АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIX 1973 Вып. 4

УДК 534.232

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТА БАРИЯ И СВИНЦА

А. А. Ананьева, М. А. Угрюмова, Т. А. Шаевич

Исследована зависимость пьезомодуля d и диэлектрической проницаемости ε твердых растворов ниобата бария и свинца без добавок и модифицированных добавками от времени в естественных условиях и под длительным действием больших статических механических нагрузок. Определено влияние гетеровалентных добавок на характер указанных зависимостей. Показано, что введение добавок может способствовать изменению диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик пьезокерамики этой системы в желательном направлении.

Известно, что поляризованная керамика, даже находящаяся в естественных условиях, постепенно частично теряет свои пьезосвойства. Этот процесс называется старением пьезокерамики.

В случае использования пьезокерамических материалов в электроакустических устройствах, работающих под воздействием статических механических нагрузок, например, в глубоководных измерительных звукоприемниках, старение пьезокерамики ускоряется.

В связи с этим представляется интересным исследовать поведение пьезокерамики в условиях естественного старения, а также под воздействием длительных статических механических нагрузок и влияние добавок на изменение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств пьезокерамики в указанных условиях. Для исследований нами была выбрана пьезокерамика на основе ниобата бария и свинца без добавок и с добавками K, Bi, Zr, существенно влияющими на свойства, как показано в работах [1, 2].

Для старения в естественных условиях образцы помещались в эксикатор и хранились при комнатной температуре в лаборатории. Измерение свойств образца производилось вначале через сутки, а затем с большим интервалом.

Для изучения влияния статических нагрузок образцы, по исходным данным идентичные тем, которые подвергались естественному старению, помещались на длительное время в лабораторный рычажной пресс; ориентация нагружающей силы соответствовала электрической оси поляризованной керамики. Для измерения пьезомодуля и диэлектрической постоянной образцы на короткое время извлекались из пресса. Порядок измерения параметров во времени был тем же, что и для образцов, подвергавшихся естественному старению.

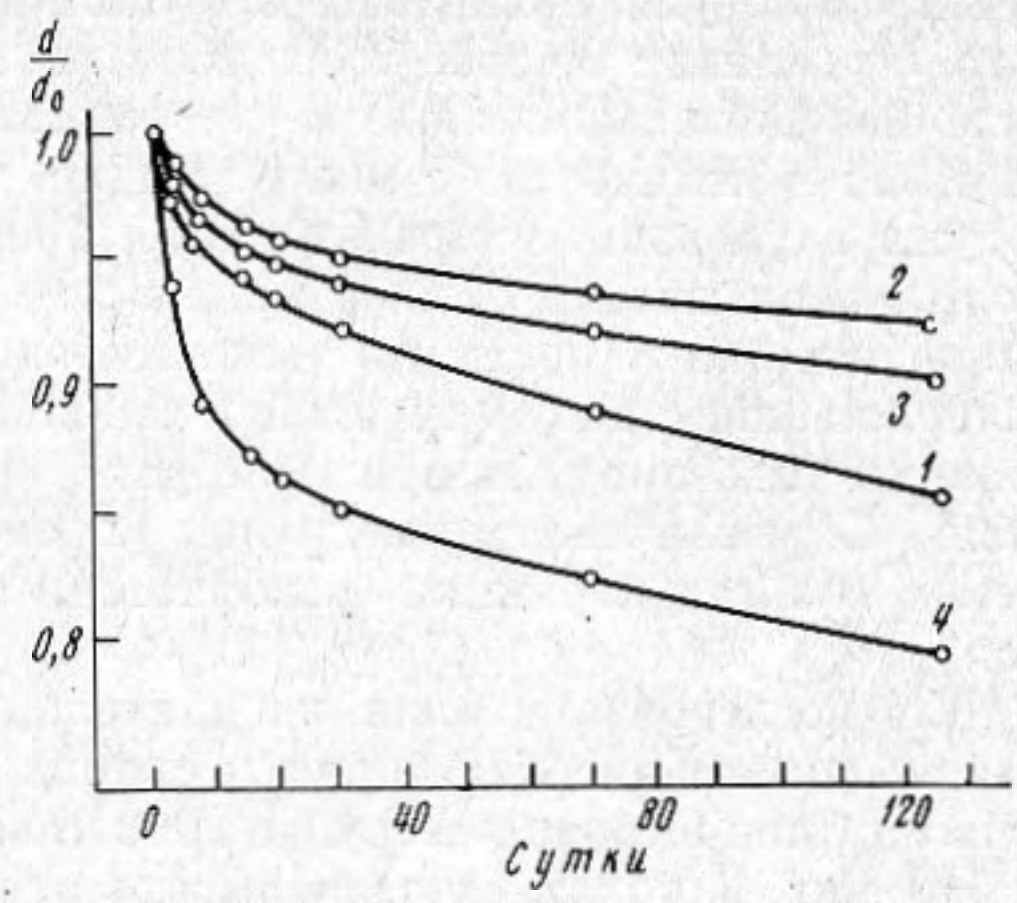
Заметим, что при длительном сжатии пьезокерамики, согласно [3, 4], после действия достаточно больших напряжений, в значительной степени преобладают необратимые изменения, т. е. внешние напряжения настолько велики, что вызывают остаточные деформации (после снятия нагрузки основная часть доменов, изменивших ориентацию полярной оси, не возвращается к исходному состоянию). В частности по данным [3, 4] при увеличении нагрузки до 1000 $кГ/см^2$ преобладают процессы необра-

