

*На правах рукописи*

**ЛУГОВАЯ Мария Андреевна**

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ  
ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ  
КОМПОЗИТОВ**

Специальность

**01.04.07** - физика конденсированного состояния

*Автореферат диссертации*

на соискание ученой степени

**кандидата физико-математических наук**

Ростов-на-Дону - 2021

Работа выполнена в Отделении сегнетопъезоматериалов, приборов и устройств Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

**Научный руководитель:** **Рыбнянец** Андрей Николаевич  
доктор физико-математических наук  
(Южный федеральный университет, НИИ физики,  
отделение сегнетопъезоматериалов, приборов и  
устройств, заведующий)

**Официальные оппоненты:** **Коротков** Леонид Николаевич  
доктор физико-математических наук, профессор  
(Воронежский государственный технический  
университет, кафедра физики твердого тела,  
профессор)

**Кочур** Андрей Григорьевич  
доктор физико-математических наук, профессор  
(Ростовский государственный университет путей  
связи, кафедра физики, профессор)

Защита диссертации состоится **02 февраля 2022** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ01.07** по физико-математическим наукам (специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния и 01.04.18 - Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1296802/>.

Автореферат разослан

декабря 2021 года

Отзывы на автореферат (укажите дату, свои фамилию, имя, отчество полностью, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail с нумерацией страниц) в двух экземплярах, с заверенной подписью рецензента и печатью организации, просим направлять Гегузиной Г.А., ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ01.07 при НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf - на e-mail [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru).

Ученый секретарь диссертационного совета  
ЮФУ01.07 при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Создание и исследование новых функциональных электрически активных материалов является одним из перспективных направлений физики конденсированного состояния. Такие функциональные материалы как композиционные материалы часто называются материалами будущего. Они представляют собой многокомпонентные системы - полиматричные, когда в одном материале сочетают несколько матриц или гибридные, включающие в себя разные наполнители. Сочетание разнородных веществ приводит к получению композитного материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств его компонентов. Изменяя составы матрицы и наполнителя, их концентраций и пространственного расположения, можно получить широкий спектр композиционных материалов с требуемым набором свойств [1 - 3].

Пьезокомпозитные системы по сравнению с традиционной пьезокерамикой обладают меньшим акустическим импедансом и большей пластичностью. Они лучше приспособлены к механическим ударным нагрузкам, имеют низкую механическую добротность и более высокую пьезочувствительность. Согласно классификации, предложенной Р.Э. Ньюном [4], композиционные материалы можно классифицировать по связности компонентов. Каждая фаза в композите может быть взаимосвязана в одном, двух или трех пространственных направлениях или не иметь общих точек соприкосновения между собой в объеме образца (0-связность). Таким образом, получается 16 вариантов структуры композита. Каждая из данных структур характеризуется особым пьезо- и пиро-поведением, так как расположение фаз влияет на механические и электрические свойства систем. Результатом научно-исследовательских и технологических работ, проведенных за последние десятилетия, явилось промышленное освоение и коммерциализация пьезоактивных композитов керамика/полимер со связностью 1-3, а также пористых пьезокерамик (ПК) [5 - 7, А1, А2]. Эти материалы широко используются в ультразвуковых преобразователях для аппаратуры неразрушающего контроля и диагностики, медицинской ультразвуковой техники и пьезотехнических применений.

Новым видом композиционных материалов являются керамоматричные композиционные материалы (КМК), представляющие собой керамическую матрицу с распределенными в ней определенным образом кристаллическими, керамическими или металлическими включениями, а также воздушными порами [8 - 10, А3, А4]. КМК получают методами обычного спекания, горячего прессования или шликерного литья с последующим спеканием композита. Основными проблемами при разработке КМК являются химическая и

технологическая совместимость материалов матрицы и наполнителя, а также формирование однородной в микроструктурном отношении керамической матрицы. Разработка новых, более совершенных способов получения электрически активных КМК, а также установление корреляционных связей между микроструктурными особенностями КМК и его электромеханическими свойствами на сегодняшний день являются одними из важных и *актуальных* материаловедческих задач. Разработка и промышленное применение новых КМК делает *актуальными* совершенствование методов исследования, а также математического моделирования КМК и устройств на их основе.

*Актуальность* исследования новых электрически активных КМК, наряду с их практической значимостью, определяется также и рядом нерешенных фундаментальных проблем:

- особенностями перколяционных переходов в пространственно-неоднородных КМК;
- влиянием микроструктурных особенностей КМК на комплексные электромеханические свойства;
- особенностями упругой и электромеханической дисперсии и затухания в КМК.

Таким образом, тема диссертации, посвященной исследованию электрофизических свойств и микроструктурных особенностей керамоматричных пьезокомпозигов, представляется *актуальной и своевременной*.

**Объекты исследования:**

- пористые пьезокерамики с открытой (связность 3-3) и замкнутой пористостью (связность 3-0) на основе твердых растворов системы ЦТС;
- КМК керамика/кристалл (кристаллические включения в керамической матрице ЦТС/LiNbO<sub>3</sub>, ЦТС/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- КМК керамика/керамика со связностью 3-0 (предварительно спеченные частицы керамики ЦТС в керамической матрице ЦТС).

**Цель работы** - установление корреляционных связей между микроструктурными особенностями и электрофизическими свойствами пористых пьезокерамик и керамоматричных композигов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. физико-химическое моделирование и микроструктурное конструирование КМК;
2. выбор оптимальных технологических режимов, синтез и изготовление экспериментальных образцов КМК с различным составом, структурой и типом связности;
3. исследование микроструктуры, комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств и их частотных зависимостей ПК и КМК керамика/керамика, керамика/кристалл;
4. установление закономерностей формирования экстремальных электрофизических свойств ПК и КМК на основе микроструктурных,

электрофизических и ультразвуковых измерений, а также результатов конечно-разностного моделирования;

5. выявление основных механизмов, ответственных за несинфазный отклик КМК на внешние воздействия, и экспериментальная валидация общих соотношений между упругой дисперсией и затуханием ультразвуковых волн ПК и КМК;

6. исследование особенностей перколяционных переходов в КМК.

