесения. Обмазки принципиально не отличаются от материалов формовочных масс для укладки в опалубку, но их нанесение непроизводительно и с трудом поддаётся автоматизации. Окрашивание поверхностей может быть механизировано и автоматизировано, но разработка краски с удовлетворительными эксплуатационными и технологическими характеристиками представляет собой комплексную техническую задачу.

Композиционные покрытия на основе фосфатов могут быть как функциональными, так и декоративными, одно- и многокомпонентными [113–128]. Преимуществом фосфатных покрытий является наличие адгезии к различным металлическим и неметаллическим субстратам, не зависящей от вида наполнителя. Недостаток — использование в качестве растворителя воды, что обуславливает быстрое высыхание смеси, которым при изготовлении малых лабораторных партий для принципиальной проверки гипотезы о получении функциональных покрытий на основе ФС можно пренебречь.

Нагрев уже нанесённых фосфатных пьезоэлектрических композиционных покрытий с целью формирования возжжённых электродов невозможен, для поляризации — крайне затруднён. Решение этой проблемы является самостоятельной научно-технической задачей. Поэтому в настоящей работе в качестве субстрата использованы диски из нержавеющей стали, выступающие также в качестве одного из электродов, а второй электрод сформирован из графита.

1.5 Выводы по главе 1

Большую актуальность имеет задача утилизации и повторного использования отходов ЦТС-пьезокерамики, являющейся веществом первого класса опасности. В виду невозможности повторного спекания ЦТС наиболее перспективный метод решения данной задачи — использование ЦТС в качестве наполнителя функциональных композиционных материалов и покрытий.

Композиционные пьезоэлектрические материалы получают применением различных технологий, которые решают, тем не менее, одну задачу — формирование заданной пространственной конфигурации частиц пьезоэлектрического материала, будь то пористые, слоистые или дисперсные структуры. Ключевым здесь является вопрос структурообразования материала и изготовления изделий из него. Все указанные структуры могут быть получены на основе дисперсных систем с сегнетокерамическим наполнителем и диэлектрической матрицей.

Для обеспечения возможности изготовления всех рассмотренных структур потенциальная диэлектрическая матрица должна соответствовать ряду критериев, в частности, обеспечивать:

- возможность изготовления объёмных изделий произвольной формы и размеров и функциональных покрытий;
- возможность получения композитов заданной пористости без использования дополнительных порообразователей;
- температуру эксплуатации не ниже температуры Кюри сегнетоэлектрического наполнителя и кратковременного нагрева до температуры вжигания электродов (от 700 до 900 °C) [129];
- модуль упругости матрицы, позволяющий максимизировать передачу деформаций чувствительному наполнителю.

Также потенциальный материал матрицы пьезоэлектрического композита не должен подвергаться химической и биологической коррозии в окружающей среде, а его диэлектрические характеристики (прежде всего диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и удельное электрическое сопротивление) не

должны приводить к невозможности практического использования получаемого композиционного материала.

Температурный критерий полностью исключает использование органических полимеров: хотя некоторые материалы на основе ароматических углеводородов имеют температуру эксплуатации до 400 °С [130], ни один органический материал не может служить основой для формирования возжжённых электродов при температуре не менее 700 °С в окислительной среде. Поэтому матричный материал должен быть представлен неорганической вяжущей системой.

Наиболее перспективный способ получения композитов с керамическими наполнителями — использование неорганических связующих материалов на фосфатной основе. Большое число известных ФС, обширная номенклатура доступных наполнителей и возможность широкого регулирования конечных физико-механических характеристик композитов технологическими методами — факторы многообразия фосфатных материалов конструкционного и функционального назначения. Плотные и пористые материалы, фосфатные покрытия и краски, герметики и клеи находят применение в промышленности огнеупоров, аэрокосмической отрасли, производстве металлургического оборудования, медицине, электротехнике.

Краткое рассмотрение литературных данных о механизмах отверждения ФС, технологиях получения фосфатных композиционных материалов, особенностях взаимодействия ОФК с оксидами свинца, циркония и титана — основными компонентами наиболее широко применяемой сегнетокерамической системы ЦТС — указывает на возможность использования фосфатных систем для получения объёмных пьезоэлектрических композиционных материалов и пьезоэлектрических покрытий. Ожидается преимущественное взаимодействие с ФС свинца, содержащегося в ЦТС, с образованием параэлектрических матричных материалов.

Исходя из сведений рассмотренных источников, наиболее перспективные области применения предлагаемых материалов и покрытий — чувствительные элементы датчиков генераторного типа, функционирующих в гидростатическом режиме, и системы СМР. При использовании в последних материалы на основе ЦТС и ФС, встроенные в исследуемую конструкцию с использованием ФС, обес-

печат существенное упрощение расчётных моделей, используемых для определения механических характеристик и эксплуатационного ресурса конструкций.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

С точки зрения исследования взаимодействия ЦТС и ФС различия между разными марками сегнетокерамических материалов не существенны в виду постоянства содержания и массовых долей основных компонентов — оксидов свинца, циркония и титана, поэтому выбор **сегнетоэлектрического наполнителя** ограничен хорошо изученным и широко применяемым сегнетомягким материалом общего назначения ЦТС-19 ОСТ 11 0444—87.

Состав и технология синтеза и спекания ЦТС-19 находятся в открытом доступе [43]. Этот материал имеет следующий состав: $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$. Стронций замещает свинец, ниобий замещает цирконий и титан. Введение легирующих добавок обеспечивает формирование сегнетомягких свойств — повышение пьезомодуля и диэлектрической проницаемости, снижение температуры Кюри.

Используемый в качестве наполнителя материал ЦТС-19 изготовлен по керамической технологии с использованием реактивно чистых исходных компонентов, сведения о которых приведены в таблице 2.1. Смешение и мокрый помол исходных компонентов проведены в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 с футеровкой рабочих частей и мелющими телами из стабилизированного диоксида циркония в течение 3 ч при частоте вращения 300 об./мин. Высушенный материал брикетирован и синтезирован. Синтезированные брикеты размолоты по тому же режиму. Высушенный материал гранулирован, отпрессован и спечён в свинецсо-держающей засыпке до плотности не менее $7,3 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, наполнитель изготовлен по традиционной технологии сегнетокерамики. Поэтому в качестве источника ЦТС-19 также пригодны несоответствующие по размерам, форме и внешнему виду пьезоэлементы с удовлетворительными пьезоэлектрическими характеристиками, т. е. отходы производства, которые и были использованы при изготовлении образцов объёмного материала и покрытия.

ЦТС-19 предварительно спечён из-за того, что при размере зерна менее 1 мкм, получаемом после синтеза, и из-за наличия непрореагировавших исходных компонентов материал обладает значительно сниженными пьезоэлектрическими характеристиками [42, 131, 132].

Таблица 2.1 — Исходные компоненты для изготовления пьезоматериала ЦТС-19

Компонент	Квалификация	Содержание компонента в сырье, %	Регламентирующий документ
Свинец (II) оксид PbO	чда	99,5	ТУ 6-09-5382—88
Стронций углекислый $SrCO_3$	чда	99	ТУ 6-09-4165—84
Цирконий двуокись ZrO_2	ЦрО-1	99,3	ГОСТ 21907—76
Титана (IV) оксид для оптического стекловарения	осч 7-3	99,9	ТУ 6-09-3811—79
Ниобий (V) окись Nb_2O_5	марка 1	99	ТУ 1763-039-00545484—2009

Спеки ЦТС-19 измельчены в два этапа. На первом спечённые заготовки измельчены на гидравлическом прессе, после чего порошок классифицирован по фракциям от менее 20 мкм до 1 мм (менее 20 мкм, от 20 до 25 мкм, от 25 до 45 мкм, от 45 до 63 мкм, от 63 до 125 мкм, от 125 до 250 мкм, от 250 до 500 мкм, от 500 мкм до 1 мм). Из-за малого количества материала фракций с размером частиц менее 45 мкм (менее 1 % от массы исходного сырья) в работе он использован не был. Небольшое количество частиц размером существенно менее 20 мкм присутствовало во всех фракциях в виду их летучести и склонности к налипанию.

Частицы с размером более 1 мм подвергнуты мокрому измельчению в планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 в течение 3 ч при частоте вращения 300 об./мин в среде изопропилового спирта. В работе нашли применение как крупнодисперсный, так и мелкодисперсный порошки. Первый — в качестве на-

полнителя для прессованных и непрессованных объёмных материалов, второй — при получении пьезоэлектрических покрытий.

Для перемолотого порошка проведено измерение размера частиц с использованием установки Analysette 22 Micro Tec Plus (Fritsch, ФРГ). Диаграммы гранулометрического состава порошка после помола приведены на рисунке 2.1.

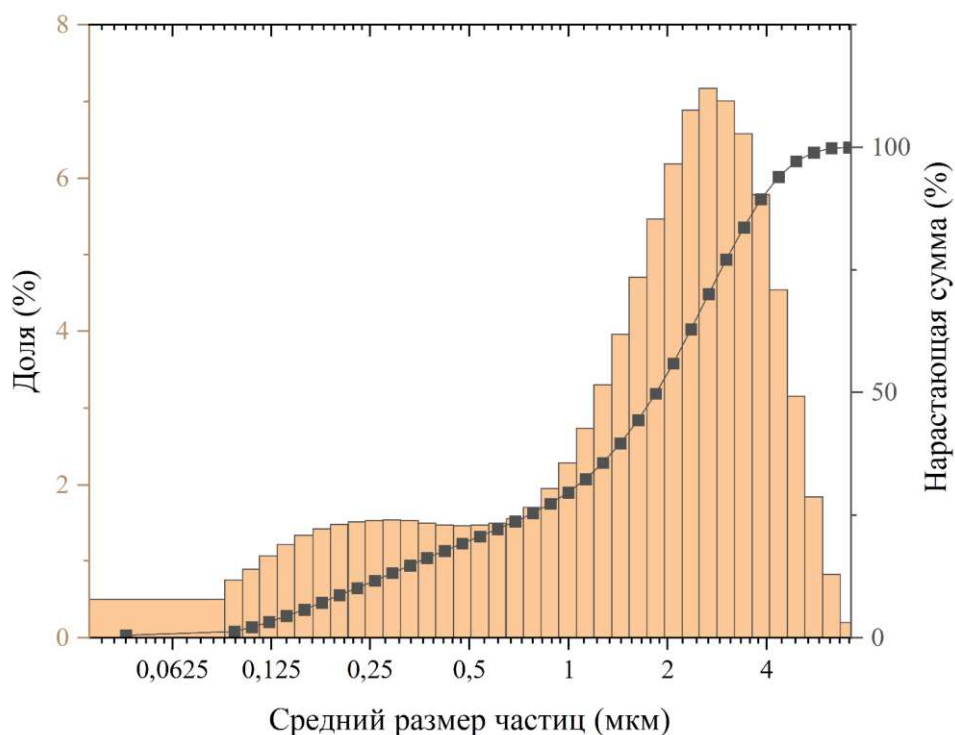


Рисунок 2.1 — Гранулометрическая характеристика спечённого ЦТС-19 после помола

При выборе **связующих** необходимо руководствоваться целесообразностью использования и доступностью связующего вещества, обеспечивающими возможность независимого воспроизведения результатов, поэтому в работе использованы коммерчески доступные ОФК квалификации «ч» ГОСТ 6552—80 (для прессованных материалов и покрытий), АХФС ТУ 6-18-166—83 (для прессованных композитов) и цинкфосфатный цемент ТУ 9391-064-45814830—2001 (для материала, получаемого без прессования).

АХФС обладает вяжущими свойствами вне зависимости от вида наполнителя и подходит для определения принципиальной возможности получения композита в системе «ЦТС—ФС». Система на основе чистой ОФК позволит выявить на-

личие вяжущих свойств у потенциальных продуктов взаимодействия ЦТС и ФС. Цинкфосфатный цемент быстро отверждается и позволяет оперативно изготавливать заготовки композитов без прессования.

Поляризация и установление функциональных характеристик требуют наличия на поверхности пьезоэлемента **электропроводного покрытия**. При производстве пьезоэлементов наиболее часто применяют вжигаемые при температуре от 700 до 900 °С электроды на основе серебра и легкоплавкой стеклофазы [129, 133]. Для исключения влияния термической обработки в части экспериментов сформированы электроды на основе графита или полимерной матрицы с серебряным наполнителем. При изготовлении непрессованного композита серебряный электрод сформирован вакуумным напылением из-за проникновения других электродных материалов в поры фосфатной матрицы, что вызывало электрическое замыкание электродов.

2.2 Изготовление образцов

Образцы объёмных композиционных материалов и покрытий изготовлены тремя основными методами, описанными выше применительно к технологии фосфатных материалов: холодным полусухим прессованием, укладыванием в опалубку, нанесением на подложку.

Холодное полусухое прессование реализовано по одноосной схеме с использованием ручного гидравлического пресса с максимальным усилием 15 тс и пресс-формы номинальным диаметром 12,5 мм. Для фосфатных материалов характерно интенсивное газовыделение при взаимодействии компонентов, а механическое воздействие позволяет компенсировать разуплотнение смеси и повысить однородность заготовок. Технологическими параметрами одноосного прессования являются характеристики формовочной массы (качественных и количественный состав, влажность, дисперсность) и давление прессования.

Метод использован для систем на основе ОФК и АХФС с разным содержанием связующего и дисперсностью наполнителей. Варьирование давления проведено только в рамках предварительного эксперимента с материалом на основе

АХФС, т. к. давление свыше 200 МПа приводит к ускоренному износу пресс-форм, но не обеспечивает существенного улучшения характеристик.

Укладывание в опалубку проведено для вязкой однородной формовочной массы на основе цинкфосфатного цемента. Для изготовления заготовок также применена цилиндрическая форма диаметром 12,5 мм. Основная цель применения технологии укладки — проверка принципиальной возможности применения этого метода, поэтому после получения композиционных пьезоэлементов варьирование параметров процесса не проводилось.

Обработка объёмных композитов после формования включала в себя:

- сушку при температуре от 150 до 200 °С в течение времени от 1 до 8 ч;
- шлифование плоских поверхностей;
- формирование электродов (вжиганием при температуре 700 °С, нанесением электропроводной композиции при 150 °С или графита, напылением);
- поляризацию на воздухе при температуре 260 °С в электрическом поле напряжённостью от 2 до 3 кВ/мм;
- старение (искусственное при температуре от 80 до 150 °С в течение времени от 1 ч до 10 сут. и естественное в нормальных климатических условиях (НКУ) длительностью от 3 до 60 суток).

Пьезоэлектрические покрытия получены трафаретной печатью суспензии ЦТС в водном растворе ОФК на подложки из стали 12Х18Н10Т. Эта технология позволяет использовать широкий спектр покрывающих материалов и обеспечивает минимальную разнотолщинность покрытия. Другие методы нанесения покрытий (окрашивание, распыление жидкости) требуют тщательно оптимизированного состава покрытия для получения однородного слоя, поэтому их применение не оправдано в условиях исследовательской работы.

Основные компоненты массы для нанесения покрытия — ЦТС-19 и водный раствор ОФК (чистой и пассивированной алюминиевой пудрой) в количестве от 1 до 20 % от массы ЦТС-19. Для формирования покрытия использована сетка толщиной 40 мкм с размером ячеек 125×125 мкм. Полимерной плёнкой на сетке сформирован рисунок — круг диаметром 19 мм. Паста нанесена вручную с ис-

пользованием полимерного шпателя, высушена в НКУ. На покрытие нанесены графитовые электроды, проведена поляризация по двум режимам (1 кВ при 100 и при 290 °C), после чего исследованы функциональные характеристики.

Для **формирования электродов** использовано три метода: вжигания серебросодержащей пасты, отверждения серебросодержащей композиции на эпоксидной матрице и механического втирания графита. Вжигание проведено при температуре 700 °C в конвейерной печи. Общее время цикла вжигания 1 ч, время выдержки при максимальной температуре 10 мин. Органическое электропроводное покрытие отверждено в сушильном шкафу при 150 °C в течение 3 ч.

В процессе изготовления образцов использовано следующее **производственно-технологическое оборудование**:

- пресс ручной гидравлический с максимальным усилием прессования 15 тс Werther PR15/PM (Италия);
- шкаф сушильный с принудительной конвекцией Binder FD 53 (ФРГ);
- установка поляризационная ПВС-5 (производства НКТБ «Пьезоприбор», г. Ростов-на-Дону);
- печь конвейерная HengLi (КНР);
- печь камерная Nabertherm TOP-45 (ФРГ).

2.3 Исследование композита

В рамках работы проведено исследование макроскопических характеристик образцов полученных материалов, их микроструктуры и фазового состава. Далее кратко описаны использованные методы и методики, конкретные особенности применения которых для каждой исследованной партии материала приведены в соответствующих разделах работы.

Чтобы определить применимость композиционного материала или покрытия в той или иной области и предложить механизмы его структуро- и фазообразования, прежде всего необходимо установить его главные структурочувствительные **макроскопические характеристики**: пьезомодули d_{33} , d_{31} , d_h , диэлектрическую проницаемость K_{33}^T , тангенс угла диэлектрических потерь $\tan\delta$, механическую до-

бротность Q_m , удельное электрическое сопротивление ρ_z , кажущуюся плотность ρ_m и пористость.

Для определения указанных характеристик применяют методы, изложенные в отраслевом стандарте ОСТ 11 0444—87 «Материалы пьезокерамические. Технические условия» [134], на стандартных образцах пьезоэлементов с заданными геометрическими характеристиками (дисках, квадратных пластинах, столбиках и др.).

$\operatorname{tg} \delta$ и d_{33} измеряют непосредственно, остальные величины получают расчётным путём на основе непосредственных измерений:

- геометрических размеров и массы m ;
- электрической ёмкости C_0 на частоте переменного тока 1 кГц;
- электрического сопротивления постоянному току R ;
- частот электромеханического резонанса f_r и антирезонанса f_a ;
- электрического сопротивления образца на резонансной частоте R_r .

Значения резонансных частот и резонансного сопротивления определяют для первого (основного) резонанса, анализируя АЧХ комплексной проводимости $\bar{Y}$: резонансу соответствует максимум модуля проводимости, антирезонансу — минимум. Если сторона или диаметр образца в плоскости превосходят не менее чем в пять раз его толщину, то по f_r и f_a определяют d_{31} , если толщина превосходит диаметр или сторону не менее чем в пять раз, то по частотным характеристикам определяют d_{33} .

K_{33}^T рассчитана как производная величина от геометрических размеров и C_0 . ρ_z и ρ_m также определены на основе геометрических размеров, R и m , соответственно.

Расчёт пьезомодуля d_{31} и механической добротности Q_m в соответствии с отраслевым стандартом проводят по формулам [134]:

$$d_{31} = \frac{A \cdot 10^{-6}}{\sqrt{\rho_m} f_r D} \sqrt{K_{33}^T \frac{\sigma_r}{1 + 1,45 B \sigma_r}}, \quad (2.1)$$

где A и B — коэффициенты согласно таблице 11 ОСТ 11-0444—87 (для дисков $A = 1,91$, $B = 1,45$);

$\sigma_r = \frac{f_a - f_r}{f_r}$ — относительный резонансный промежуток.

$$Q_m = \frac{1 + 1,5 \sigma_r}{4 \pi f_r C_0 R_r \sigma_r}. \quad (2.2)$$

Измерение d_{33} проведено квазистатическим методом. Элемент зажат постоянным во времени одноосным статическим усилием не более 12 Н вдоль направления поляризации и подвергается воздействию знакопеременного усилия не более 1 Н вдоль той же оси. Генерируемый пьезоэлементом электрический заряд прямо пропорционален d_{33} , что позволяет прибору выводить непосредственные значения d_{33} .

Для некоторых образцов на основе измерения K_{33}^T и d_{33} также рассчитано значение продольной чувствительности по напряжению g_{33} по формуле:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{K_{33}^T \cdot \epsilon_0}, \quad (2.3)$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \text{ Ф/м}$;

Исследование покрытий методом резонанса-антирезонанса невозможно в виду искажений АЧХ комплексной проводимости, вносимых подложкой, имеющей бóльшую толщину и жёсткость, чем нанесённое покрытие. Из-за невозможности точного измерения размеров графитового электрода и толщины покрытия также затруднены расчёты K_{33}^T , ρ_z и ρ_m , поэтому установлены только непосредственно измеряемые характеристики — d_{33} , C_0 , $\text{tg}\delta$.

Для каждой макроскопической характеристики, устанавливаемой прямо или косвенно, проведён расчёт среднеквадратического отклонения и полных погрешностей, исходя из того, что распределение измеренных величин подчиняется нормальному закону.

Конкретные формулы расчёта погрешностей измерения основных функциональных характеристик пьезоматериалов позаимствованы из отраслевого стандарта ОСТ 11 0444—87. Для расчёта среднеквадратического отклонения использована формула [135]:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n-1}, \quad (2.4)$$

где S — значение среднего квадратического отклонения величины x ;

x_i и $\bar{x}$ — i -е измеренное и среднее арифметическое значения величины x .

Для всех случаев, когда проводился расчёт погрешностей измерения прямо и косвенно измеряемых величин, полученные интервальные значения отстояли от среднего не более чем на $2 \cdot S$, т. е. соответствовали реальному значению величины с вероятностью не менее 0,95.

Структурные и фазовые исследования необходимы для проверки гипотез о структуро- и фазообразовании в исследованных материалах, выдвинутых по результатам исследования макроскопических характеристик. Для этого использованы методы оптической и электронной микроскопии, ЭДС и рентгенофазового анализа.

Оптическая микроскопия позволяет непосредственно определить пористость материала, выявить его основные структурные составляющие. Совместное использование электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентных исследований даёт возможность установления качественного и полуколичественного химического состава выявленных структурных составляющих.

Рентгенофазовый анализ необходим для определения кристаллической структуры фаз, составляющих исследуемый материал. Хотя этот метод нечувствителен к аморфным фазам, рентгеновская дифракция даёт возможность непосредственно установить эволюцию структуры и фазового состава в широком температурном диапазоне, что важно для фосфатных материалов, претерпевающих при термической обработке фазовые переходы, сопровождающиеся существенным изменением характеристик. По возможности, рентгенограммы были обработаны по методу Ритвельда для уточнения параметров кристаллической решётки выявленных фаз.

Для реализации указанных методов в работе использовано следующее контрольно-измерительное, испытательное и исследовательское **оборудование**:

- штангенциркуль ШЦК-I — 150—0,01 ГОСТ 166—89;
- весы электронные аналитические Mettler Toledo XP205 (Швейцария);
- установка для исследования и контроля параметров пьезоэлементов «Пьезо-П» (производства НКТБ «Пьезоприбор», г. Ростов-на-Дону);
- измеритель пьезомодуля d_{33} APC YE2730A (США);
- тераоометр Е6-13А (СССР);
- камера климатическая Espec SH-262 (Япония);
- микроскоп оптический Zeiss Axio Scope.A1 MAT (ФРГ);
- микроскоп электронный Jeol JSM-6610 (Япония) с приставкой ЭДС анализа Oxford Instruments AZtec (Великобритания);
- дифрактометр рентгеновский Malvern Panalytical Empyrean (США).

2.4 План экспериментальной работы

Т. к. цель настоящей работы — проверка гипотезы о существовании функциональных композиционных материалов и покрытий на основе ЦТС и ФС с определением основных закономерностей формирования их структуры и свойств — соответствует этапу научно-исследовательской работы (НИР) в противовес опытно-конструкторской работе (ОКР), в рамках которой необходимо провести разработку и освоение новой технологии на основе проверенных в ходе НИР теоретических положений, оптимизировав различные технологические параметры. Тем не менее, в случае достижения в рамках НИР жизнеспособного технического результата целесообразно разработать и внедрить в производство технологию на его основе.

При проведении экспериментов необходимо ограничиться минимумом практической работы, достаточным для достижения поставленной цели, поэтому оптимизация составов и режимов изготовления для получения максимальных значений функциональных характеристик не входит в задачи работы.

Исходя из этого, эксперимент разделен на две логические части:

- получение образцов композиционного материала и покрытия в рассматриваемой системе с установлением их макроскопических характеристик и выдвижением гипотез о характере протекания фазо- и структурообразования;

- структурные и фазовые исследования избранных образцов для проверки гипотез о химическом и фазовом составе полученных материалов, процессах фазообразования.

Подобное разделение работы на два смысловых блока необходимо для сокращения количества трудоёмких и дорогостоящих фазовых и структурных исследований в виду высокой чувствительности макроскопических пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик к структуре и фазовому составу материала. Первоочередное исследование макроскопических характеристик позволит сосредоточить внимание фазовых и структурных исследований до минимально необходимого объёма, необходимого для проверки гипотез, выдвинутых при исследовании макроскопических характеристик.

2.5 Выводы по главе 2

В главе 2 обоснован выбор и приведено описание основных исходных материалов: ЦТС-пьезокерамики и ФС. В качестве пьезокерамического наполнителя использованы отходы сегнетокерамики марки ЦТС-19, синтезированной и спечённой по традиционной керамической технологии. ЦТС-19 подвергнут дроблению и ситовой классификации. Фракция размером более 500 мкм подвергнута помолу для использования в качестве наполнителя композиционного покрытия.

В качестве ФС использованы 85 % водный раствор ортофосфорной кислоты, алюмохромфосфатное связующее и цинкфосфатный цемент.

Кратко охарактеризованы основные методы получения образцов объёмных композиционных материалов и композиционных покрытий: полусухое прессование, укладка в опалубку, трафаретная печать.

Описаны основные методы исследования макроскопических функциональных характеристик полученных образцов материала, микроструктуры, химического и фазового состава. Приведён список производственно-технологического, контрольно-измерительного и исследовательского оборудования.

На основе изложенных сведений предложен и кратко охарактеризован план экспериментальной работы.

3 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Первым шагом при исследовании пьезоэлектрических композиционных материалов является определение принципиальной возможности получения пьезоэлектрического материала в системе «ЦТС—ФС». Для этого необходимо использовать фосфатную систему, обладающую вяжущими свойствами вне зависимости от характеристик используемого наполнителя. Наиболее рационально применять в этой роли АХФС и изготавливать пьезоэлементы прессованием.

Только подтвердив возможность получения пьезокомпозиата на фосфатной матрице с использованием АХФС, возможно провести эксперимент по получению объёмного материала, целостность которого обеспечивается только продуктами взаимодействия ЦТС и чистой ОФК.

Изготовление образцов фосфатного пьезоэлектрического покрытия рационально проводить только после подтверждения возможности изготовления объёмных композитов на основе чистой ОФК и ЦТС. Использование ФС более сложного состава нежелательно в виду меньшей их активности при взаимодействии с субстратом, на который наносится покрытие.

Дополнительные исследования макроскопических характеристик должны быть направлены на установление основных закономерностей взаимодействия ЦТС и ФС, процессов из структуро- и фазообразования.

3.1 Возможность получения пьезокомпозиата на основе ЦТС и ФС

В ходе предварительного эксперимента в качестве связующего использовано АХФС. В качестве наполнителя — предварительно спечённый до плотности не менее $7,3 \text{ г/см}^3$ ЦТС-19 двух фракций — менее 63 мкм и от 63 до 1000 мкм. На мелкой фракции проверено влияние давления прессования на пьезоэлектрические и диэлектрические характеристики материала, на крупной — различие в характеристиках образцов в зависимости от вида нанесённого электрода — графитового или возжжённого серебряного.

В порошок ЦТС-19 введены 5 масс. % неразбавленного АХФС плотностью $1,7 \text{ г/см}^3$. Такое количество взято по аналогии с холодными одноосным полусухим формованием пресс-порошков ЦТС на органических связках [42]. В процессе изготовления установлено, что получаемые в результате порошки проявляют значительную вязкость, поэтому в дальнейших экспериментах по прессованию композитов на основе ЦТС и ФС связующее введено в количестве 10 масс. %.

Смешивание компонентов произведено в агатовой ступке до получения однородного пресс-порошка, подвергнутого одноосному прессованию с усилием от 225 до 1125 МПа. Полученные таблетки массой (1,2...1,4) г высушены при температуре 200°C в течение 2 ч. Высушенные образцы отшлифованы по плоскости для достижения соотношения диаметра к высоте не менее 5. На разных стадиях изготовления у образцов была измерена кажущаяся плотность.

Электроды на пьезоэлементы наносили вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 700°C или механически — втиранием графита. Поляризация пьезоэлементов проведена на воздухе на установке ПВС-5 в поле напряжённостью 2 кВ/мм. Поляризованные пьезоэлементы состарены в течение суток при температуре 150°C и при комнатной температуре в течение 60 суток.

У поляризованных и состаренных образцов согласно описанным в главе 2 методикам измерены значения d_{33} , d_{31} , g_{33} , K_{33}^T , $\text{tg}\delta$, Q_m . Результаты измерений приведены в таблице 3.1. В виду того, что этот эксперимент являлся предварительным, согласно каждому технологическому режиму изготовлено по одному образцу, расчёт погрешностей и среднеквадратического отклонения не проводился. Ключевой результат получения материалов на основе ЦТС и АХФС — проверка практической возможности получения композитов на основе ЦТС и ФС.

Таблица 3.1 — Характеристики образцов композиционного материала на основе ЦТС-19 и АХФС

Параметр	Маркировка образцов						ЦТС-19
	0*	0/Г**	4*	3*	1*	2*	
Давление прессования, МПа	1000	1000	225	375	750	1125	—

Размер частиц наполнителя, мкм	63...1000	63...1000	менее 63	менее 63	менее 63	менее 63	—
Плотность после прессования, г/см ³	6,32	6,41	6,03	6,18	6,57	6,59	—
Плотность после сушки, г/см ³	—	—	5,93	6,35	6,73	6,73	—
Плотность после формирования электродов, г/см ³	6,36	6,45	6,00	6,31	6,63	6,74	—
Характеристики после поляризации:							
d_{33} , пКл/Н	100	39	67	76	60	48	—
K_{33}^T	324	295	190	252	274	257	—
g_{33} , мВ·м/Н	34,9	14,9	39,8	34,1	24,7	21,1	—
$\text{tg}\delta$	0,061	0,149	0,11	0,10	0,029	0,035	—
Q_m	122,7	—	—	130,0	144,2	138,2	—
Характеристики после старения:							
d_{33} , пКл/Н	87	34	8	57	60	36	475±57
$-d_{31}$, пКл/Н	27	24	19	21	22	19	194±34
K_{33}^T	329	285	192	247	341	318	1847±127
g_{33} , мВ·м/Н	29,9	13,5	4,7	26,1	19,9	12,8	29,1±1,7
$\text{tg}\delta$	0,044	0,11	0,022	0,042	0,06	0,058	0,021±0,006
Q_m	134,9	67,4	147,3	146,3	142,6	152,7	63,7±3,2
Примечания:							
*) образец с серебряным электродом;							
**) образец с графитовым электродом.							

Как было отмечено в главе 1, расчётные методики систем СМР основаны на исследовании АЧХ комплексной проводимости материала [12], поэтому важно также рассмотреть различия в виде АЧХ композита и монолитной пьезокерамики, сопоставленных на рисунке 3.1. Различия в расположении резонансного промежутка между образцами композита обусловлены различиями в размерах и плотности. Качественные различия между АЧХ спечённой керамики и композита отсутствуют, что указывает на применимость разработанного материала в системах СМР без необходимости существенно менять имеющиеся аналитические модели.

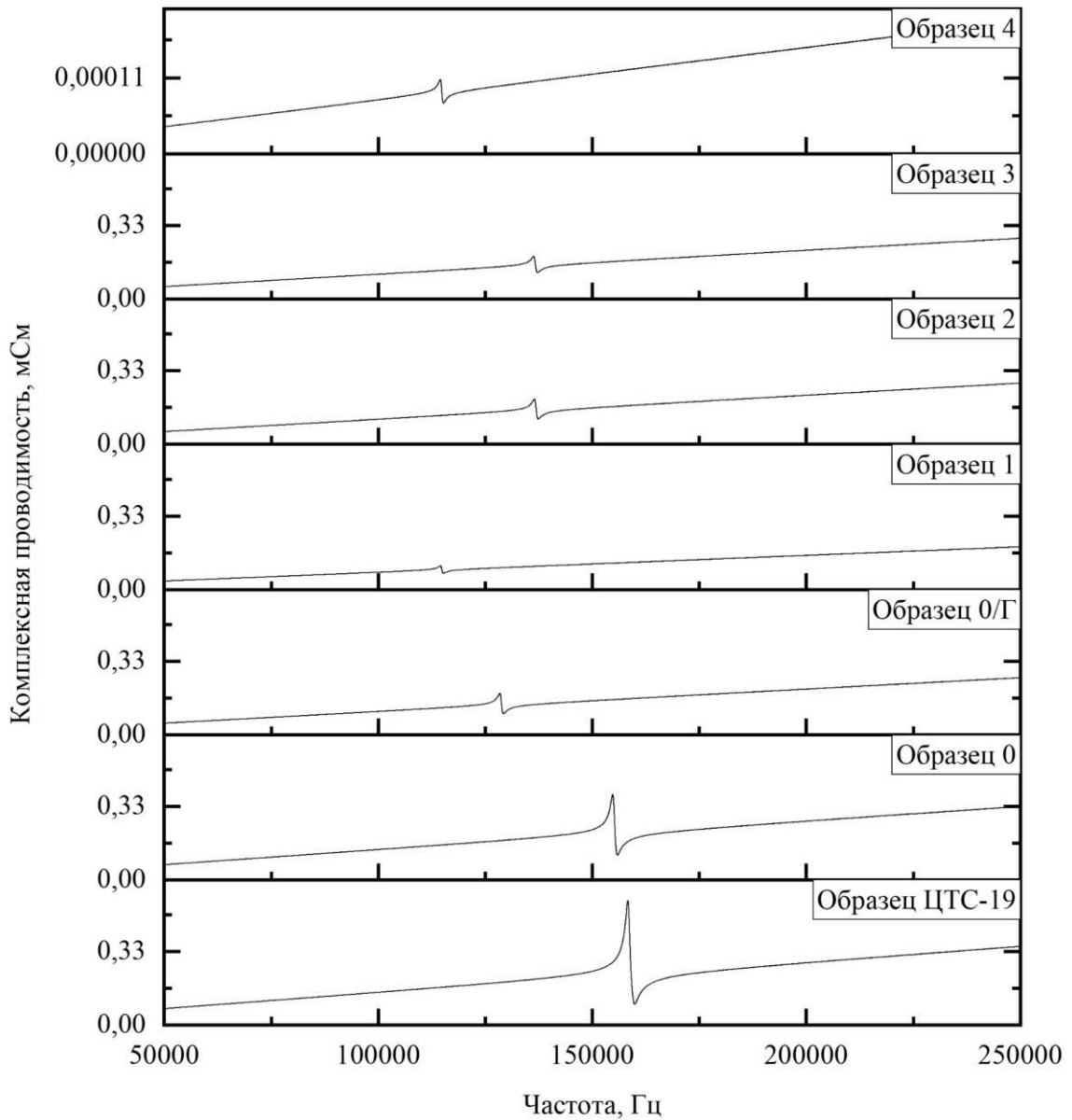


Рисунок 3.1 — АЧХ комплексной проводимости образцов

Влияние размера частиц наполнителя на характеристики однозначно: использование более грубого наполнителя приводит к росту чувствительности из-за увеличения площади контакта между электродом и частицами пьезокерамики.

Использование графитовых электродов обуславливает значительное снижение пьезочувствительности, вызванное, вероятно, намного более высоким сопротивлением электрода, приводящим к потерям протекающего через пьезоэлемент электрического заряда.

Увеличение давление прессования приводит к росту плотности материала, но при значении более 750 МПа прирост плотности становится незначительным,

наблюдается снижение d_{33} и рост $\text{tg}\delta$ после старения образца. Образцы, полученные под давлением 225 и 375 МПа, также демонстрируют падение d_{33} , но характеризуются после старения снижением $\text{tg}\delta$ до уровня монокристаллической пьезо-керамики. Резкое различие в d_{33} после поляризации и после старения образца 4 (67 и 8 пКл/Н) не согласуется с известными положениями о старении поляризованной пьезо-керамики [15, 41] и может быть объяснено только дефектом структуры материала вблизи электрода. На это также указывает значение пьезомодуля d_{31} , которое принципиально не может превышать d_{33} ЦТС-пьезо-керамики.

Давление прессования практически не оказывает влияния на измеренное значение d_{31} . Так как метод резонанса-антирезонанса для измерения d_{31} позволяет определять характеристики элемента в целом, а не его отдельного участка в отличие от метода измерения d_{33} , установленные значения являются достоверными, что указывает на слабую зависимость поперечной чувствительности от плотности материала в рассматриваемой системе.

Значительный рост Q_m при уменьшении амплитуды резонанса в сравнении со спечённой керамикой может быть обусловлен только уменьшением относительной ширины резонансных пиков в соответствии с формулой (2.2). При этом, хотя значение Q_m выросло, эффективная нелинейность характеристик материала ниже чем у спечённой керамики из-за значительно меньшей ширины и амплитуды резонанса [52]. Низкая добротность образца 0/Г является следствием подавления пика проводимости из-за графитового электрода, т. к. резонансный промежуток образца 0/Г такой же, как и образца 0.

Рост K_{33}^T с ростом плотности обусловлен увеличением объёмной доли материала наполнителя. Рост K_{33}^T у образцов 1 и 2 после старения может быть связан только со структурными изменениями в материале матрицы. Вкупе с ростом $\text{tg}\delta$ для этих образцов материала после старения это указывает на то, что более плотный материал матрицы склонен при старении к образованию фаз, включающих подвижные или колеблющиеся возле положения равновесия носители заряда.