тимой реориентации. Поэтому можно считать, что состояние образцов после снятия больших нагрузок близко к состоянию образцов, находящихся в условиях испытания глубоководных измерительных звукоприемников.

Для обеспечения однозначности результатов образцы после снятия нагрузки выдерживались в течение трех часов, и лишь после этого осуществлялись измерительные процедуры.

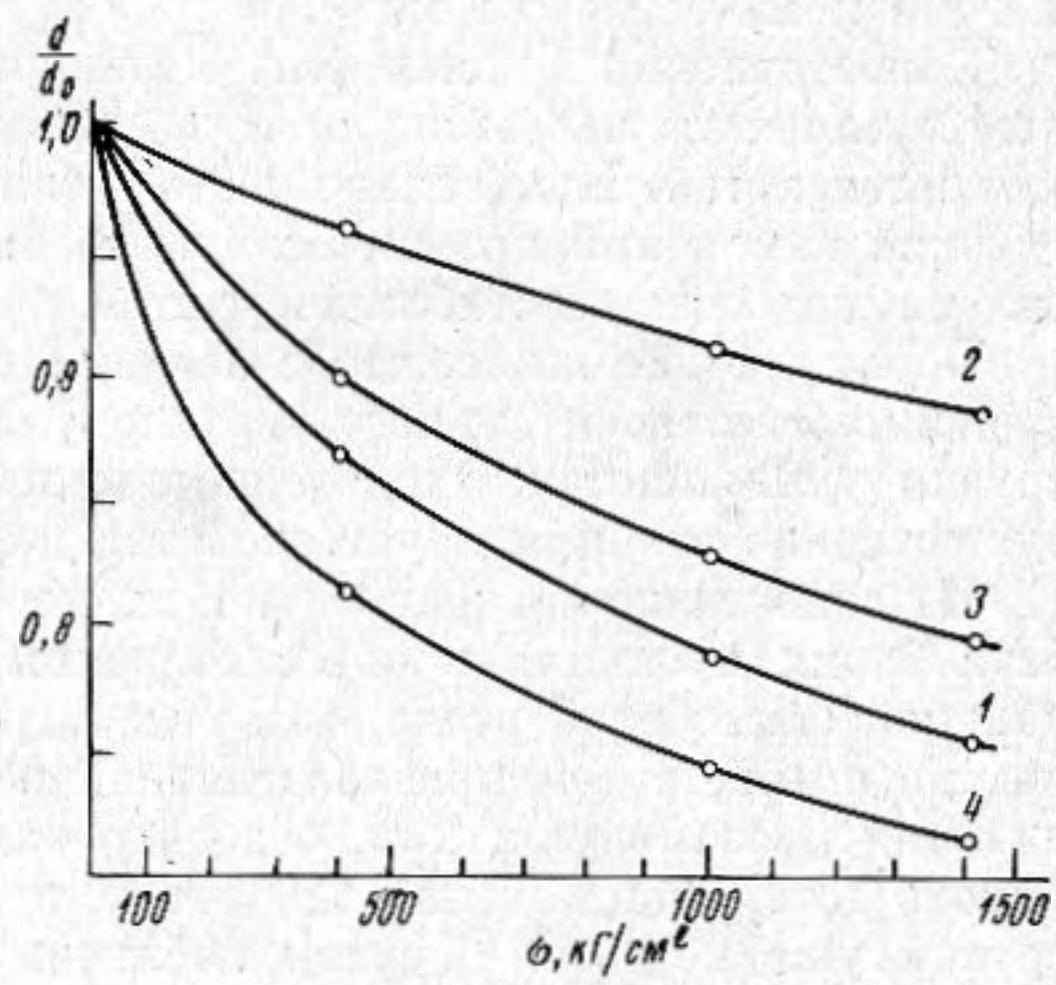
Размеры образцов, подвергавшихся старению, без нагрузки и при наличии последней были одинаковыми $7 \times 7 \times 14$ *мм*.