**Научная новизна** основных результатов и выводов заключается в том, что *впервые*:

- получены образцы пьезоактивных КМК керамика/кристалл и керамика/керамика с содержанием кристаллических ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и керамических (ЦТС) включений в керамической матрице ЦТС до 60 об.%;

- установлены корреляционные связи между электрофизическими характеристиками КМК керамика/кристалл и керамика/керамика и их микроструктурными особенностями;

- обнаружен пьезоэлектрический перколяционный переход в КМК ЦТС/ЦТС;

- обнаружены области нормальной и аномальной дисперсии упругих свойств КМК и ПК;

- на основании проведенных исследований микроструктуры КМК и измерений их комплексных электрофизических параметров, а также их сравнения с результатами конечно-разностного моделирования установлены закономерности формирования экстремальных электрофизических параметров исследованных КМК и ПК.

**Научная и практическая значимость** определяется разработкой способов получения, экспериментальных методик и непосредственным применением созданных пьезоактивных КМК в ультразвуковых преобразователях и функциональных устройствах на их основе. Полученные результаты и установленные закономерности формирования электромеханических свойств КМК и ПК использованы при разработке, создании и моделировании новых типов композиционных материалов и устройств.

Полученные результаты использованы при выполнении следующих НИР и ОКР: НИР «Экологически чистые материалы для интеллектуальных сенсорных систем: от цифрового дизайна к производственным технологиям» № FENW-2020-0032 (Министерство образования и науки РФ, 2020 - 2021); НИОКР «Разработка и изготовление экспериментальных образцов ультразвукового преобразователя по варианту предложенной Заказчиком конструкции с пьезоэлектрическими элементами из кристаллического ниобата лития, высокотемпературной пьезокерамики на основе титаната висмута и пьезокерамики на основе ЦТС (для сравнения и верификации)» № ХД/20-09-ИФ (Прочие источники, 2020); НИР «Исследование процессов комплексного синергетического воздействия физических факторов на биологические ткани» № 12.5425.2017/БЧ (Министерство образования и науки РФ, 2018 - 2019); НИР «Численное моделирование, разработка и прочностной анализ адаптивных микропористых материалов с управляемыми характеристиками» № РФФИ 16-58-48009-Инд-оми (Российский фонд фундаментальных исследований, 2016 - 2018); НИОКР «Разработка метода

комплексной ультразвуковой диагностики и активации нефтеносных пластов для повышения эффективности добычи тяжелых нефтей» № 15-12-00023 (Российский научный фонд, 2015 - 2017). Отдельные результаты диссертации использованы также при выполнении проектов Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Результаты диссертационной работы использованы в учебном и научно-исследовательском процессе в Южном федеральном университете.

### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Комплексные электромеханические характеристики пористой пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС однозначно определяются ее микроструктурными особенностями, а именно наличием жесткого трехмерного пьезокерамического каркаса и непрерывной квазистержневой структуры, ориентированной в направлении остаточной поляризации пьезоэлемента.

2. Наблюдаемые экспериментально аномалии концентрационных зависимостей комплексных модулей упругости КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлены перколяционным переходом, размытым вследствие роста микропористости пьезокерамической матрицы и фрагментарного механического контакта между частицами  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Разработанный способ получения КМК керамика/керамика обеспечивает формирование однородного композиционного материала с равномерным распределением наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования переходных областей с усредненным размером зерна и дополнительных фаз со структурой перовскита.

4. Увеличение пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 с ростом содержания частиц ЦТС-19 в пьезокерамической матрице ПКР-78 обусловлено перколяционным переходом, сопровождаемым изменением параметра  $d_{33}$  от значения, характерного для материала матрицы, к значению, типичному для материала наполнителя.

**Достоверность полученных результатов** определяется использованием:

- комплекса взаимодополняющих методов математического моделирования, теоретических и экспериментальных методов исследования;
- современного программного обеспечения, методов математического моделирования и метрологически поверенной сертифицированной измерительной аппаратуры;
- апробированных составов твердых растворов, способов получения объектов исследования и методов измерения комплексных параметров пьезокерамических материалов;
- современных методов микроструктурного и рентгеноструктурного анализа;
- статистически значимых выборок экспериментальных образцов каждого типа.

Надежность и обоснованность полученных результатов определяется также согласием экспериментальных результатов с результатами теоретических расчетов и численного моделирования, а также соответствием полученных экспериментальных результатов современным теоретическим представлениям о свойствах и процессах в пространственно-неоднородных пьезокерамических и композиционных материалах.

**Апробация основных результатов.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих Всероссийских и Международных конференциях, симпозиумах и конгрессах: International symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Relative Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development)» (LFPM-2015, Tuapse, Russia (September 02-06, 2015); LFPM-2016, Tuapse, Russia (September 12-15, 2016); LFPM-2017, Tuapse, Russia (September 02-06, 2017); LFPM-2018, Tuapse, Russia (September 20-24, 2018); LFPM-2019, Rostov on Don, Russia (September 25-27, 2019); LFPM-2020, Ростов-на-Дону, Россия (28-30 декабря 2020)); International meeting «Order, Disorder and Properties of Oxides» (ODPO-18). Yuzhny, Russia (September 05-10, 2015); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2015, Azov, Russia (May 19-22, 2015); PHENMA 2016, Surabaya, Indonesia (July 19-22, 2016); PHENMA 2017, Jabalpur, India (October 14-16, 2017)); International Symposium for Therapeutic Ultrasound (ISTU 2016). Tel Aviv, Izrael (March 13-16, 2016); Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC - 2017». Москва, Россия (20-24 ноября 2017); Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXI). Казань, Россия (25-30 июня 2017); 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF 2018). St. Peterburg, Russia (May 14-18, 2018); XXIV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-24). Воронеж, Россия (24-27 сентября 2019); Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100). Екатеринбург, Россия (17-19 августа 2020); International Scientific Conference «2021 Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves» (RSEMW-2021). Divnomorskoe, Russia (June 28 - July 2, 2021).