Хотя в сравнении со спечённой пьезо-керамикой ЦТС-19 рассмотренный материал обладает существенно худшими характеристиками, основная задача данно-

го этапа экспериментальной работы выполнена — показана практическая возможность получения композиционных материалов на основе ЦТС и ФС. Учитывая обширно представленный в литературе опыт создания объёмных композитов связности 0-3 с пьезокерамическими наполнителями, повышение d_{33} композита является оптимизационной задачей.

Ключевой недостаток полученных в ходе эксперимента материалов — высокий $\tan\delta$, обусловленный особенностями структуры материала матрицы. Высокие диэлектрические потери обуславливают то, что при попытке применения материала для изготовления чувствительных элементов систем СМР или других пьезоэлектрических изделий значительная часть сигнала, генерируемый элементом, рассеивается в виде тепла на нём самом.

Для материалов на основе АХФС характерны высокие диэлектрические потери [16], поэтому по результатам предварительного эксперимента невозможно установить, обусловлены ли высокие диэлектрические потери характеристиками продуктов отверждения АХФС или продуктов взаимодействия ЦТС и ФС. Поэтому следующий шаг экспериментальной работы направлен на получение материала на чистой ОФК и ЦТС для исключения влияния компонентов связующего.

3.2 Исследование системы «ЦТС-19—ОФК»

Для описанной в работе [136] экспериментальной проверки наличия вяжущих свойств у продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ОФК был взят 85 % водный раствор ОФК ГОСТ 6552—80 и ЦТС-19 фракций от 45 до 63 мкм, от 63 до 125 мкм, от 125 до 250 мкм, от 250 до 500 мкм.

В порошок каждой фракции внесено 10 масс. % 85 % водного раствора ОФК. В процессе смешивания компонентов наблюдался слабый саморазогрев и незначительное газовыделение, что свидетельствует о протекании экзотермической реакции. Непосредственно перед прессованием выделение тепла и газовых фаз не наблюдалось.

Из полученного порошка отпрессовано под давлением 200 МПа по пять заготовок цилиндрической формы диаметром 12,5 мм и высотой 2...2,5 мм. Заготов-

ки высушены при температуре 200 °С в течение 8 ч и отшлифованы по плоскости до толщины 1,8...2,2 мм, после чего проведено измерение плотности до поляризации ρ_{m1} . Образцы металлизированы по плоскости серебрясодержащей пастой, подвергнутой вжиганию при температуре 700 °С.

Металлизированные заготовки поляризованы в воздушной среде от температуры 260 °С в электрическом поле напряжённостью 2 кВ/мм на установке ПВС-5. Поляризованные образцы подвергнуты искусственному старению при температуре 150 °С в течение 2 ч и естественному старению в течение 3 суток. Для составленных образцов измерена плотность после поляризации ρ_{m2} , диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики. Половина образцов после измерения характеристик погружена в дистиллированную воду на 60 суток, после чего подвергнута сушке на воздухе в течение 7 суток. После выдержки в воде и сушки для всех образцов проведено исследование характеристик.

Внешний вид образцов композиционного материала приведён на рисунке 3.2. Даже после шлифования по плоскости образцы имеют выраженную зернистость, пропорциональную размеру зерна, что указывает на различия в твёрдости материалов матрицы и наполнителя.

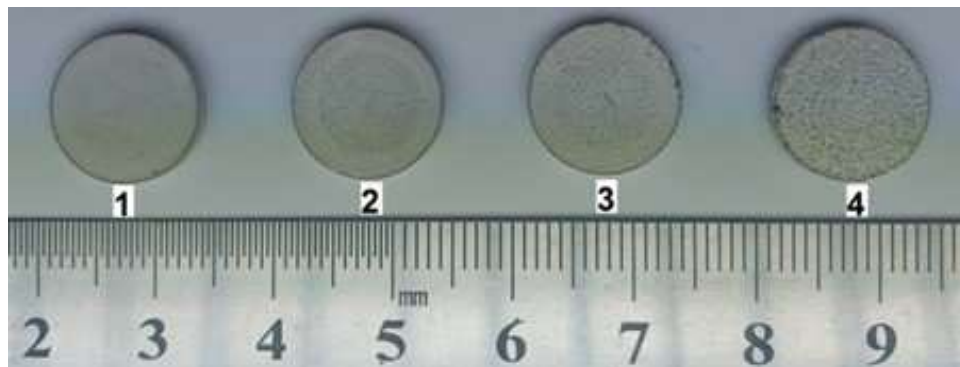


Рисунок 3.2 — Внешний вид образцов композита с размером частиц наполнителя:

1 — 45...63 мкм, 2 — 63...125 мкм, 3 — 125...250 мкм, 4 — 250...500 мкм

Образцы подвергнуты измерению d_{33} , d_h , d_{31} , K_{33}^T , $\text{tg}\delta$, Q_m , в том числе согласно формулам (1.1), (2.1) и (2.2), на установках УЕ2730А и «Пьезо-П».

Измеренные и рассчитанные значения характеристик приведены в таблице 3.2. Расчёт погрешностей полученных значений характеристик произведён согласно методикам, изложенным в разделе 2.3 при допущении, что характеристики образцов подчиняются нормальному распределению. Различия между образцами, состаренными в течение 60 суток в воде и на воздухе, не выявлены.

Таблица 3.2 — Характеристики образцов материала на основе ЦТС-19 и ОФК

Характеристика	Композиционный материал с дисперсным ЦТС, размер частиц наполнителя, мкм				Спечённый ЦТС-19
	45...63	63...125	125...250	250...500	
$\rho_{м1}, \text{г/см}^3$	$5,84 \pm 0,08$	$5,83 \pm 0,13$	$5,86 \pm 0,07$	$5,56 \pm 0,10$	$7,53 \pm 0,06$
$\rho_{м2}, \text{г/см}^3$	$5,84 \pm 0,08$	$5,83 \pm 0,13$	$5,86 \pm 0,07$	$5,56 \pm 0,10$	$7,53 \pm 0,06$
K_{33}^T	673 ± 75	737 ± 72	766 ± 33	582 ± 49	1847 ± 127
$\text{tg} \delta$	$0,405 \pm 0,070$	$0,414 \pm 0,071$	$0,357 \pm 0,023$	$0,369 \pm 0,098$	$0,021 \pm 0,006$
Q_m	$9,1 \pm 4,7$	$5,9 \pm 3,3$	$7,1 \pm 3,6$	$7,7 \pm 4,2$	$63,7 \pm 3,2$
$d_{33}, \text{пКл/Н}$	237 ± 27	264 ± 40	281 ± 16	162 ± 46	475 ± 57
$-d_{31}, \text{пКл/Н}$	$51,0 \pm 3,3$	$57,6 \pm 3,7$	$63,6 \pm 2,2$	$57,0 \pm 6,5$	194 ± 34
$d_h, \text{пКл/Н}$	135 ± 21	149 ± 42	154 ± 19	45 ± 19	87 ± 15
$\rho_z, \text{Ом} \cdot \text{м}$	более $6 \cdot 10^8$				

Общее снижение **плотности** композита относительно спечённой керамики — следствие пористости материала. Низкая плотность материала с наполнителем с размером частиц от 250 до 500 мкм обусловлена менее плотной упаковкой крупнодисперсных гранул неправильной формы. Для более мелких наполнителей выраженная зависимость плотности от размера частиц наполнителя отсутствует.

Отсутствуют различия в плотности до и после вжигания электродов, что согласуется с данными о кристаллизации неорганических фосфатных полимеров [137] и испарении оксида свинца из ЦТС [15] и свидетельствует о постоянстве состава и структуры материала при кратковременном нагреве материала до 700 °С.

Диэлектрическая проницаемость K_{33}^T также в общем виде пропорциональна плотности. Снижение проницаемости для материала с наиболее мелким наполнителем — следствие роста удельной поверхности наполнителя, на которой

происходит взаимодействие ЦТС и ОФК с образованием материала матрицы. Общее снижение K_{33}^T в сравнении с монокристаллической керамикой обусловлено наличием паразитических структурных составляющих — воздуха и матрицы.

Диэлектрические потери полученных образцов после старения в разы выше таковых для материала на основе АХФС и более чем на порядок превосходят $\text{tg}\delta$ спечённой пьезокерамики. Это значит, что основной вклад в диэлектрические потери материала на основе ЦТС-19 и АХФС, описанного выше, вносили именно продукты взаимодействия ЦТС и незамещённой ОФК.

Повышенный $\text{tg}\delta$ характерен и для композитов на основе ЦТС и других неорганических матриц [11]. Основные факторы диэлектрических потерь керамических материалов — электропроводность, сегнетоэлектрическая и ионная поляризация [109]. Электропроводность матрицы как причина повышенного $\text{tg}\delta$ исключена в виду отсутствия различий ρ , композита и спечённой керамики наполнителя. Сегнетоэлектрическая поляризация обеспечивает даже для сегнетомягких марок значение $\text{tg}\delta$ не более 0,028 [134].

Поэтому диэлектрические потери, делающие материал неприменимым на практике, обусловлены ионной поляризацией. Но конкретный механизм ионной поляризации невозможно установить только по значению $\text{tg}\delta$ при постоянной температуре среды и частоте электрического поля, что требует дополнительной экспериментальной работы, описанной в одном из следующих подразделов.

Механическая добротность Q_m обратно пропорциональна потерям энергии при прохождении через материал упругих механических колебаний. Значительное снижение добротности композита в сравнении со спечённой керамикой обусловлено разнородностью материала, состоящего из трёх отличающихся по механическим характеристикам структурных составляющих — наполнителя, матрицы и воздуха. Низкая добротность вызывает быстрое затухание механических колебаний в материале и делает его предпочтительным для применения в чувствительных, а не исполнительных элементах. Снижение Q_m в сравнении с композитом на АХФС связано с низкой резонансной проводимостью и шириной резонансного промежутка, обусловленными различиями в характеристиках матриц.

Сравнение значений **пьезомодулей** d_{33} , d_{31} , d_h показывает, что для полученного композита характерно снижение как d_{33} , так и d_{31} , но d_{31} снижается сильнее, из-за чего d_h растёт до двух раз относительно спечённой керамики. Снижение поперечной чувствительности вызвано влиянием матричного материала, ослабляющего связь между продольными и поперечными деформациями. Снижение d_{33} и максимум d_{31} для наиболее плотного состава вызваны уменьшением объёмной доли пьезоактивного наполнителя.

Причина падения d_{31} и d_h материала с наполнителем размером 250...500 мкм заключается в низкой плотности и высокой зернистости композита, обуславливающими выкрашивание приповерхностных частиц наполнителя и снижение объёмной доли пьезоэлектрика.

Различия в чувствительности с материалом на основе АХФС обусловлены большей склонностью продуктов отверждения АХФС к образованию аморфных фаз, поглощающих механические деформации вне зависимости от направления их приложения. Интенсивное взаимодействие ЦТС и ОФК означает преимущественно поликристаллизационный характер отверждения и формирование микропористости. Они обуславливают более эффективную передачу продольных деформаций в материале и большую анизотропию упругих характеристик.

Полученные при исследовании взаимодействия ЦТС-19 и ОФК данные позволяют сделать ряд важных **выводов**:

- продукты взаимодействия ЦТС-керамики и ОФК обладают вяжущими свойствами и не требуют длительной высокотемпературной обработки, не подвержены усадке при кратковременном нагреве до 700 °С;
- крупнодисперсные наполнители (свыше 45 мкм) позволяют достигать для объёмных композитов на основе ЦТС и ОФК значений d_{33} , сопоставимых с таковыми у спечённой керамики, при значительно сниженном d_{31} , что обуславливает значительный рост d_h в сравнении с монолитной пьезокерамикой;
- продукты реакции ЦТС-19 и ОФК обладают такими диэлектрическими характеристиками, что значение $\text{tg}\delta$ композита составляет свыше 0,4, из-за чего полученный материал не может быть применён на практике;

- матрица полученного композита не растворяется и не меняет характеристик в воде;
- гипотеза об ионном характере диэлектрических потерь требует дополнительной экспериментальной проверки.

3.3 Получение непрессованного композита на основе ЦТС и ФС

Эксперимент подробно описан в работе [138]. В ней в качестве наполнителя использован ЦТС-19 с размером частиц от 63 до 125 мкм, обеспечивший в прессованном материале на основе ОФК сочетание минимальной добротности и приемлемой объёмной чувствительности.

Выбор в качестве связующего цинкфосфатного цемента ТУ 9391-064-45814830—2001 обусловлен высокой плотностью цинкфосфатного цементного камня, что должно было обеспечить высокую плотность непрессованного композита. В состоянии поставки цинкфосфатный цемент представляет собой два основных компонента — сухой наполнитель, состоящий из предварительно подготовленных компонентов (оксидов цинка, магния, кремния и висмута, а также молибдата аммония, гидроксида кальция и фторида натрия), и жидкий затворитель на основе кислых фосфатов алюминия и цинка.

Согласно инструкции для цинкфосфатного цемента соотношение Ж/Т варьируется от 0,43 до 0,8 в зависимости от требуемой консистенции цементной массы. В работе соотношение Ж/Т цемента составило 0,5, цемент введён в смесь в количестве 20 % сверх массы наполнителя — минимальном количестве, обеспечивающем получение однородной формовочной массы консистенции, подходящей для укладывания в опалубку.

При смешивании компонентов отмечено незначительное газовыделение и саморазогрев смеси. Формирование заготовок проведено с использованием цилиндрической пресс-формы диаметром 12,5 мм и высотой 2 мм, в которую закладывали и выравнивали шпателем формовочную массу. Извлечённые влажные заготовки были высушены при температуре 200 °С в течение 1 ч, в процессе чего наблюдалось их незначительное вспучивание. Высушенные образцы отшлифованы по

плоскости, взвешены и измерены для определения плотности. Серебросодержащая паста впитывалась в поверхность образцов, из-за чего электроды сформированы вакуумным напылением серебра.

Поляризация проведена на установке ПВС-5 в воздушной среде от температуры 260 °С в поле напряжённостью 3 кВ/мм в течение 10 мин (2 цикла воздействия температуры и электрического поля).

Поляризованные образцы подвергли искусственному старению — выдержке при температуре 80 °С в течение 10 суток, в НКУ в течение 10 суток, после чего было проведено измерение ρ_m , d_{33} , K_{33}^T и ρ_z . Измерения проведены на установках «Пьезо-П» и УЕ3270, тераомметре Е6-13А. Результаты измерений приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 — Характеристики непрессованного композита на основе ЦТС-19 и цинкфосфатного связующего

Параметр	Номер образца							Среднее значение	ЦТС-19
	1	2	3	4	5	6	7		
ρ_m , г/см ³	3,97	3,97	3,91	3,91	3,93	3,99	3,88	3,94±0,04	7,53±0,06
d_{33} , пКл/Н	3,05	3,58	3,48	4	4,99	3,9	4,23	3,89±0,64	475±57
K_{33}^T	59,2	60,3	60,6	60,7	64,1	61,1	65,7	61,2±2,1	1847±127
ρ_z , Ом·м	>10 ⁶								6·10 ⁸

Предельно низкие значения d_{33} , K_{33}^T и ρ_z обусловлены пористостью вспучившейся матрицы. Избыток пор обуславливает снижение объёмной доли наполнителя и выкрашивание приповерхностных пьезоактивных частиц керамики, с которых и снимается электрический заряд.

Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность получения без прессования композита на основе ЦТС и ФС и перспективность использованного метода. Улучшение функциональных характеристик непрессованного композита — оптимизационная инженерная задача, решаемая варьированием технологических параметров изготовления.

3.4 Получение фосфатного пьезопокрытия

Изготовление покрытия на основе ЦТС и ФС описано в работе [139].

Из рисунка 2.1 видно, что около 50 % частиц имеют размер менее 2 мкм, а 25 % частиц находится в субмикронном диапазоне. Предыдущие эксперименты показали, что раздробленные частицы ЦТС размером более 45 мкм химически взаимодействуют с ОФК. Высокоактивные субмикронные частицы должны реагировать с ОФК гораздо интенсивнее, приводя к нежелательному порообразованию. Поэтому, помимо изучения возможности получения покрытия, необходима экспериментальная проверка влияния пассивации ортофосфорной кислоты на характеристики покрытия.

Для этого покрытие изготовлено как на основе чистого 85 % водного раствора ОФК, так и на основе раствора, пассивированного 5 масс. % алюминиевой пудры марки ПАП-1 ГОСТ 5494—95.

Подложка для покрытия — диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Они были протравлены в ОФК в течение 5 мин, промыты в дистиллированной воде и дополнительно очищены в изопропиловом спирте.

При изготовлении покрытия в высушенный после помола порошок ЦТС-19 введено 1, 5, 10, 15, 20 % чистой или пассивированной ОФК. Полученная масса размолота в агатовой ступке, разведена дистиллированной водой до получения пастообразной консистенции. Массу доувлажняли при нанесении покрытия для компенсации испарения воды и сохранения консистенции, поэтому измерение вязкости или количества вносимой воды не производилось.

При первом контакте ЦТС и ОФК наблюдается протекание экзотермической реакции, сопровождающейся саморазогревом и газовыделением. После разбавления смеси водой газовыделение прекращается.

Паста нанесена на поверхность стальных дисков методом трафаретной печати. Образцы высушены при комнатной температуре в течение суток, на покрытые поверхности нанесены вручную графитовые электроды площадью от 0,3 до 0,5 см². Вакуумные покрытия и вжигаемые металлизационные пасты непримени-

мы из-за того, что покрывая всю подложку или проникая в поры, они закорачивают металлическое основание и нанесённый электрод.

Образцы с электродами поляризованы на установке ПВС-5 при охлаждении от температуры 100 °С под напряжением 1 кВ. У поляризованных образцов измерены значения пьезомодуля d_{33} , электрической ёмкости C_0 и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ на частоте 1 кГц.

После замера характеристик проведена повторная поляризация при охлаждении от 290 °С — температуры Кюри пьезокерамического материала ЦТС-19. После повторной поляризации образцы подвергнуты естественному старению при комнатной температуре в течение суток, после чего проведено повторное измерение характеристик.

Для образцов, поляризованных от 290 °С, также проведено измерение электрического сопротивления при электрическом напряжении постоянного тока 100 В на тераомметре Е6-13А.

В виду невозможности точного контроля толщины нанесённого покрытия на всей его площади, обусловленной ручным нанесением покрытия на установке трафаретной печати, пересчёт электрической ёмкости в диэлектрическую проницаемость не проводился. Различия в площади электродов разных образцов не позволяют использовать значения C_0 для косвенного сравнения значений K_{33}^T между образцами, но не препятствуют сравнению характеристик одного и того же покрытия после обработки при различных температурах.

Покрyтия с 1 и 5 % ОФК не имеют практического применения, разрушаясь при контакте с графитом, из-за чего их невозможно поляризовать или подвергнуть исследованию функциональных характеристик. Термическая обработка не приводит к изменению прочности сцепления с подложкой или внешнего вида покрытия.

Покрyтия с 15 и 20 % активной фазы могут быть удалены с поверхности материала основы только с использованием инструмента из закалённой стали, после обработки при 290 °С значительно темнеют, но после поляризации не проявляют пьезоэлектрических свойств.

Пьезоэлектрические характеристики обнаружены только для покрытий, содержащих 10 масс. % ОФК. После обработки при 290 °С эти покрытия незначительно темнеют и могут быть удалены с подложки только инструментом из конструкционной стали.

В процессе поляризации установлено, что электрическое напряжение более 1 кВ приводит к превращению покрытия в электропроводное, что свидетельствует о пробое диэлектрика.

Измеренные значения d_{33} , C_0 , $\text{tg}\delta$ приведены в таблице 3.4. Результаты указаны только для успешно поляризованных покрытий. Установлено, что электрическое сопротивление R покрытий, поляризованных от температуры 290 °С, составляет не менее 10^6 Ом.

Таблица 3.4 — Характеристики пьезопокрытия на основе ЦТС-19 и ОФК

Активная фаза	d_{33} , пКл/Н		C_0 , пФ		$\text{tg}\delta$	
	100 °С	290 °С	100 °С	290 °С	100 °С	290 °С
10 масс. % раствора чистой ОФК	15±5	20±3	6200±320	7000±400	0,95±0,1	1,2±0,4
10 масс. % раствора пассивированной ОФК	25±3	52±5	680±50	580±40	0,91±0,3	0,85±0,13

Данные таблицы 3.4 прямо указывают принципиальную возможность получения пьезочувствительных покрытий на основе ЦТС и ФС.

Для материала на основе частично замещённой алюминия ОФК значение **пьезомодуля** d_{33} составляет порядка (52±5) пКл/Н, т. е. в разы превосходит значения пьезомодуля большинства известных покрытий на основе полимерных матриц с пьезоэлектрическими наполнителями и близко к покрытиям на основе неорганических (в том числе стеклянных) матриц. При этом полученное покрытие не требует длительного высокотемпературного вжигания.

Близость значений d_{33} , полученных при пассивации ОФК, к лучшим аналогам указывает, что при дальнейшей тщательной оптимизации химического и гранулометрического состава смеси ЦТС и ФС могут быть получены пьезопокрытия с рекордной чувствительностью.

Прочность сцепления полученных покрытий прямо зависит от количества вносимой активной фазы, т. е. количества матричной структурной составляющей, образующейся при взаимодействии ЦТС и ОФК. Избыток ОФК приводит к снижению объёмной доли ЦТС в материале и изоляции частиц керамики друг от друга и от электрода, что является основной причиной отсутствия пьезоактивности покрытий с 15 и 20 % активной фазы.

Электрическая ёмкость и диэлектрические потери покрытий на основе чистой ОФК с ростом температуры обработки растут, покрытий на основе частично пассивированной ОФК — снижаются. Это связано с влиянием образующегося в системе фосфата алюминия, ускоряющего процессы кристаллизации матрицы при более низких температурах и, как следствие, снижающего склонность материала к ионной поляризации. Избыток матричной структурной составляющей с подвижными носителями заряда является основной причиной рекордно высоких измеренных значений $\text{tg}\delta$.

Невысокое **электрическое сопротивление**, обусловленное малой толщиной покрытия, также вносит существенный вклад в рост диэлектрических потерь. Увеличение $\text{tg}\delta$ наблюдается для спечённых керамических элементов толщиной 0,2 мм ($\text{tg}\delta$ изделий из плотной ЦТС-19 толщиной 1 мм составляет не более 0,025, изделий толщиной 0,2 мм из керамики той же партии — до 0,05). Для покрытия ориентировочной толщиной не более 40 мкм данный эффект должен быть более существенен.

3.5 Определение механизма диэлектрических потерь в материале на основе ЦТС-19 и ОФК

Эффективная компенсация высокого $\text{tg}\delta$ требует понимания механизма формирования диэлектрических потерь. Наиболее простой способ определить это для керамического материала — установить зависимости K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ от частоты внешнего электрического поля и температуры. Исследование температурных зависимостей d_{31} и K_{33}^T проведено в работе [140]. Исследование температурных и частотных характеристик K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ — в работе [141]. Измерения проведены на тех же образ-

цах, которые были получены при исследовании системы «ЦТС-19—ОФК». Исследование температурных характеристик выполнено с использованием переменного электрического тока частотой 1 кГц. Измерение частотных характеристик проведено при температуре окружающей среды $(25 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Результаты измерения температурных зависимостей d_{31} , K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ композита и спечённой керамики ЦТС-19, играющей роль контрольной партии, сведены из двух указанных выше работ воедино и представлены на рисунке 3.3. Частотные характеристики K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ приведены на рисунке 3.4. Частотная характеристика d_{31} не исследована в виду того, что используемый метод расчёта d_{31} основан на анализе АЧХ комплексной проводимости образца в широком частотном диапазоне.

Температурная стабильность d_{31} и K_{33}^T композита при отрицательных температурах значительно выше, чем у ЦТС-19, что обусловлено влиянием параэлектрической структурной составляющей продуктов реакции ОФК и ЦТС-19. Подобный эффект ранее наблюдался для конденсаторной сегнетоэлектрической керамики при введении параэлектрических фаз [42] и был использован для получения спечённой ЦТС-пьезокерамики с повышенной температурной стабильностью характеристик [142]. Повышенная температурная стабильность K_{33}^T композита в сравнении со спечённой керамикой подробнее рассмотрена в работах [142–144] и обусловлена более высокой температурной стабильностью K_{33}^T параэлектрической материала матрицы.

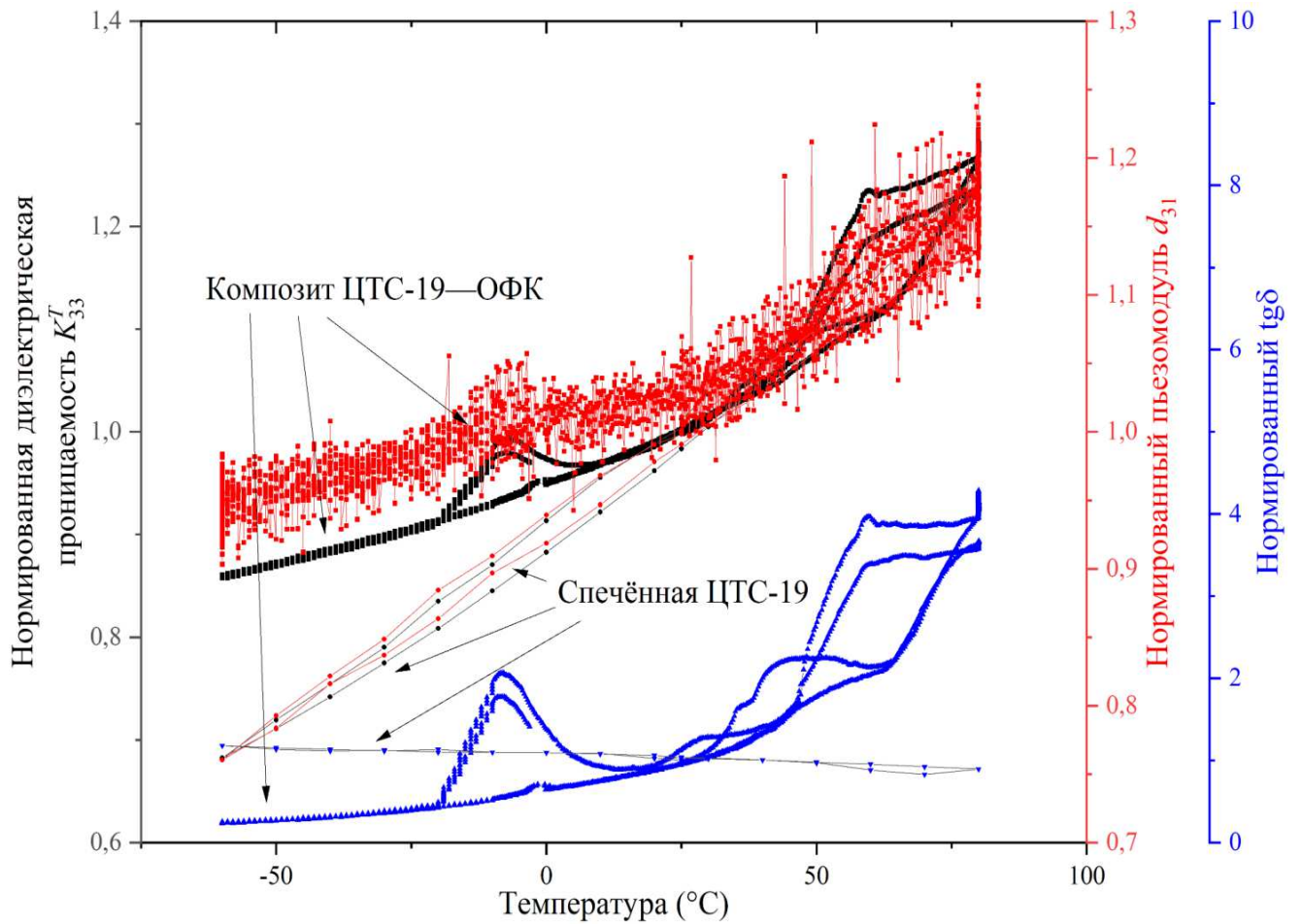


Рисунок 3.3 — Температурная зависимость d_{31} , K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ спечённой керамики и композита

Существенный относительно спечённой керамики ЦТС-19 разброс измеренных значений пьезомодуля d_{31} композита обусловлен низкой Q_m и слабо выраженным в сравнении со спечённой пьезокерамикой электромеханическим резонансом композита, что является для чувствительного элемента преимуществами. Избыточность экспериментальных данных позволяет выявить закономерности рассмотренной зависимости несмотря на разброс измеренных значений.

Для температурных зависимостей характерно изменение вида гистерезиса при нагреве и охлаждении. Спечённый материал имеет одну сравнительно узкую петлю гистерезиса во всем температурном интервале, в то время как композит имеет две петли гистерезиса: при охлаждении от максимальной температуры и при нагреве в температурном интервале около 0 °С.

Исследование температурных зависимостей показывает, что материал матрицы является параэлектриком с K_{33}^T существенно ниже и $\text{tg}\delta$ существенно выше, чем у ЦТС-19.

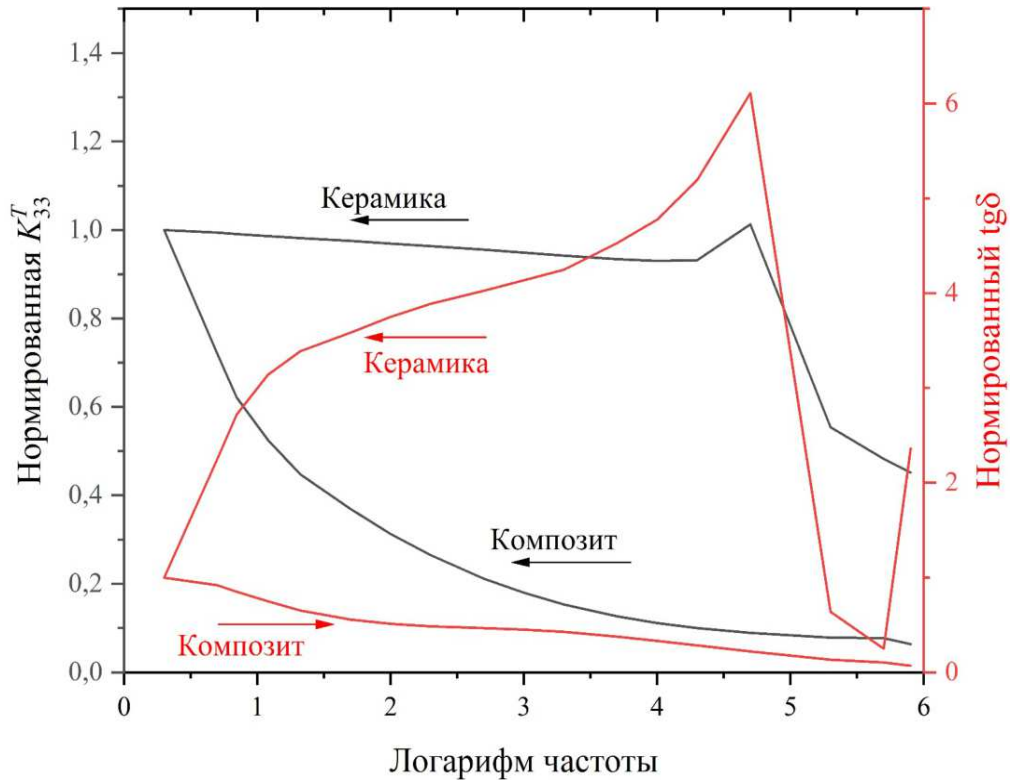


Рисунок 3.4 — Частотные характеристики K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ композита и спечённой керамики

На графике частотной зависимости K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ спечённой керамики ЦТС-19 видны локальные максимумы исследуемых характеристик, приуроченные к электромеханическому резонансу керамического образца (f_r диска диаметром 20 мм находится в пределах от 120 до 140 кГц). За исключением резонансной области для плотной керамики наблюдается снижение с частотой K_{33}^T и рост $\text{tg}\delta$, типичные для сегнетоэлектрика. С ростом частоты электрического поля растёт вклад в диэлектрические потери упругой поляризации и конечной скорости накопления заряда на поверхности пьезоэлектрика.

На частотной характеристике K_{33}^T и $\text{tg}\delta$ композита резонанс отсутствует, с ростом частоты внешнего электрического поля обе величины стремительно сни-

жаются. Наблюдаемое поведение наиболее характерно для диэлектриков с основным вкладом ионно-релаксационной поляризации в диэлектрические потери. Ионы смещаются на некоторое расстояние от положения равновесия в электрическом поле, встречая существенное сопротивление среды, сопровождающееся активным тепловыделением, что является причиной высокого значения $\text{tg}\delta$.

С ростом частоты переменного поля и из-за конечной скорости перемещения ионов амплитуда колебания заряженных частиц относительно положения равновесия существенно уменьшается, также снижается и тепловыделение, что находит выражение в снижении $\text{tg}\delta$.

Уменьшение амплитуды колебаний носителей заряда также сказывается на K_{33}^T , обуславливая снижение диэлектрической проницаемости по механизму, свойственному релаксационным диэлектрикам [109].

То, что ионы колеблются под действием электрического поля около положения равновесия, но не могут преодолеть значительное относительно их размера расстояние, подтверждается результатами измерения R и ρ , согласно которым электрическое сопротивление композита практически не отличается от электрического сопротивления спечённой керамики ЦТС-19 и составляет более $6 \cdot 10^8$ Ом·м.

Таким образом, матрица исследуемого композиционного материала проявляет себя как **ионно-релаксационный** параэлектрик, а наполнитель демонстрирует типичное поведение поляризованного керамического сегнетоэлектрика.

Для снижения $\text{tg}\delta$ композита до приемлемого уровня необходимо исключить перемещение носителей заряда в объёме материала, т. е. стабилизировать его структуру. Для известных систем на основе ФС этого достигают термической обработкой. Большое значение имеет не только максимальная температура, но и скорость нагрева. В частности, при исследовании алюмофосфатного материала установлено, что оптимальная с точки зрения получения стабильных фаз и водостойкого материала скорость нагрева не превышает 150 °C/ч [145]. При более быстром нагреве формирующиеся алюмофосфатные фазы оказываются водорастворимыми и нестабильными при воздействии внешних воздействующих факторов.

В настоящей работе образцы композита подвергались только выдержке при 200 °С в процессе сушки, кратковременному нагреву до 700 °С при металлизации (общая продолжительность цикла «НКУ—700 °С—НКУ» не превышала 1 ч, время выдержки при максимальной температуре не превосходило 10 мин) и нагреву до 280...290 °С при поляризации (длительность цикла не превышала 20 мин). Во всех случаях скорость нагрева и охлаждения превышала 1000 °С/ч.

Поэтому необходимо экспериментально проверить возможность получения стабильных фаз со сниженным $\tan \delta$ в композитах на основе ЦТС и ФС посредством термической обработки полученного образца композиционного материала со скоростью нагрева не более 100 °С/ч.

3.6 Влияние термической обработки на характеристики композита на основе ЦТС и ФС

Для фосфатных материалов при нагреве характерны дегидратация, полимеризация, поликонденсация, кристаллизация [16]. С ростом температуры увеличивается стабильность и стойкость формирующихся фаз к факторам среды. По аналогии с термообработанным фосфатом алюминия [145] для материалов на основе ЦТС и ФС также ожидается существенное влияние термообработки на конечные характеристики, прежде всего диэлектрические потери. Результаты исследования опубликованы в работе [146].

В качестве наполнителя для опытных образцов использован ЦТС-19 с размером частиц 125...250 мкм, в качестве связующего — АХФС или 85 % водный раствор ОФК в количестве 10 % сверх массы наполнителя. Смеси «ЦТС-19—ОФК» и «ЦТС-19—АХФС» тщательно перемешаны. Из формовочных масс 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. Таблетки высушены при температуре 150 °С в течение 8 ч.

Высушенные заготовки отшлифованы по плоскости до соотношения диаметра к толщине не менее 10:1 согласно требованиям ОСТ 11 0444—87 к стандартным образцам типоразмера «диск».

Отшлифованные диски на основе каждого связующего разделены на 4 группы по 5 элементов: контрольную, не подвергнутую дополнительному температурному воздействию, и экспериментальные, подвергнутые термической обработке с максимальной температурой 300, 500 и 700 °С. Скорость нагрева 100 °С/ч, время выдержки при максимальной температуре 30 мин, остывание по инерции вместе с печным оборудованием.

Чтобы исключить влияние обжига серебрясодержащих паст при 700 °С на структуру материала, электроды сформированы из электропроводной композиции на основе эпоксидного полимера, отверждаемой при 150 °С в течение 3 ч.

Образцы с нанесёнными электродами подвергнуты поляризации в электрическом поле напряжённостью 2 кВ/мм от температуры 260 °С (скорость нагрева и охлаждения не менее 1000 °С/ч) на установке ПВС-5. Поляризованные элементы состарены искусственно при температуре 150 °С в течение 2 ч и естественно в НКУ в течение 3 суток.

У состаренных пьезоэлементов определены значения d_{31} , K_{33}^T , $\text{tg}\delta$, ρ_m , ρ_s согласно описанным выше методикам с использованием прибора «Пьезо-П» и термометра Е6-13А. 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.

Из-за слабо выраженных пиков резонанса образцов применение ПО установки «Пьезо-П» для автоматического расчёта d_{31} и Q_m было невозможно, поэтому f_r и f_a , а также R_r определены по АЧХ модуля комплексной проводимости вручную — посредством анализа таблицы зависимости комплексной проводимости от частоты внешнего электрического поля.