В качестве примера на фиг. 1 показана зависимость отношения d/d_0 (d — текущее значение пьезомодуля, d_0 — начальное его значение) от времени при естественном старении для керамики состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ без добавок (*1*) и с добавками Bi (*2*), K (*3*), Zr (*4*) в количестве 5 мол%.



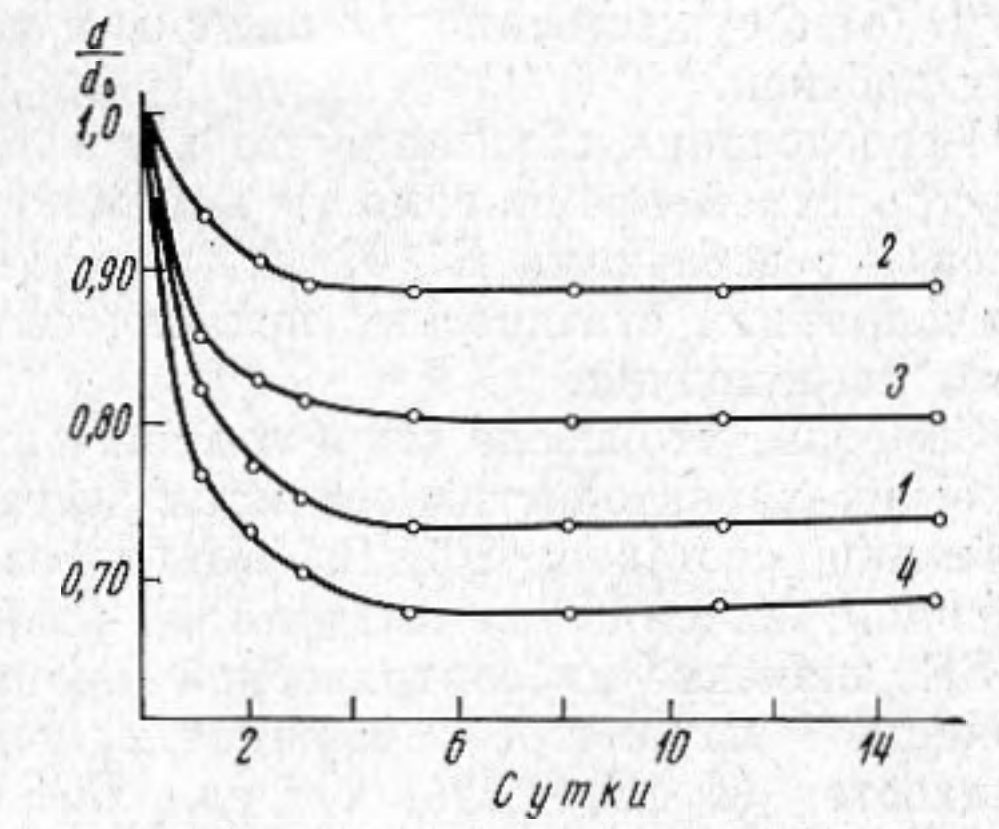
Фиг. 1

Значительные изменения свойств, порядка 5—10%, происходят в первые 10—20 дней. В дальнейшем изменения уменьшаются. Вводимые добавки поразному влияют на процесс старения. Наименьшие изменения со временем наблюдаются у пьезокерамики, содержащей добавки Bi, K, наибольшие — у керамики, содержащей добавки Zr.