**Публикации.** Всего по теме диссертации автором опубликовано 32 научные работы, в том числе, 18 статей в реферируемых российских и зарубежных журналах, 12 глав в коллективных монографиях, 1 статья в трудах международных конференций, 1 патент на изобретение, из них 21 публикация в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Основные публикации автора, отмеченные литерой А, помещены в конце автореферата.

**Личный вклад автора** заключается в получении основных экспериментальных результатов и выводов научно-квалификационной работы. Автором были разработаны способы получения и изготовлены партии экспериментальных образцов КМК, проведены исследования их микроструктуры и измерения комплексных электрофизических параметров. Полученные результаты сопоставлены с результатами компьютерного моделирования. На основании полученных данных установлены корреляционные связи между электрофизическими параметрами КМК и их микроструктурными особенностями. Постановка задач и анализ полученных результатов проводились совместно с

научным руководителем.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии из 142 наименований. Работа изложена на 143 страницах, содержит 66 рисунков и 10 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные научные цели и задачи исследования, определены объекты исследования. Особое внимание уделено обоснованию новизны, научной и практической ценности полученных результатов и сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе приведен исчерпывающий обзор структурных особенностей и классификационных схем композиционных сегнетоэлектриков. Рассмотрены пьезокерамические композиты керамика/полимер со связностью 1-3 и 0-3, пористые пьезокерамические композиты со связностью 3-0 и 3-3, а также КМК керамика/керамика и керамика/кристалл со связностью 0-3 и 3-3. Рассмотрены способы получения композиционных сегнетоэлектриков керамика/полимер, КМК и пористой пьезокерамики. Показано, что микроструктура пористой керамики и КМК однозначно определяется используемым методом получения и химическим составом керамической матрицы и наполнителя. Особое внимание уделено анализу методов характеризации композиционных сегнетоэлектриков, измерению плотности и пористости керамических и композитных образцов, а также методов резонансного анализа объемных керамических образцов. Показано, что метод анализа пьезорезонансных спектров позволяет точно определить комплексные коэффициенты пьезоматериалов, которые отвечают за механические, диэлектрические и пьезоэлектрические потери, исходя из измерений комплексного импеданса вблизи основного резонанса.

Во **втором** разделе представлены результаты комплексных экспериментальных исследований микроструктурных особенностей и электромеханических свойств пористой пьезокерамики на основе твердых растворов системы ЦТС [A2]. В качестве объекта исследования была выбрана сегнетомягкая пьезокерамика состава  $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.336}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.0233}\text{Nb}_{0.0347}\text{O}_3$  с различной относительной пористостью в диапазоне от 0 до 50% и средним размером пор 10 - 30 мкм. На СЭМ - микрофотографиях (рис. 1) иллюстрируются основные особенности микроструктуры пористой пьезокерамики. Они демонстрируют наличие в пористой пьезокерамике жесткого трехмерного (3D) пьезокерамического каркаса с непрерывной квазистержневой структурой. Разветвленная коралловидная микроструктура пористой керамики определяет основные особенности ее электромеханических свойств.



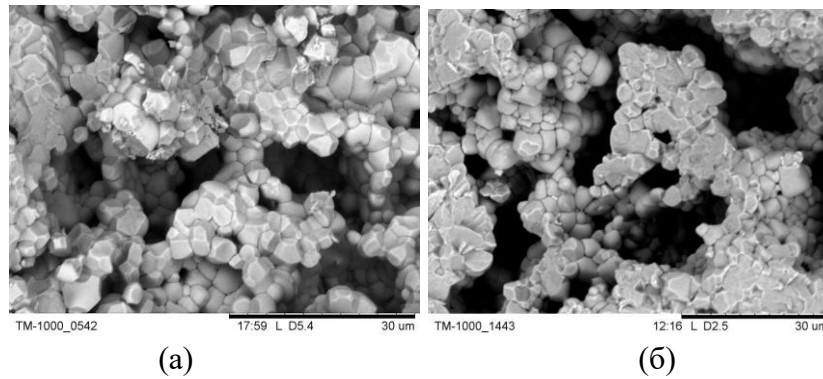


Рисунок 1 - Микроструктура сколов поверхности пористой пьезокерамики  $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.336}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.0233}\text{Nb}_{0.0347}\text{O}_3$  с относительной пористостью 41% (а) и 49% (б)

Анализ полученных зависимостей показал (рис. 2), что электромеханические характеристики пористой пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС, а также их зависимости от относительной пористости однозначно определяются ее микроструктурными особенностями, а именно наличием жесткого трехмерного пьезокерамического каркаса с непрерывной квазистержневой структурой в направлении остаточной поляризации.

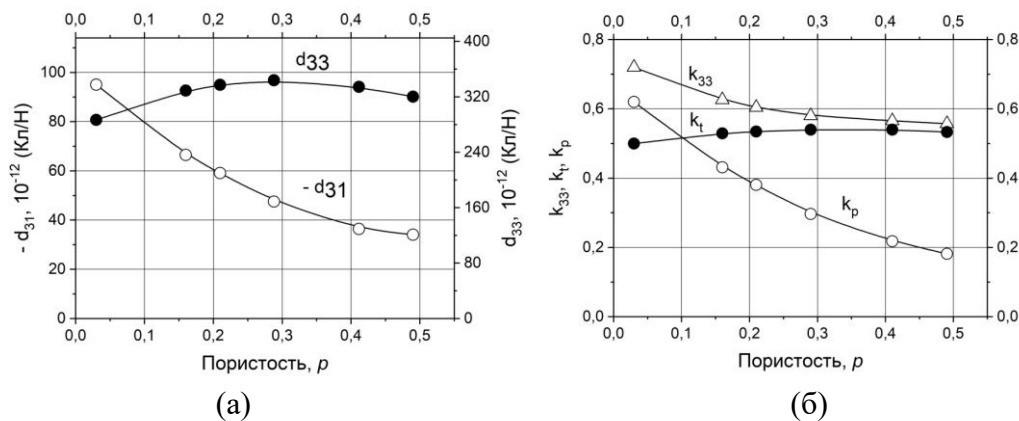


Рисунок 2 - Зависимость пьезоэлектрических модулей  $d_{33}$  и  $(-d_{31})$  (а) и коэффициентов электромеханической связи  $k_{33}$ ,  $k_t$  и  $k_p$  (б) от относительной пористости  $p$  для пористой пьезокерамики состава  $\text{PbTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.336}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.0233}\text{Nb}_{0.0347}\text{O}_3$