Графики АЧХ модуля комплексной проводимости пьезоэлектрических композиционных элементов приведены на рисунке 3.5. В обозначении образцов буква «о» соответствует образцам, полученным с использованием в качестве связующего ОФК, «а» — АХФС. Далее приведён номер образца в партии и через де-

фис — максимальная температура термической обработки перед нанесением металлизации.

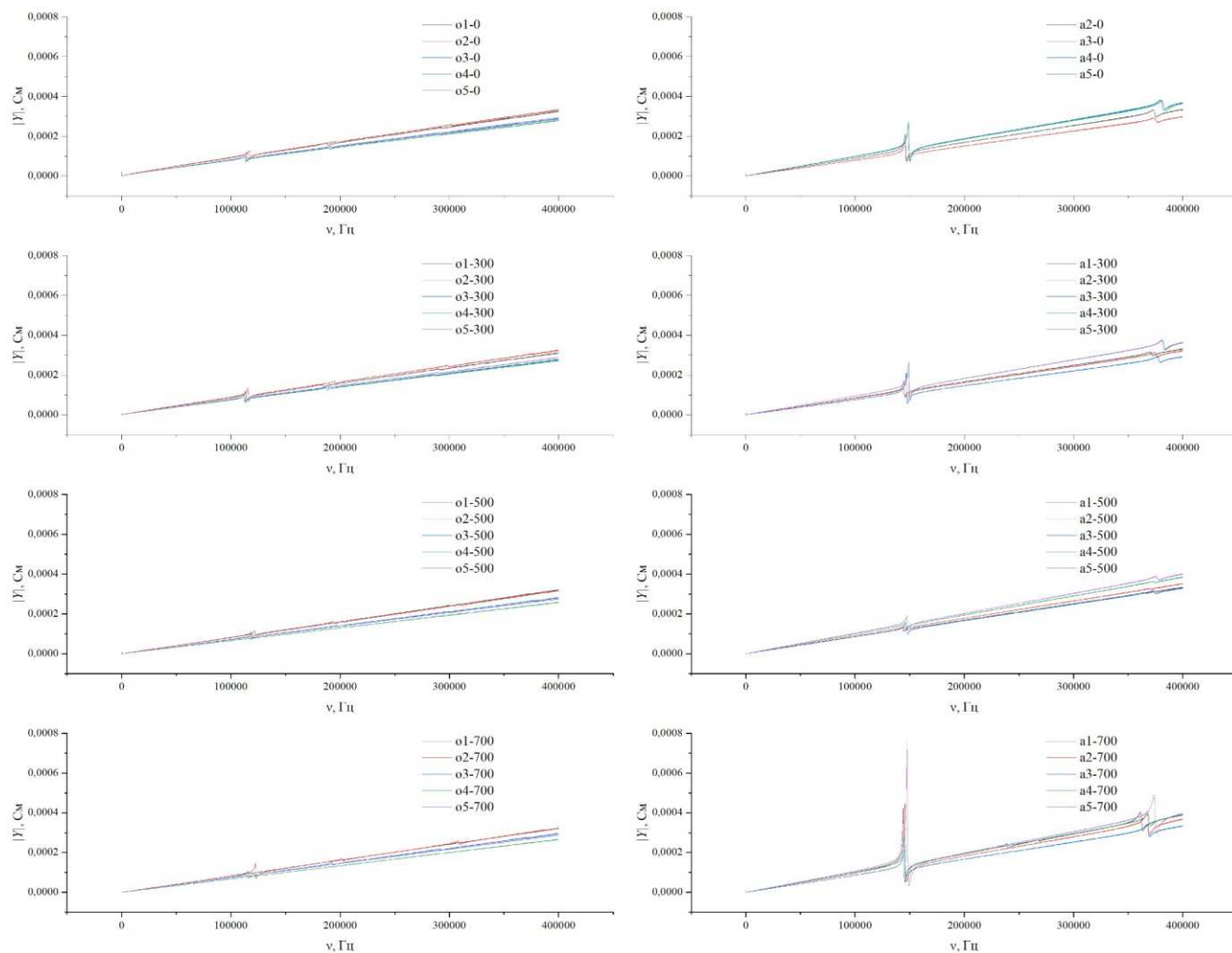


Рисунок 3.5 — АЧХ комплексной проводимости композиционных элементов
(значения сокращённых обозначений описаны выше)

Измеренные значения характеристик образцов пьезоэлектрического композита приведены в таблице 3.5. Расчёт погрешностей измерения значений характеристик произведён для доверительного интервала 0,95 при допущении, что характеристики образцов подчиняются нормальному распределению. При расчёте погрешностей также учтено то, что в партии материала АХФС0 имеется всего 4 образца.

Таблица 3.5 — Характеристики поляризованных образцов

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

Необходимо отметить, что для образцов серий ОФК0 и АХФС0 реальная температура термической обработки составляла 150 и 260 °С (температура отверждения композиционного электрода на основе эпоксидной матрицы и температура поляризации, соответственно). При этом 150 °С обычно являются недостаточными для удаления из фосфатных материалов химически связанной воды, а выдержка при температуре 260 °С проведена в течение менее 5 мин. Поэтому в первом приближении серии ОФК0 и АХФС0 можно считать не подвергавшимися дополнительной термической обработке помимо нагрева до 150 °С.

Для более наглядной визуализации данных таблицы 3.5 на рисунке 3.6 приведены графики зависимости характеристик пьезоматериалов от максимальной температуры термической обработки. Для всех величин, кроме ρ_z , масштаб оси ординат линейный, для ρ_z — логарифмический. Полученные экспериментальные значения аппроксимированы полиномиальными функциями, графики и выражения которых также приведены на рисунке 3.6.

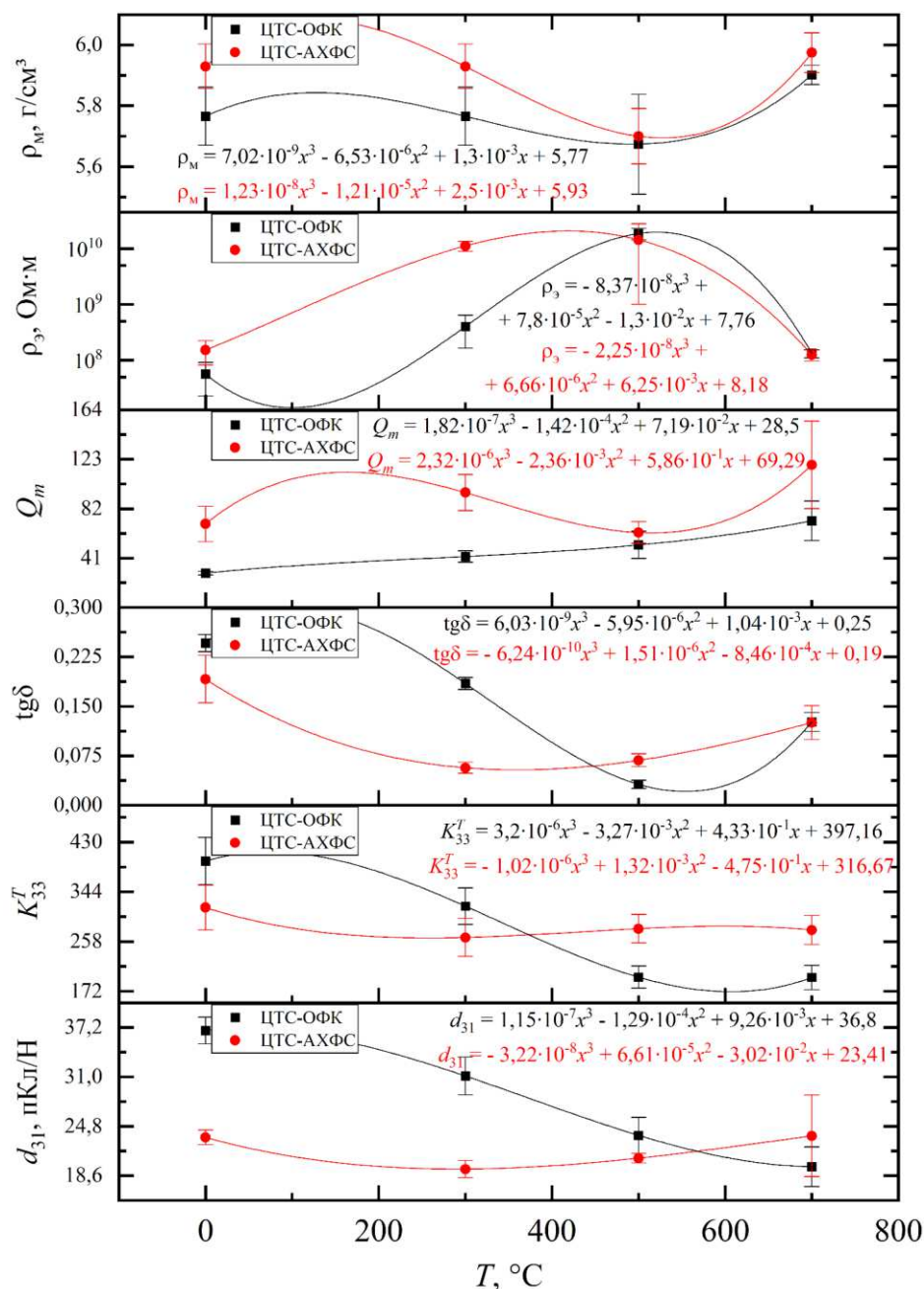


Рисунок 3.6 — Сводные данные по характеристикам образцов

Большой интерес представляет собой различие характеристик пьезоэлементов серий на основе ОФК и композиционного материала серии «ЦТС-19—ОФК», полученного ранее. Единственное отличие технологии их изготовления — использование возжжённых электродов и длительное старение более ранней партии. Возжжённый серебряный электрод обеспечивает лучший электрический контакт, что могло быть причиной более высокого наблюдаемого значения пьезомодуля d_{31} , но это не объясняет почти двукратного различия K_{33}^T при сходных значениях ρ_M и,

следовательно, содержании пьезоэлектрической структурной составляющей. Наиболее вероятная причина наблюдаемых особенностей — старение материала, причём старение не пьезоэлектрического наполнителя, а кристаллизующегося материала матрицы, для которого, по всей видимости, наблюдается увеличение модуля упругости и K_{33}^T со временем.

Сводные данные, полученные по результатам экспериментальной работы, однозначно свидетельствуют о значительном влиянии термической обработки на пьезоэлектрические и диэлектрические характеристики композита.

Для всех характеристик наблюдается в той или иной мере выраженная зависимость от максимальной температуры термической обработки с перегибом при 500 °С.

Плотность ρ_m при нагреве до 300 °С практически не изменяется, после обработки при 500 °С достигает минимума и начинает нарастать. Это значит, что при 300 °С не происходит существенного массопереноса, т. е. химический состав материала не меняется, но могут происходить фазовые переходы в гидратированных фазах и удаление физически связанной воды. Наблюдаемый после нагрева до 500 °С минимум ρ_m обусловлен удалением из материала химически связанной воды, т. е. распадом гидратов, образованием аморфной или мелкокристаллической матрицы.

Стремительный рост ρ_m после нагрева до 700 °С связан со свойствами ЦТС: при этих температурах начинается массоперенос свинца [15], что приводит к интенсивному взаимодействию наполнителя с материалом матрицы. Это подтверждает обусловленное появлением свободного PbO пожелтение образцов, обработанных при 700 °С.

Удельное электрическое сопротивление ρ_z , наоборот, достигает максимума после обработки при 500 °С. Для образцов на основе АХФС пик удельного сопротивления «размазан» в интервале температур от 300 до 500 °С, для материала на основе ОФК он существенно острее. Удельное сопротивление после 700 °С близко к таковому для материала, не подвергавшегося термообработке, но не отличается для материалов на основе ОФК и АХФС и практически не имеет разброса.

Рост сопротивления связан со снижением количества носителей заряда при нагреве, т. е. уменьшением объёмной доли нестабильных гидратных фаз и обусловлен теми же факторами, что снижение плотности. Высокое ρ_v материала на основе АХФС вызвано большой склонностью сложных фосфатов к образованию аморфных фаз, в которых затруднено движение ионов. Падение удельного сопротивления материалов после обработки при 700 °С также связано с выделением свободного PbO, являющегося диэлектриком с ρ_v порядка 10^8 Ом·м. Причём при испарении и конденсации PbO также возможно образование электропроводного PbO₂ с удельным сопротивлением 10^{-4} Ом·м [147].

Закономерности изменения **механической добротности** Q_m напрямую связаны с процессами массопереноса. Рост Q_m после обработки при 300 °С в сравнении с материалом, не подвергнутым термообработке, обусловлен удалением физически связанной воды.

При достижении минимальной плотности и максимальной пористости после 500 °С регистрируется снижение Q_m , обусловленное демпфирующим действием пор. Резкий рост добротности при росте плотности — следствие уменьшения объёмной доли пор, причём существенный разброс этой величины указывает на неоднородность получающегося в результате обработки материала.

Наибольшее значение в рамках работы имеет зависимость от температуры термообработки **диэлектрических потерь**, описываемых величиной $\text{tg}\delta$. Визуально график $\text{tg}\delta$ — отражение графика ρ_v . Минимум величины наблюдается для материала на основе ОФК, обработанного при 500 °С, для материала на основе АХФС минимум имеет место после обработки в температурном интервале от 300 до 500 °С. Наименьшее измеренное значение $\text{tg}\delta$ составляет $(0,0315 \pm 0,0062)$ т. е. слабо отличается от $\text{tg}\delta$ спечённой монолитной пьезокерамики ЦТС-19.

Таким образом, термическая обработка обеспечивает существенное снижение диэлектрических потерь композита на основе ЦТС и ФС. Снижение $\text{tg}\delta$ обусловлено удалением химически связанной воды, приводящем к снижению подвижности ионов в материале и вклада ионно-релаксационной поляризации в ди-

электрические потери. Более выражен этот эффект для материала на основе ОФК, что указывает на более слабую связь воды с продуктами реакции ЦТС-19 и ОФК.

Диэлектрическая проницаемость K_{33}^T с ростом температуры обработки практически монотонно снижается. Это обусловлено двумя факторами: снижением подвижности носителей заряда в процессе дегидратации и снижением плотности материала. Уплотнение после обработки при 700 °С не вызывает роста K_{33}^T в виду низких диэлектрических характеристик выделяющихся оксидов свинца и снижения объёмной доли ЦТС в композите.

Значения **пьезомодуля** d_{31} и представленные на рисунке 3.5 **АЧХ комплексной проводимости** образцов композита при предварительном рассмотрении противоречат друг другу: для материалов на основе ОФК фиксируются крайне слабо выраженные пики электромеханического резонанса, но рассчитанные значения d_{31} существенно выше таковых у композита на основе АХФС. Причина наблюдаемого противоречия — особенности расчётной формулы (2.1), согласно которой рост d_{31} может быть связан как со снижением частоты резонанса f_r , так и с расширением резонансного промежутка σ_r . Для материалов на основе ОФК f_r ниже, чем для композитов на основе АХФС, а σ_r практически не различается. Изменение амплитуды резонансного пика при неизменном σ_r сказывается только на Q_m , что наблюдается для композитов на основе АХФС.

Снижение d_{31} с ростом температуры термической обработки также обусловлено снижением ρ_m , что наблюдается и для других пористых материалов. Обработка при 700 °С приводит к ожидаемому снижению d_{31} материала на основе ОФК из-за снижения объёмной доли ЦТС. Существенный рост d_{31} для материала на основе АХФС после 700 °С может быть обусловлен только уплотнением материала, как и рост Q_m . Существенный разброс пьезомодуля после обработки при 700 °С связан с неоднородностью матричных материалов, образующихся при выделении из ЦТС оксида свинца.

Таким образом, анализ результатов эксперимента подтверждает гипотезу о возможности снижения посредством термической обработки $\tan \delta$ в материалах на основе ЦТС и ФС. Полученные характеристики значительно отличаются от та-

ковых для материалов, полученные в предыдущих работах, в которых нагрев и охлаждение образцов происходили со скоростью свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Анализ влияния термической обработки на характеристики материала позволяет предложить следующий механизм фазообразования в материале:

- до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается испарение остатков физически связанной и части кристаллизационной воды с сохранением структур, образовавшихся при первоначальном взаимодействии ЦТС и ФС;

- при температурах от 300 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место удаление кристаллизационной воды, полимеризация и поликонденсация связующего и продуктов его взаимодействия с ЦТС;

- в интервале свыше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит завершение низкотемпературного химического взаимодействия и фазообразования,

- при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше преобладающим процессом становится массоперенос оксида свинца, сопровождающийся уплотнением материала и ухудшением характеристик вследствие разложения ЦТС.

Для многокомпонентных 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 с образованием аморфной фазы. Чистая ОФК более интенсивно взаимодействует с компонентами наполнителя, процесс сопровождается образованием мелкокристаллических фаз, более слабо удерживающих гидратированную воду.

3.7 Выводы по главе 3

Получение образцов пьезоэлектрических материалов на основе пьезокерамики ЦТС-19 и ФС и исследование их характеристик позволяет сделать ряд важных выводов:

- ФС могут служить основой для формирования матриц объёмных пьезоэлектрических материалов и покрытий с пьезокерамическими дисперсными наполнителями с новыми свойствами, в частности, увеличенным до двух раз в срав-

нении с монокристаллической керамикой объёмным пьезомодулем d_h : (154 ± 19) пКл/Н в системе «ЦТС-19—ОФК» против (87 ± 15) пКл/Н у чистой спечённой керамики ЦТС-19; продольной чувствительностью d_{33} покрытий существенно выше аналогов на основе органических связок;

- образующиеся при взаимодействии ЦТС и ОФК продукты реакции обладают вяжущими свойствами и обеспечивают водостойкость и структурную целостность получаемого композита;

- пьезоэлектрическая активность композита с фосфатной матрицей зависит от объёмной доли, размера частиц и размера зерна пьезокерамического наполнителя, определяемых режимами термической и механической обработки пьезоматериала до того, как он использован при изготовлении композиционного материала;

- главный недостаток пьезоматериалов на основе ФС — высокие диэлектрические потери (для объёмных материалов на основе ЦТС и ОФК $\text{tg}\delta$ составляет от 0,343 до 0,485, для покрытий — более 0,85), затрудняющие использование фосфатных пьезокомпозитов и в чувствительных, и в исполнительных элементах;

- из исследования температурной и частотной зависимостей функциональных характеристик полученных композитов следует, что основной вклад в диэлектрические потери фосфатных материалов вносит ионно-релаксационная поляризация материала матрицы;

- термическая обработка пьезокомпозитов на фосфатной матрице позволяет стабилизировать структуру материала, снизив тем самым подвижность ионов, следствием чего становится снижение диэлектрических потерь (для термообработанной при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ системы «ЦТС-19—ОФК» $\text{tg}\delta$ составляет от 0,0253 до 0,0377, что сопоставимо с обычной спечённой пьезокерамикой);

- получение на основе ФС промышленно применимых пьезоактивных материалов и покрытий с ЦТС-наполнителями вполне достижимо и является оптимизационной инженерной задачей, хотя и весьма трудоёмкой.

4 СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ

Предложенные механизмы взаимодействия компонентов и фазообразования в системе «ЦТС—ФС» основаны на результатах косвенных измерений кажущейся плотности и функциональных характеристик образцов композита. Прямая проверка этих выводов должна опираться на исследования структуры и фазового состава полученных материалов.

Основными методами структурных и фазовых исследований являются оптическая и электронная микроскопия, ЭДС и рентгенофазовый анализ (РФА). Оптическая микроскопия позволяет выявить основные особенности макроструктуры: пористость, распределение частиц наполнителя в материале. Электронная микроскопия даёт возможность установить более тонкие особенности структуры, в сочетании с ЭДС — определить пространственное распределение химических элементов в материале и установить элементный состав фаз. РФА, особенно при различных температурах, необходим для непосредственного исследования эволюции фазового состава материалов. Последнее особенно важно для будущих разработок промышленных технологий изготовления пьезокомпозитов на основе ФС.

4.1 Оптическая микроскопия материала состава «ЦТС-19—АХФС»

Высушенные образцы материала на основе ЦТС-19 и АХФС подвергнуты микроскопическому исследованию перед нанесением электродов. Заливка отшлифованной поверхности эпоксидной смолой или серой проведена не была в виду достаточной прочности материала, предотвращающей выкрашивание частиц наполнителя с поверхности.

На рисунке 4.1 приведена фотография микроструктуры образца 0* после состаривания, полученная с использованием оптического микроскопа. Из фотографии видно, что основными структурными составляющими материала являются ЦТС-19 (тёмные включения), продукты высыхания АХФС (непрерывная светлая составляющая) и поры. На площади исследуемого сечения доля ЦТС-19 составляет от 54 до 56 %. Содержание основного компонента приведено в виде интерва-

ла в виду того, что для некоторых тёмных зон затруднительно определить, являются они порами или включениями керамики.

Для материала характерна неравномерность распределения частиц наполнителя, обусловленная неоднородностью исходной формовочной массы и быстрым высыханием смеси. Большой интерес представляют будущие работы, направленные на получение однородных формовочных масс, менее склонных к высыханию.

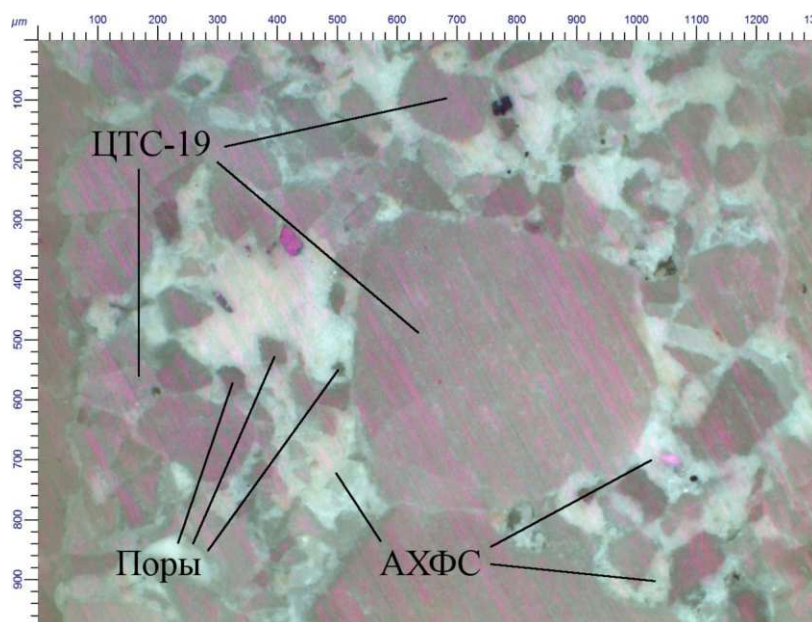


Рисунок 4.1 — Структура образца системы «ЦТС-19—АХФС»

Установленное значение объёмной доли ЦТС-19 необходимо для расчёта плотности и диэлектрической проницаемости структурных составляющих композиционного материала. В виду того, что оптическая микроскопия не позволяет проводить дополнительные исследования состава или структуры, дальнейшие исследования могут быть проведены только с использованием других методов.

4.2 Электронная микроскопия

Анализ результатов электронной микроскопии и ЭДС проведён с помощью ПО AZtecLive. ЭДС позволяет получать интегральные данные по интенсивностям спектров элементов на выбранной поверхности, строить карты распределения химических элементов в пространстве, сопоставляя их с микроструктурой материа-

ла, и исследовать химический состав вдоль заданной линии, например, пересекающей границу раздела двух структурных составляющих.

При подготовке к электронной микроскопии образцы пьезоэлектрического композита были пропитаны эпоксидной смолой, отшлифованы и отполированы. Для предотвращения накопления электрического заряда на поверхности исследуемых шлифов и засвечивания электронного изображения на образцы напылён слой углерода, обеспечивающий удаление избыточного заряда через заземлённую оснастку.

4.2.1 Электронная микроскопия непрессованного композита

Электронная микроскопия непрессованного композита проведена при трёх различных увеличениях: $\times 100$, $\times 500$ и $\times 8000$. При увеличении $\times 100$ была проведена только электронная микроскопия, при $\times 500$ и $\times 8000$ — электронная микроскопия и картирование поверхности образца. При увеличении $\times 8000$ также проведено ЭДС исследование вдоль профиля, пересекающего границу матрицы и наполнителя, для изучения переходной зоны между структурными составляющими.

Фотография микроструктуры, полученная при минимальном увеличении, приведена на рисунке 4.2. На изображении видны три основных структурных составляющих непрессованного материала: частицы наполнителя, материал матрицы и поры. Наличие большого числа пор прямо указывает на протекание экзотермической реакции с выделением газообразных компонентов. Наиболее вероятно химическое взаимодействие содержащегося в ЦТС свинца и входящей в состав жидкой фазы ОФК с выделением водорода.

Форма и характер распределения пор в материале не отличаются от наблюдаемых у пористых ультралегковесных огнеупоров на основе поризованных алюмофосфатных систем [112]. Механизм порообразования в них основан исключительно на взаимодействии дисперсного алюминия и ОФК с выделением водорода. Аналогичный процесс протекает при взаимодействии ЦТС и ФС.

Наблюдаемая микроструктура подтверждает сделанные ранее выводы о том, что основной причиной низких пьезоэлектрических характеристик является пори-

стость материала. Частицы наполнителя практически полностью изолированы друг от друга. При механическом воздействии на материал деформации подвергается почти исключительно матрица, из-за чего возбуждаемый в композите пьезоэлектрический заряд минимален.

Тем не менее, несмотря на низкие пьезоэлектрические характеристики конкретного материала, имеет большое значение сама возможность получения высокопористого пьезоматериала со сравнительно однородным распределением несплошностей размером менее 0,5 мм. Очевидно, что оптимизацией химического состава фосфатного вяжущего материала и гранулометрического состава наполнителя возможно будет добиться повышения пьезочувствительности композита для получения безобжиговых непрессованных пористых пьезоматериалов.

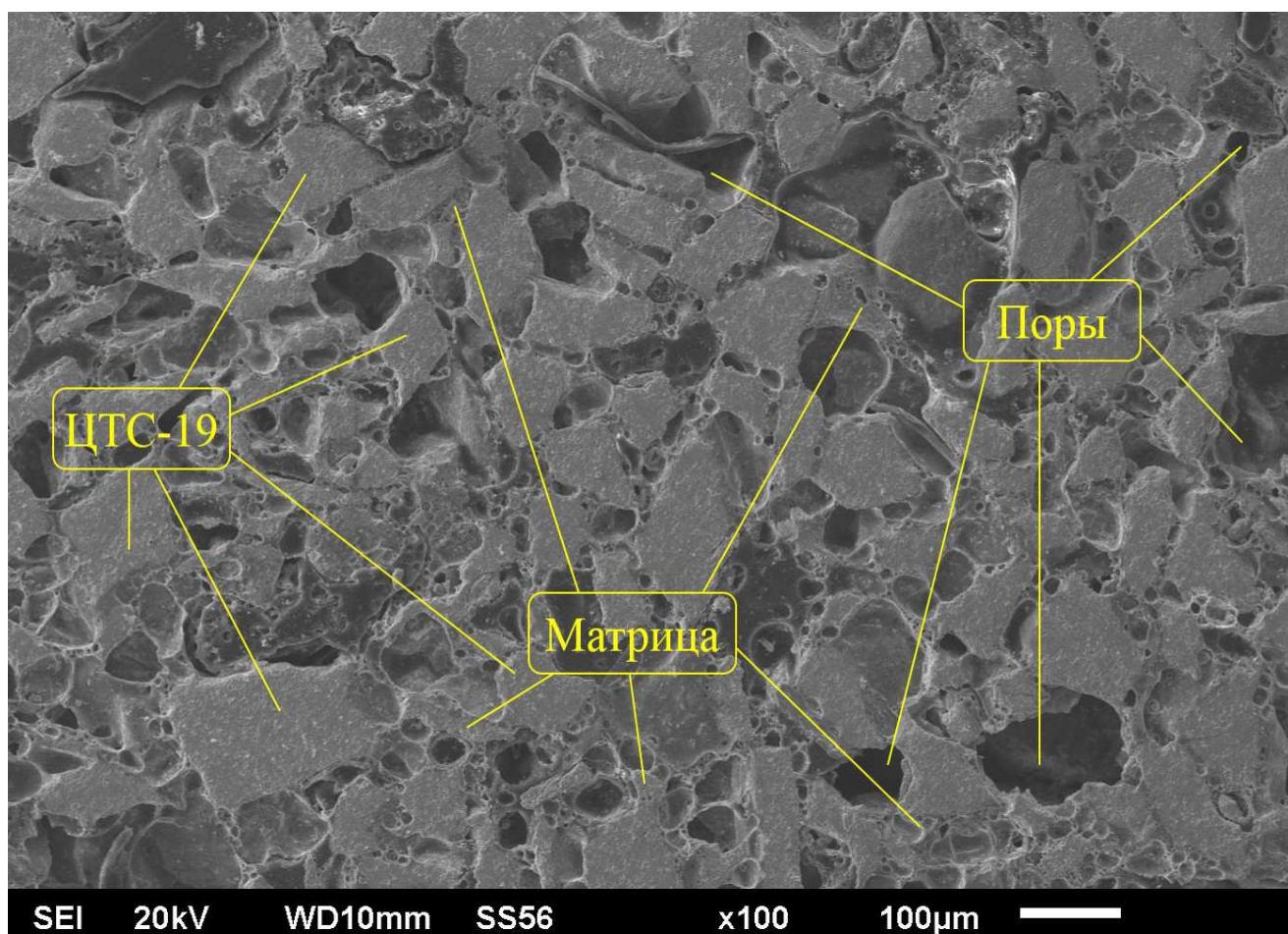


Рисунок 4.2 — Непрессованный композит при увеличении $\times 100$

Дальнейшие исследования были проведены при увеличении $\times 500$. Электронная микрофотография полученной структуры приведена на рисунке 4.3. По-

лученное изображение показывает, что пористость полученного материала невозможно определить по результатам простого анализа изображения. Каждая стенка между более крупными порами содержит большое количество более мелких пор, выступающих в роли дополнительного демпфера между частицами пьезокерамического наполнителя. Это указывает на то, что порообразование происходит во всём объёме связующего, т. е. значительную роль в структурообразовании играет пылевидная фракция ЦТС.

Также на микрофотографии отчётливо видно, что использованный в качестве наполнителя ЦТС-19 также является пористым. Этот факт необходимо учитывать в последующих вычислениях диэлектрической проницаемости структурных составляющих исследованных композиционных материалов.

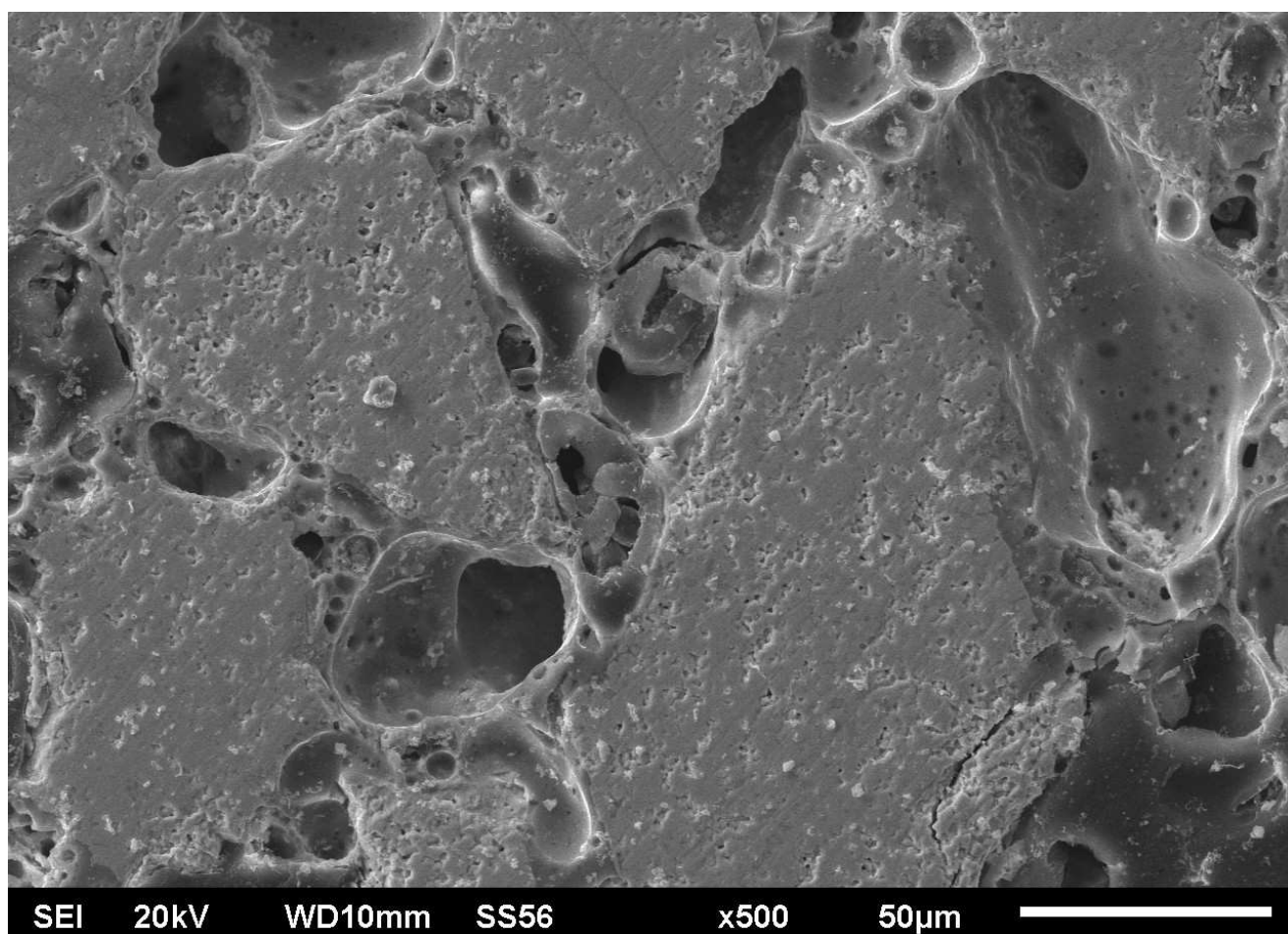


Рисунок 4.3 — Непрессованный композит при увеличении $\times 500$

Для сфотографированного участка поверхности проведена ЭДС двух видов: интегративная по всей площади и составление карты пространственного распре-

деления химических элементов на исследованной поверхности. Спектр и результаты его автоматического распознавания в ПО приведены на рисунке 4.4. Красным на рисунке отмечены элементы, наличие которых согласно алгоритму ПО находится в пределах погрешности расчёта. Наличие следовых количеств железа и никеля обусловлено наличием примеси в исходных компонентах материала — составляющих цинкфосфатного цемента.

Важно, что в процессе расчёта не установлено наличие в материале стронция, кальция, ниобия, магния, кремния и висмута. Как показывает ручной анализ спектра с использованием ПО Peakaboо [148, 149] и сведений базы данных [150], основная причина невозможности выявить тот или иной элемент — близость и наложение пиков из-за большого количества входящих в состав материала элементов. Наиболее выражено наложение пиков для электронных оболочек $Zr L$ и $P K$, наблюдаемого в интервале около 2 кэВ, также наложения наблюдаются для спектров $Na K$ и $Zn L$; $P K$ и $Nb L$; $Ba L$, $Ti K$ и $P K$. Поэтому хотя энергодисперсионный анализ, проведённый интегрально по всей площади материала, позволяет получить общие сведения о качественном и полуколичественном составе материала, не может быть использован для точного количественного анализа многокомпонентной системы с большим числом перекрывающихся характеристических спектров. Для данного образца из-за перекрытия пиков невозможно определить наличие ниобия и стронция, являющихся неотъемлемыми компонентами ЦТС-19, при этом в системе ошибочно определяется барий, пики излучения которого близки к пикам титана.