Фиг. 2

Выше отмечалось, что диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики керамических пьезоматериалов существенно изменяются, и притом в значительной степени необратимым образом, даже при относительно кратковременном приложении больших статических механических нагрузок. Чтобы подобрать нагрузку для исследования интересующего нас влияния длительных нагрузок на диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики, были проведены контрольные эксперименты по изучению влияния кратковременных статических механических нагрузок на указанные свойства керамики на основе ниобата бария и свинца без добавок и с добавками Bi, K, Zr. На фиг. 2 приведены результаты этих экспериментов. Относительные значе-



Фиг. 3

ния пьезомодуля приведены в функции статического давления, изменяемого ступенями: 0, 350, 1000, 1500 *кГ/см*². Кривая *1* соответствует керамике без добавок, кривые *2—4* — керамикам с добавками соответственно Bi, K, Zr в количестве 5 мол%. Видно, что относительное значение пьезомодуля в указанных пределах изменения статической нагрузки изменяется, в зависимости от состава, на 10—25%. Заметим, что в данном случае, опять же в целях достижения однозначности результатов, образцы выдерживались под нагрузкой в течение одних суток. Относительные изменения пьезомодуля при нагрузке 1000 и 1500 *кГ/см*² мало отличаются. С увеличением нагрузки процесс стабилизации пьезоэлектрических свойств керамики ускоряется, а время стабилизации уменьшается.

Для исследования влияния длительных статических нагрузок на свойства керамики ниобата бария и свинца без добавок и с добавками Bi, K, Zr нами была выбрана нагрузка 1000 *кГ/см*².

На фиг. 3 показана зависимость относительного пьезомодуля d/d_0 от длительности приложения нагрузки. Кривая *1* соответствует керамике без добавок, кривые *2—4* — керамикам с добавками соответственно Bi, K и Zr в количестве 5 мол.%.

Сопоставление кривых фиг. 3 показывает, что наибольшие относительные изменения пьезомодуля d/d_0 происходят в начальной фазе в течение пяти суток. При дальнейшем увеличении времени выдержки под нагрузкой изменений практически не наблюдается. Пьезосвойства керамики изучаемых составов стабилизируются.

Обращает внимание, что с введением модифицирующих добавок Bi, K зависимость относительного пьезомодуля от статической механической нагрузки уменьшается, а с введением добавок Zr — усиливается. Наиболее существенно стабилизирует свойства керамики добавка Bi.

Из сопоставления фиг. 3 и 1 видно, что для керамики на основе ниобата бария и свинца процесс старения под нагрузкой происходит в начальной фазе более резко, чем без нагрузки, изменения более значительны, но вместе с тем при воздействии нагрузки быстро достигается стабилизация пьезомодуля. Так, без нагрузки пьезомодуль непрерывно падает вплоть до времени свыше 120 суток, в то время как при воздействии нагрузки уже через 3—5 суток наблюдается практически полная стабилизация пьезоэлектрических свойств. Причем изменения свойств в процессе старения как в естественных условиях, так и при воздействии нагрузки могут быть существенно уменьшены и ускорены введением модифицирующих добавок.

Исследования показали, что характер относительного изменения диэлектрической проницаемости керамики ниобата бария и свинца без добавок и с добавками Bi, K, Zr, находящейся в естественных условиях и под действием статических механических нагрузок, аналогичен изменениям пьезомодуля.

Заметим, что после старения значения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик остаются достаточно высокими: например, для керамики составов: $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ без добавок и с добавкой Bi после старения значение пьезомодуля d_{31} равно $2,75 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE и $3,05 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, значение диэлектрической проницаемости ε равно 1400 и 2350, значение параметра, характеризующего удельную акустическую мощность $(d \cdot E)$ — $8,4 \cdot 10^{12}$ ед. CGSE, $2,6 \cdot 10^{12}$ ед. CGSE соответственно.

Из приведенных исследований следует, что для стабилизации керамики целесообразно применять модифицирующие добавки и выдерживать керамику под воздействием статических механических нагрузок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ананьева, М. А. Угрюмова. Влияние малых добавок элементов III и IV групп на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства сегнетокерамического метаниобата бария свинца. Акуст. ж., 1964, **10**, 3, 265—269.
2. Я. Я. Кручан. Некоторые факторы, влияющие на температуру Кюри сегнетоэлектриков со структурой калиево-вольфрамовой бронзы. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, **28**, 4, 691—693.
3. R. Yerson. Variation in Ferroelectric characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics, Due to Minor Cemical Modifications. J. Appl. Phys., 1960, **31**, 1, 188—191.
4. А. М. Эльгард. Влияние односторонних механических напряжений на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства поляризованных сегнетоэлектриков. Физ. тв. тела, 1964, **6**, 8, 2502—2504.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступила
12 августа 1971 г.