Комплексные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры пьезокерамических элементов были измерены на стандартных образцах с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) [11]. Частотные зависимости комплексных параметров пьезокерамических образцов в диапазоне частот до 20 МГц изучались путем анализа спектров импеданса для основного и высших резонансов толщинной колебательной моды с помощью программы PRAP [6, 12, A5 - A13]. Был измерен и табулирован полный набор комплексных констант пористой пьезокерамики  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  с относительной пористостью 25%, полученный в результате анализа пьезорезонансных спектров для толщинной, радиальной, сдвиговой и продольной мод колебаний пористых пьезоэлементов. Измерение спектров импеданса и их аппроксимация с помощью программы PRAP для

первых пяти гармоник толщинной моды колебаний пористого пьезокерамического диска Ø15x0.95 мм позволили получить частотные зависимости комплексного модуля упругости  $C_{33}^D$  в диапазоне частот от 2 до 20 МГц и выявить (рис. 3) области аномальной упругой дисперсии в пористой пьезокерамике состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ .

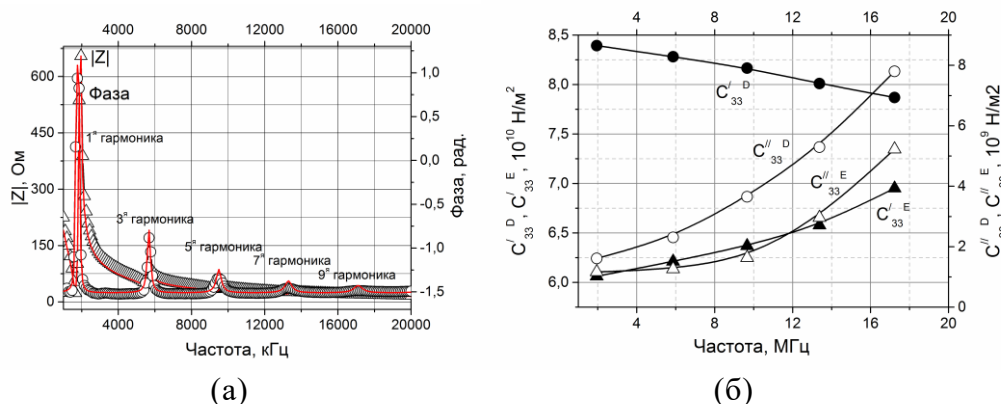


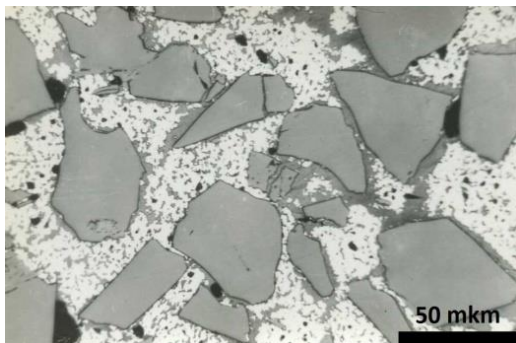
Рисунок 3 - Импедансные спектры и приближения PRAP гармоник толщинной моды колебаний (а) и частотные зависимости действительной  $C_{33}^D$ ,  $C_{33}^E$  и мнимой  $C_{33}^D$ ,  $C_{33}^E$  частей комплексных модулей упругости пористого пьезокерамического диска (б)

На основании анализа общей взаимосвязи между затуханием ультразвука и дисперсией, а также микроструктурных особенностей пористой пьезокерамики было показано [A14 - A16], что характер частотных зависимостей комплексных электромеханических характеристик пористой пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  определяется изменением механических и электрических граничных условий для структурных элементов жесткого трехмерного пьезокерамического каркаса, приводящим к росту вклада квазистержневой структуры в эффективные параметры пористой пьезокерамики с увеличением частоты.

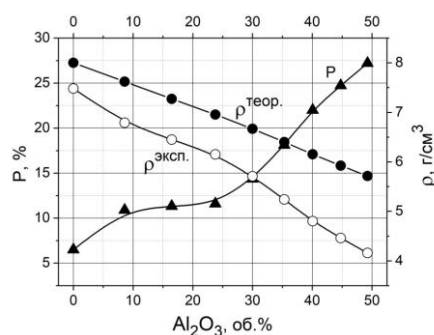
В *третьем* разделе представлены результаты исследования керамоматричных композитов керамика/кристалл [A17 - A27]. Исследованы микроструктурные особенности и концентрационные зависимости комплексных упругих и электромеханических параметров керамоматричных композитов ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с объемной долей микрокристаллического наполнителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 0 до 60 об.%. В качестве материала пьезокерамической матрицы использовался синтезированный порошок APC-850 (APC International). Описан разработанный способ получения КМК и методы оценки микроструктуры и измерения комплексных параметров.

На микрофотографии полированной поверхности КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с содержанием микрокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  57 об.% (рис. 4, а), показанной в качестве примера, КМК характеризуются случайным распределением микрокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  неправильной формы (серые кристаллы в белой керамической матрице) со средним размером 45 - 75 мкм, видно, что мелкие темные точки в белой

керамической матрице - микропористость, возникшая в результате различия коэффициентов усадки керамической матрицы и кристаллического наполнителя при спекании композита. Очевидно, что микрокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют фрагментарный механический контакт друг с другом, характерный для упругого перколяционного перехода.