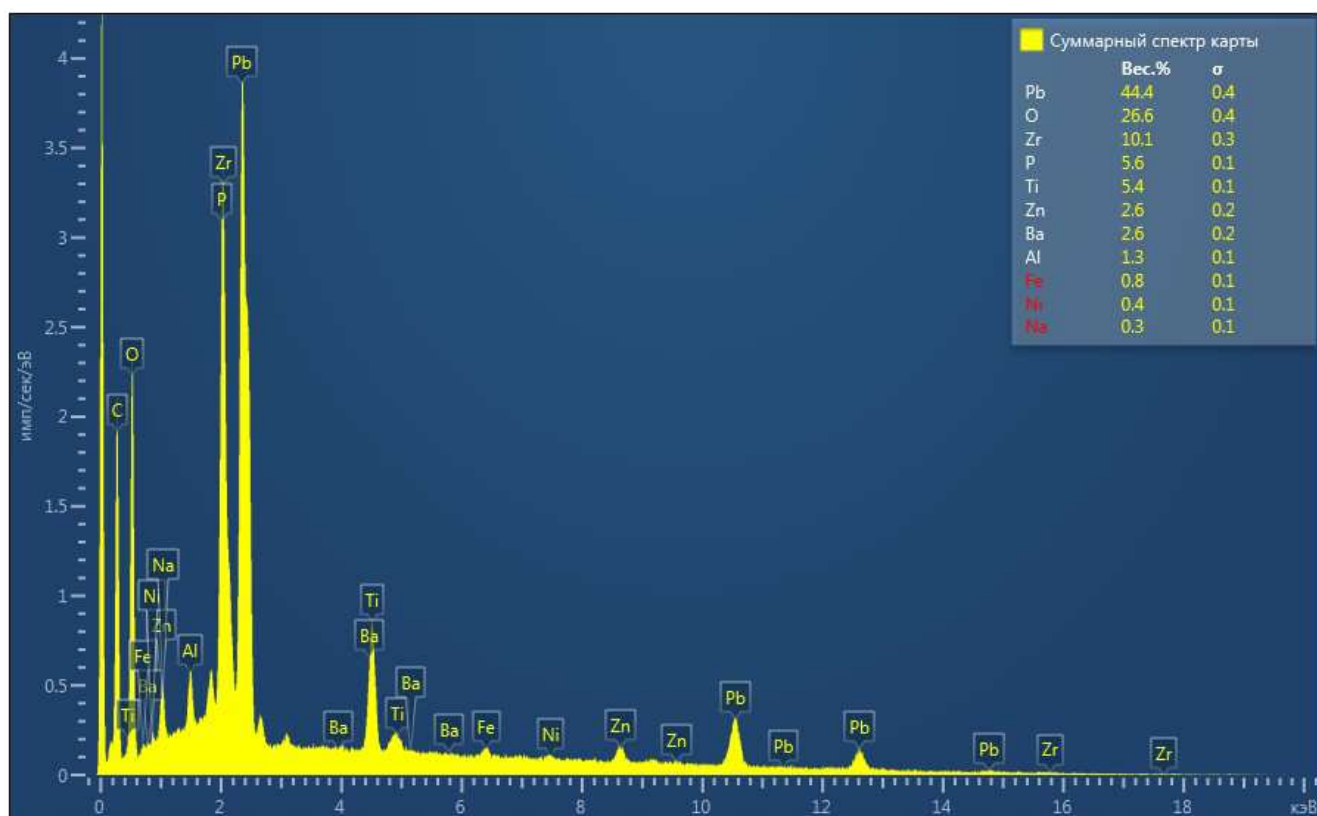


Рисунок 4.4 — Рентгенофлуоресцентный спектр и результаты автоматизированного количественного анализа элементного состава образца непрессованного композита при увеличении $\times 500$

Результаты построения карты распределения химических элементов на поверхности материала приведены на рисунке 4.5. В автоматическом режиме ПО электронного микроскопа определило, что материал содержит (в порядке убывания интенсивности сигнала) Pb, Zr, P, O, C, Ti, Al, Zn, Fe, т. е. основные составляющие ЦТС и цинкфосфатного цемента, а также углерод. Последний входит в состав эпоксидной смолы и напылён дополнительно, максимум его концентрации наблюдается в крупных порах, поэтому при анализе состава материала его допустимо не учитывать.

Высокие концентрации составляющих ЦТС-материал элементов (Pb, Zr, Ti, O) совпадают в общем виде с зёрнами наполнителя. Концентрация титана (и ложно распознанного бария) в материале матрицы минимальна, что прямо свидетельствует о минимальном химическом взаимодействии цинкфосфатного связующего и этих компонентов ЦТС. Хотя концентрация свинца максимальна в гранулах на-

полнителя, он также представлен во всех регионах материала матрицы, что свидетельствует об участии свинца в процессах её отверждения.

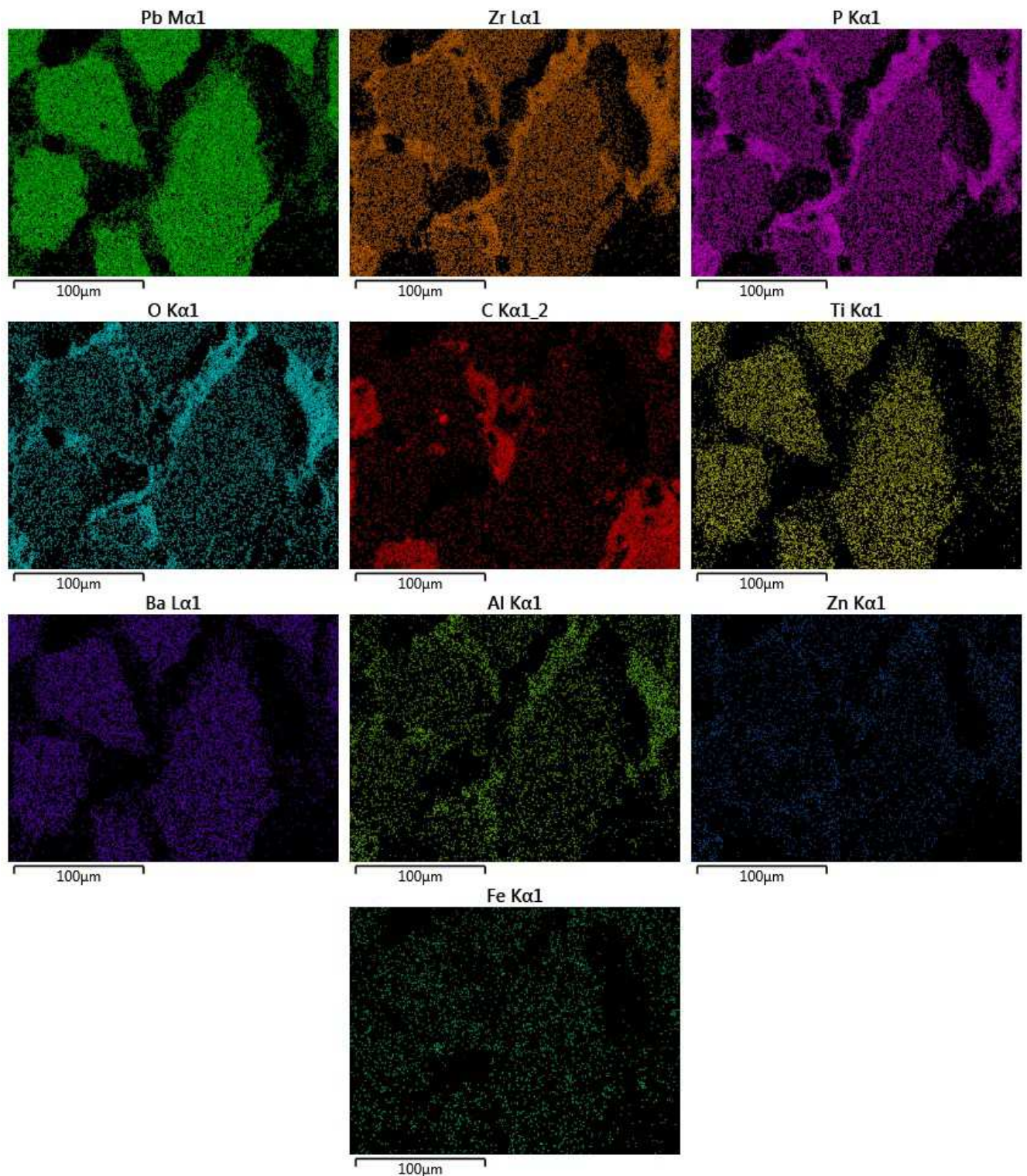


Рисунок 4.5 — Карты распределения химических элементов на поверхности образца непрессованного композита при увеличении $\times 500$

Необычно высокая концентрация циркония в матрице обусловлена наложением совпадающих пиков характеристического излучения Zr и Р, из-за чего две карты распределения химических элементов практически идентичны. Для сравнения, близкий к цирконю по химическим свойствам, но менее активный титан практически отсутствует в материале матрицы. Поэтому, хотя полностью исключать активное взаимодействие содержащегося в ЦТС циркония с ОФК нельзя, вероятность протекания реакции в этом направлении крайне мала.

Несмотря на все описанные выше ограничения, полученные результаты убедительно подтверждают химическое взаимодействие между свинцом, содержащимся в ЦТС, и ОФК. Исходя из того, что причина газовыделения в материале матрицы — взаимодействие ОФК и свинца, а также того, что порообразование протекало во всём объёме матрицы, порообразование вызвано в том числе наличием активной пылевидной фракции ЦТС.

Микрофотография непрессованного композита при увеличении $\times 8000$ приведена на рисунке 4.6. Изображение показывает участок на границе матрицы (расположена слева) и пьезокерамического наполнителя (расположен справа). Даже в отсутствие травления у последнего можно увидеть границы кристаллитов, особенно в местах выкрашивания, в то время как материал матрицы выглядит значительно более однородным.

Также на рисунке приведена пересекающая границу между структурными составляющими линия, вдоль которой было проведено исследование интенсивности излучения каждого из автоматически определённых элементов, составляющих исследуемый образец материала.

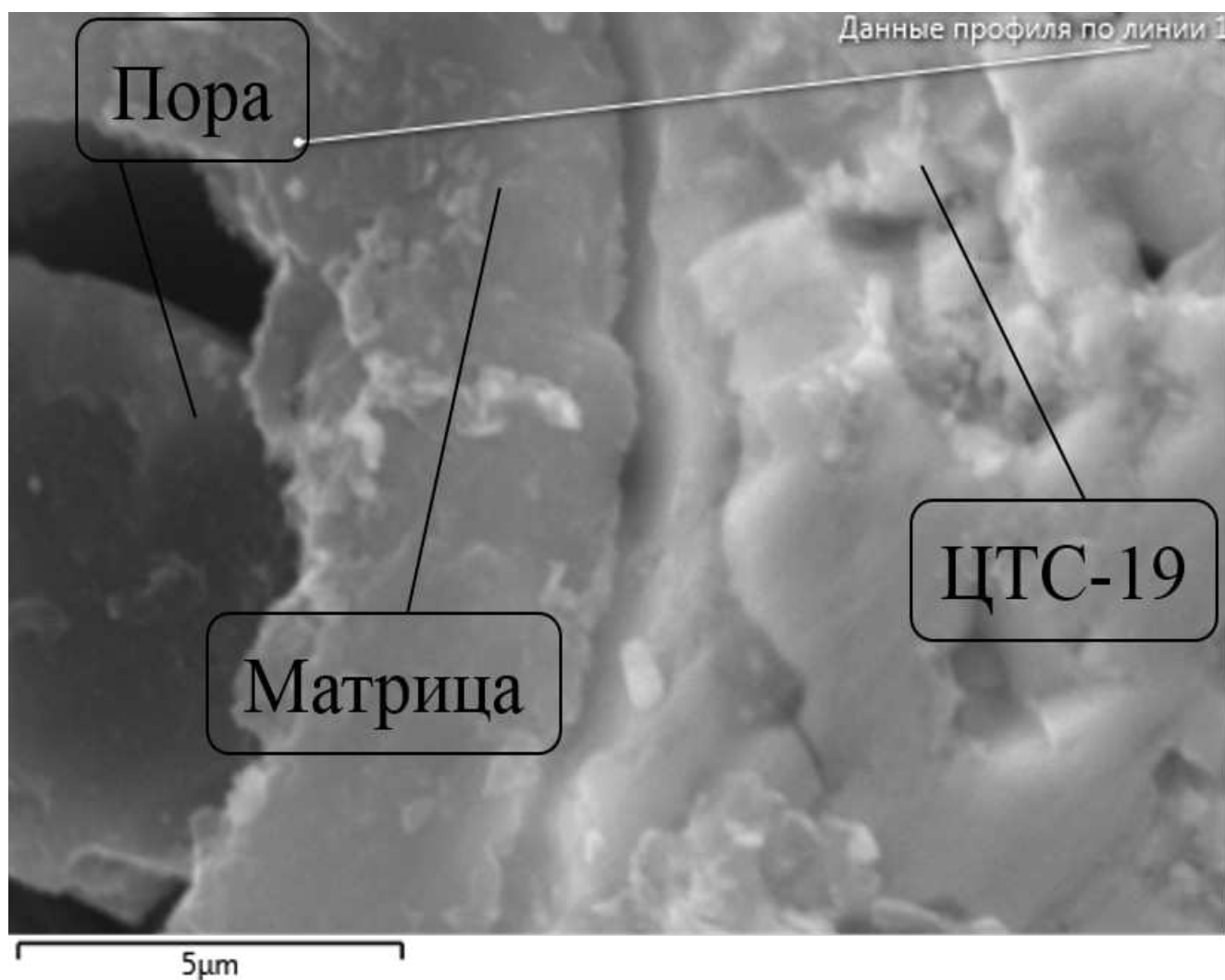


Рисунок 4.6 — Непрессованный композит при увеличении $\times 8000$

Карты распределения автоматически определённых в ходе анализа химических элементов (кроме углерода, но с примесным железом) на всём участке приведены на рисунке 4.7.

Распределение элементов по площади исследованной поверхности аналогично полученному при увеличении $\times 500$: картина распределения Zr и P идентична в виду перекрытия пиков, свинец присутствует как в материале наполнителя, так и в материале матрицы, другие элементы связующего и наполнителя представлены преимущественно в соответствующих структурных составляющих.

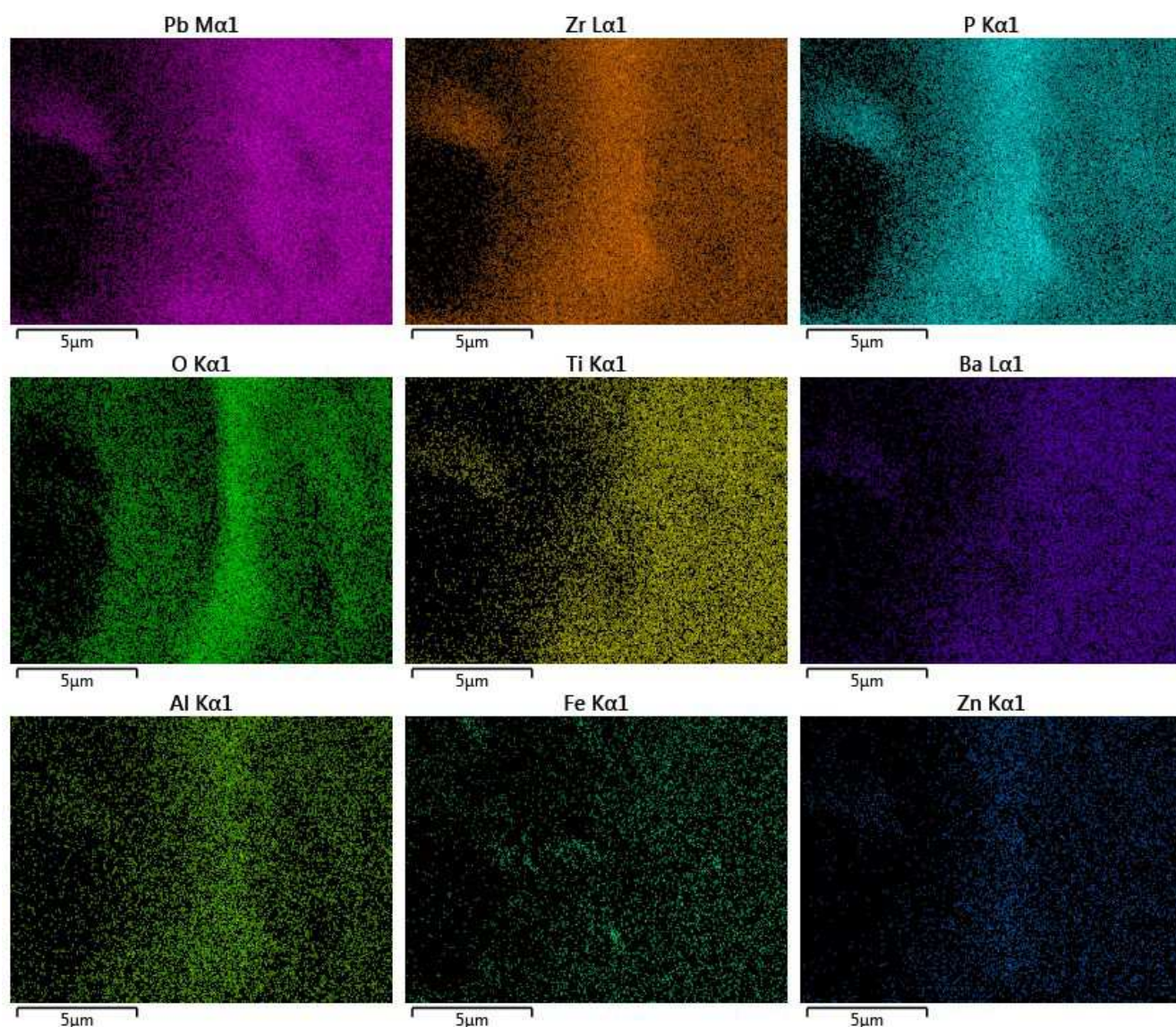


Рисунок 4.7 — Карты распределения химических элементов на поверхности образца непрессованного композита при увеличении $\times 8000$

Распределение интенсивности характеристического излучения вдоль линии и фрагмент электронной микрофотографии приведены на рисунке 4.8. Линии интенсивности пропорциональны концентрации химического элемента в каждой конкретной точке на линии, но для расчёта концентраций приведённых данных недостаточно, т. к. необходимо учитывать коэффициенты чувствительности и внутреннего поглощения [151]. Первый индивидуален для каждого элемента и определяется отдельно, второй зависит от размеров, формы и микрорельефа исследуемого образца. Также является очевидным, что различные участки исследуемой поверхности находятся на разном удалении от объектива микроскопа, что может

влиять на интенсивность отражённого характеристического излучения. Тем не менее, качественный анализ графиков позволяет установить некоторые особенности взаимодействия ЦТС и ФС.

Выше было отмечено, что углерод не является основным компонентом смеси и присутствует на спектрах из-за использования для подготовки шлифа эпоксидной смолы и напыления углеродного слоя. В связи с тем, что повышенное содержание углеродсодержащих фаз приурочено к порам, спектр интенсивности излучения углерода позволяет уточнить рельеф исследуемой поверхности.

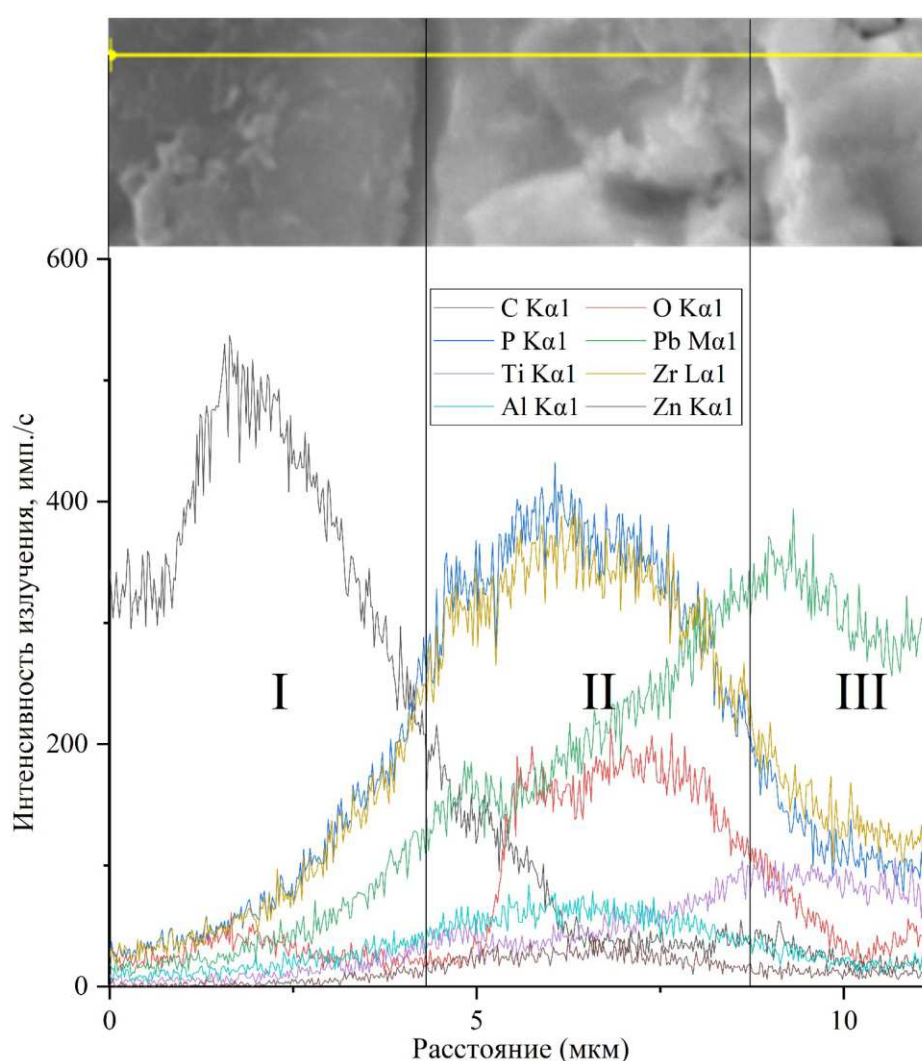


Рисунок 4.8 — Спектры интенсивности характеристического излучения элементов
вдоль линии

По совокупности данных ЭДС и электронной микроскопии можно разделить исследованный профиль на три участка. Участок I соответствует поре и материалу

матрицы. Основными компонентами на этом участке являются углерод, фосфор и свинец, наблюдается слабый локальный максимум кислорода. Регистрируемый избыток углерода обусловлен рельефом поверхности: материал матрицы от начала профиля до 2,5 мкм соответствует поверхности поры, залитой эпоксидной смолой. По мере приближения к границе раздела структурных составляющих наблюдается монотонный рост интенсивности излучения Pb и P (Zr?) и падение интенсивности излучения C, обусловленные приближением материала матрицы к наблюдателю и уменьшением толщины слоя эпоксидной смолы на наблюдаемом участке.

На участке II максимума достигает интенсивность излучения, соответствующего цирконию и фосфору. Как и для двухмерных карт распределения элементов, на исследуемой поверхности для спектра профиля характерно почти полное совпадение линий интенсивности излучения P и Zr. Если руководствоваться близостью концентраций циркония и титана в чистой ЦТС и тем, что химическая активность титана и циркония различается незначительно, то наиболее вероятно, что на участке II преимущественным является содержание P, на участке III — Zr. Наблюдаемый на рисунке максимум интенсивности излучения кислорода связан с возможным максимумом интенсивности излучения фосфора в виду небольшого размера иона P^{5+} и большого количества связываемого фосфором кислорода. Скачок на графике интенсивности излучения кислорода и резкое падение интенсивности излучения углерода около 5 мкм обусловлены рельефом исследуемой поверхности — перепадом высот при переходе от поры к грануле.

На то, что участку II соответствует преимущественно материал матрицы, указывает также наличие слабо выраженных максимумов интенсивности характеристического излучения компонентов связующего, отсутствующих в наполнителе — алюминия и цинка. Значительная интенсивность излучения Pb прямо указывает на то, что свинец активно взаимодействует с ФС.

Незначительный рост интенсивности излучения Ti на участке II может указывать либо на слабое, но имеющее место растворение титана в ФС, либо на наличие в составе матрицы остатков титана и циркония, образовавшихся при взаимодействии пылевидной фракции ЦТС с содержащейся в связующем ОФК.

Участку III соответствует материал наполнителя, что подтверждается достижением максимума интенсивности излучения Pb и близостью линий интенсивности Zr и Ti. Снижение интенсивности излучения этих элементов обусловлено рельефом поверхности частицы наполнителя — удалением материала исследуемой поверхности от фокусной плоскости, что видно на фотографии микроструктуры.

Плавное убывание интенсивности излучения Zn и Al на этом участке указывает на то, что при подготовке поверхности шлифа произошёл перенос материала матрицы на поверхность наполнителя. Перегиб на графике интенсивности излучения кислорода обусловлен рельефом образца.

Наибольший интерес представляет участок II, являющийся с наибольшей вероятностью переходным между фосфатной матрицей и пьезокерамическим наполнителем. В совокупности высокая концентрация свинца, фосфора и кислорода свидетельствует о том, что на участке II имело место интенсивное взаимодействие ЦТС и ФС с образованием свинецфосфатных соединений.

Источником свинца в матрице может быть материал наполнителя, откуда Pb может диффундировать при взаимодействии со связующим, или пылевидная фракция ЦТС, которую невозможно удалить при подготовке гранул пьезокерамики. Также нельзя исключать и комбинации двух указанных факторов.

4.2.2 Электронная микроскопия прессованного композита на основе ЦТС-19 и ОФК

Микроскопическое исследование прессованного композита на основе ЦТС-19 и ОФК проведено на том же оборудовании, что и для непрессованного композита, при увеличениях $\times 100$ и $\times 2000$. Размер частиц наполнителя — от 125 до 250 мкм. При увеличении $\times 2000$ также получены результаты полуколичественного исследования элементного состава, карты распределения химических элементов на поверхности материала и профили интенсивности излучения различных элементов вдоль линии.

Электронная микрофотография прессованного композита приведена на рисунке 4.9. Главное отличие от непрессованного композита — значительно снижен-

ная пористость и другой характер распределения пор. Во влажной однородной массе непрессованного композита при химическом взаимодействии компонентов без дополнительного механического воздействия происходит увеличение объёма системы и одновременное высыхание, фиксирующее вспученную структуру. Прессуемый композит уплотняется при формовании, что обуславливает отсутствие крупной пористости, но остаточная пористость позволяет газам, образующимся при химическом взаимодействии компонентов, беспрепятственно покидать смесь.

Основные источники пористости в прессованном композиционном материале, в отличие от материала, получаемого без прессования — неправильная форма частиц и внутреннее трение формовочной массы при прессовании. Дальнейшее увеличение давления прессования, как показывает опыт с материалом на основе ЦТС-19 и АХФС, не приводит к значительному росту плотности материала или резкому скачку пьезоэлектрических характеристик. Треснувшая частица наполнителя в левом верхнем углу на рисунке 4.9 и регион высокой пористости в центре показывают, что рост давления прессования приведёт только к разрушению частиц пьезокерамики без значительного уплотнения материала в целом. Анализ полученной микроструктуры показывает, что объёмная доля ЦТС-19 составляет $(60\pm 2)\%$.

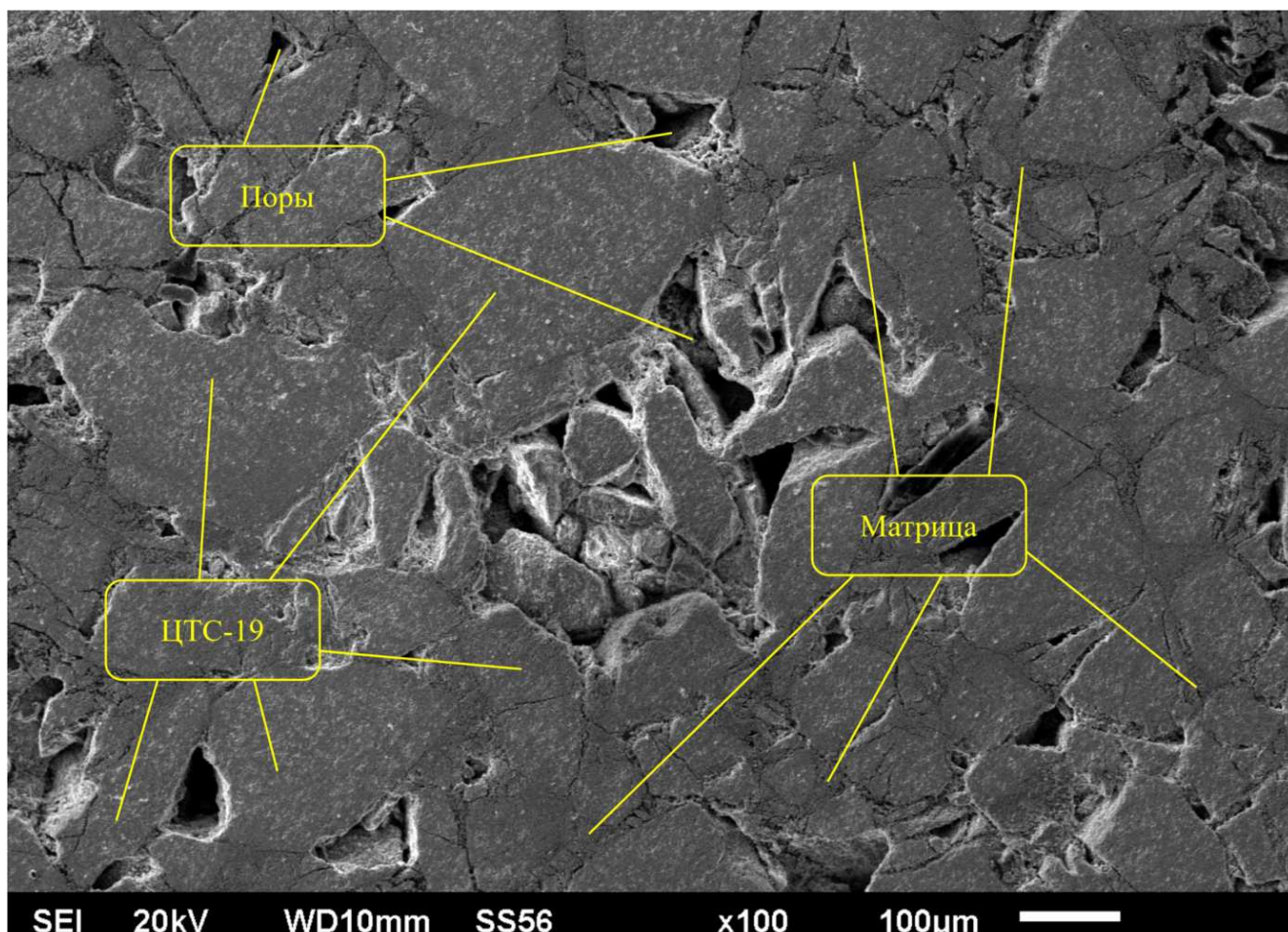


Рисунок 4.9 — Прессованный композит при увеличении $\times 100$

Микроструктура прессованного композита при увеличении $\times 2000$ приведена на рисунке 4.10. В левом нижнем и правом верхнем углах изображения находятся гранулы пьезокерамического наполнителя, что видно по частично выкрошившимся кристаллитам и оставшимся на их месте многогранным углублениям. Большую часть исследуемой поверхности составляют частицы различного размера. Наиболее крупные из находящихся в центре имеют ту же структуру поверхности, что пьезокерамика, наиболее мелкие значительно меньше зёрен, выкрошившихся из гранул ЦТС. Наиболее вероятно, что это частицы состава, близкого к составу матрицы, являющиеся либо её осколками, либо продуктами взаимодействия ОФК и пылевидной фракции ЦТС.

Распределённые в пространстве микропоры являются наиболее вероятной причиной ослабления поперечной чувствительности и, следовательно, роста d_h .

Полученная структура близка к требуемой с точки зрения критерия максимизации объёмной чувствительности.

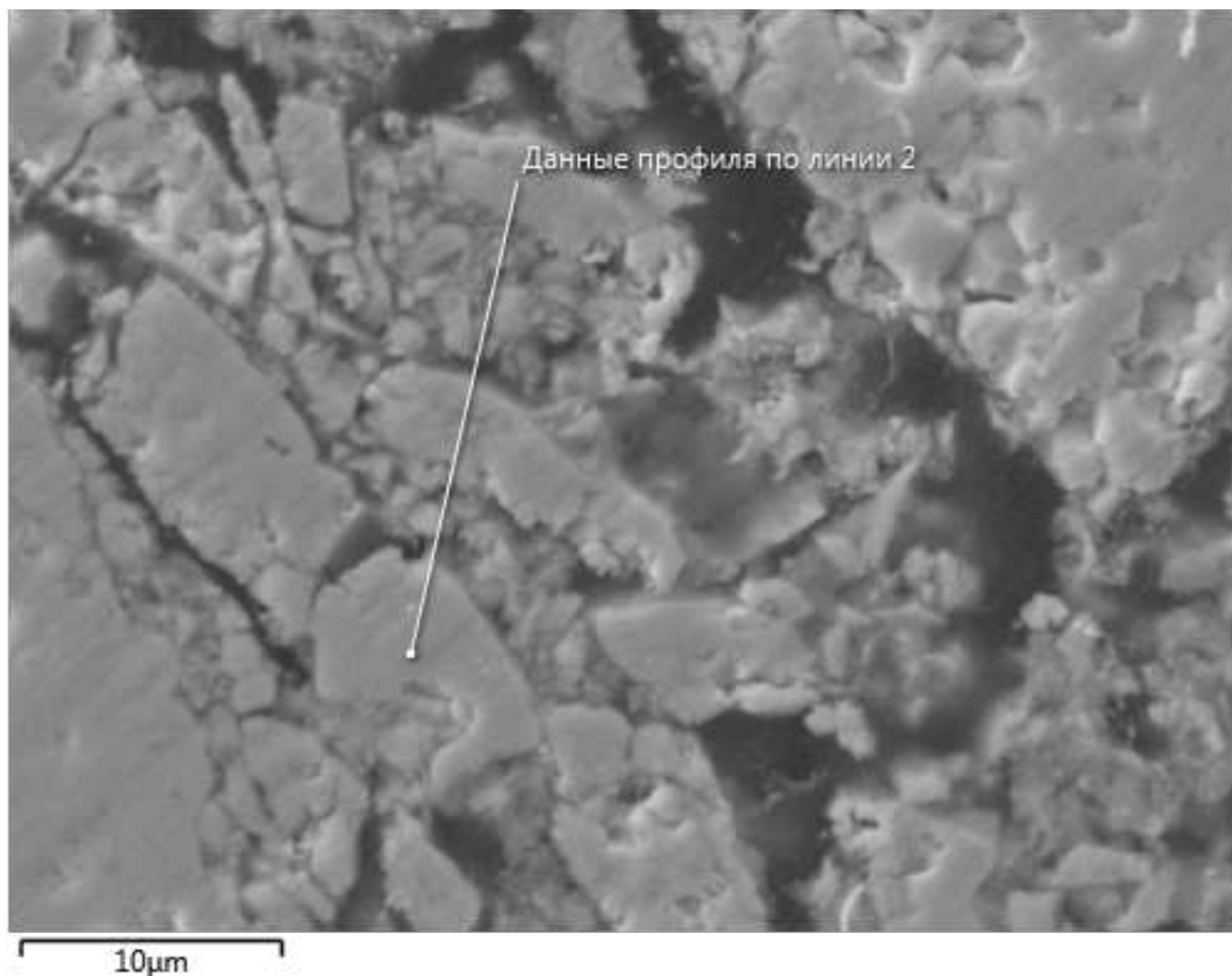


Рисунок 4.10 — Прессованный композит при увеличении $\times 2000$

Результаты ЭДС, рассчитанные программным обеспечением автоматически, приведены на рисунке 4.11. Как и в предыдущем спектре ЭДС по площади, из-за перекрытия пиков характеристического излучения в системе распознан отсутствующий в ней барий, но не распознаны стронция и ниобий. Элементный состав материала проще, чем у непрессованного композита, что обусловлено использованием в качестве связующего водного раствора ОФК, не содержащего дополнительных примесей. Тем не менее, из-за перекрытия пиков достоверность результатов количественного анализа находится под вопросом, и установленные ПО значения не могут быть использованы для дальнейших расчётов.



Рисунок 4.11 — Рентгенофлуоресцентный спектр и результаты количественного анализа элементного состава образца прессованного композита при увеличении $\times 2000$

Карты распределения химических элементов на исследованной поверхности приведены на рисунке 4.12. В виду перекрытия пиков Zr и P, Ti и Ba, главную ценность представляют карты распределения свинца, кислорода, углерода. Наличие последнего обусловлено присутствием в образце эпоксидной смолы, поэтому наибольшая его концентрация соответствует несплошностям.

Свинец распределён на всей исследованной поверхности сравнительно равномерно: его отсутствие регистрируется только в порах, а слабо выраженные максимумы соответствуют наиболее крупным частицам материала. Из этого следует, что мелкие частицы неправильной формы, составляющие основу матрицы материала, состоят преимущественно из соединений свинца.

Распределение кислорода в непрессованном и прессованном композитах значительно различается. В первом имеет место ярко выраженный максимум концентрации, приуроченный к переходной зоне на границе матрицы и наполнителя, во втором имеют место только слабо выраженные минимумы концентрации кислорода в месте расположения пор. Наиболее вероятная причина этого — более од-

нородное распределение продуктов взаимодействия ЦТС и ОФК в объёме прессованного материала.

Углерод, как и при исследовании непрессованного композита, соответствует порам, т. е. участкам пониженной концентрации и интенсивности характеристического излучения остальных элементов.