(а)



(б)

Рисунок 4 - Оптическая микрофотография полированной поверхности КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а), а также зависимости измеренной  $\rho^{\text{эксп.}}$ , теоретической  $\rho^{\text{теор.}}$  плотности и относительной пористости  $P\%$  (б) КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации микрокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Из зависимостей  $\rho^{\text{эксп.}}$  и теоретической  $\rho^{\text{теор.}}$  плотностей и относительной пористости  $P\%$  КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4, б) видно, что относительная пористость композита увеличивается с измеренной повышением концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 0 до 60 об.%, что объясняется присутствием безусадочного компонента  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который препятствует усадке керамической матрицы во время спекания и ведет к возникновению микропористости.

Зависимости действительных  $C_{33}^{/D}$ ,  $C_{33}^{/E}$  и мнимых  $C_{33}^{//D}$ ,  $C_{33}^{//E}$  частей модулей упругости КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от объемной концентрации микрочастиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5) показывают, что действительные части модулей упругости  $C_{33}^{/D}$  и  $C_{33}^{/E}$  быстро уменьшаются с ростом концентрацией  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и, в основном, следуют зависимости относительной пористости. Влияние фракции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  становится заметным только вблизи порога упругой перколяции (50 об.% частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), что приводит к замедлению снижения и последующему небольшому увеличению модулей упругости. Четкий упругий перколяционный переход затруднен вследствие наличия микропористости и фрагментарного механического контакта между микрокристаллами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Мнимые части модулей упругости  $C_{33}^{//D}$ ,  $C_{33}^{//E}$  растут с увеличением объемной концентрации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и достигают максимумов вблизи порога упругой перколяции из-за рассеяния упругих волн на порах и частицах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Последующее уменьшение упругих потерь связано с возникновением фрагментарного механического контакта между частицами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и увеличением жесткости КМК.

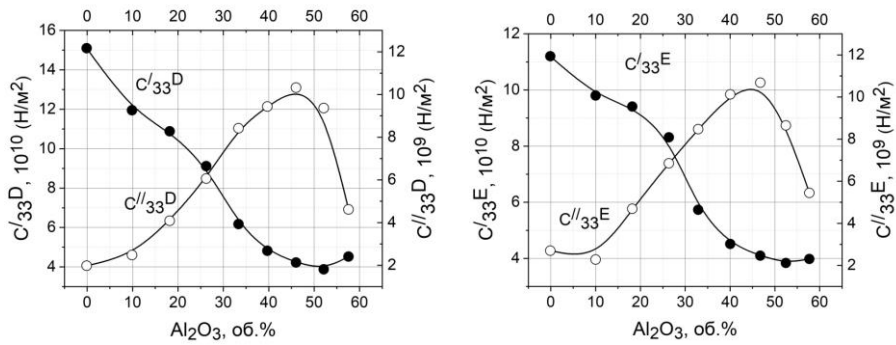


Рисунок 5 - Действительные и мнимые части комплексных модулей упругости  $C_{33}^D$  и  $C_{33}^E$  КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от объемной концентрации микрочастиц  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Полученные наборы комплексных упругих и электромеханических параметров показывают, что КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при концентрациях  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 20 об.% демонстрируют высокие пьезоэлектрические параметры, высокую анизотропию электромеханических характеристик и низкую механическую добротность. В результате анализа установлено, что зависимости упругих и электромеханических параметров КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания микрокристаллического наполнителя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и увеличения содержания кристаллического наполнителя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для исследования механизмов упругих потерь и экспериментальной валидации общих соотношений между упругой дисперсией и затуханием в КМК, обладающих большими упругими потерями и высокой пространственной дисперсией, были изготовлены КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , состоящие из сегнетомягкой матрицы ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  с произвольно распределенными кристаллическими включениями  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером 150 мкм и содержанием 10 об.% [A17, A28]. Комплексные модули упругости КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их частотные зависимости определялись методом пьезорезонансного анализа импедансных спектров и программного обеспечения PRAP [11]. Измерения выполнялись на стандартных образцах КМК ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, поляризованных по толщине.

Частотные зависимости действительной части модуля упругости  $C_{33}^{/D}$  и упругих потерь  $Q_M^{-1} = C_{33}^{//D} / C_{33}^{/D}$ , а также скорости звука  $V_t^D = \sqrt{C_{33}^{/D} / \rho}$  и коэффициентов затухания  $\alpha(V_t^D) = \frac{C_{33}^{//D} \omega_0}{2C_{33}^{/D}}$ , где  $\omega_0$  - заданная частота толщинной моды колебаний (рис. 6) получены в результате анализа резонансных спектров, измеренных для образцов различной толщины с использованием программы PRAP.

Вследствие очень высокого затухания ультразвука в КМК измерения на высших гармониках толщинной моды колебаний оказались невозможными.

Модуль упругости  $C_{33}^{/D}$  и скорость звука  $V_t^D$  увеличиваются с ростом частоты вследствие пространственной дисперсии, вызванной рассеянием ультразвука на кристаллических включениях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером  $\sim 150$  мкм. Легко заметить, что частотные зависимости упругих потерь  $Q_M^{-1}$  линейны, а зависимости  $\alpha(V_t^D)$  квадратичны, что соответствует стохастическому типу рассеяния  $\alpha(V_t^D) \sim Df^2$ ,  $Q_M^{-1} \sim Df$  при  $\lambda \sim D$ , где  $D$  - средний размер рассеивающих частиц,  $f$  - частота.

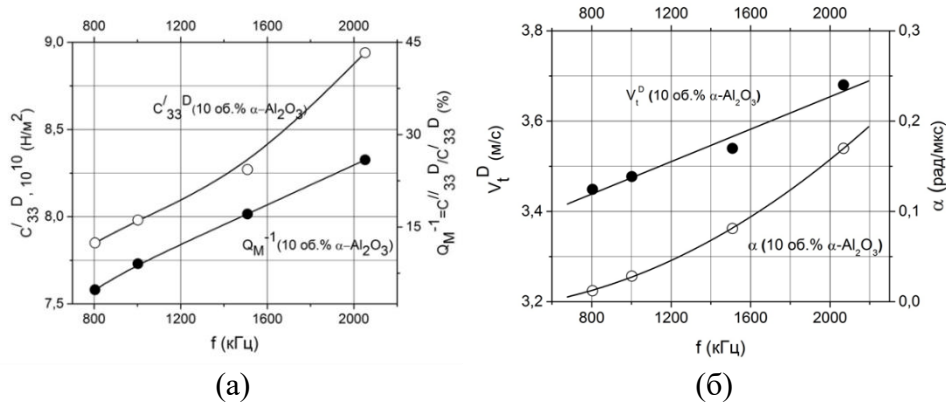


Рисунок 6 - Частотные зависимости действительной части модуля упругости  $C_{33}^{/D}$  и упругих потерь  $Q_M^{-1} = C_{33}^{//D} / C_{33}^{/D}$  (а), а также скорости звука  $V_t^D$  и коэффициентов затухания  $\alpha(V_t^D)$  для КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с содержанием микрокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером 150 мкм, равным 10 об.%

В результате установлено, что для выбранного диапазона частот и размера рассеивающих частиц ( $\lambda \sim D$ ) механизм рассеяния является стохастическим, что приводит к соответствующим изменениям характера дисперсии и хорошо согласуется с общими акустическими соотношениями Крамерса - Кронига [13, 14]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{2V_0^2} \frac{dV(\omega)}{d\omega}, \Delta V = V(\omega) - V_0 = \frac{2V_0^2}{\pi} \int_{\omega_0}^{\omega} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2} d\omega',$$

где  $\omega$  - круговая частота,  $V_0$  - скорость звука при фиксированной частоте  $\omega_0$ , а скорость звука  $V(\omega)$  записывается как  $V + \Delta V(\omega)$  при  $\Delta V(\omega) \ll V_0$  и сохраняются только члены порядка  $\Delta V(\omega)$ .

Далее представлены результаты исследования микроструктурных особенностей и электромеханических характеристик керамоматричных композитов ЦТС/ $\text{LiNbO}_3$  в диапазоне концентраций микрокристаллического наполнителя  $\text{LiNbO}_3$  от 0 до 20 об.%. Исходными компонентами для изготовления КМК выбраны синтезированный порошок пьезокерамики системы ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  и порошок кристаллического  $\text{LiNbO}_3$  с размером микрочастиц от 100 до 150 мкм. Микроструктурные исследования проведены на нативных поверхностях образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM1000. Комплексные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры пьезоэлементов измерены методом импедансной спектроскопии и программы анализа резонансных спектров PRAP [A4, A19 - A21, A28, A29].



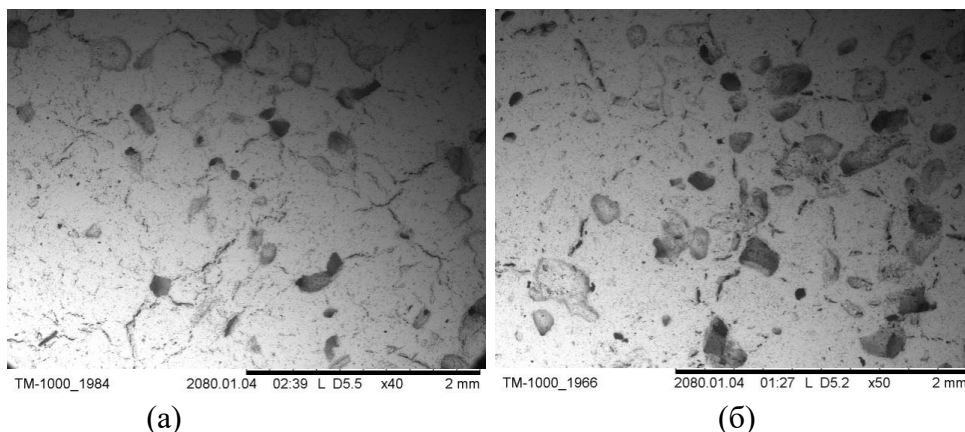


Рисунок 7 - СЭМ микрофотографии нативных поверхностей керамоматричного композита ЦТС/LiNbO<sub>3</sub> с 7 об.% (а) и 14 об.% (б) микрокристаллов LiNbO<sub>3</sub>

Из микрофотографий нативных поверхностей КМК ЦТС/LiNbO<sub>3</sub> с концентрацией микрокристаллов LiNbO<sub>3</sub> 7 и 14 об.%, показанных в качестве примера (рис. 7), видно, что композиты с керамической матрицей характеризуются случайным распределением микрокристаллов LiNbO<sub>3</sub> нерегулярной формы (темные частицы в белой керамической матрице) со средним размером  $D \sim 100 - 150$  мкм. Маленькие темные точки в матрице белой керамики - это микропористость, возникшая в результате изменения усадки керамической матрицы при спекании композита [A4].