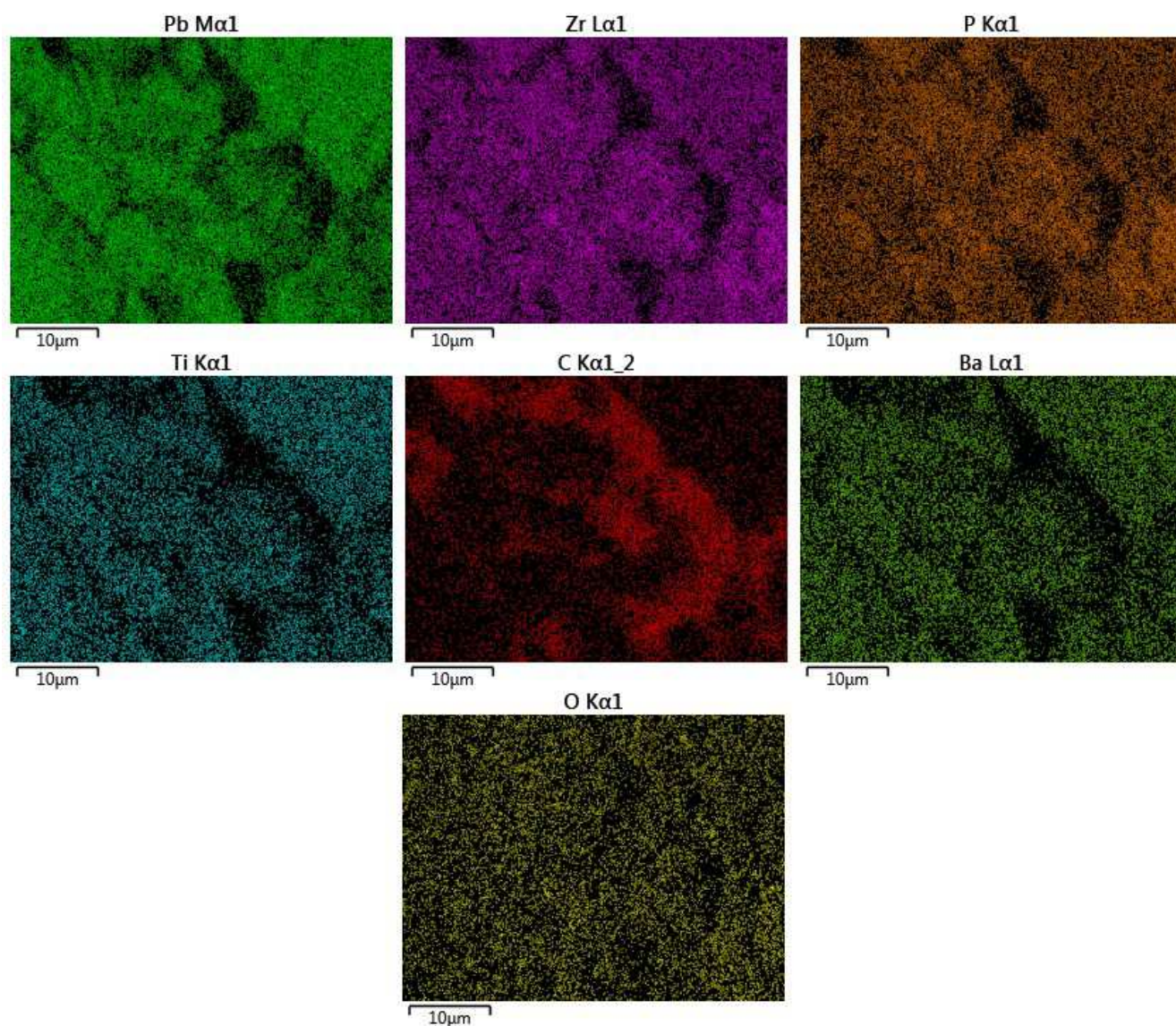


Рисунок 4.12 — Карты распределения химических элементов на поверхности образца прессованного композита при увеличении $\times 2000$

Результаты исследования состава вдоль линии приведены на рисунке 4.13. В связи с тем, что электронная микрофотография даёт полное представление о рельефе исследованной поверхности, из рисунка исключён спектр углерода.

На микроструктуре и спектрах различимы 5 участков.

Участки I, III и V соответствуют частицам пьезокерамического наполнителя и максимумам интенсивности характеристического излучения свинца. Также на этих участках значительно сближаются графики интенсивности излучения Zr и Ti, что указывает на близость их концентрации. Исходя из того, что Zr и Ti являются электронным аналогами, вклад фосфора в интенсивность спектра, который может быть отнесён как к Zr, так и к P, и его концентрацию следует считать на этих участках минимальной.

На участках II и IV представлен мелкозернистый материал матрицы, которому соответствуют минимумы содержания свинца и слабо выраженные максимумы содержания циркония или фосфора. Спектры излучения Zr (P?) и Ti на этих участках отдаляются, указывая на то, что основной вклад в интенсивность линий Zr и P на этих участках вносит фосфор, концентрация циркония невелика. Содержащиеся на участках II и IV локальные максимумы содержания свинца приурочены к мелким включениям ЦТС в материал матрицы.

Обнаружение пиков интенсивности характеристического излучения Ti на участках, соответствующих материалу матрицы, подтверждает тезис о том, что в формировании материала матрицы также принимает участие пылевидная фракция ЦТС.

Наблюдаемые результаты косвенно подтверждают, что продуктами реакции являются образующиеся при взаимодействии ОФК и ЦТС оксидные фазы, содержащие фосфор, свинец и небольшие количества циркония и титана.

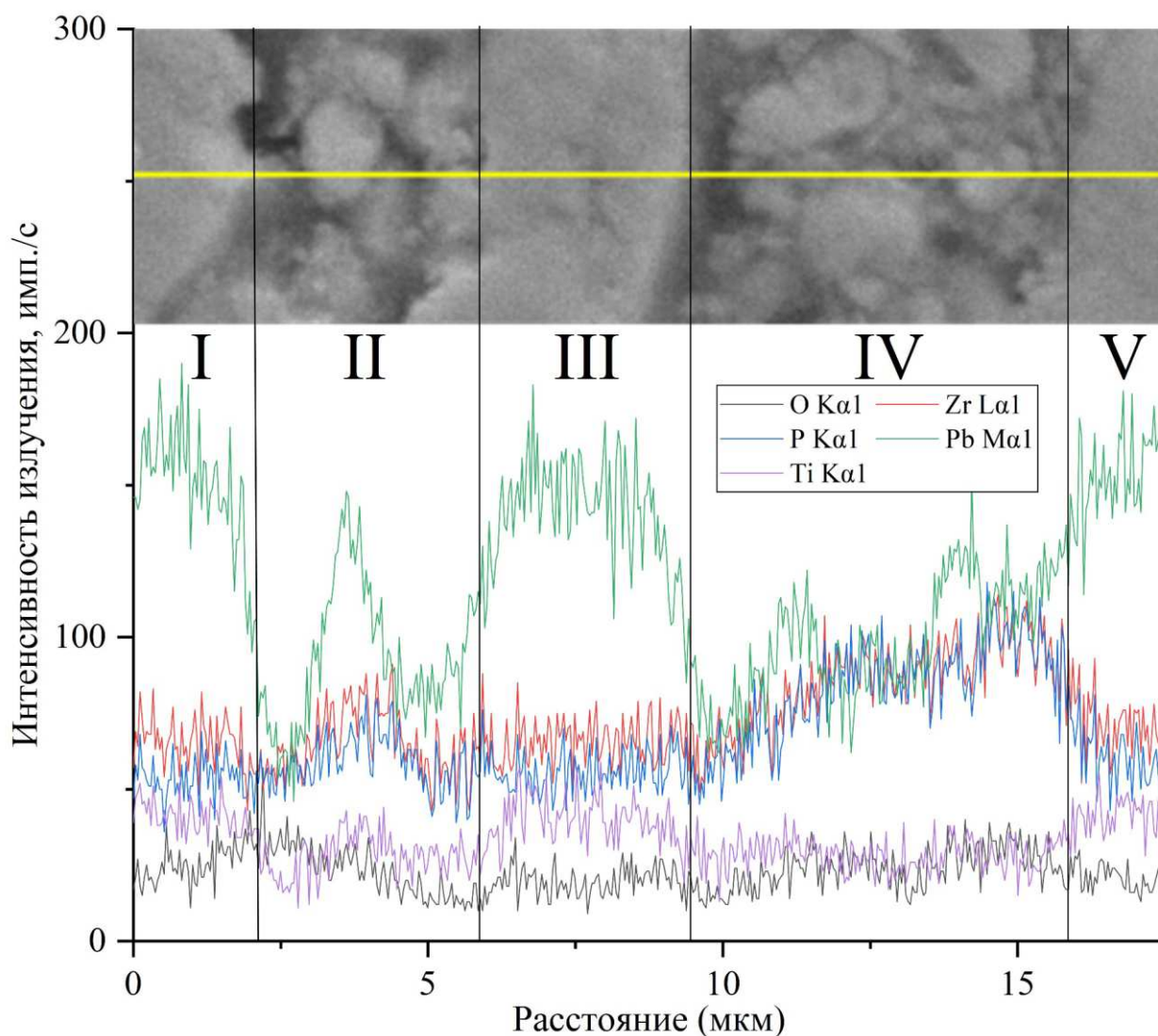


Рисунок 4.13 — Спектры интенсивности характеристического излучения элементов вдоль линии

4.2.3 Выводы по результатам электронной микроскопии

Исходя из результатов электронной микроскопии и ЭДС непрессованного и прессованного композитов и исследования характеристик композита в системе «ЦТС-19—ОФК», можно сделать следующие выводы:

- существенный рост объёмной чувствительности по заряду d_h обусловлен характером распределения и формой пор, образовавшихся в композите на основе ЦТС и чистой ОФК;
- ЦТС химически взаимодействует как с чистой ОФК, так и со связующими на основе кислых фосфатов;

- взаимодействие ЦТС и ФС является экзотермической реакцией, сопровождающейся интенсивным газовыделением и вспучиванием материала при использовании влажных формовочных масс;

- регулирование соотношения Ж/Т и условий взаимодействия ЦТС и ФС позволяет управлять микроструктурой материала;

- существенный вклад во взаимодействие ЦТС и ФС вносит пылевидная фракция наполнителя, присутствующая даже в наиболее грубых наполнителях, получаемых дроблением;

- основные химические элементы, составляющие продукты взаимодействия ЦТС и ФС — свинец и фосфор, точное количественное соотношение которых невозможно установить в виду перекрытия пиков характеристического излучения фосфора и циркония;

- титан и цирконий, содержащиеся в ЦТС, минимально взаимодействуют или не взаимодействуют с ФС, но могут присутствовать в матрице материала в виде чистых оксидов или компонентов фосфатных фаз как продукт распада частиц пылевидной фракции ЦТС, из которых при взаимодействии с ФС диффундировал свинец.

Несмотря на то, что полученные результаты позволяют установить качественный элементный состав продуктов взаимодействия ЦТС и ФС, ограничения метода ЭДС и особенности спектров элементов системы не дают возможности определить их точное количественное соотношение. Также электронная микроскопия и ЭДС не дают никаких сведений о кристаллической структуре, фазовом составе и фазовых переходах в системах на основе ЦТС и ФС. Вместе с тем, именно процессы фазообразования играют ключевую роль при формировании функциональных характеристик фосфатных композитов, как было показано при исследовании влияния термической обработки на характеристики материалов на основе ОФК и АХФС с ЦТС-наполнителем.

Основной метод исследования кристаллической структуры и фазового состава материалов — рентгеновская дифракция. Поэтому дальнейшая работа связа-

на с использованием РФА для установления фазового состава и его эволюции при термическом воздействии.

4.3 Рентгенофазовые исследования

Рентгенофазовый анализ материалов основан на дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решётке материала. Для поликристаллических материалов и порошков дифракцию описывает закон Вульфа-Брегга [152]. В настоящей работе рентгеновская дифрактометрия реализована с использованием дифрактометра Empyrean (Malvern Panalytical, США). Анализ полученных данных проведён с использованием метода Ритвельда, реализованного в свободно распространяемом ПО GSAS-II [153, 154].

Исследование фазового состава проведено при различных температурах для трёх серий образцов: чистого ЦТС-19, ЦТС-19 с 30 масс. % водного раствора ОФК концентрации 85 % и ЦТС-19 с 30 масс. % АХФС. Во всех трёх экспериментах ЦТС-19 предварительно спечён до плотности не менее $7,5 \text{ г/см}^3$, раздроблен до размера частиц не более 0,5 мм и подвергнут помолу в планетарной шаровой мельнице по режиму, использованному при приготовлении наполнителя для пьезоэлектрического покрытия. Гранулометрический состав полученного порошка приведён на рисунке 2.1. В рамках настоящего эксперимента помол ЦТС-19 и увеличение соотношения Ж/Т проведены для увеличения выхода продуктов реакции, что необходимо для более достоверного определения их структуры.

При смешивании ЦТС-19 и ФС наблюдалось слабое тепловыделение и получены густые быстро сохнущие на воздухе суспензии. Высохшие суспензии растерты в фарфоровой ступке до размера частиц менее 125 мкм и подвергнуты рентгеновскому исследованию вместе с чистым материалом ЦТС-19, представлявшим собой контрольный образец. Смеси материалов ЦТС-19 и ФС разделены на две части, подвергавшиеся при исследовании нагреву со скоростью $50 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ и $2 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Снятие рентгенограмм проведено при 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные рентгенограммы скорректированы с учётом рассеяния и поглощения рентгеновского излучения стенками камеры.

4.3.1 Структурные превращения в ЦТС-19 при нагреве

На рисунке 4.14 приведены рентгенограммы ЦТС-19 при различной температуре. Рентгеновское исследование ЦТС-19 необходимо для получения контрольных данных о фазовом составе и структуре основного компонента исследуемых композитов. В общедоступной базе данных Crystallography Open Database отсутствует эталонная карточка материала ЦТС-19, ближайшим аналогом является $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,525}\text{Ti}_{0,475})\text{O}_3$ (номер карточки — 1532051, данные впервые опубликованы в работе [155]).

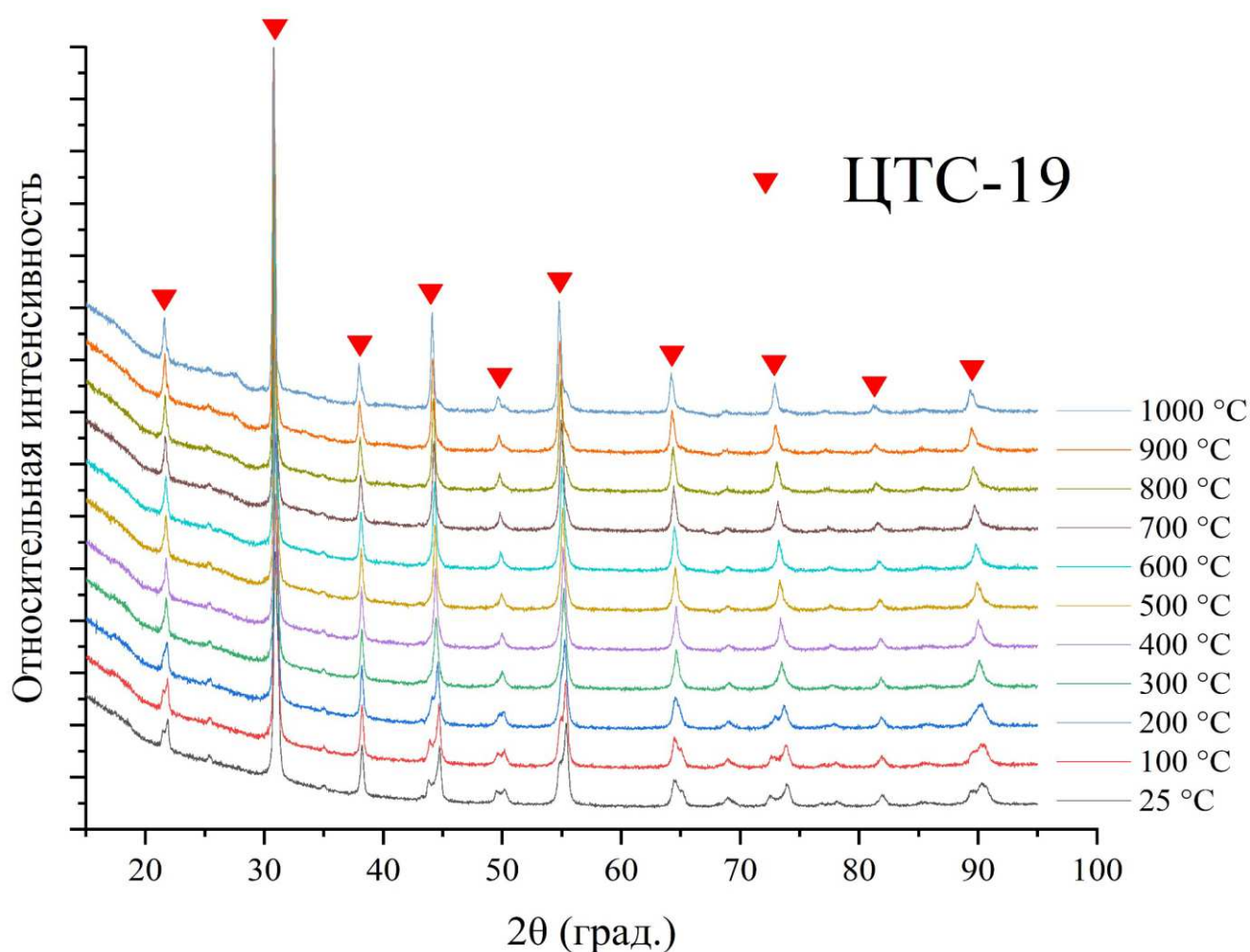


Рисунок 4.14 — Скорректированные рентгенограммы ЦТС-19 при различных температурах

Для более точного определения параметров кристаллической решётки с использованием метода Ритвельда необходимо знать точный количественный химический состав исследуемого материала и расположение атомов в кристаллической

решётке. Состав ЦТС-19 описывает формула $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ [43]. В перовскитовой структуре ABO_3 , которую имеет ЦТС-19, позицию А занимают ионы Pb^{2+} и Sr^{2+} , В — Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} . Введение двух ионов Nb^{5+} приводит к появлению одной вакансии V_{A}^{2+} [41]. С учётом подвижности ионов Pb^{2+} вакансии образуются именно на месте нахождения свинца. Для компенсации возможного недостатка свинца относительно равновесного для данного состава количества в состав вводят до 3 масс. % избыточного PbO сверх стехиометрии, но он не заполняет вакансии, возникшие в процессе компенсации избыточного положительного заряда в позиции В. Исходя из этого, составу одной элементарной ячейки ЦТС-19 с учётом образования вакансий соответствует формула $\text{Pb}_{0,9394}\text{Sr}_{0,0488}(\text{Zr}_{0,5175}\text{Ti}_{0,4589}\text{Nb}_{0,0235})\text{O}_3$. Пространственные координаты атомов в ячейке позаимствованы из указанной карточки Crystallography Open Database.

Для чистого ЦТС-19 методом Ритвельда установлена атомно-кристаллическая структура и значения параметров кристаллической решётки при различных температурах, использованные для последующего анализа дифрактограмм смесей ЦТС-19 и ФС. Выявленные параметры согласуются с таковыми для ЦТС с соотношением $\text{Zr}:\text{Ti} = 53:47$ [156, 157, 155] и приведены (включая рассчитанное теоретическое значение плотности монокристалла заданной стехиометрии) в таблице 4.1. Также для каждой рассчитанной системы в таблице приведён показатель Goodness of Fit (GoF) — безразмерная величина, характеризующая близость рассчитанной с использованием метода Ритвельда аппроксимации к реальной дифрактограмме. Чем ниже значение GoF, тем более точным считается расчёт. Для рентгенофазового анализа удовлетворительным считается значение GoF не более 5.

Как видно из таблицы 4.1, рассчитанные значения GoF являются удовлетворительными, что свидетельствует о корректности расчётов. Косвенным подтверждением правильности проведённого расчёта является также то, что при 300 °С и более высокой температуре наблюдается кристаллическая решётка кубической сингонии, что согласуется с данными о значении температуры Кюри ЦТС-19, составляющей 290 °С.

Таблица 4.1 — Параметры решётки ЦТС-19 при различных температурах

Температура, °C	Сингония	GoF	Группа симметрии	a , Å	c , Å	ρ , г/см ³
25	тетрагональная	2,09	$P4mm$	4,056136	4,126269	7,7855
100	тетрагональная	2,05	$P4mm$	4,05971	4,121352	7,7811
200	тетрагональная	2,4	$P4mm$	4,065425	4,112267	7,7763
300	кубическая	2,85	$Pm3m$	4,06064		7,7783
400	кубическая	2,63	$Pm3m$	4,082152		7,7697
500	кубическая	3,1	$Pm3m$	4,085175		7,7524
600	кубическая	3,07	$Pm3m$	4,08869		7,7324
700	кубическая	3,69	$Pm3m$	4,09277		7,7093
800	кубическая	3,23	$Pm3m$	4,096951		7,6858
900	кубическая	3,28	$Pm3m$	4,101182		7,662
1000	кубическая	3,03	$Pm3m$	4,105782		7,6363

4.3.2 Взаимодействие ЦТС-19 и ОФК

Рентгенограммы продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ОФК в интервале температур от 25 до 1000 °C включительно приведены на рисунках 4.15 и 4.16. Исходя из характера полученных графиков, можно выделить три основных этапа в эволюции структуры продуктов взаимодействия: от комнатной температуры до 300 °C, от 300 до 800 °C и свыше 800 °C.

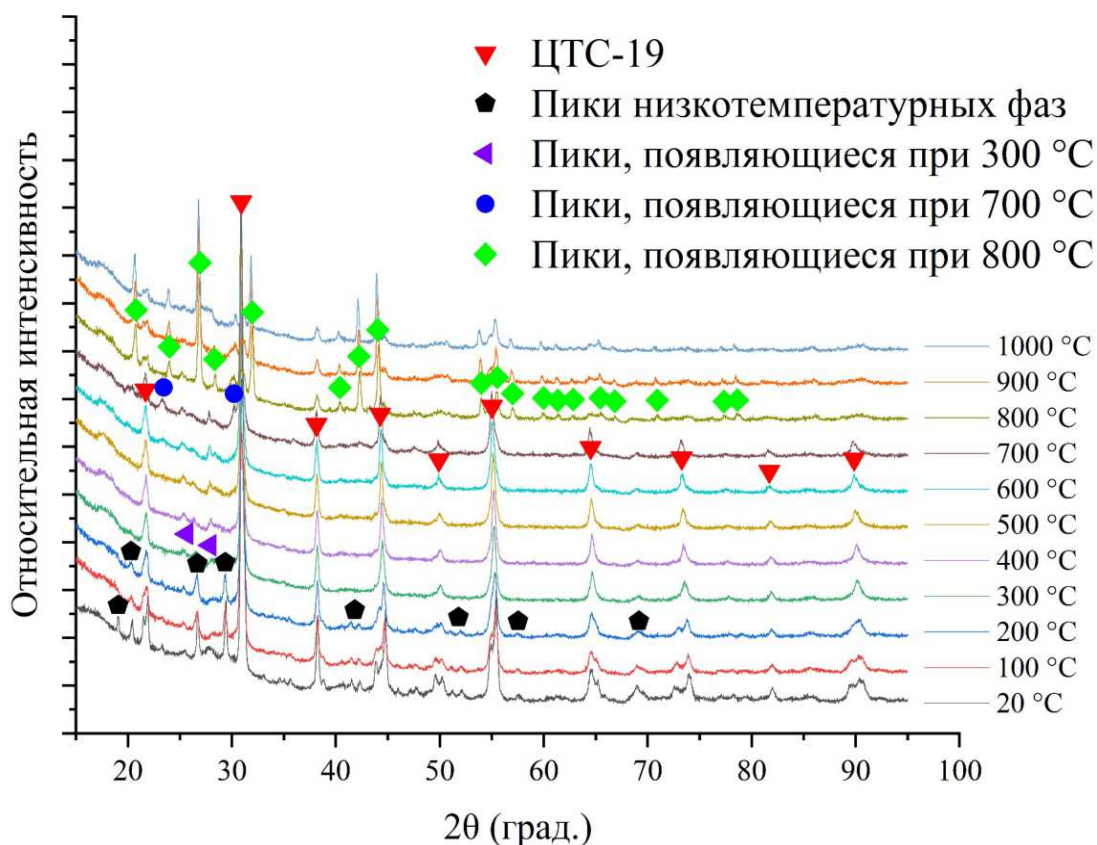


Рисунок 4.15 — Рентгенограммы ЦТС-19 — ОФК (скорость нагрева 2 °C/мин)

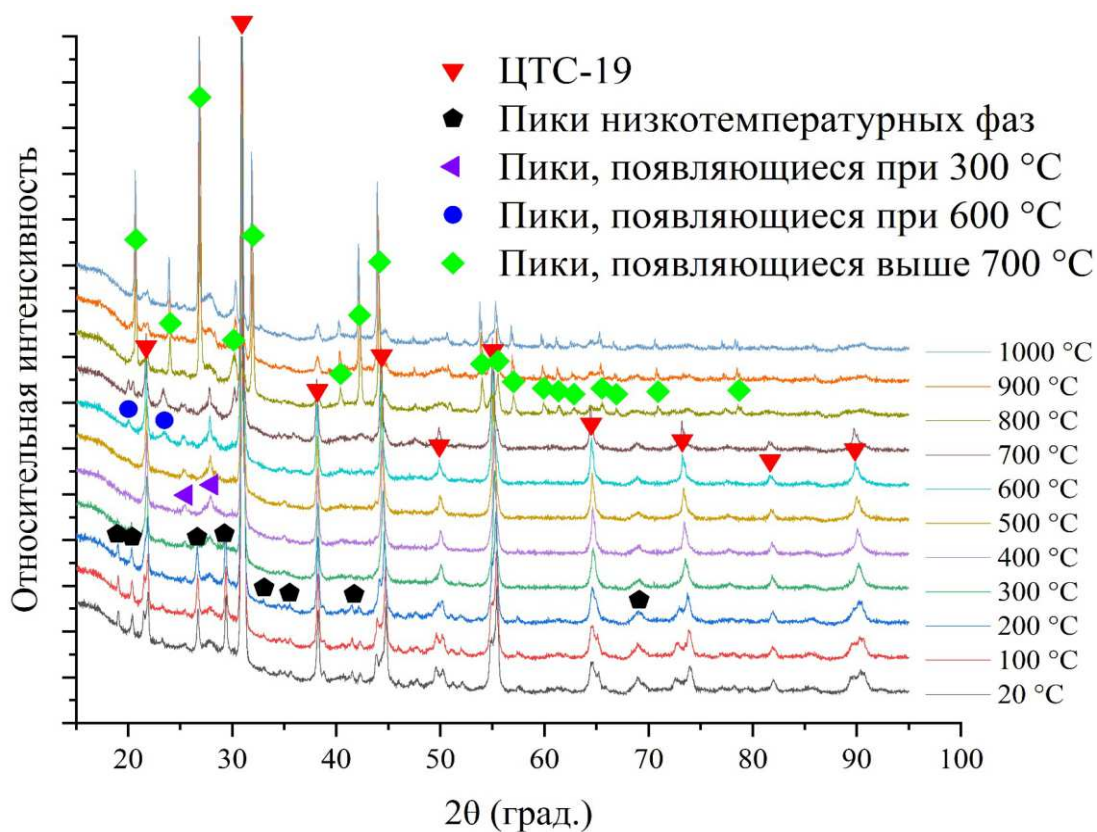


Рисунок 4.16 — Рентгенограммы ЦТС-19 — ОФК (скорость нагрева 50 °C/мин)

На **первом этапе** кроме выявленных характерных пиков ЦТС-19 наблюдаются побочные пики и неравномерный фон во всём исследованном интервале. При нагреве свыше 200 °С пики исчезают, происходит сглаживание фона. Наличие побочных хорошо различимых пиков свидетельствует об образовании кристаллических фаз неизвестной природы. Исчезновение побочных пиков начинается свыше 200 °С, при 300 °С следы кристаллического вещества обнаруживаются только при скорости нагрева 50 °С/мин, при которой пики побочной кристаллической составляющей при более низких температурах также имеют более высокую интенсивность. Зависимость процесса фазообразования от скорости нагрева и отсутствие следов побочных фаз при нагреве свыше 400 °С свидетельствует о том, что продукты взаимодействия ЦТС-19 и ОФК при низких температурах имеют гидратную природу и аморфизируются при удалении воды.

На **втором этапе** взаимодействия ЦТС-19 и ОФК также имеет место зависимость кристаллической структуры фаз, образующихся в рассматриваемой системе, от скорости нагрева. Основным компонентом на этом этапе продолжает оставаться ЦТС-19.

При нагреве со скоростью 2 °С/мин доминирующей составляющей остаётся ЦТС-19, мелкие пики, свидетельствующие о наличии небольшого количества другой фазы, наблюдаются в интервале между 25 и 30 град., при этом координаты пиков не соответствуют фазам, образующимся и исчезающей на первом этапе взаимодействия компонентов. Пики дополнительных фаз становятся более выраженными при 700 °С, также появляется слабый пик слева от основного пика ЦТС-19. Следовательно, при медленном нагреве происходит формирование новой кристаллической фазы. Рассматриваемый температурный интервал также соответствует температурам стеклования фосфатных систем [16].

Нагрев со скоростью 50 °С/мин на втором этапе также приводит к образованию кристаллического вещества с тем же расположением пиков, что и при нагреве со скоростью 2 °С/мин. Пики образующейся фазы выражены более отчётливо, чем при медленном нагреве, что свидетельствует о том, что она обладает более выраженной кристаллической структурой. Таким образом, изменение скорости нагрева

при термической обработке позволяет регулировать структуру продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ОФК от преимущественно аморфной до частично кристаллизованной.

Третий этап характеризуется радикальным изменением рентгенограмм: в интервале от 800 °С исчезают пики ЦТС-19 как при медленном, так и при быстром нагреве. У ЦТС-19 без дополнительных компонентов вплоть до 1000 °С рентгенограммы не претерпевают подобных изменений, следовательно, исчезновение ЦТС-19 обусловлено взаимодействием с продуктами высыхания ОФК. Растворение ЦТС-19 наблюдается только после 700 °С, т. е. в температурном интервале, соответствующем интенсивному испарению оксида свинца. Активный свинец, таким образом, взаимодействует с ОФК, и в общем виде распад ЦТС-19 можно считать завершённым к 800 °С.

Как и на втором этапе, скорость нагрева не оказывает качественного влияния на фазовый состав продуктов взаимодействия в рассматриваемой системе, но быстрый нагрев обуславливает более выраженное кристаллическое строение образующихся фаз, выражающееся в большей интенсивности наблюдаемых пиков на рентгенограммах.

В виду того, что при температуре ниже 800 °С все фазы, кроме ЦТС-19, выражены крайне слабо, попытка определить количественный и качественный состав продуктов взаимодействия предпринята только для систем при температурах 800, 900 и 1000 °С, имеющих большое количество новых кристаллических фаз.

Из-за неизвестного количества фаз в системе невозможно использовать расчётные методы для определения параметров кристаллической решётки с дальнейшим подбором по ним кристаллических фаз на основе открытых источников.

Поэтому при проведении анализа по методу Ритвельда были выбраны наиболее близкие гипотетические фазы (помимо ранее исследованного ЦТС-19), для которых имелись сведения в базе данных Crystallography Open Database: $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [158], $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [159], ZrP_2O_7 [160, 161], TiP_2O_7 [162], NbPO_4 [163], ZrO_2 [164], TiO_2 [165]. Из перечисленных соединений сведения о кристаллической структуре при интересующих температурах имеются только для TiO_2 , а использо-

вание метода Ритвельда для уточнения параметров кристаллических решёток указанных фаз приводило в процессе расчёта к отказу в виду неопределённости фазового состава исследуемой системы и шума на дифрактограмме. Относительное соотношение интенсивности наиболее выраженных пиков в исследуемом образце наиболее близко к таковому для чистого диоксида титана [165], но никакое изменение параметров кристаллической решётки TiO_2 не позволило достичь точного соответствия.

Таким образом, установление фазового состава материала при нагреве до температуры свыше 700°C на данном этапе исследований не представляется возможным. Тем не менее, полученный результат подтверждает, что ЦТС взаимодействует с ОФК, а при активации массопереноса, обусловленного интенсивным испарением Рb ЦТС при нагреве до 700°C , и достаточном количестве фосфатных фаз, полностью растворяется.

4.3.3 Взаимодействие ЦТС-19 и АХФС

При дифракционном исследовании взаимодействия ЦТС-19 с АХФС также обнаруживается три температурных интервала: от комнатной температуры до 600°C включительно, около 700°C и свыше 700°C .

На протяжении всего **первого этапа** не обнаруживаются уверенно никакие дополнительные кристаллические фазы, кроме ЦТС-19, хотя на рентгенограммах имеет место крайне слабо выраженный пик между 25 и 30 град. Наличие слабо выраженного пика постороннего кристаллического вещества свидетельствует о том, что продукты взаимодействия ЦТС-19 и АХФС более аморфны в сравнении с продуктами взаимодействия ЦТС-19 и ОФК, что в целом характерно для АХФС и материалов на его основе как систем с более сложным химическим составом, обуславливающим поликонденсационный механизм отверждения.

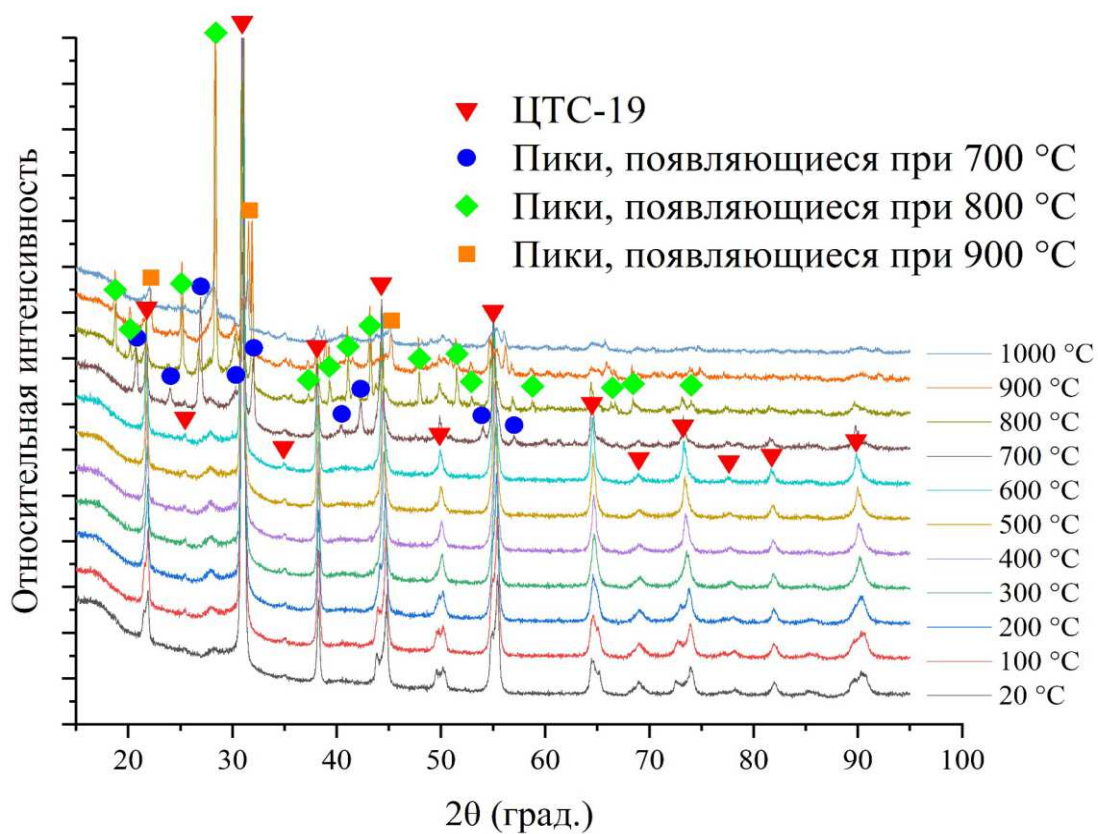


Рисунок 4.17 — Рентгенограммы ЦТС-19 — АХФС (скорость нагрева 2 °C/мин)

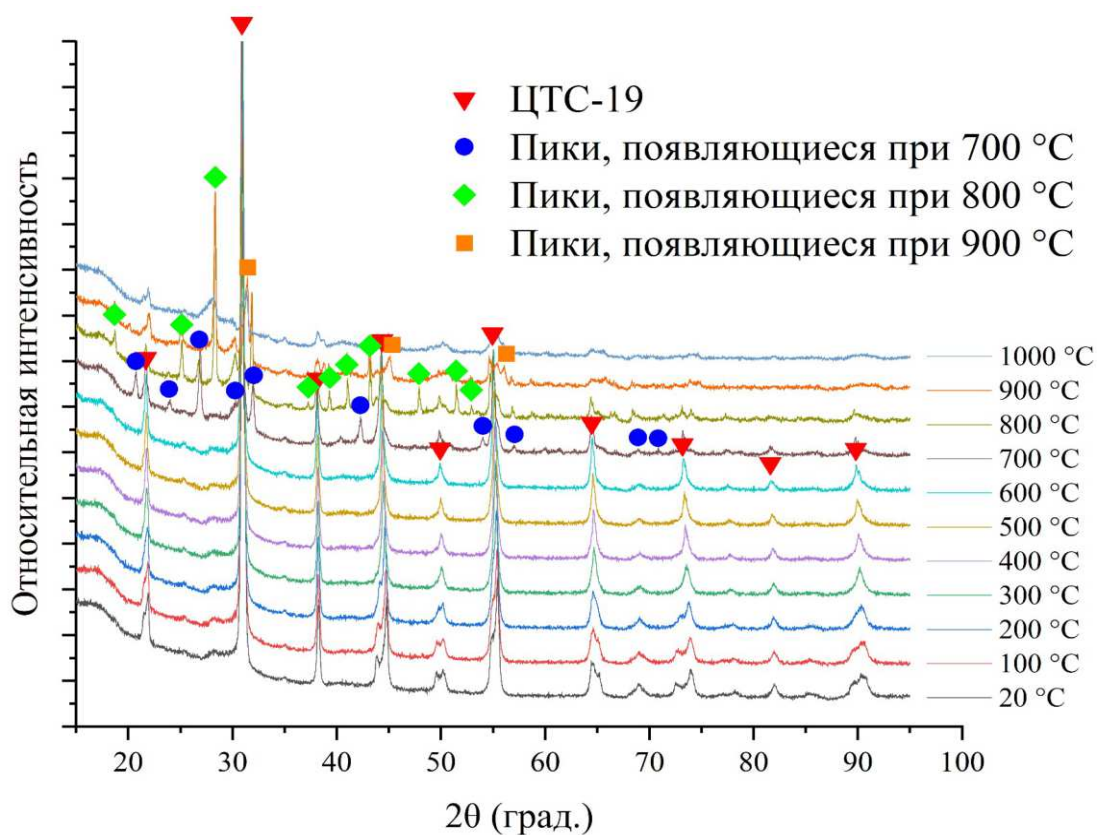


Рисунок 4.18 — Рентгенограммы ЦТС-19 — АХФС (скорость нагрева 50 °C/мин)

Второй этап, имеющий место около 700 °С, характеризуется образованием в системе кристаллического вещества. Продукты взаимодействия ЦТС-19 и АХФС представляют собой либо фазу со сложным кристаллическим строением, либо совокупность большого числа отдельных кристаллических фаз. При анализе рентгенограмм по методу Ритчевельда в расчёт также включены данные фосфата алюминия тридимитовой структуры при 593 К — максимальной температуре, при которой в открытых источниках для фосфата алюминия имеются данные [166]. Тем не менее, присутствия AlPO_4 — основной фазы, образующейся при нагреве и отверждении АХФС — не наблюдается. Это подтверждает, что между АХФС и ЦТС-19 происходит химическое взаимодействие с образованием фаз, не выявляемых при нагреве ни в чистом ЦТС-19, ни в чистом АХФС. Образование этих кристаллических продуктов наблюдается только при 700 °С, т. е. при температуре начала интенсивного испарения активного оксида свинца из ЦТС, как и при взаимодействии ЦТС-19 и ОФК.