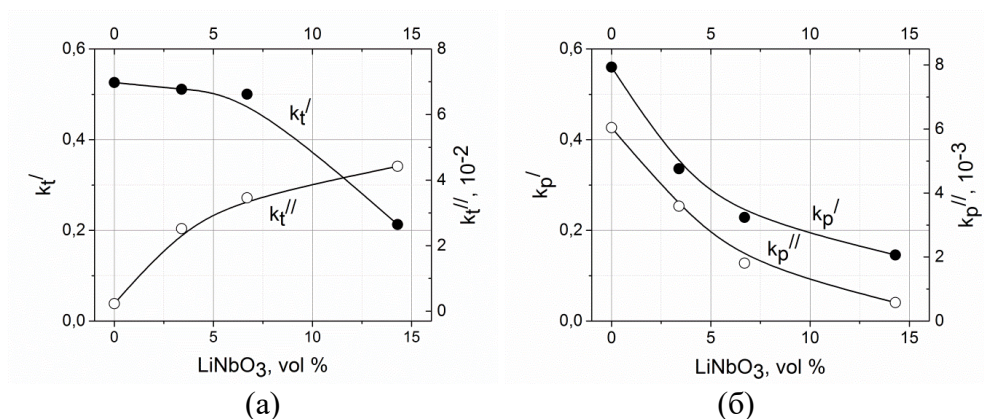


Рисунок 8 - Действительные  $k_t'$ ,  $k_p'$  и мнимые  $k_t''$ ,  $k_p''$  части коэффициентов электромеханической связи толщинной (а) и радиальной (б) мод колебаний КМК ЦТС/LiNbO<sub>3</sub> в зависимости от объемной концентрации микрочастиц LiNbO<sub>3</sub>

Действительная часть  $k_t'$  коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний (рис. 8) показывает незначительные изменения в диапазоне концентраций LiNbO<sub>3</sub> от 0 до 7 об.%. Причина - увеличение относительной пористости и формирование квазистержневой структуры пьезокерамической матрицы. Дальнейшее увеличение концентрации LiNbO<sub>3</sub> приводит к быстрому уменьшению  $k_t'$  из-за увеличения содержания пьезоэлектрических, но ориентированных хаотично микрокристаллов LiNbO<sub>3</sub>.

Напротив, коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний  $k_p'$  (см. рис. 8) резко уменьшается с увеличением объемной доли  $\text{LiNbO}_3$  из-за одновременного роста концентрации микрокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и роста пористости (нарушение связности композита в радиальном направлении). Различие в поведении мнимых частей  $k_t''$  (растет) и  $k_p''$  (убывает) связано с различием резонансных частот радиальных ( $\sim 100$  кГц) и толщинных ( $\sim 2$  МГц) мод колебаний и соответствующим увеличением электромеханических потерь из-за рассеяния на порах и частицах  $\text{LiNbO}_3$  [A4]. В результате анализа микроструктурных особенностей и комплексных характеристик КМК ЦТС/ $\text{LiNbO}_3$  установлено [A4, A21], что зависимости комплексных упругих и электромеханических параметров от содержания микрокристаллического наполнителя  $\text{LiNbO}_3$  определяются конкурирующим эффектом увеличения относительной пористости керамической матрицы и увеличения содержания кристаллического наполнителя  $\text{LiNbO}_3$ .

Далее приведены результаты комплексного исследования процессов распространения упругих волн в КМК ЦТС/ $\text{LiNbO}_3$ , включающего конечно-разностное 3D-моделирование, микроструктурные исследования и импедансную спектроскопию [A24]. Для моделирования распространения ультразвуковых волн и сравнения с результатами анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) и ультразвуковых измерений был выбран композит, обладающий большими потерями и значительной пространственной дисперсией. Он представлял собой сегнетомягкую матрицу ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  со случайно распределенными микрокристаллами  $\text{LiNbO}_3$  среднего размера  $\sim 200$  мкм и объемной долей 15 об.%. Для моделирования использовался программный пакет Wave3000Pro [15]. Программа, помимо вычисления приближенного решения трехмерного уравнения вязкоупругой волны, дает возможность моделировать ультразвуковые измерения в разнообразных конфигурациях приемника и источника. Трехмерные объекты для моделирования создавались как с использованием процедур Wave3000Pro «Геометрия», так и из оптических данных и данных срезов SEM для реальных композитных элементов. Численное решение базируется на конечно-разностном алгоритме [16], который был адаптирован специально для учета в материале вязких потерь. Акустическое уравнение, используемое в программе Wave3000Pro, выглядит следующим образом:

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \left[ \mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right] \Delta^2 w + \left[ \lambda + \mu + \phi \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\eta}{3} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Delta(\Delta \cdot w)$$

В этом уравнении, используются стандартные переменные для упругой изотропной среды. Из-за рассеяния ультразвуковых волн на микрокристаллических частицах  $\text{LiNbO}_3$ , а также соответствующей пространственной дисперсии, принимаемые проходные импульсы сильно искажаются и смещаются по частоте вниз (рис. 9). Это делает ультразвуковые измерения частотных зависимостей упругих свойств КМК неточными и неоднозначными.

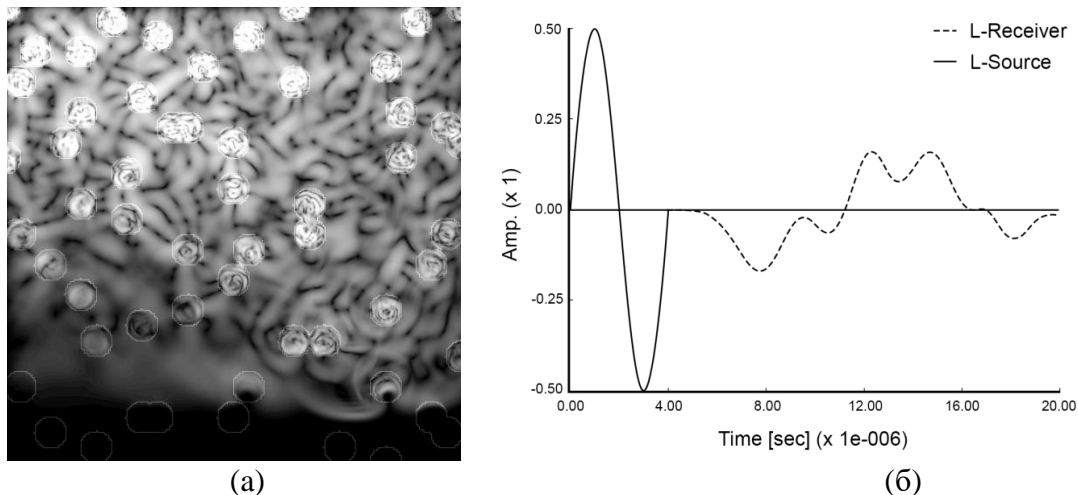


Рисунок 9 - 3D модель Wave3000Pro распространения ультразвуковой волны (частота 1 МГц) (а) и соответствующая проходная характеристика ультразвукового импульса (б) для композита ЦТС/LiNbO<sub>3</sub>