При скорости нагрева 50 °С/мин пики продуктов взаимодействия ЦТС-19 и АХФС выражены менее интенсивно, чем при скорости нагрева 2 °С/мин. Две наиболее вероятные причины наблюдаемого влияния скорости нагрева: конечная скорость диффузии оксида свинца из ЦТС, обуславливающая меньшее содержание продукта в системе, и более равновесный характер процесса, протекающего при низкой скорости нагрева. В виду того, что для снятия каждой рентгенограммы проводилась выдержка при постоянной температуре, более вероятно, что меньшее содержание кристаллических фаз обусловлено меньшим количеством диффундировавшего в матричный материал свинца.

На **третьем этапе** происходит ещё одно фазовое превращение: часть фаз, образовавшихся на втором этапе, исчезает или меняет структуру, о чём свидетельствует изменение рентгенограмм. При 800 °С всё ещё существует кристаллический ЦТС-19, но появляется в большом количестве новая фаза, пики которой не встречались при более низкой температуре и близки по угловым координатам к пикам новой фазы, образующимся при взаимодействии ЦТС и ОФК.

При температуре 900 °С ЦТС-19 почти полностью исчезает, пики фазы, образовавшейся при 800 °С, несколько сглаживаются. При 1000 °С вне зависимости от скорости нагрева образец испытывает интенсивную усадку, а пики с рентгенограмм практически полностью исчезают, что свидетельствует об аморфизации материала. Как и при взаимодействии ЦТС-19 и ОФК, скорость нагрева материала влияет только на относительную интенсивность пиков и не отражается на качественном характере их распределения.

Отсутствие кристаллических низкотемпературных продуктов взаимодействия ЦТС-19 и АХФС обусловлено частичным замещением ОФК в связующем и большей склонностью АХФС аморфизироваться при отверждении. Причина оплавления материала при 1000 °С — сложный химический состав исходной системы, из-за чего она склонна к образованию легкоплавких фаз и структурных составляющих. Хотя анализ полученных данных не позволяет установить точный фазовый состав продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ФС, он достаточен для определения температурных интервалов фазовых превращений в системе.

4.4 Установление диэлектрических характеристик продуктов взаимодействия материалов

Результаты ЭДС и рентгенофазового анализа не позволяют достоверно установить фазовый состав продуктов химического взаимодействия ЦТС-19 и ОФК. При невозможности использования методов непосредственного определения фазового состава применение могут найти косвенные методики, основанные на количественном исследовании макроструктуры и макроскопических характеристик. Из макроскопических характеристик материала наиболее чувствительной к качественному и количественному составу является диэлектрическая проницаемость K_{33}^T . Это обусловлено тем, что значения K_{33}^T пьезоэлектрической керамики, воздуха и материала матрицы, составляющих все рассмотренные композиты, различаются более чем на порядок, из-за чего изменение объёмной доли пьезокерамики сопровождается резким изменением проницаемости композита в целом.

Количественное описание взаимосвязи плотности и диэлектрической проницаемости многофазных материалов зависит от числа слагающих материал структурных составляющих. Двухфазный диэлектрический материал связности 0-3 описывают следующие уравнения [167]:

$$K_{33\text{eff}}^T = K_{33m}^T + \phi_i (K_{33i}^T + K_{33m}^T) \frac{1}{\phi_i + \frac{1}{3}(1 - \phi_i) \left[\frac{K_{33i}^T}{K_{33m}^T} (1 - \phi_i) + \phi_i + 2 \right]}, \quad (4.1)$$

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_i \phi_i + \rho_m (1 - \phi_i), \quad (4.2)$$

где $K_{33\text{eff}}^T$, K_{33m}^T , K_{33i}^T — диэлектрическая проницаемость композиционного материала в целом, матрицы и включения,

ϕ_i — объёмная доля включения,

ρ_{eff} , ρ_m , ρ_i , — плотность композиционного материала, матрицы и включения, г/см³.

Для описания взаимосвязи характеристик трёхфазного материала связности 0-3-0 используют следующие уравнения [168]:

$$K_{33}^T = K_{33m}^T + \phi_i (K_{33i}^T + K_{33m}^T) \frac{1}{\phi_i + \frac{1}{3}(1 - \phi_i) \left[\frac{K_{33i}^T}{K_{33m}^T} (1 - \phi_i) + \phi_i + 2 \right]} +$$

$$+ \phi_1 \left[K_{331}^T - K_{33m}^T + \phi_i (K_{33i}^T - K_{33m}^T) \frac{1}{\phi_i + \frac{1}{3}(1 - \phi_i) \left[\frac{K_{33i}^T}{K_{33m}^T} (1 - \phi_i) + \phi_i + 2 \right]} \right] \times$$

$$\times \frac{1}{\phi_1 + \frac{1}{3}(1 - \phi_1) \left[\frac{K_{331}^T}{K_{33m}^T} (1 - \phi_1) + \phi_1 + 2 \right]}, \quad (4.3)$$

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_i \phi_i + \rho_1 \phi_1 + \rho_m (1 - (\phi_i + \phi_1)), \quad (4.4)$$

где $K_{33\text{eff}}^T$, K_{33m}^T , K_{33i}^T , K_{331}^T — диэлектрическая проницаемость композиционного материала, первого включения, второго включения, матрицы,

ϕ_i , ϕ_1 — объёмные доли первого и второго включений,

ρ_{eff} , ρ_m , ρ_i , ρ_1 — плотность композиционного материала, матрицы, первого и второго включения, г/см³.

Для расчёта характеристик композиционного материала на фосфатной матрице, являющегося трёхфазным, необходимо предварительно рассчитать теоретическое значение диэлектрической проницаемости беспористой пьезокерамики ЦТС-19.

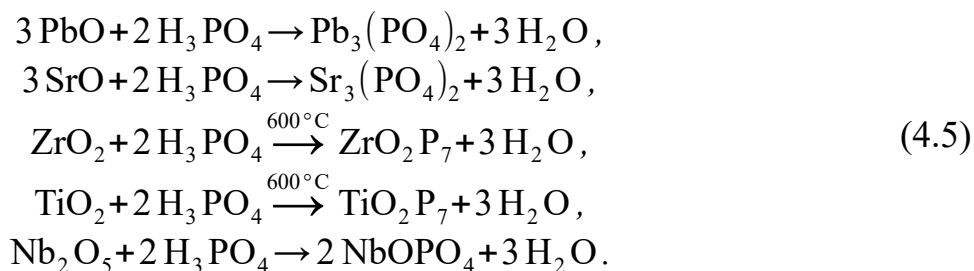
Формула (4.1) позволяет вычислить K_{33}^T двухфазного диэлектрического композиционного материала. Реальную монолитную пьезокерамику, являющуюся пористой, возможно рассматривать в качестве композиционного двухфазного материала связности 0-3, в котором в качестве матрицы выступает керамика, в качестве включений — воздух. Согласно данным таблицы 3.2 плотность спечённой ЦТС-19 составляет от 7,47 до 7,59 г/см³. Из результатов рентгенофазового анализа следует, что теоретическая плотность ЦТС-19 составляет 7,79 г/см³, исходя из формулы (4.2), пористость спечённой керамики ϕ_i составляет от 2,6 до 4,1 %. Если подставить в уравнение (4.1) в качестве K_{33eff}^T измеренное значение K_{33}^T спечённой монолитной керамики, находящееся в пределах от 1720 до 1974, в качестве K_{33i}^T — диэлектрическую проницаемость воздуха, приближенно равную 1,00059 [169], максимальная теоретически достижимая величина K_{33}^T беспористой ЦТС-19 составит от 1826 до 2049 (в среднем 1938). Данное значение использовано для дальнейших расчётов.

Известными по результатам макроскопических измерений и вычислений по формулам двухфазного композита являются значения плотности и диэлектрической проницаемости пьезоэлектрической структурной составляющей и трёхфазного композита в целом. Неизвестны значения объёмных долей пьезоматериала и воздуха, диэлектрической проницаемости и плотности материала матрицы, т. е. четыре переменных. Поэтому уравнения (4.3) и (4.4) недостаточны для определения плотности и диэлектрических характеристик материала матрицы. В связи с этим в дальнейших расчётах привлечены результаты исследования микроструктуры для определения объёмных долей структурных составляющих и гипотезы о химическом составе продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ФС для определения теоретической плотности матрицы.

Так как для этого необходимы результаты микроскопии, расчёт возможен только для материалов, для которых проводилось как исследование структуры, так и установление характеристик. В данном случае это композит «ЦТС-19—АХФС», количественная оценка микроструктуры которого проведена в процессе оптической микроскопии, и прессованный композит «ЦТС-19—ОФК» с размером частиц от 125 до 250 мкм.

Расчёт диэлектрической проницаемости прессованного композита на основе ЦТС-19 и ОФК основан на следующих соображениях.

Микроструктура прессованного композиционного материала системы «ЦТС-19—ОФК» приведена на рисунке 4.9. Доля частиц ЦТС-19 на исследованной поверхности составляет $(60 \pm 2) \%$. Расчёт плотности продуктов взаимодействия ОФК и ЦТС-19 исходит из того, что растворение ЦТС-19 в ОФК происходило равномерно без образования свободных оксидов компонентов, слагающих ЦТС-19, согласно уравнениям, основанным на данных работы [16]:



Если исходить из того, что химическая формула ЦТС-19 с учётом вакансий Pb, образующихся при введении Nb, имеет вид $\text{Pb}_{0,9394}\text{Sr}_{0,0488}(\text{Zr}_{0,5175}\text{Ti}_{0,4589}\text{Nb}_{0,0235})\text{O}_3$, то на один моль ЦТС-19 образуются 0,313 моль $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 0,016 моль $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, 0,518 моль $\text{ZrO}_2 \text{P}_7$, 0,459 моль $\text{TiO}_2 \text{P}_7$, 0,024 моль NbOPO_4 . Для каждого из продуктов взаимодействия известна теоретическая плотность, рассчитанная на основе структурных исследований:

- $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ — 7,44 г/см³ [158],
- $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ — 4,53 г/см³ [159],
- $\text{ZrO}_2 \text{P}_7$ — 3,14 г/см³ [160],
- $\text{TiO}_2 \text{P}_7$ — 3,05 г/см³ [162],
- NbOPO_4 — 11,13 г/см³ [163],

Исходя из количества вещества продуктов реакции и их теоретической плотности, теоретическая плотность продуктов взаимодействия ЦТС-19 и ОФК должна составлять 4,43 г/см³. Необходимо отметить, что результаты рентгенофазового анализа не позволяют подтвердить или опровергнуть, что низкотемпературные продукты взаимодействия ЦТС-19 и ОФК имеют приведённый выше состав ввиду их аморфной структуры. Вместе с тем, плотность аморфной фазы не может значительно отличаться от плотности равновесной кристаллической структуры, существующей при той же температуре.

Если подставить значения измеренной плотности композиционного материала, теоретической плотности материала матрицы и ЦТС-19, объёмной доли ЦТС-19 в уравнение (4.4), то рассчитанное значение пористости (объёмной доли воздуха) будет варьироваться в пределах от 10 до 14,7 %.

С учётом рассчитанных характеристик диэлектрическая проницаемость материала матрицы композита системы «ЦТС-19—ОФК» составляет от 22,67 до 74,54 при решении уравнения (4.3) относительно K_{33m}^T . Такой значительный разброс в значениях обусловлен разбросом в исходных данных, в частности, диэлектрической проницаемости чистого ЦТС-19, плотности и пористости композиционного материала. Тем не менее, порядок рассчитанного значения свидетельствует о том, что продукты взаимодействия ЦТС-19 и ОФК близки по своим диэлектрическим характеристикам как к продуктам взаимодействия цирконатов и титанатов щелочноземельных металлов и ОФК, составляющих от 15 до 70 [16], с одной стороны, и кристаллического фосфата свинца [170] — с другой.

Диэлектрическая проницаемость композита системы «ЦТС-19—АХФС» рассчитана, исходя из следующих данных.

Микроструктура композита «ЦТС-19—АХФС» приведена на рисунке 4.1. Основными структурными составляющими являются частицы наполнителя, неоднородный матричный материал и воздух, формирующий поры в матрице. Доля частиц наполнителя в площади исследованной поверхности составляет от 54 до 56 %.

Согласно техническим условиям на АХФС состав сухого вещества связующего имеет стехиометрию $\text{CrAl}_3(\text{PO}_4)_{8,8-9,6}$. Наиболее рационально, что при отверждении системы «ЦТС-19—АХФС» произойдёт образование фосфатов компонентов ЦТС-19 согласно уравнению (4.5) при взаимодействии с избыточными фосфат-ионами и кристаллизация фосфатов хрома CrPO_4 и алюминия AlPO_4 , теоретическая плотность которых составляет $3,46 \text{ г/см}^3$ [171] и $3,87 \text{ г/см}^3$ [172], соответственно.

С учётом переменного содержания ОФК в АХФС, плотность продуктов взаимодействия ЦТС-19 и АХФС будет составлять от $4,15$ до $4,18 \text{ г/см}^3$. Если подставить рассчитанное значение теоретической плотности материала матрицы в формулу (4.4), то пористость композиционного материала составляет от $0,27$ до $2,24 \%$, т. е. является сопоставимой с пористостью спечённого пьезоматериала. Хотя существенно более низкая плотность материала матрицы обуславливает низкую плотность композита в целом.

При решении уравнения (4.3) относительно диэлектрической проницаемости материала матрицы K_{33m}^T композита «ЦТС-19—АХФС» составляет от 22 до 35 . Важно отметить, что более низкий разброс значений диэлектрической проницаемости материала системы «ЦТС-19—АХФС» в сравнении с материалом системы «ЦТС-19—ОФК» обусловлен не более точными исходными данными, а наличием только одного образца для макроскопических измерений и требует осторожной интерпретации.

Для монокристаллов фосфата алюминия измеренное значение диэлектрической проницаемости при частоте 50 кГц составляет не более 5 [173]. Сведения о диэлектрической проницаемости фосфата хрома в академических публикациях отсутствуют. Но значение K_{33}^T CrPO_4 и AlPO_4 при частоте 1 кГц не должны превышать 10 , что согласуется с тем, что эти соединения изоструктурны кварцу, обладающему K_{33}^T не более 10 . Следствием низкой диэлектрической проницаемости фосфатов алюминия и хрома является сниженная проницаемость как матрицы композита «ЦТС-19—АХФС», как и материала в целом.

4.5 Выводы по главе 4

Рентгенофазовые исследования уточняют выводы, полученные ранее на основе исследования функциональных характеристик и микроструктуры материала.

Утверждение о том, что до 300 °С происходит удаление кристаллизационной влаги и постепенное исчезновение соответствующих ей фаз, получает косвенное подтверждение, как минимум, для материала на основе ЦТС-19 и ОФК. Вероятно, что и материал на основе АХФС также содержит подобные фазы, но их количество значительно меньше или они имеют аморфную структуру, из-за чего практически не выражены на рентгенограммах.

Выдвинутая на основе температурных испытаний гипотеза о том, что взаимодействие ЦТС и ФС при 700 °С и более высокой температуре преимущественно обусловлено массопереносом оксида свинца, подтверждается тем, что с 800 °С наблюдается растворение ЦТС в продуктах взаимодействия ЦТС и ФС с образованием новых кристаллических (система «ЦТС—ОФК») и аморфных (система «ЦТС—АХФС») фаз.

Практическим следствием из этих выводов является возможность получения стабильных кристаллических продуктов взаимодействия ЦТС и ФС при нагреве до температуры 800 °С. При подборе количественного соотношения ЦТС, ФС и пластификаторов полученный результат может быть использован для получения композита на основе мелкодисперсной ЦТС-керамики для многослойных актюаторов, спекаемого при пониженной температуре не более 700 °С без применения временных органических связующих. Подобная технология может составить альтернативу известным методам изготовления совместно спекаемых с электродами многослойных пьезокерамических изделий, не требуя разработки отдельных марок пьезокерамики с пониженной температурой спекания.

Совокупность результатов, полученных при исследовании температурной и частотной зависимости функциональных характеристик, температурной зависимости фазового состава, микроструктуры и пространственного распределения хи-

мических элементов в системе «ЦТС—ФС» позволяет выделить три этапа взаимодействия ЦТС и ФС.

Первый этап включает первоначальное химическое взаимодействие ЦТС и ОФК (как чистой, так и входящей в состав многокомпонентного ФС) при комнатной температуре и процессы, протекающие до 300 °С. В результате образуются аморфная свинецсодержащая фосфатная фаза, составляющая основной компонент матрицы материала, и водород, приводящий при достаточной влажности формовочной смеси к порообразованию в объёме матрицы.

Большую роль во взаимодействии ЦТС и ФС при низких температурах играет пылевидная фракция ЦТС-материалов, обладающая высокой активностью и распределённая сравнительно однородно в объёме связующего.

При высоком содержании ОФК в ФС (или использовании чистой ОФК) при комнатной температуре также наблюдается образование небольшого количества кристаллических фаз, появляющихся только при высокой скорости нагрева и исчезающих при дальнейшем нагреве материала до 300 °С. Наиболее вероятно, что данные фазы включают в себя кристаллизационную воду.

Для материала, обработанного при температуре менее 300 °С, характерны максимум диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, невысокое сопротивление, повышенная поперечная и продольная чувствительность. Причина такого набора характеристик — сохранение кристаллизационной воды, обуславливающей проявление ионно-релаксационной поляризации.

Второй этап соответствует температурному интервалу от 300 до 700 °С. На этом этапе единственной распознаваемой кристаллической структурной составляющей материала является кубический ЦТС. Кристаллические включения, существовавшие при более низких температурах, аморфизируются или разлагаются с выделением связанной воды. При этом сами аморфные фазы благодаря удалению кристаллизационной воды стабилизируются, что проявляется, прежде всего, в достижении минимума $\tan \delta$ и максимума электрического сопротивления.

Для систем на основе частично замещённой ОФК данные тенденции проявляются гораздо сильнее в виду склонности материалов на основе АХФС к образо-

ванию стабильных стеклофаз со сниженными диэлектрическими потерями при сравнительно невысокой температуре.

Третий этап взаимодействия ЦТС и ФС протекает в температурном интервале от 700 °С и выше. При 700 °С вне зависимости от того, использована в качестве связующего чистая ОФК или частично замещённое связующее, появляются выраженные побочные пики, соответствующие новой кристаллической фазе. Образование новых фаз при температуре менее 700 °С затруднено необходимостью диффузии атомов наполнителя и материала матрицы через продукты их взаимодействия. Начинаясь при 700 °С интенсивное испарение свинца способствует активизации процессов взаимодействия компонентов.

Процессы, протекающие при дальнейшем нагреве материала, зависят от соотношения Ж/Т, содержания ОФК в связующем и удельной поверхности частиц наполнителя. Избыток незамещённых фосфат-ионов приводит к полному растворению ЦТС в материале матрицы, о чём свидетельствуют рентгеновские исследования. Причём для многокомпонентных связующих характерно образование легкоплавких эвтектик, приводящее к частичному спеканию материала.

После обработки при 700 °С материал уплотняется, при этом у него растут диэлектрические потери, снижается электрическое сопротивление, незначительно меняется чувствительность, что является следствием образования новых параэлектрических кристаллических фаз. При дальнейшем нагреве в условиях избытка фосфатных групп происходит растворение ЦТС и, следовательно, снижение вплоть до полного исчезновения пьезоэлектрических характеристик.

Исследование диэлектрической проницаемости полученных композиционных материалов косвенно указывает на то, что основными продуктами взаимодействия ЦТС-материалов и ФС являются фосфаты компонентов ЦТС-пьезокерамики. В зависимости от связующего и режимов отверждения полученные продукты взаимодействия могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Регулирование состава и количества используемого ФС, температуры термической обработки и давления (при использовании прессования) позволяет не только управлять плотностью и микроструктурой материала, но и варьировать значение диэлектри-

ческой проницаемости и, следовательно, электрической ёмкости и пьезочувствительности по напряжению композиционного материала.

Данные закономерности взаимодействия ЦТС-материалов и ФС выявлены на образцах прессованных объёмных композитов на основе ЦТС-19 и ОФК или АХФС в качестве связующего и могут быть использованы для любой системы на основе фосфатов и пьезокерамического наполнителя, включая непрессованные плотные и пористые материалы, пьезоэлектрические покрытия. Использование установленных закономерностей позволяет в перспективе упростить разработку фосфатных пьезокомпозитов до набора оптимизационных задач.

5 ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ В ПРОИЗВОДСТВО И УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС

5.1 Внедрение в производство. Расчёт экономического эффекта

Согласно ГОСТ Р 58074—2017 «Трансфер технологий. Методические указания по оценке уровня зрелости технологий» [174] основной характеристикой технологии является уровень готовности технологии (УГТ), ранжируемый от УГТ1 (основные принципы технологии изучены и опубликованы) до УГТ9 (реальная система подтверждена путём успешной эксплуатации).

В рамках настоящей работы исследованы три основные технологии изготовления фосфатных пьезокомпози́тов: полусухого холодного одноосного прессования, формования без прессования и трафаретной печати.

Формование без прессования и трафаретная печать достигли УГТ2 — стадии формулирования технологической концепции применимости предлагаемого решения. Для достижения более высоких показателей готовности производства требуется длительная оптимизация составов исходных смесей и режимов их формования и обработки.

Технология одноосного прессования находится на уровне УГТ4 (компонент и/или макет испытаны в лабораторном окружении). Согласно стандарту этот уровень готовности технологии подразумевает изготовление «достаточно подробных макетов» (формулировка из Приложения Б «Типовые шкалы, применяемые для оценки уровня готовности» ГОСТ Р 58074—2017). Этой формулировке полностью соответствует отпрессованный стандартный образец, который конструктивно и технологически не отличается от применимого на практике чувствительного элемента. Поэтому технология, основанная на холодном одноосном полусухом прессовании наиболее подходит для практического внедрения.

Внедрение технологии в производство подразумевает разработку технологической документации (ТД), описывающей процесс получения материала и изготовления из него изделий. Так как материал является самостоятельным продуктом и может быть использован для изготовления изделий по различным технологиче-

ским режимам, рационально разделить разрабатываемую ТД на два отдельных технологических процесса: изготовления материала и изготовления детали или изделия. Выпуск ТД на изготовление детали или изделия возможен только при наличии конструкторской документации (КД) на данную единицу.

Определение экономического эффекта от внедрения новой технологии изготовления материала или изделия возможно только при наличии альтернативной технологии, обеспечивающей получение аналогичной или близкой по характеристикам продукции.

Таким образом, в рамках выполнения работы необходимо разработать:

- КД на изготавливаемую деталь или конечное изделие;
- технологический процесс изготовления фосфатного композиционного материала;
- технологический процесс изготовления изделия согласно внедряемой технологии;
- альтернативный технологический процесс изготовления деталей или изделий в рамках известной технологии, позволяющий достичь аналогичного технического результата.

По результатам разработки каждой из технологий необходимо определить трудоёмкость технологических процессов, стоимость расходуемых материалов и, используя известные методы расчёта конечной цены изделий, рассчитать экономический эффект от внедрения новой технологии.

Расчёт конечной цены изделий выполнен согласно следующей формуле:

$$Ц = (M + T \times C_{нч} \times K_T \times K_H) \times K_{П} \times K_{НДС}, \quad (5.1)$$

где Ц — конечная цена изделия, оплачиваемая потребителем, руб.;

М — стоимость основных материалов, руб.;

Т — трудоёмкость изготовления изделия, нч;

$C_{нч}$ — усреднённая стоимость одного нормочаса, руб./нч (в настоящем расчёте принимается равной 320 руб./нч);

K_T — коэффициент, учитывающий начисления на заработную плату (обычно 1,3);

K_H — коэффициент накладных расходов, включающий расходы на функционирование вспомогательных служб предприятия, коммунальные услуги, амортизацию оборудования, вспомогательные материалы и др. (в настоящем расчёте принимается равным 3,2); сумма с учётом накладных расходов формирует себестоимость изделия;

K_P — коэффициент чистой прибыли (в настоящем расчёте 1,2);

K_{HDC} — коэффициент налога на добавленную стоимость (1,2).

Основными материалами при расчёте цены выбраны пресс-порошок пьезоматериала ЦТС-19, порошок синтезированного ЦТС-19 без связующего, серебряно-содержащая металлизационная паста и ортофосфорная кислота квалификации «ч» ГОСТ 6552—80 в виде 85 % водного раствора. Для указанных материалов приняты цены 10 000 руб./кг, 8 000 руб./кг, 80 руб./г и 500 руб./кг, соответственно.

Разработка и внедрение КД и ТД проведены на базе АО «НИИФИ» (г. Пенза), что подтверждено в приложениях А и Б актами внедрения.

Разработан и поставлен на учёт чертёж объёмно-чувствительного элемента пьезокерамического, конструктивно близкого к пьезоэлементу, описанному в полезной модели [175], и техническим решениям, описанным в работе [176]. Пьезоэлемент представляет собой цилиндрическое изделие диаметром 12 мм и высотой 6 мм, исполнения которого изготовлены по трём различным технологиям: классической керамической, технологии, основанной на использовании выжигаемого порообразователя, и внедряемой технологии изготовления пьезоматериалов и пьезоэлементов на основе отходов производства ЦТС и ФС.

Технические требования к функциональным характеристикам элементов, полученных с использованием различных технологий, приведены в таблице 5.1. Требования к объёмному пьезомодулю d_h для монолитного спечённого материала существенно ниже в виду значительно более высокой поперечной чувствительности d_{31} спечённой керамики. Функциональные характеристики материалов, полученных по разработанной технологии, и материала, полученного с использованием выжигаемых органических порообразователей, не отличаются.

Таблица 5.1 — Требования к характеристикам пьезоэлементов, изготовленных с использованием различных технологий

Технология	d_{33} , пКл/Н, не менее	d_h , пКл/Н, не менее	$\text{tg}\delta$, не более
Традиционная керамическая	400	80	0,025
С выжигаемым порообразователем	350	150	0,05
Основанная на фосфатных материалах	350	150	0,05

Разработанная КД не представляет какой-либо технической новизны и является воспроизведением известных решений для демонстрации технологии изготовления материала и пьезоэлемента в настоящей работе.

Традиционная керамическая технология основана на холодном одноосном прессовании формовочных масс — пресс-порошков — с последующим спеканием, механической обработкой, металлизацией, поляризацией, стабилизацией и контролем характеристик.

Необходимость механической обработки обусловлена не только необходимостью соблюдения строгих требований к размерам пьезоэлементов, но и потребностью в удалении с поверхности заготовки слоя материала глубиной до 1 мм, обладающего ухудшенными характеристиками из-за диффузии оксида свинца в процессе спекания.

Рассчитанная трудоёмкость изготовления изделия согласно керамической технологии составляет 0,4 нч/шт. Расход основных материалов для изготовления одного изделия составляет: ЦТС-19 — 8,5 г/шт., серебрясодержащая паста — 70 мг/шт. Рассчитанное согласно формуле (5.1) значение отпускной цены полученного по классической технологии пьезоэлемента с учётом НДС составляет 776 руб./шт.

Технология пористых пьезоэлементов с выжигаемым порообразователем включает в себя смешение пьезокерамического материала с порообразователем, в качестве которого чаще всего используют полимерные микросферы из по-

лиметилметакрилата, гранулирование, прессование, спекание, механическую обработку, металлизацию, поляризацию, стабилизацию и контроль характеристик. Таким образом, единственным отличием данной технологии является введение в состав формовочной массы дополнительного компонента — выжигаемого порообразователя.

С учётом необходимости гранулирования пресс-порошка трудоёмкость изготовления пьезоэлементов в рамках данной технологии составляет 0,6 нч/шт. Расход негранулированного ЦТС-19 — 6,5 г/шт., металлизационной пасты — 70 мг/шт.. Микросферы из метакрилата допустимо считать вспомогательным материалом и не учитывать их цену при расчёте цены изготавливаемого пористого пьезоэлемента. После подстановки указанных данных в формулу (5.1) рассчитанная цена пьезоэлемента для конечного потребителя с учётом НДС составит 1051 руб./шт.

Технология изготовления пьезоматериала и пьезоэлемента из композита на основе ФС реализована, как было указано выше, в виде двух технологических процессов.

Первый процесс связан с изготовлением формовочных масс для дальнейшей обработки. В отличие от двух технологий, рассмотренных ранее, изготовление фосфатного пресс-порошка не предполагает приобретения у стороннего поставщика готового пьезоматериала. Сырьём служат отходы производства спекаемых по традиционной керамической технологии пьезоэлементов — спечённые заготовки и пьезоэлементы, отбракованные по дефектам формы, размера, внешнего вида, но удовлетворяющие требованиям к пьезоматериалу ЦТС-19 в части пьезоэлектрических, диэлектрических и других функциональных характеристик. Также в качестве источника исходного сырья возможно применение пьезоэлементов, извлечённых из вышедших из строя пьезоэлектрических приборов, вопрос утилизации которых весьма актуален [23].

Отходы пьезопроизводства, отбракованные по приведённым выше критериям, подлежат удалению металлизации (при её наличии). Для этого достаточно кипячения пьезоэлементов в водных растворах моющих средств с высокой концен-

трацией поверхностно-активных веществах (например, в растворе средства «Вертолин-74 марка А» ТУ 2499-010-22288198—2003), после чего образовавшиеся металлические пленки возможно отправлять на переработку.

При производстве изделий из многокомпонентной технической керамики со строгими требованиями к форме и размерам изделий в технологические потери по описанным выше причинам уходит в среднем 30 % всего использованного керамического материала, что учитывается при расчёте цены керамических изделий. Это значит, что отходы штатно функционирующего пьезокерамического производства достаточны для обеспечения параллельного производства пьезоэлементов из фосфатного композита параллельно с основной продукцией. Таким образом, основной сырьевой компонент — ЦТС-наполнитель — является даровым сырьём, имеющим нулевую стоимость из-за того, что является отходом, стоимость которого учтена в издержках при изготовлении основной продукции.

Отбракованные заготовки и пьезоэлементы с удалённым связующим подвергаются дроблению до размера частиц от 63 до 125 мкм. В полученный крупнодисперсный порошок вводят в качестве ФС 85 % водный раствор ОФК со снижающими межчастичное трение добавками в количестве 5 % от массы наполнителя и перемешивают смесь до однородного распределения жидкой фазы. Полученный порошок представляет собой готовую формовочную массу, жизнеспособную в течение нескольких часов и пригодную для прессования.

Второй технологический процесс включает в себя прессование, сушку при 200 °С, термическую обработку при 550 °С, металлизацию, поляризацию, стабилизацию и контроль характеристик. Материал не испытывает усадки в процессе сушки и термообработки, не теряет при обработке оксид свинца, поэтому механическая обработка может быть востребована только в двух случаях: при необходимости достижения заданных требований к качеству поверхности и в отсутствие пресс-формы, позволяющей сразу отпрессовать заготовку требуемого размера, формы и качества поверхности.

Суммарная трудоёмкость изготовления пьезоэлементов согласно разработанной технологии составляет 0,35 нч. Расход отходов ЦТС-19 — 4 г/шт., потреб-

ность в металлизационной пасте — 70 мг/шт., в ОФК — 0,4 г/шт. Исходя из этих данных и формулы (5.1), отпускная стоимость готового пьезоэлемента составляет 573 руб./шт.

Стоимость пьезоэлемента, изготовленный из отходов производства согласно разработанным технологиям, составляет 73,84 % стоимости монолитного пьезоэлемента аналогичных размеров, изготовленного по традиционной технологии, и 54,52 % стоимости пористого пьезоэлемента аналогичных размеров, изготовленного с использованием выжигаемого порообразователя.

Экономический эффект от внедрения и применения разработанных технологий прямо пропорционален объёму производства, на котором проводится внедрение технологий. Примем для расчёта, что пьезокерамическое производство изготавливает пьезоэлементы в количестве 60 000 шт./год, расход материала с учётом отходов составляет 5 г/шт. или 300 кг/год. Из этих 300 кг 90 кг представляют собой отходы производства, которые могут быть использованы при изготовлении пьезоматериалов согласно внедрённым технологиям.

Считая, что сэкономленный материал расходуется на изготовление пьезоэлементов согласно разработанной конструкторской документации, т. е. расход наполнителя составляет 4 г/шт., указанная ресурсная база достаточна для изготовления композиционных пьезоэлементов в количестве 22 500 шт./год. Исходя из рассчитанной отпускной цены пьезоэлемента, это обеспечит объём годовой выручки, равный 12 892 500 руб., что за вычетом НДС составляет доход в объёме 10 743 750 руб./год или 1 790 625 руб./год чистой прибыли. При росте объёма исходного пьезокерамического производства в N раз, во столько же раз увеличивается экономический эффект разработанной технологии.

В расчёте на 1 кг затраченного в основном производстве пьезокерамического материала экономический эффект от внедрения и использования предлагаемых технологий изготовления композиционных пьезоэлементов составляет 42 975 руб. дохода до уплаты НДС, 35 812,5 руб. — после уплаты НДС или 5 968,75 руб. чистой прибыли.

Фактически, внедрение и использование разработанных технологий обеспечивает формирование источника дополнительной прибыли, масштабируемого вместе с основным пьезопроизводством.

5.2 Внедрение результатов работы в учебный процесс

Результаты работы внедрены в учебный процесс кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета при подготовке бакалавров по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов») и магистров по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (программа «Материаловедение и технологии новых материалов»).

Теоретические выводы и практические результаты исследования пьезоэлектрических композиционных материалов на основе отходов пьезокерамического производства и ФС использованы в лекциях, лабораторных работах и практических занятиях по дисциплинам:

- Б1.О.21 «Технологии получения и переработки материалов»;
- Б1.О.29 «Композиционные материалы»;
- М1.О.01 «Материаловедение и технологии современных перспективных материалов»;
- М1.О.09 «Структура и свойства функциональных покрытий и технологии их нанесения».

Планируемый эффект внедрения результатов исследования — повышение уровня знаний студентов по указанным дисциплинам в следующих разделах:

- «Функциональные керамические и композиционные материалы»;
- «Межфазное взаимодействие в композиционных материалах»;
- «Композиционные пьезоэлектрики»;
- «Влияние технологических параметров процесса на структуру формирующегося покрытия».

Акт, подтверждающий внедрение результатов исследования в учебный процесс, приведён в приложении В.

5.3 Выводы по главе 5

Разработанная технология внедрена в производство в АО «НИИФИ», в частности, поставлена на учёт конструкторская документация на пьезоэлектрические элементы и маршрутные карты изготовления объёмно-чувствительных пьезоэлементов из спечённой монокристаллической, спечённой пористой пьезокерамики и пьезоэлектрического композита на ФС, что подтверждено актами внедрения, приведёнными в Приложениях А и Б.

Для каждой разработанной технологии произведён расчёт количества требуемых для изготовления пьезоэлемента материалов и трудоёмкости технологического процесса. На основе известных методов расчёта отпускной цены пьезоэлементов рассчитана цена каждого типа пьезоэлементов.

Установлено, что внедрение разработанных технологий изготовления композиционного материала и изделий из него обеспечит дополнительный источник прибыли для предприятия, пропорциональный расходуемому пьезокерамическому материалу. Ожидаемый экономический эффект в этом случае составляет 5 968,75 руб. чистой прибыли на каждый килограмм затраченного в основном производстве пьезокерамического материала. При расходе пьезоматериала на изготовление продукции в объёме 300 кг/год дополнительная чистая прибыль составит 1 790 625 руб./год.

Результаты выполненной работы также внедрены в учебный процесс кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета, что подтверждает акт, приведённый в приложении В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально подтверждена возможность изготовления пьезоэлектрических композиционных материалов и покрытий связности 0-3 на основе ФС (чистой ОФК и АХФС) и отходов пьезокерамики ЦТС. Ключевой недостаток, ограничивающий применение полученных материалов на основе ЦТС и ФС — высокие диэлектрические потери: $\text{tg}\delta$ объёмных материалов превосходит 0,5, покрытий оставляет порядка 1.

2. На основе исследования макроскопических функциональных характеристик полученных материалов и покрытий выдвинута гипотеза о химическом взаимодействии между ЦТС и ФС, продукты которого в температурном интервале от 25 до 700 °С претерпевают процессы дегидратации, аморфизации, интенсивной диффузии свинца из ЦТС в матрицу. Для продуктов реакции подтверждён ионно-релаксационный механизм поляризации, на основе чего предложен и реализован метод снижения $\text{tg}\delta$ полученных композитов с порядка 0,5 до величины менее 0,05, что даёт возможность практического применения материалов на основе ЦТС и ФС.

3. Характеристики полученных материалов сопоставимы с таковыми у известных пьезоэлектрических композитов связности 0-3 (для объёмных композитов d_h от 135 до 173 пКл/Н, для пьезопокрытий d_{33} от 47 до 57 пКл/Н). На основе анализа функциональных характеристик и кривых АЧХ модуля комплексной проводимости полученных материалов и покрытий показана их применимость в составе чувствительных элементов, функционирующих в гидростатическом режиме, или в составе систем активного и пассивного СМР.

4. Методами оптической и электронной микроскопии, ЭДС и рентгенофазового анализа подтверждена гипотеза о процессах, протекающих при реакции ЦТС и ФС, исследован фазовый состав продуктов их взаимодействия до 1000 °С, уточнены температурные границы основных процессов фазовых превращений: первоначальное взаимодействие с образованием гидратированных фаз до 300 °С, дегидратация и аморфизация в интервале от 300 до 700 °С, диффузия свинца в

ЦТС после 700 °С, приводящая к бурному образованию новых кристаллических фаз и растворению ЦТС в фосфатной матричной фазе к 1000 °С.

5. На основе установленных закономерностей разработана и внедрена в производство на базе АО «НИИФИ» технология изготовления пьезоэлементов с повышенной объёмной чувствительностью на основе ФС и отходов ЦТС. В сравнении с альтернативами внедрённая технология не требует термической обработки при температуре более 700 °С и позволяет сократить трудоёмкость изготовления до двух раз. Рассчитанный экономический эффект от внедрения разработанной технологии, для производства, перерабатывающего в год 300 кг пьезокерамического материала ЦТС, составляет 12 892 500 руб./год выручки или 1 790 625 руб./год чистой прибыли. Результаты работы внедрены в учебные программы по направлениям подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (бакалавриат), 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов» (магистратура) кафедры «СЛПиМ» Пензенского государственного университета.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АХФС — алюмохромфосфатное связующее,
АЧХ — амплитудно-частотная характеристика,
Ж/Т — массовое отношение количеств жидкой и твёрдой фазы в фосфатном материале,
КД — конструкторская документация,
НИР — научно-исследовательская работа,
НКУ — нормальные климатические условия (соответствуют группе 1 согласно ГОСТ 21552—84 [177]): температура от 10 до 35 °С, относительная влажность воздуха от 40 до 80 % при температуре 25 °С, атмосферное давление от 84 до 107 кПа,
ОКР — опытно конструкторская работа,
ОФК — ортофосфорная кислота,
ПО — программное обеспечение,
РФА — рентгенофазовый анализ,
СМР — структурный мониторинг работоспособности,
ТД — технологическая документация,
УГТ — уровень готовности технологии,
ФС — фосфатное связующее,
ЦТС — цирконат-титанат свинца,
ЭДС — энергодисперсионная спектроскопия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 **Dhapte, A.** Piezoelectric Ceramics Market Report Size, Share and Trends 2032 : [маркетинговый отчёт] / A. Dhapte. — [Пуна, Индия] : Market Research Future, 2024. — 206 с. : ил. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/piezoelectric-ceramics-market-12606> (дата обращения: 17.11.2024). — Текст (визуальный) : электронный.

2 **Piezoelectric Materials Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis** : [маркетинговый отчёт] / составлено и подготовлено к издательству издательством Fortune Business Insights в 2022 г. — [Пуна, Индия] : Fortune Business Insights, 2022. — 250 с. : ил. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/press-release/global-piezoelectric-materials-market-10103> (дата обращения: 05.08.2023). — Текст (визуальный) : электронный.

3 **Piezoelectric Devices Market Size, Share, Industry Report, Revenue Trends and Growth Drivers** : [маркетинговый отчёт] / составлено и подготовлено к издательству издательством MarketsandMarkets в 2023 г. — [Пуна, Индия] : MarketsandMarkets, 2023. — 320 с. : ил. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/piezoelectric-devices-market-256019882.html> (дата обращения: 05.08.2023). — Текст (визуальный) : электронный.

4 **Piezoelectric Materials Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Ceramics, Polymers, Composites), By Application (Actuators, Sensors, Motors), By End-use, By Region, And Segment Forecasts** : [маркетинговый отчёт] / составлено и подготовлено к издательству издательством Grand View Research в 2022 г. — [Сан-Франциско, США] : Grand View Research, 2022. — 99 с. : ил. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/piezoelectric-materials-market> (дата обращения: 05.08.2023). — Текст (визуальный) : электронный.

5 **Шатохин, А. В.** Высокотехнологичное производство пьезоматериалов и пьезоэлементов нового поколения для создания высокоэффективных систем

вооружения России / А. В. Шатохин. — Текст (визуальный): электронный // Национальная оборона. — 2014. — № 10 (103). — Режим доступа: свободный. — URL: <http://www.nationaldefense.ru/includes/periodics/defense/2014/1014/153114401/detail.shtml> (дата обращения: 16.03.2019).

6 Российская Федерация. Подзаконные нормативные акты. Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» : Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 25 от 13.02.2018 [зарегистрировано Министерством Юстиции Российской Федерации 20 апреля 2018 года под № 50845]. — Москва. — 170 с. — Текст : непосредственный.

7 Российская Федерация. Подзаконные нормативные акты. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» : Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 2 от 28.01.2021 [зарегистрировано Министерством Юстиции Российской Федерации 29 января 2021 года под № 62296]. — Москва. — 469 с. — Текст : непосредственный.

8 Тополов, В. Ю. Пьезокомпозиты: получение, свойства, применение / В. Ю. Тополов, А. Е. Панич. — Ростов-на-Дону : Южный федеральный университет, 2009. — 52 с. : ил. — Текст : непосредственный.

9 Yang, C. Piezoelectric paint: characterization for further applications / C. Yang, C.-P. Fritzen. — DOI 10.1088/0964-1726/21/4/045017. — Текст (визуальный) : электронный // Smart Materials and Structures. — 2012. — Vol. 21. — No. 4. — P. 1—8. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/21/4/045017> (дата обращения: 28.08.2021).

10 Gupta, V. B. The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system / V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y.-C. Lee, M. J. Rich. — DOI 10.1002/pen.760251305. — Текст (визуальный) : электронный // Polymer Engineering & Science. — 1985. — Vol. 25. — No. 13. — P. 812—823. — Режим

доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/rep.760251305> (дата обращения: 17.12.2023).

11 **Chaipanich, A.** Dielectric and piezoelectric properties of PZT–cement composites / A. Chaipanich. — DOI 10.1016/j.cap.2006.10.015. — Текст (визуальный) : электронный // Current Applied Physics. — 2007. — Vol. 7. — No. 5. — P. 537-539. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173906001945> (дата обращения: 18.05.2021).

12 **Bhalla, S.** Piezoelectric Materials : Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics : [монография] / S. Bhalla, S. Moharana, V. Talakokula, N. Kaur. — Лондон, Великобритания : John Wiley & Sons, 2016. — 293 с. : ил. — Google-Books-ID: ATakDQAAQBAJ. — ISBN 978-1-119-26512-2. — DOI 10.1002/9781119265139. — Режим доступа: свободный. — URL: https://www.researchgate.net/publication/309825463_Piezoelectric_Materials_Applications_in_SHM_Energy_Harvesting_and_Biomechanics (дата обращения: 14.03.2021). — Текст (визуальный) : электронный.

13 **Features of the piezoelectric effect in a novel PZT-type ceramic/clay composite** / S. E. Filippov, A. A. Vorontsov, V. Yu. Topolov [et al.]. — DOI 10.1080/07315171.2014.950101. — Текст (визуальный) : электронный // Ferroelectrics Letters Section. — 2014. — Vol. 41. — No. 4-6. — P. 82—88. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07315171.2014.950101?needAccess=true> (дата обращения: 29.04.2024).

14 **Egerton, A. C.** The vapour pressure of lead—I / A. C. Egerton, F. A. Lindemann. — DOI 10.1098/rspa.1923.0071. — Текст (визуальный) : электронный // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1923. — Vol. 103. — No. 722. — P. 469—486. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1923.0071> (дата обращения: 20.11.2024).

15 Смажевская, Е. Г. Пьезоэлектрическая керамика : [монография] / Е. Г. Смажевская, Н. Б. Фельдман. — Москва : Советское радио, 1971. — 200 с. : ил. — Текст : непосредственный.

16 Судакас. Л. Г. Фосфатные вяжущие системы : [монография] / Л. Г. Судакас. — Санкт-Петербург : Квинтет, 2008. — 254 с. : ил. — ISBN 978-5-902983-04-0. — Текст (визуальный) : непосредственный.

17 Borzunov, A. I. Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic / A. I. Borzunov, S. V. D'yakov, P. P. Poluéktov. — DOI 10.1023/B:ATEN.0000027880.04363.d6. — Текст (визуальный) : электронный // Atomic Energy. — 2004. — Vol. 96. — No. 2. — P. 123—126. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:ATEN.0000027880.04363.d6> (дата обращения: 20.11.2024).

18 Pyo, J.-Y. Magnesium potassium phosphate cements to immobilize radioactive concrete wastes generated by decommissioning of nuclear power plants / J.-Y. Pyo, W. Um, J. Heo. — DOI 10.1016/j.net.2021.01.005. — Текст (визуальный) : электронный // Nuclear Engineering and Technology. — 2021. — Vol. 53. — No. 7. — P. 2261—2267. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573321000267> (дата обращения: 20.11.2024).

19 Immobilization mechanism of radioactive borate waste in phosphate-based geopolymers / B. Kim, J. Kang, Y. Shin [et al.]. — DOI 10.1016/j.cemconres.2022.106959. — Текст (визуальный) : электронный // Cement and Concrete Research. — 2022. — Vol. 161. — P. 106959. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884622002514> (дата обращения: 20.11.2024).

20 Frolova, A. V. Immobilization of chloride radioactive waste using a phosphate glass composite material / A. V. Frolova, S. A. Fimina, S. E. Vinokurov. — DOI 10.1007/s10512-024-01062-2. — Текст (визуальный) : электронный // Atomic Energy. — 2023. — Vol. 134. — No. 5. — P. 332—337. — Режим доступа: по

подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10512-024-01062-2> (дата обращения: 20.11.2024).

21 The global e-waste monitor 2024 : [отчёт] / С. Р. Baldé, R. Kuehr, T. Yamamoto [et al.]. — Женева ; Бонн : United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) ; International Telecommunication Union (ITU) ; Fondation Carmignac, 2024. — 148 с. : ил. — ISBN 978-92-61-38781-5. — Режим доступа: свободный — URL: <https://api.globalewaste.org/publications/file/297/Global-E-waste-Monitor-2024.pdf> (дата обращения: 22.11.2024). — Текст (визуальный) : электронный.

22 A new circular vision for electronics. Time for a global reboot : [отчёт] / G. Bel, C. van Brunschot, N. Easen [et al.]. — [s. l.] : World Economic Forum, 2019. — 24 с. : ил. — Режим доступа: свободный — URL: https://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf (дата обращения: 22.11.2024). — Текст (визуальный) : электронный.

23 Life cycle assessment of lead-free potassium sodium niobate versus lead zirconate titanate: Energy and environmental impacts / Y. Wu, P.-S. Soon, J.-T. Lu [et al.]. — DOI 10.1002/eom2.12450. — Текст (визуальный) : электронный // EcoMat. — 2024. — Vol. 6. — No. 5. — P. e12450. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/eom2.12450> (дата обращения: 20.07.2024).

24 Ceramic Material Properties. — Текст : электронный // CTS Corporation : [сайт]. — URL: <https://www.ctscorp.com/Products/Piezoelectric/Bulk-Piezoceramics/Ceramic-Material-Properties> (дата обращения: 23.11.2024).

25 Piezoceramic Materials. — Текст : электронный // PI Ceramic : [сайт]. — URL: <https://www.piceramic.com/en/expertise/piezo-technology/piezoelectric-materials> (дата обращения: 23.11.2024).

26 Eco-friendly processing and methods for ceramic materials — A review / С. Duran, K. Sato, Y. Hotta [et al.]. — DOI 10.2109/jcersj2.116.1175. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2008. — Vol. 116. — No. 1359. — P. 1175—1181. — Режим доступа: по подписке. — URL:

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/116/1359/116_1359_1175/_article (дата обращения: 20.11.2024).

27 **Guo, H.** Cold sintering process: a novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics / H. Guo, A. Baker, J. Guo, C. A. Randall. — DOI 10.1111/jace.14554 // Journal of the American Ceramic Society. — 2016. — Vol. 99. — Cold Sintering Process. — No. 11. — P. 3489—3507. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.14554> (дата обращения: 20.11.2024).

28 **Bell, A. J.** Lead-free piezoelectrics—The environmental and regulatory issues / A. J. Bell, O. Deubzer. — DOI 10.1557/mrs.2018.154. — Текст (визуальный) : электронный // MRS Bulletin. — 2018. — Vol. 43. — No. 8. — P. 581—587. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/abs/leadfree-piezoelectricsthe-environmental-and-regulatory-issues/22839119364C9FB0CC30A1A1B66FE925> (дата обращения: 23.11.2024).

29 **Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector** / T. Ibn-Mohammed, C. A. Randall, K. B. Mustapha [et al.]. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the European Ceramic Society. — 2019. — Vol. 39. — Decarbonising ceramic manufacturing. — No. 16. — P. 5213—5235. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221919305527> (дата обращения: 23.11.2024).

30 **Upside-down composites: Electroceramics without sintering** / M. Nelo, J. Peräntie, T. Siponkoski [et al.]. — DOI 10.1016/j.apmt.2018.12.021. — Текст (визуальный) : электронный // Applied Materials Today. — 2019. — Vol. 15. — P. 83—86. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940718305353> (дата обращения: 23.11.2024).

31 **Upside-down composites: Fabricating piezoceramics at room temperature** / M. Nelo, T. Siponkoski, H. Kähäri [et al.]. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.052. — Текст (визуальный) : электронный //

Journal of the European Ceramic Society. — 2019. — Vol. 39. — No. 11. — P. 3301—3306. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221919302900> (дата обращения: 23.11.2024).

32 **Galotta, A.** The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives / A. Galotta, V. M. Sglavo. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the European Ceramic Society. — 2021. — Vol. 41. — The cold sintering process. — No. 16. — P. 1—17. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221921006671> (дата обращения: 23.11.2024).

33 **High performance piezoelectric composite fabricated at ultra low temperature** / T. Siponkoski, M. Nelo, N. Ilonen [et al.]. — DOI 10.1016/j.compositesb.2021.109486. — Текст (визуальный) : электронный // Composites Part B: Engineering. — 2022. — Vol. 229. — P. 109486. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836821008532> (дата обращения: 23.11.2024).

34 **Oxide-halide perovskite composites for simultaneous recycling of lead zirconate titanate piezoceramics and methylammonium lead iodide solar cells** / M. Tabeshfar, M. Nelo, S. S. Anandakrishnan [et al.]. — DOI 10.1002/smt.202300830. — Текст (визуальный) : электронный // Small Methods. — 2024. — Vol. 8. — No. 5. — P. 2300830. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smt.202300830> (дата обращения: 21.11.2024).

35 **База знаний — кристаллы.** — Текст : электронный // АО «Фомос-Материалы» : [сайт]. — URL: https://newpiezo.com/knowledge_base/crystals/ (дата обращения: 05.08.2023).

36 **The Curie temperature of LiNbO₃** / G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N. P. Khuchua [et al.]. — DOI 10.1002/pssb.19660130202. — Текст (визуальный) : электронный // Physica Status Solidi (B). — Vol. 13. — No. 2. — P. 309—314. —

Режим доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19660130202> (дата обращения: 05.08.2023).

37 Malocha, D. C. Measurements of LGS, LGN, and LGT thermal coefficients of expansion and density / D. C. Malocha, H. François-Saint-Cyr, K. Richardson, R. Helmbold. — DOI 10.1109/58.990952. — Текст (визуальный) : электронный // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. — 2002. — Vol. 49. — No. 3. — P. 350—355. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/990952> (дата обращения: 05.08.2023).

38 Davulis, P. M. A full set of langatate high-temperature acoustic wave constants: elastic, piezoelectric, dielectric constants up to 900 °C / P. M. Davulis, M. P. da Cunha. — DOI 10.1109/TUFFC.2013.2631. — Текст (визуальный) : электронный // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. — 2013. — Vol. 60. — No. 4. — P. 824—833. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6489817> (дата обращения: 05.08.2023).

39 The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications / F. Chen, L. Kong, W. Song [et al.]. — DOI 10.1016/j.jmat.2018.10.001. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materiomics. — 2019. — Vol. 5. — No. 1. — P. 73—80. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847818300923> (дата обращения: 05.08.2023).

40 Dargaville, T. R. Evaluation of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) polymers for use in space environments. I. Temperature limitations / T. R. Dargaville, M. Celina, P. M. Chaplya. — DOI 10.1002/polb.20436. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — 2005. — Vol. 43. — No. 11. — P. 1310—1320. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.20436> (дата обращения: 05.08.2023).

41 Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика : [монография] / Б. Яффе, У. Р. Кук, Г. Яффе ; перевод с английского М. М. Богачихина, Л. Р. Зайонца,

Н. Р. Иванова ; под редакцией Л. А. Шувалова. — Москва : Мир, 1974. — 290 с. : ил. — Текст : непосредственный.

42 **Окадзаки, К.** Технология керамических диэлектриков : [монография] / К. Окадзаки ; перевод с японского М. М. Богачихина, Л. Р. Зайонца. — Москва : Энергия, 1976. — 336 с. : ил. — Текст : непосредственный.

43 **Глозман, И.А.** Пьезокерамические материалы в электронной технике / И. А. Глозман. — Москва ; Ленинград : Энергия, 1965. — 192 с. : ил. — Текст : непосредственный.

44 **Антоненко, А. М.** Влияние доменной структуры на электромеханические свойства сегнетокерамики ЦТС и МНВТ / А. М. Антоненко, А. Ю. Кудзин, М. Г. Гавшин. — Текст (визуальный) : электронный // Физика Твёрдого Тела. — 1997. — Т. 39. — № 5. — С. 920—921. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21317440> (дата обращения: 30.01.2022).

45 **Rittenmyer, K. M.** Piezoelectric properties of calcium-modified lead titanate and its application in underwater transducers / K. M. Rittenmyer, R. Y. Ting, T. A. Henriquez. — DOI 10.1121/1.393165. — Текст (визуальный) : электронный // The Journal of the Acoustical Society of America. — 1986. — Vol. 79. — No. 6. — P. 2073—2076. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://pubs.aip.org/asa/jasa/article-abstract/79/6/2073/851885/Piezoelectric-properties-of-calcium-modified-lead?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 05.08.2023).

46 **Lupeiko, T. G.** Old and new problems in piezoelectric materials research and materials with high hydrostatic sensitivity / T. G. Lupeiko, S. S. Lopatin. — DOI 10.1023/B:INMA.0000036326.98414.3c. — Текст (визуальный) : электронный // Inorganic Materials. — 2004. — Vol. 40. — No. 1. — P. S19—S32. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:INMA.0000036326.98414.3c> (дата обращения: 08.05.2023).

47 **Kara, H.** Porous PZT ceramics for receiving transducers / H. Kara, R. Ramesh, R. Stevens, C. R. Bowen. — DOI 10.1109/TUFFC.2003.1193622. — Текст (визуальный) : электронный // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. — 2003. — Vol. 50. — No. 3. — P. 289—296. — Режим доступа:

по подписке. — URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1193622> (дата обращения: 03.09.2022).

48 **Zeng, T.** Processing and piezoelectric properties of porous PZT ceramics / T. Zeng, X. Dong, S. Chen, H. Yang. — DOI 10.1016/j.ceramint.2005.09.022. — Текст (визуальный) : электронный // *Ceramics International*. — 2007. — Vol. 33. — No. 3. — P. 395—399. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884205002932> (дата обращения: 03.09.2022).

49 **Способы формирования микроструктуры пористых пьезокерамических каркасов** / А. А. Нестеров, А. А. Панич, С. Н. Свирская [и др.]. — Текст (визуальный) : электронный // *Инженерный вестник Дона*. — 2012. — Т. 21. — № 3. — С. 497—501. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-formirovaniya-mikrostruktury-poristyh-piezokeramicheskikh-karkasov> (дата обращения: 04.09.2022).

50 **Пористые пьезокомпозиционные материалы на основе пьезокерамики ПКП-12** / Е. В. Карюков, А. А. Панич, В. К. Доля [и др.]. — Текст (визуальный) : электронный // *Инженерный вестник Дона*. — 2017. — Т. 47. — № 4 (47). — С. 7. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poristye-piezokompozitsionnye-materialy-na-osnove-piezokeramiki-pkp-12> (дата обращения: 04.09.2022).

51 **Патент № 2414017 Российской Федерации, МПК H01L 41/24 (2006.01).** Способ получения композиционного пьезоматериала : № 2010108372/28 : заявл. 10.03.2010 / Рыбьянец А. Н. ; заявитель ООО «ПьезоТех». — 9 с. : ил. — Текст : непосредственный.

52 **Патент № 2623693 Российской Федерации, МПК H01L 41/20 (2006.01), C04B 35/49 (2006.01).** Способ получения композиционного пьезоматериала : № 2015151735 : заявл. 03.12.2015 / А. А. Наumenко, А. Н. Рыбьянец, Н. А. Швецова ; заявитель ООО «Пироэлемент». — 14 с. : ил. — Текст : непосредственный.

53 **Newnham, R. E.** Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites / R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross. — DOI 10.1016/0025-5408(78)90161-7. — Текст (визуальный) : электронный // Materials Research Bulletin. — 1978. — Vol. 13. — No. 5. — P. 525—536. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540878901617> (дата обращения: 14.03.2021).

54 **Патент № 2673444 Российской Федерации, МПК H01L 41/16 (2006.01), H01L 41/187 (2006.01), C04B 35/491 (2006.01).** Способ получения пористой пьезокерамики с анизотропией диэлектрической проницаемости и ряда других параметров : № 2017144526А : заявл. 19.12.2017 / А. Г. Сегалла, Л. В. Голова, С. С. Нерсесов [и др.] ; заявитель АО «НИИ «ЭЛПА». — 12 с. : ил. — Текст : непосредственный.

55 **Пористые материалы.** — Текст : электронный // Научно-исследовательский институт «Элпа» с опытным производством : [сайт]. — URL: <https://www.elpapiezo.ru/holes.html> (дата обращения: 05.08.2023).

56 **Пьезоматериалы НКТБ «Пьезоприбор».** — Текст : электронный // Институт высоких технологий и пьезотехники ЮФУ : [сайт]. — URL: <https://ivtipt.ru/pm>. (дата обращения: 05.08.2023).

57 **Physical & Piezoelectric Properties of Products.** — Текст : электронный // APC International : [сайт]. — URL: <https://www.americanpiezo.com/apc-materials/physical-piezoelectric-properties.html> (дата обращения: 18.12.2023).

58 **Hammel, E. C.** Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review / E. C. Hammel, O. L.-R. Ighodaro, O. I. Okoli. — DOI 10.1016/j.ceramint.2014.06.095. — Текст (визуальный) : электронный // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40. — No. 10A. — С. 15351—15370. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214009900> (дата обращения: 08.09.2022).

59 **Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies** / Y. Chen, N. Wang, O. Ola [et al.]. — DOI 10.1016/j.mser.2020.100589. — Текст (визуальный) : электронный // Materials

Science and Engineering: R: Reports. — 2021. — Vol. 143. — P. 1—65. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X20300474> (дата обращения: 08.09.2022).

60 **Гуреев, Д. М.** Исследование условий селективного лазерного спекания керамических порошковых материалов системы цирконата-титаната свинца / Д. М. Гуреев, Р. В. Ружечко, И. В. Шишковский. — Текст (визуальный) : электронный // Письма в журнал технической физики. — 2000. — Т. 26. — № 6. — С. 84—89. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/37727> (дата обращения: 06.03.2023).

61 **Galassi, C.** Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials / C. Galassi. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.011. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the European Ceramic Society. — 2006. — Vol. 26. — No. 14. — P. 2951—2958. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906000732> (дата обращения: 08.09.2022).

62 **Zeng, T.** Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics / T. Zeng, X. Dong, C. Mao, Z. Zhou, H. Yang. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.102. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the European Ceramic Society. — 2007. — Vol. 27. — No. 4. — P. 2025—2029. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906004389> (дата обращения: 04.09.2022).

63 **Lee, S.-H.** Piezoelectric properties of PZT-based ceramic with highly aligned pores / S.-H. Lee, S.-H. Jun, H.-E. Kim, Y.-H. Koh. — DOI 10.1111/j.1551-2916.2008.02359.x. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the American Ceramic Society. — 2008. — Vol. 91. — No. 6. — P. 1912—1915. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2008.02359.x> (дата обращения: 04.09.2022).

64 **Вернигора, Г. Д.** О поляризации и определении эффективных характеристик пористой пьезокерамики / Г. Д. Вернигора, Т. Г. Лупейко, А. С. Скалиух, А. Н. Соловьёв. — Текст (визуальный) : электронный // Вестник Донского государственного технического университета. — 2011. — Т. 11. — № 4 (55). — С. 462—469. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17001757> (дата обращения: 03.09.2022).

65 **Zhang, Y.** Porous PZT ceramics with aligned pore channels for energy harvesting applications / Y. Zhang, Y. Bao, D. Zhang, C. R. Bowen. — DOI 10.1111/jace.13797. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the American Ceramic Society. — 2015. — Vol. 98. — No. 10. — P. 2980—2983. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.13797> (дата обращения: 04.09.2022).

66 **Wersing, W.** Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics / W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt. — DOI 10.1080/00150198608238739. — Текст (визуальный) : электронный // Ferroelectrics. — 1986. — Vol. 68. — No. 1. — P. 77—97. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150198608238739> (дата обращения: 19.12.2023).

67 **Mercadelli, E.** Porous Piezoelectric Ceramics / E. Mercadelli, A. Sanson, C. Galassi. — Текст (визуальный) : электронный // Piezoelectric Ceramics : [монография] / под ред. E. Suaste-Gomez. — Лондон, Великобритания : IntechOpen, 2010. — ISBN 978-953-51-5921-6. — Глава 6. — P. 111—128. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.intechopen.com/chapters/11644> (дата обращения: 05.12.2021).

68 **Giurgiutiu, V.** Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors : [монография] / V. Giurgiutiu. — 2nd ed = 2-е изд. — Оксфорд, Великобритания : Academic Press, 2014. — 1024 с. : ил. — Google-Books-ID: JyBuAwAAQBAJ. — ISBN 978-0-12-420102-6. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://shop.elsevier.com/books/structural-health-monitoring-with-piezoelectric->

wafer-active-sensors/giurgiutiu/978-0-12-418691-0 (дата обращения: 14.03.2021). — Текст (визуальный) : электронный.

69 **Newnham, R. E.** Flexible Composite Piezoelectric Sensors / R. E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong, J. Giniewicz. — Текст (визуальный) : электронный // «IEEE Ultrasonics Symposium», международный симпозиум (1984 ; Даллас ; США). Материалы конференции «IEEE Ultrasonics Symposium», 14—16 ноября 1984 г. — Даллас, США : Institute of Electrical and Electronics Engineers. — DOI 10.1109/ULTSYM.1984.198348. — P. 501—506. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.researchwithrutgers.com/en/publications/flexible-composite-piezoelectric-sensors> (дата обращения: 30.08.2021).

70 **Morten, B.** A thick-film resonant sensor for humidity measurements / B. Morten, G. De Cicco, M. Prudenziati. — DOI 10.1016/0924-4247(93)80057-N. — Текст (визуальный) : электронный // Sensors and Actuators A: Physical. — 1993. — Vol. 37—38. — P. 337—342. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092442479380057N> (дата обращения: 23.08.2021).

71 **White, N. M.** Thick-film sensors: past, present and future / N. M. White, J. D. Turner. — DOI 10.1088/0957-0233/8/1/002. — Текст (визуальный) : электронный // Measurement Science and Technology. — 1997. — Vol. 8. — No. 1. — P. 1—20. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/8/1/002> (дата обращения: 23.08.2021).

72 **Prudenziati, M.** Piezoelectric thick-film materials and sensors / M. Prudenziati, B. Morten, G. De Cicco. — DOI 10.1108/eb044577. — Текст (визуальный) : электронный // Microelectronics International. — 1995. — Vol. 38. — No. 2. — P. 5—11. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/eb044577/full/html> (дата обращения: 23.08.2021).

73 **Egusa, S.** Piezoelectric paints as one approach to smart structural materials with health-monitoring capabilities / S. Egusa, N. Iwasawa. — DOI 10.1088/0964-1726/7/4/002. — Текст (визуальный) : электронный // Smart

Materials and Structures. — 1998. — Vol. 7. — No. 4. — P. 438—445. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/7/4/002> (дата обращения: 29.08.2021).

74 **Hale, J. M.** A novel thick-film strain transducer using piezoelectric paint / J. M. Hale, J. Tuck. — DOI 10.1243/0954406991522545. — Текст (визуальный) : электронный // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. — 1999. — Vol. 213. — No. 6. — P. 613—622. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1243/0954406991522545> (дата обращения: 08.08.2021).

75 **Giurgiutiu, V.** In situ fabricated smart material active sensors for structural health monitoring / V. Giurgiutiu, B. Lin. — Текст (визуальный) : электронный // «Smart Materials III», конференция (5 ; 2004 ; Сидней, Австралия). Материалы конференции «Smart Materials III», 16 февраля 2004. — Беллингхем, Вашингтон, США : Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. — DOI 10.1117/12.582146. — Vol. 5648. — P. 68—78. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/5648/0000/In-situ-fabricated-smart-material-active-sensors-for-structural-health/10.1117/12.582146.short> (дата обращения: 26.09.2021).

76 **Torah, R. N.** A study of the effect of powder preparation and milling process on the piezoelectric properties of thick-film PZT / R. N. Torah, S. P. Beeby, N. M. White. — Текст (визуальный) : электронный // «Eurosensors XVI», конференция (16 ; 2002 ; Прага, Чехия). Материалы конференции «Eurosensors XVI», 15—18 сентября 2002. — Саутгемптон, Великобритания : University of Southampton. — P. 93—94. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://eprints.soton.ac.uk/257548/> (дата обращения: 21.11.2023).

77 **White, J. R.** Piezoelectric paint: Ceramic-polymer composites for vibration sensors / J. R. White, B. de Poumeyrol, J. M. Hale, R. Stephenson. — DOI 10.1023/B:JMSC.0000025839.98785.b9. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materials Science. — 2004. — Vol. 39. — No. 9. — P. 3105—3114. —

Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:JMSC.0000025839.98785.b9> (дата обращения: 21.12.2023).

78 **Raptis, P. N.** Effect of exposure of piezoelectric paint to water and salt solution / P. N. Raptis, R. Stephenson, J. M. Hale, J. R. White. — DOI 10.1023/B:JMSC.0000041705.16488.85. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of materials science. — 2004. — Vol. 39. — No. 19. — P. 6079—6081. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:JMSC.0000041705.16488.85> (дата обращения: 30.08.2021).

79 **Zhang, Y.** Piezoelectric paint sensor for real-time structural health monitoring / Y. Zhang. — Текст (визуальный) : электронный // «Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring», конференция (2005 ; Сан-Диего, США). Материалы конференции «Smart Structures and Materials 2005: Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems», 7—10 марта 2005. — Беллингхем, Вашингтон , США : International Society for Optics and Photonics. — DOI 10.1117/12.598170. — Vol. 5765. — P. 1095—1103. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/5765/0000/Piezoelectric-paint-sensor-for-real-time-structural-health-monitoring/10.1117/12.598170.short> (дата обращения: 08.08.2021).

80 **Zhang, Y.** In Situ Fatigue Crack Detection using Piezoelectric Paint Sensor / Y. Zhang. — DOI 10.1177/1045389X06059957. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. — 2006. — Vol. 17. — No. 10. — P. 843—852. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1045389X06059957> (дата обращения: 08.08.2021).

81 **Hale, J. M.** Piezoelectric paint: effects of harsh weathering on aging / J. M. Hale, R. Lahtinen. — DOI 10.1179/174328907X248177. — Текст (визуальный) : электронный // Plastics, Rubber and Composites. — 2007. — Vol. 36. — No. 9. — P. 419—422. — Режим доступа: по подписке. — URL:

<https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1045389X06059957> (дата обращения: 08.08.2021).

82 **Hale, J. M.** Development of piezoelectric paint thick-film vibration sensors / J. M. Hale, J. R. White, R. Stephenson, F. Liu. — DOI 10.1243/095440605X8441. — Текст (визуальный) : электронный // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. — 2005. — Vol. 219. — No. 1. — P. 1—9. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1243/095440605X8441> (дата обращения: 28.08.2021).

83 **Li, X.** Analytical study of piezoelectric paint sensor for acoustic emission-based fracture monitoring / X. Li, Y. Zhang. — DOI 10.1111/j.1460-2695.2008.01249.x. — Текст (визуальный) : электронный // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. — 2008. — Vol. 31. — No. 8. — P. 684—694. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1460-2695.2008.01249.x> (дата обращения: 08.08.2021).

84 **Payo, I.** Dynamic characterization of piezoelectric paint sensors under biaxial strain / I. Payo, J. M. Hale. — DOI 10.1016/j.sna.2010.08.005. — Текст (визуальный) : электронный // Sensors and Actuators A: Physical. — 2010. — Vol. 163. — No. 1. — P. 150—158. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424710003638> (дата обращения: 08.08.2021).

85 **Yoo, B.** Piezoelectric-paint-based two-dimensional phased sensor arrays for structural health monitoring of thin panels / B. Yoo, A. S. Purekar, Y. Zhang, D. J. Pines. — DOI 10.1088/0964-1726/19/7/075017. — Текст (визуальный) : электронный // Smart Materials and Structures. — 2010. — Vol. 19. — No. 7. — P. 1—17. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/19/7/075017> (дата обращения: 08.08.2021).

86 **Payo, I.** Sensitivity analysis of piezoelectric paint sensors made up of PZT ceramic powder and water-based acrylic polymer / I. Payo, J. M. Hale. —

DOI 10.1016/j.sna.2011.04.008. — Текст (визуальный) : электронный // Sensors and Actuators A: Physical. — 2011. — Vol. 168. — No. 1. — P. 77—89. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424711002391> (дата обращения: 08.08.2021).

87 **Yang, C.** Characterization of piezoelectric paint and its refinement for structural health monitoring applications / C. Yang, C.-P. Fritzen. — Текст (визуальный) : электронный // «Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering», конференция (3 ; 2011 ; Шэньчжэнь, КНР). Материалы конференции «Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering», 12 марта 2011. — Беллингхем, Вашингтон , США : International Society for Optics and Photonics. — DOI 10.1117/12.923429. — Vol. 8409. — P. 84091C-1—84091C-9. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8409/84091C/Characterization-of-piezoelectric-paint-and-its-refinement-for-structural-health/10.1117/12.923429.short> (дата обращения: 08.08.2021).

88 **Han, D.-H.** Study on piezoelectric characteristics of piezoelectric paint sensor according to poling time / D.-H. Han, S.-B. Park, L.-H. Kang. — DOI 10.3795/KSME-A.2014.38.10.1069. — Текст (визуальный) : электронный // Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A. — 2014. — Vol. 38. — No. 10. — P. 1069—1074. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201430169052721.page> (дата обращения: 30.08.2021).

89 **Kang, L.-H.** Vibration and impact monitoring of a composite-wing model using piezoelectric paint / L.-H. Kang. — DOI 10.1080/09243046.2013.862390. — Текст (визуальный) : электронный // Advanced Composite Materials. — 2014. — Vol. 23. — No. 1. — P. 73—84. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://doi.org/10.1080/09243046.2013.862390> (дата обращения: 28.08.2021).

90 **Choi, K.** A Study on Impact Monitoring Using a Piezoelectric Paint Sensor / K. Choi, D. Kang, S.-B. Park, L.-H. Kang. — DOI 10.7779/JKSNT.2015.35.5.349. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of the Korean Society for Nondestructive

Testing. — 2015. — Vol. 35. — No. 5. — P. 349—357. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201533678769096.page> (дата обращения: 29.08.2021).

91 **Purusothaman, Y.** Harnessing low frequency-based energy using a $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) pigmented piezoelectric paint system / Y. Purusothaman, N. R. Alluri, A. Chandrasekhar, S.-J. Kim. — DOI 10.1039/C7TC00846E. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materials Chemistry C. — 2017. — Vol. 5. — No. 22. — P. 5501—5508. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c7tc00846e> (дата обращения: 01.09.2021).

92 **Impact monitoring characteristics of piezoelectric paint sensor by thermal fatigue analysis for railroad vehicle applications** / K. Choi, M.-Y. Hwang, D. Kang [et al.]. — DOI 10.1177/1475921720902274. — Текст (визуальный) : электронный // Structural Health Monitoring. — 2020. — Vol. 19. — No. 6. — P. 1951—1962. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1475921720902274> (дата обращения: 30.08.2021).

93 **Han, D.-H.** Piezoelectric properties of paint sensor according to piezoelectric materials / D.-H. Han, L.-H. Kang. — DOI 10.1088/2631-6331/ab90e1. — Текст (визуальный) : электронный // Functional Composites and Structures. — 2020. — Vol. 2. — No. 2. — P. 1—11. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2631-6331/ab90e1> (дата обращения: 29.08.2021).

94 **Payo, I.** Energy harvesting from piezoelectric paint films under biaxial strain / I. Payo, D. Rodriguez, J. Oliva, D. Valverde. — DOI 10.1088/1361-665X/ab79b4. — Текст (визуальный) : электронный // Smart Materials and Structures. — 2020. — Vol. 29. — No. 5. — P. 1—13. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-665X/ab79b4> (дата обращения: 08.08.2021).

95 **Электрофизические свойства толстых плёнок на основе цирконата-титаната свинца** / В. В. Климов, И. К. Скирдина, Н. И. Селикова [и др.]. —

Текст : непосредственный // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44. — № 5. — С. 608—610.

96 Первые шаги в пьезоактюации : [монография] / составлено и подготовлено к публикации Piezomechanik GmbH ; перевод с английского С. Н. Жукова. — Москва : Додека XXI век, 2011. — 80 с. : ил. — Текст : непосредственный.

97 Liu, X. Dynamic analytical solution of a piezoelectric stack utilized in an actuator and a generator / X. Liu, J. Wang, W. Li. — DOI 10.3390/app8101779. — Текст (визуальный) : электронный // Applied Sciences. — 2018. — Vol. 8. — No. 10. — P. 1779—1792. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/10/1779> (дата обращения: 21.12.2023).

98 Surface morphology of lead-based thin films and their properties / T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki [et al.]. — DOI 10.1143/JJAP.33.5196. — Текст (визуальный) : электронный // Japanese Journal of Applied Physics. — 1994. — Vol. 33. — No. 95. — P. 5196. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.33.5196/meta> (дата обращения: 21.12.2023).

99 Патент № 2288902 Российской Федерации, МПК C04B 35/491 (2006.01), C04B 35/00 (2006.01). Пьезокерамический материал : № 2005109862А : заявл. 06.04.2005 / П. В. Мирошников, А. Г. Сегалла, А. Я. Сафронов [и др.] ; заявитель ООО «ЭЛПА». — 5 с. — Текст : непосредственный.

100 Патент № 2357942 Российской Федерации, МПК C04B 35/491 (2006.01), H01L 41/187 (2006.01). Пьезокерамический материал : № 2007133386А : заявл. 10.06.2009 / П. В. Мирошников, В. А. Забелина, А. Г. Сегалла [и др.] ; заявитель ООО «ЭЛПА». — 6 с. — Текст : непосредственный.

101 Сычёв, М. М. Неорганические клеи : [монография] / М. М. Сычёв. — Ленинград : Химия, 1986. — 152 с. : ил. — Текст : непосредственный.

102 Голынка-Вольфсон, С. Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий : [монография] / С. Л. Голынка-

Вольфсон, М. М. Сычёв, Л. Г. Судакас, Л. И. Скобло. — Ленинград : Химия, 1968. — 192 с. — Текст : непосредственный.

103 **Копейкин, В. А.** Материалы на основе металлофосфатов : [монография] / В. А. Копейкин, А. П. Петрова, И. Л. Рашкован. — Москва : Химия, 1976. — 200 с. — Текст : непосредственный.

104 **Кошкин, Г. А.** Разработка безобжигового ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и отходов промышленности Пензенской области / Г. А. Кошкин, В. М. Батрашов. — Текст (визуальный) : электронный // Вестник Пензенского государственного университета. — 2016. — № 3 (15). — С. 48—52. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28765974> (дата обращения: 08.05.2020).

105 **Paschotta, D. R.** Phosphate Glasses. — Текст : электронный // RP Photonics Encyclopedia; laser gain media, fibers, solubility for rare earth ions, transition cross sections, thermal lensing : [сайт]. — URL: https://www.rp-photonics.com/phosphate_glasses.html (дата обращения: 03.10.2022).

106 **Longman, G. W.** Crystallization of phosphate glasses / G. W. Longman, G. D. Wignall. — DOI 10.1007/BF00550669. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materials Science. — 1973. — Vol. 8. — No. 2. — P. 212—220. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00550669> (дата обращения: 3.10.2022).

107 **Sales, B. C.** Lead phosphate glass as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste / B. C. Sales, L. A. Boatner. — DOI 10.1016/0167-577X(84)90038-7. — Текст (визуальный) : электронный // Materials Letters. — 1984. — Vol. 2. — No. 4, part B. — P. 301—304. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X84900387> (дата обращения: 30.10.2022).

108 **Sauvé, S.** Lead phosphate solubility in water and soil suspensions / S. Sauvé, M. McBride, W. Hendershot. — DOI 10.1021/es970245k. — Текст (визуальный) : электронный // Environmental Science & Technology. — 1998. — Vol. 32. —

№ 3. — Р. 388—393. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es970245k> (дата обращения: 03.10.2022).

109 **Рез, И. С.** Диэлектрики : Основные свойства и применение в электротехнике : [монография] / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. — Москва : Радио и связь, 1989. — 288 с. : ил. — ISBN 5-256-00235-X. — Текст : непосредственный.

110 **Муллитокорундовые огнеупоры МКФП-90.** — Текст : электронный // АО «Поликор» : [сайт]. — URL: <https://web.archive.org/web/20240518124217/https://www.polikor.net/tipy-ogneuporov/mullitokorundovye-ogneupory/mkfp-90.html> (дата обращения: 15.09.2024).

111 **Батрашов, В. М.** Жаростойкий поризованный бетон повышенной термостойкости на основе модифицированного бором алюмофосфатного связующего и техногенных отходов : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Батрашов Виктор Михайлович ; Пензенский государственный университет (ПГУ). — Пенза, 2013. — 159 с. — Библиогр.: с. 128—150. — Текст : непосредственный.

112 **Пак, Ч. Г.** Влияние морфологии дисперсного порошка алюминия на физико-механические свойства пористых термостойких материалов / Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов, В. А. Абызов, Г. А. Кошкин. — Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 11—12. — С. 13—16. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30624088> (дата обращения: 08.05.2020).

113 **Авторское свидетельство № 373287 СССР, МПК C09D 5/18, B44d 1/02.** Грунт для огнеупорной живописи : № 1642131/29-14 : заявл. 26.11.1971 / О. Б. Павлов ; заявитель О. Б. Павлов. — 1 с. — Текст : непосредственный.

114 **Авторское свидетельство № 956523 СССР, МПК C09D 1/00, C04B 29/2.** Краска : № 3280406/23-05 : заявл. 13.03.1981 / Я. Я. Вилшкерст, А. Е. Гуревич, К. В. Розе [и др.] ; заявитель СПКО «Оргтехстром». — 3 с. — Текст : непосредственный.

115 Патент № 2098441 Российской Федерации, МПК C09D 1/00 (1995.01), C09D 5/18 (1995.01). Огнеупорная краска : № 96119621/04 : заявл. 30.09.1996 / В. Г. Липович, О. Б. Павлов, Б. Ф. Джуринский [и др.] ; заявитель «Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий». — 4 с. — Текст : непосредственный.

116 Патент № 2103294 Российской Федерации, МПК C09D 1/00 (1995.01), C09D 5/18 (1995.01). Огнеупорная краска : № 96121457/04 : заявл. 31.10.1996 / К. М. Ефимов, В. Г. Липович ; заявитель «Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий». — 4 с. — Текст : непосредственный.

117 Патент № 2103296 Российской Федерации, МПК C09D 7/00 (1995.01), C09D 5/18 (1995.01). Огнеупорная краска : № 96121462/04 : заявл. 31.10.1996 / К. М. Ефимов, В. Г. Липович ; заявитель «Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий». — 4 с. — Текст : непосредственный.

118 Патент № 2119514 Российской Федерации, МПК C 09 D 1/00, 5/00 (1995.01). Фосфатная краска : № 96105479/04 : заявл. 20.03.1996 / Н. Г. Рослякова, Б. П. Конорев, А. О. Росляков, Р. О. Росляков ; заявитель Рослякова Нина Григорьевна, Конорев Борис Павлович. — 8 с. — Текст : непосредственный.

119 Верещагин, В. И. Покрытия на основе фосфатных связующих / В. И. Верещагин, Вас. В. Гузеев, Вит. В. Гузеев. — Текст (визуальный) : электронный // Стекло и керамика. — 2000. — Т. 73. — № 6. — С. 28—29. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.glass-ceramics.ru/ru/archivru/40-pokrytiya/415-932> (дата обращения: 15.09.2024).

120 Климентьева, В. С. Цирконовые покрытия на алюмохромфосфатном связующем для защиты огнеупорных футеровок / В. С. Климентьева, Н. И. Филимонова. — Текст : непосредственный // Фосфатные материалы : труды института / под ред. В. А. Копейкина. — Москва : ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко, 1975. — С. 92—98.

121 **Максимов, В. Л.** Фосфатные связующие в живописи / В. Л. Максимов, О. Б. Павлов. — Текст : непосредственный // Фосфатные материалы : труды института / под ред. В. А. Копейкина. — Москва : ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко, 1975. — С. 89—92.

122 **Павлов, О. Б.** Фосфатное связующее и его применение в изобразительном искусстве / О. Б. Павлов. — Текст : непосредственный // Неорганические материалы. — 1979. — Т. 15. — № 6. — С. 985—988.

123 **Kliment'eva, V. S.** A study of the aluminum-chromium phosphate binder based on the slurry (slime) orthophosphoric acid / V. S. Kliment'eva, N. I. Filimonova, V. A. Bushmina [et al.]. — DOI 10.1007/BF01389518. — Текст (визуальный) : электронный // Refractories. — 1986. — Vol. 27. — No. 7. — P. 459—465. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01389518> (дата обращения: 17.10.2021).

124 **Добровольский, И. П.** Перспективы получения связующих и пигментов из техногенного сырья для фосфатных фасадных красок / И. П. Добровольский, С. Е. Денисов, В. А. Абызов, А. Б. Селихов. — Текст (визуальный) : электронный // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия строительство и архитектура. — 2012. — № 17 (276). — С. 48—50. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-polucheniya-svyazuyuschih-i-pigmentov-iz-tehnogenного-syrya-dlya-fosfatnyh-fasadnyh-krasok> (дата обращения: 11.08.2021).

125 **Rani, N.** Optimization of phosphate coating properties on steel sheet for superior paint performance / N. Rani, A. K. Singh, S. Alam [et al.]. — DOI 10.1007/s11998-012-9395-9. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Coatings Technology and Research. — 2012. — Vol. 9. — No. 5. — P. 629—636. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-012-9395-9> (дата обращения: 11.09.2021).

126 **Войтович, В. А.** Фосфатные краски / В. А. Войтович. — Текст : непосредственный // Коррозия: Материалы, Защита. — 2005. — № 2. —

С. 25—28. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12517333> (дата обращения: 11.08.2021).

127 **Abd El-Ghaffar, M. A.** High performance anticorrosive paint formulations based on phosphate pigments / M. A. Abd El-Ghaffar, E. A. M. Youssef, N. M. Ahmed. — DOI 10.1108/03699420410546917. — Текст (визуальный) : электронный // Pigment & Resin Technology. — 2004. — Vol. 33. — No. 4. — P. 226—237. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/03699420410546917/full/html> (дата обращения: 11.09.2021).

128 **Веппу, М. М.** Self-opacifying aluminum phosphate particles for paint film pigmentation / M. M. Beppu, E. C. de Oliveira Lima, R. M. Sassaki, F. Galembeck. — DOI 10.1007/BF02696150. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Coatings Technology. — 1997. — Vol. 69. — No. 867. — P. 81—88. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02696150> (дата обращения: 12.09.2021).

129 **Жуков, В. А.** Технология производства радиоаппаратуры : [монография] / В. А. Жуков. — Москва ; Ленинград : Государственное энергетическое издательство, 1959. — 636 с. : ил. — Текст : непосредственный.

130 **Гуняева, А. Г.** Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее : обзор / А. Г. Гуняева, А. О. Курносов, И. Н. Гуляев. — DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53. — Текст (визуальный) : электронный // Труды ВИАМ. — 2021. — № 1 (95). — С. 43—53. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vysokotemperaturnye-polimernye-kompozitsionnye-materialy-razrabotannye-vo-fgup-viam-dlya-aviatsionno-kosmicheskoy-tehniki-proshloe> (дата обращения: 22.12.2023).

131 **Кошкин, Г. А.** К вопросу о зависимости между пьезомодулем и размером зерна ЦТС-материала, используемого при изготовлении композитов / Г. А. Кошкин, В. Ю. Горлушкина, В. В. Кикот. — Текст (визуальный) : электронный // «Современные технологии в машиностроении», конференция (26 ;

2022 ; Пенза). Сборник статей XXVI Международной научно-технической конференции «Современные технологии в машиностроении», 22—23.12.2022. — Пенза : Автономная некоммерческая научно-образовательная организация «Приволжский Дом знаний», 2022. — С. 22—26. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50475473> (дата обращения: 08.08.2021).

132 Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics / V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. Vivani [et al.]. — DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.005. — Текст (визуальный) : электронный // Grain Boundary Engineering of Electronic Ceramics. — 2006. — Vol. 26. — No. 14. — P. 2889—2898. — Режим доступа: по подписке. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221906000653> (дата обращения: 08.05.2020).

133 Прилипко, Ю. С. Функциональная керамика : Оптимизация технологии : [монография] / Ю. С. Прилипко. — Донецк : Норд-Пресс, 2007. — 492 с. : ил. — ISBN 978-966-380-199-5. — Текст : непосредственный.

134 ОСТ 11 0444—87. Материалы пьезокерамические. Технические условия : отраслевой стандарт : издание официальное : введен впервые : дата введения 1988-01-01. — [б. м.]. — 140 с. — Текст : непосредственный.

135 ГОСТ Р 8.736—2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения повторные многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения = State system for ensuring uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods for measurement results processing. Main principles : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 13 декабря 2011 г. № 1045-ст : введен впервые : дата введения 2013-01-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») Федерального агентства по техническому регулированию и

метрологии. — Москва : Стандартинформ, 2013. — III, 19, [1] с. — Текст : непосредственный.

136 **Кошкин, Г. А.** Получение и исследование пьезоэлектрического композита в системе «цирконат-титанат свинца — ортофосфорная кислота» / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак, А. Е. Розен, В. В. Кикот. — DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.019. — Текст (визуальный) : электронный // Ползуновский вестник. — 2022. — № 1. — С. 139—146. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48319725> (дата обращения: 27.01.2023).

137 **Магилат, В. А.** Жаростойкий газобетон на основе алюмоборфосфатного связующего и высокоглиноземистых отходов нефтехимии : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Магилат Владимир Александрович ; Уфимский государственный нефтяной технический университет. — Уфа, 2002. — 135 с. — Библиогр.: с. 115—134. — Текст : непосредственный.

138 **Кошкин, Г. А.** Получение композиционного материала системы «цирконат-титанат свинца — фосфатное связующее» / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак, А. Е. Розен, [и др.]. — Текст (визуальный) : электронный // «Надежность и качество», симпозиум (2021 ; Пенза). Труды международного симпозиума «Надежность и качество», 24—31 мая 2021. — Пенза : Пензенский государственный университет, 2021. — Т. 2. — С. 170—172. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47610398> (дата обращения: 30.01.2022).

139 **Кошкин, Г. А.** К вопросу о получении композиционных пьезоэлектрических толстоплёночных покрытий на фосфатных связующих и пьезокерамике системы ЦТС / Г. А. Кошкин. — DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.015. — Текст (визуальный) : электронный // Ползуновский вестник. — 2022. — Т. 2. — № 4. — С. 118—124. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=50168247> (дата обращения: 27.01.2023).

140 **Кошкин, Г. А.** К вопросу об исследовании температурных характеристик композита на основе фосфатного связующего для создания чувствительных элементов систем структурного мониторинга работоспособности / Г. А. Кошкин, В. В. Кикот, И. А. Губич, Ч. Г. Пак. — Текст : электронный // «Измерение, контроль, информатизация», конференция (23 ; 2022 ; Барнаул). Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, информатизация», 20 мая 2022. — Барнаул : Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. — С. 66—72. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49943385> (дата обращения: 27.01.2023).

141 **Кошкин, Г. А.** О зависимости диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости материалов системы ЦТС-ОФК от температуры и частоты приложенного переменного электрического поля / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак, А. Е. Розен [и др.]. — Текст (визуальный) : электронный // «Материалы и технологии XXI века», конференция (19 ; 2022 ; Пенза). XIX Международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века», 28—29.03.2023. — Пенза : Автономная некоммерческая научно-образовательная организация «Приволжский Дом знаний», 2023. — С. 24—31. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54214156> (дата обращения: 27.08.2023).

142 **Патент № 2753917 Российской Федерации, МПК C04B 35/491 (2006.01), H01L 41/187 (2006.01).** Пьезокерамический материал : № 2020137240 : заявл. 11.11.2020 / С. А. Здобнов, Г. А. Кошкин, В. В. Кикот, С. А. Тюменев ; заявитель АО «НИИФИ». — 8 с. — Текст : непосредственный.

143 **Кошкин, Г. А.** К вопросу об исследовании свойств высокотемпературных пьезокерамических материалов с улучшенными электрофизическими параметрами / Г. А. Кошкин. — Текст : электронный // «Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шляндинские чтения—2019»)» (11 ; 2019 ; Пенза). Материалы XI Международной научно-технической конференции с элементами научной школы

и конкурсом научно-исследовательских работ для студентов, аспирантов и молодых ученых «Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шляндинские чтения—2019»)), 28—30 октября 2019. — Пенза : Пензенский государственный университет (ПГУ). — С. 198—201. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41373305> (дата обращения: 09.05.2020).

144 **Кошкин, Г. А.** Влияние нерастворимых активаторов спекания на температурную стабильность диэлектрической проницаемости пьезокерамики системы ЦТС / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак, А. В. Прыщак. — Текст : электронный // «Строительные конструкции: состояние и перспективы развития» (2019 ; Саранск). Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 100-летию В. А. Карташова «Строительные конструкции: состояние и перспективы развития», 06—07 марта 2019. — Саранск : Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва. — С. 74—79. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37420481> (дата обращения: 08.05.2020).

145 **Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве** / В. С. Бакунов, Р. М. Халиков, А. У. Шаяхметов [и др.]. — Текст : непосредственный // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 3. — С. 24—27.

146 **Кошкин, Г. А.** О влиянии термообработки на характеристики композитов системы «цирконат-титанат свинца — фосфатное связующее» / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак, В. В. Кикот, А. Е. Розен. — DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.031. — Текст (визуальный) : электронный // Ползуновский вестник. — 2024. — № 2. — С. 235—242. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=68567269> (дата обращения: 27.07.2024).

147 **Pavlov, D.** Fundamentals of Lead–Acid Batteries / D. Pavlov. — Текст (визуальный) : электронный // Lead-Acid Batteries: Science and Technology : [монография] / D. Pavlov. — Second Edition = [2-е изд.]. — Амстердам,

Нидерланды : Elsevier, 2017. — ISBN 978-953-51-5921-6. — DOI 10.1016/B978-0-444-59552-2.00002-X. — Глава 2. — Р. 33—129. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978044459552200002X> (дата обращения: 08.05.2023).

148 Peakaboo: Advanced software for the interpretation of X-ray fluorescence spectra from synchrotrons and other intense X-ray sources / L. L. Van Loon, N. S. McIntyre, M. Bauer [et al.]. — DOI 10.1016/j.simpa.2019.100010. — Текст (визуальный) : электронный // Software Impacts. — 2019. — Vol. 2. — Р. 10010. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2665963819300107> (дата обращения: 04.09.2023).

149 User-Friendly Software for the Analysis of Complex XRF Spectra / L. V. Loon, S. McIntyre, N. Sherry, M. Bauer, N. Banerjee. — DOI 10.1017/S1431927620014890. — Текст (визуальный) : электронный // Microscopy and Microanalysis. — 2020. — Vol. 26. — No. 52. — Р. 510—513. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://www.cambridge.org/core/journals/microscopy-and-microanalysis/article/userfriendly-software-for-the-analysis-of-complex-xrf-spectra/A9628A379AFCE382BAF82BDCF05C7B65> (дата обращения: 04.09.2023).

150 XRF Spectra. — Текст : электронный // XRF Research – Composition Analysis by X-Ray Fluorescence : [сайт]. — URL: <http://www.xrfresearch.com/xrf-spectra/> (дата обращения: 04.09.2023).

151 Adams, F. Microscopic X-ray Fluorescence Analysis with Synchrotron Radiation Sources / F. Adams, B. Vekemans, G. Silversmit, [et al.]. — Текст (визуальный) : электронный // Handbook of Nuclear Chemistry : [монография] / под ред. А. Vértés, S. Nagy, Z. Klencsár [et al.]. — Берлин, ФРГ : Springer Science+Business Media, 2011. — ISBN 978-1-4419-0720-2. — DOI 10.1007/978-1-4419-0720-2_34. — Р. 1737—1759. — Режим доступа: по подписке. — URL: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4419-0720-2_34 (дата обращения: 04.09.2023).

152 **Ковба, Л. М.** Рентгенофазовый анализ : [монография] / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — Москва : Издательство Московского университета, 1976. — 233 с. : ил. — Текст : непосредственный.

153 **Toby, B. H.** GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package / B. H. Toby, R. B. Von Dreele. — DOI 10.1107/S0021889813003531. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Applied Crystallography. — 2013. — Vol. 46. — No. 2. — P. 544—549. — Режим доступа: по подписке. — URL: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?aj5212> (дата обращения: 07.09.2023).

154 **Von Dreele, R. B.** Small-angle scattering data analysis in GSAS-II / R. B. Von Dreele. — DOI 10.1107/S1600576714018366. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Applied Crystallography. — 2014. — Vol. 47. — No. 5. — P. 1784—1789. — Режим доступа: по подписке. — URL: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?rg5073> (дата обращения: 15.09.2023).

155 **Ragini.** Room temperature structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study / Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, D. Pandey. — DOI 10.1063/1.1483921. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 92. — No. 6. — P. 3266—3274. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/92/6/3266/180007/Room-temperature-structure-of-Pb-ZrxTi1-xO3-around?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 19.09.2023).

156 **Neutron Diffraction Studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics** / J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson [et al.]. — DOI 10.1143/jjap.39.5697. — Текст (визуальный) : электронный // Japanese Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 39. — No. 9B. — P. 5697—5703. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.39.5697> (дата обращения: 29.05.2020).

157 **Joseph, J.** Structural investigations on $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ solid solutions using the X-ray Rietveld method / J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy. — DOI 10.1023/A:1004778223721. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materials Science. — 2000. — Vol. 35. — No. 6. —

P. 1571—1575. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004778223721> (дата обращения: 23.08.2023).

158 **Angel, R. J.** Local and long-range order in ferroelastic lead phosphate at high pressure / R. J. Angel, U. Bismayer, W. G. Marshall. — DOI 10.1107/S0108768103026582. — Текст (визуальный) : электронный // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2004. — Vol. 60. — No. 1. — P. 1—9. — Режим доступа: по подписке. — URL: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?ws5002> (дата обращения: 28.11.2023).

159 **Sugiyama, K.** The crystal structure refinements of the strontium and barium orthophosphates / K. Sugiyama, M. Tokonami. — DOI 10.2465/minerj.15.141. — Текст (визуальный) : электронный // Mineralogical Journal. — 1990. — Vol. 15. — No. 4. — P. 141—146. — Режим доступа: по подписке. — URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/minerj/15/4/15_4_141/_article (дата обращения: 29.11.2023).

160 **Note on the Structures of $M^{IV}P_2O_7$ ($M^{IV} = \text{Ge, Zr, and U}$)** / L.-O. Hagman, P. Kierkegaard, S. E. Rasmussen [et al.]. — DOI 10.3891/acta.chem.scand.23-0327. — Текст (визуальный) : электронный // Acta Chemica Scandinavica. — 1969. — Vol. 23. — P. 327—328. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1362544419901950976> (дата обращения: 29.11.2023).

161 **Krogh Andersen, A. M.** Ab initio structure determination and Rietveld refinement of a high-temperature phase of zirconium hydrogen phosphate and a new polymorph of zirconium pyrophosphate from in situ temperature-resolved powder diffraction data / A. M. Krogh Andersen, P. Norby. — DOI 10.1107/S0108768100003645. — Текст (визуальный) : электронный // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2000. — Vol. 56. — No. 4. — P. 618—625. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.iucr.org/paper?os0045> (дата обращения: 25.02.2024).

162 **Norberg, S. T.** A TiP_2O_7 superstructure / S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson. — DOI 10.1107/S0108270100018709. — Текст (визуальный) : электронный // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure

Communications. — 2001. — Vol. 57. — No. 3. — P. 225—227. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.iucr.org/paper?br1307> (дата обращения: 29.11.2023).

163 **Amos, T. G.** Negative Thermal Expansion in Orthorhombic NbOPO₄ / T. G. Amos, A. W. Sleight. — DOI 10.1006/jssc.2001.9227. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Solid State Chemistry. — 2001. — Vol. 160. — No. 1. — P. 230—238. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459601992278> (дата обращения: 25.11.2023).

164 **Howard, C. J.** Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction / C. J. Howard, R. J. Hill, B. E. Reichert. — DOI 10.1107/S0108768187010279. — Текст (визуальный) : электронный // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 1988. — Vol. 44. — No. 2. — P. 116—120. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.iucr.org/paper?as0045> (дата обращения: 25.02.2024).

165 **Meagher, E. P.** Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature / E. P. Meagher, G. A. Lager. — Текст (визуальный) : электронный // The Canadian Mineralogist. — 1979. — Vol. 17. — No. 1. — P. 77—85. — Режим доступа: свободный. — URL: https://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol17/CM17_77.pdf (дата обращения: 25.02.2024).

166 **Graetsch, H. A.** Hexagonal high-temperature form of aluminium phosphate tridymite from X-ray powder data / H. A. Graetsch. — DOI 10.1107/S0108270101005133 — Текст (визуальный) : электронный // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. — 2001. — Vol. 57. — No. 6. — P. 665—667. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://journals.iucr.org/paper?br1322> (дата обращения: 02.04.2024).

167 **Poon, Y. M.** A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites / Y. M. Poon, F. G. Shin. — DOI 10.1023/B:JMSC.0000013886.21054.e4. — Текст (визуальный) : электронный //

Journal of Materials Science. — 2004. — Vol. 39. — No. 4. — P. 1277—1281. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:JMSC.0000013886.21054.e4> (дата обращения: 01.09.2023).

168 **Banerjee, S.** An analytical model for the effective dielectric constant of a 0-3-0 composite / S. Banerjee, K. Cook-Chennault. — DOI 10.1115/1.4004811. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Engineering Materials and Technology. — 2011. — Vol. 133. — No. 4. — P. 041005-1—041005-5. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://asmedigitalcollection.asme.org/materialstechnology/article-abstract/133/4/041005/469645/An-Analytical-Model-for-the-Effective-Dielectric?redirectedFrom=fulltext> (дата обращения: 01.09.2023).

169 **Dielectric constant : Definition, Formula, Units, & Facts.** — Текст : электронный // Britannica : [сайт]. — URL: <https://www.britannica.com/science/dielectric-constant> (дата обращения: 29.04.2024).

170 **Wruck, B.** Dielectric properties of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ / B. Wruck, U. Bismayer, E. Salje. — DOI 10.1016/0025-5408(81)90039-8. — Текст (визуальный) : электронный // Materials Research Bulletin. — 1981. — Vol. 16. — No. 3. — P. 251—257. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540881900398> (дата обращения: 19.11.2023).

171 **Attfield, J. P.** Structure determination of $\alpha\text{-CrPO}_4$ from powder synchrotron X-ray data / J. P. Attfield, A. W. Sleight, A. K. Cheetham. — DOI 10.1038/322620a0. — Текст (визуальный) : электронный // Nature. — 1986. — Vol. 322. — No. 6080. — P. 620—622. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://www.nature.com/articles/322620a0> (дата обращения: 09.12.2023).

172 **Muraoka, Y.** The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of AlPO_4 / Y. Muraoka, K. Kihara. — DOI 10.1007/s002690050036. — Текст (визуальный) : электронный // Physics and Chemistry of Minerals. — 1997. — Vol. 21. — No. 4. — P. 243—253. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s002690050036> (дата обращения: 09.12.2023).

173 **Record, M. C.** Dielectric properties of berlinite crystals, AlPO_4 / M. C. Record, A. Goiffon, J. C. Giuntini, E. Philippot. — DOI 10.1007/BF00722162. — Текст (визуальный) : электронный // Journal of Materials Science Letters. — 1990. — Vol. 9. — No. 8. — P. 895—897. — Режим доступа: по подписке. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00722162> (дата обращения: 10.12.2023).

174 **ГОСТ Р 58074—2017.** Трансфер технологий. Методические указания по оценке уровня зрелости технологий = Technology transfer. Technology maturity assessment methodology guide : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2017 г. № 2128-ст : введен впервые : дата введения 2018-07-01 / подготовлен Федеральным государственным бюджетным учреждением «Национальный исследовательский центр «Институт имени Н. Е. Жуковского». — Москва : Стандартинформ, 2018. — III, 37, [1] с. — Текст : непосредственный.

175 **Патент № 87268 Российской Федерации, МПК G01V 1/18 (2006.01).** Гидрофон : № 200910762922 : заявл. 04.03.2009 / Ю. Г. Ерофеев, А. Д. Иваненко, А. В. Тулупов [и др.] ; заявитель ЗАО «ЕММЕТ», ООО «МОРГЕОКОМПЛЕКС». — 2 с. : ил. — Текст : непосредственный.

176 **Еняков, А. М.** Серийные гидрофоны ВНИИФТРИ и история их создания / А. М. Еняков. — Текст (визуальный) : электронный // Альманах современной метрологии. — 2016. — № 7. — С. 139—185. — Режим доступа: свободный. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26525010> (дата обращения: 31.10.2023).

177 **ГОСТ 21552—84.** Средства вычислительной техники. Общие технические требования, приемка, методы испытаний, маркировка, упаковка, транспортирование и хранение = Computers technique. General technical requirements, acceptance, methods of testing, marking, packing, transportation and storage : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по

стандартам от 28.06.84 № 2206 : введен впервые : дата введения 1986-01-01 / разработан и внесен Государственным комитетом СССР по стандартам. — Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. — 22 с. — Текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

УТВЕРЖДАЮ

АО «НИИФИ»

Заместитель генерального директора
по производству, заведующий кафедрой
«Ракетно-космическое и авиационное
приборостроение», кандидат технических
наук



С. И. Торгашин
2024 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования
Кошкина Глеба Александровича на соискание степени кандидата технических наук

Настоящим актом подтверждается внедрение результатов диссертационного исследования Кошкина Г. А., выполненного в рамках исследования композиционных пьезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) и фосфатных связующих.

Разработан и внедрен способ изготовления пьезоматериала, включающего до 90 % наполнителя, являющегося технологическим отходом пьезокерамического производства, и до 10 % фосфатного связующего, химически взаимодействующего с пьезокерамическим материалом, причем способ отличается тем, что подвергнутые дроблению до размера менее 0,5 мм отходы пьезопроизводства рассеивают на две фракции: фракцию с размером частиц менее 20 мкм, подвергаемую дополнительному помолу, и фракцию с размером частиц от 20 мкм до 0,5 мм, не подвергаемую дополнительному помолу, для изготовления пьезоэлектрических композиционных покрытий и материалов.

Использование внедренного способа позволяет изготавливать пьезоматериал для получения пьезоэлементов с объемным пьезомодулем d_h не менее 150 пКл/Н, причем значение пьезомодуля материала не различается с пьезомодулем пористой пьезокерамики аналогичного состава (не менее 150 пКл/Н).

Также использование способа позволяет изготавливать пьезоматериал для пьезоэлектрических покрытий с повышенными, в сравнении с пьезоэлектрическими покрытиями на основе органических матриц и керамического наполнителя аналогичного состава, с 25 пКл/Н до 50 пКл/Н значением продольного пьезомодуля d_{33} и со 100 °С до 150 °С значением максимальной температурой эксплуатации.

Ученый секретарь научно-технического совета,
Начальник отдела центра проектирования систем № 1,
Заслуженный работник ракетно-космической
промышленности РФ, Действительный член Российской
академии космонавтики им. К.Э. Циолковского,
Действительный член Академии навигации и управления
движением, доктор технических наук

А. А. Папко

Начальник центра пьезопроизводства № 6,
Кандидат технических наук

В. В. Кикот

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТА

УТВЕРЖДАЮ
АО «НИИФИ»

Заместитель генерального директора
по производству, заведующий кафедрой
«Ракетно-космическое и авиационное
приборостроение», кандидат технических
наук



С. И. Торгашин
2024 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования
Кошкина Глеба Александровича на соискание степени кандидата технических наук

Настоящим актом подтверждается внедрение результатов диссертационного исследования Кошкина Г. А., выполненного в рамках исследования композиционных пьезоэлектрических материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) и фосфатных связующих.

Разработан и внедрен способ изготовления холодным одноосным полусухим прессованием пьезоэлементов из пьезоэлектрического композиционного материала, включающего до 90 % наполнителя, являющегося технологическим отходом пьезокерамического производства, и до 10 % фосфатного связующего, химически взаимодействующего с пьезокерамическим материалом, причем способ отличается тем, что при термической обработке отпрессованных заготовок пьезоэлементов максимальная температура не превышает 700 °С.

Внедрение и использование созданного способа позволяет изготавливать пьезоэлементы, характеризующиеся значением объемного пьезомодуля d_h не менее 150 пКл/Н, которое превышает значение пьезомодуля (не более 85 пКл/Н) монолитной спеченной пьезокерамики аналогичного состава и не различается с пьезомодулем (не менее 150 пКл/Н) пористой пьезокерамики аналогичного состава, спекаемой с выжигаемым порообразователем при большей температуре (от 1200 до 1300 °С).

Также, по сравнению с используемой на предприятии технологией полусухого холодного одноосного прессования заготовок с выжигаемым порообразователем с последующим спеканием при температуре от 1200 до 1300 °С, использование внедренного способа позволяет уменьшить на 5-10 % расход используемого пьезоматериала, снизить на 20-50 % (в зависимости от требуемого типоразмера пьезоэлементов) трудозатраты на механическую обработку заготовок пьезоэлементов путем уменьшения с 12-20 % до не более 0,5-1 % усадки отпрессованных заготовок при термообработке.

Ученый секретарь научно-технического совета,
Начальник отдела центра проектирования систем № 1,
Заслуженный работник ракетно-космической
промышленности РФ, Действительный член Российской
академии космонавтики им. К.Э. Циолковского,
Действительный член Академии навигации и управления
движением, доктор технических наук

 А. А. Папко

Начальник центра пьезопроизводства № 6,
Кандидат технических наук

 В. В. Кикот

ПРИЛОЖЕНИЕ В. АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ В УЧЕБНЫЙ ПРОЦЕСС

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Пензенский
государственный университет»
д.т.н., профессор

Васин С.М.
«07» _____ 2024 г.

АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной
работы на соискание степени кандидата технических наук
Кошкина Глеба Александровича

Комиссия в составе председателя директора Политехнического института, д.т.н., профессора Козлова Г.В., членов комиссии декана факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта д.т.н., профессора Киреева С.Ю., заведующего кафедрой «Сварочное, литейное производство и материаловедение» д.т.н., профессора Розена А.Е. составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на соискание степени кандидата технических наук «Разработка и исследование новых функциональных композиционных материалов в системе «ЦТС— фосфатное связующее» с улучшенными технологическими свойствами» Кошкина Глеба Александровича внедрены в образовательный процесс кафедры «Сварочное, литейное производство и материаловедение» при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», профилю подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов», магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистерской программы «Материаловедение и технологии новых материалов».

Теоретические и экспериментальные результаты исследования пьезоэлектрических композиционных материалов на основе фосфатных связующих и ЦТС-пьезокерамики были включены в материалы лекций, практических занятий и лабораторных работ по дисциплинам Б1.О.21

«Технологии получения и переработки материалов», Б1.О.29 «Композиционные материалы», М1.О.01 «Материаловедение и технологии современных перспективных материалов», М1.О.09 «Структура и свойства функциональных покрытий и технологии их нанесения».

Планируемый эффект внедрения – повышение уровня знаний студентов и магистрантов по следующим разделам дисциплин «Функциональные керамические и композиционные материалы», «Межфазное взаимодействие в композиционных материалах», «Композиционные пьезоэлектрики», «Влияние технологических параметров процесса на структуру формирующегося покрытия», привлечение студентов к научно-исследовательской работе, подготовка статей, докладов на научно-технических конференциях, подготовка выпускных квалификационных работ.

Председатель комиссии:

_____. д.т.н., проф. Козлов Г.В.

Члены комиссии:

_____. д.т.н., проф. Киреев С.Ю.

_____. д.т.н., проф. Розен А.Е.