Упругие модули  $C_{33}^{/D}$  (рис. 10) увеличиваются с повышением частоты почти линейно по причине частотной дисперсии, которая вызывается рассеянием ультразвуковых волн на частицах LiNbO<sub>3</sub>. рассчитанные (пунктирные линии) и экспериментальные (точки) частотные зависимости действительной части модуля упругости  $C_{33}^{/D}$  и соответствующего тангенса упругих потерь  $tg\delta = C_{33}^{//D}/C_{33}^{/D}$  КМК ЦТС/5 об.% LiNbO<sub>3</sub>. Зависимости потерь  $tg\delta$  от частоты линейны, что соответствует стохастическому типу рассеяния  $tg\delta \sim Df$  при  $\lambda \sim D$ . Результаты моделирования Wave3000Pro хорошо согласуются с экспериментальными частотными зависимостями.

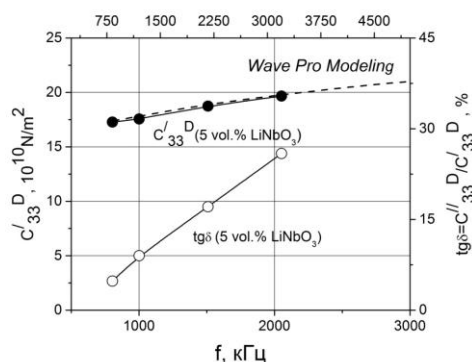


Рисунок 10 - Измеренные и смоделированные частотные зависимости модулей упругости  $C_{33}^{/D}$  и соответствующих тангенсов потерь  $tg\delta = C_{33}^{//D}/C_{33}^{/D}$  для КМК ЦТС/5 об.% LiNbO<sub>3</sub>

Конечно-разностное моделирование позволило выявить характерные особенности распространения и рассеяния упругих волн в неоднородных пьезоэлектрических активных КМК [A24]. Обнаруженные области упругой дисперсии вызваны стохастическим рассеянием ультразвуковых волн на частицах LiNbO<sub>3</sub>. Отмечено, что импульсные ультразвуковые измерения частотных зависимостей упругих свойств КМК, обладающих потерями и дисперсией, являются недостаточно точными и неоднозначными. С другой стороны, измерения



пьезоэлектрического резонанса (PRAP) предоставляют воспроизводимые и точные результаты, которые отлично согласуются с результатами [А24] конечно-разностного трехмерного моделирования.

В *четвертом* разделе представлены результаты исследования микроструктурных особенностей и комплексных электромеханических характеристик, а также перколяционных переходов в КМК керамика/керамика. КМК получали посредством спекания синтезированного пьезокерамического порошка (матрица) и размолотых частиц спеченной пьезокерамики (наполнитель). В отличие от предыдущих исследований [17 - 19, А30 - А32], в качестве компонентов КМК использовались пьезокерамики системы ЦТС различного состава. В качестве материала матрицы и наполнителя были выбраны синтезированный порошок сегнетожесткой пьезокерамики  $\text{PbTi}_{0.41}\text{Zr}_{0.49}\text{Nb}_{0.057}\text{Zn}_{0.0235}\text{W}_{0.006}\text{Mn}_{0.011}\text{O}_3$  (ПКР-78) и размолотые пьезокерамические частицы спеченной сегнетомягкой пьезокерамики  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$  (ЦТС-19) соответственно. Исходя из существования компромисса между минимальным химическим взаимодействием материалов матрицы и наполнителя и максимальным физическим влиянием частиц наполнителя на свойства композита, был выбран размер частиц наполнителя 50 - 200 мкм при концентрации 0 - 50%.

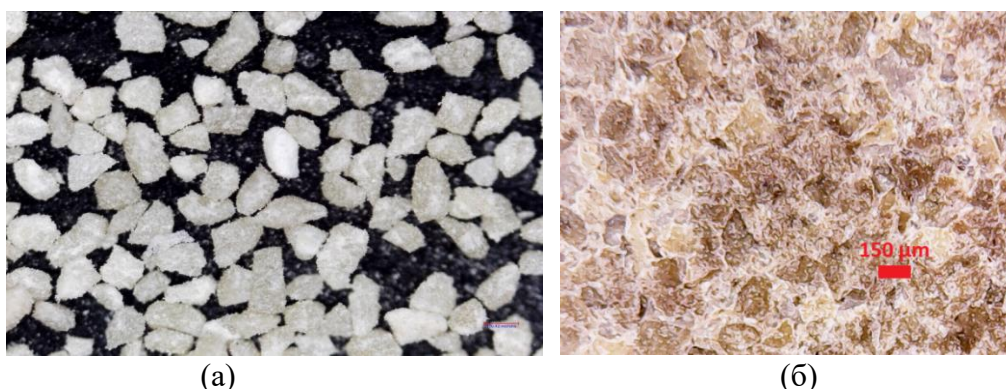


Рисунок 11 - Частицы спеченной пьезокерамики ЦТС-19 (а) и полированная поверхность КМК ПКР-78/ЦТС-19 (б) с частицами ЦТС-19 150 - 200 мкм и концентрацией 50 мас.%

Микроструктурные исследования выполнялись на полированных поверхностях и сколах образцов КМК с помощью цифрового металлографического микроскопа EQ-MM500T-USB (MTI, USA) и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA. Рентгенографическое исследование композитов проводились на дифрактометре ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу - Brentano) с использованием  $\text{CoK}\alpha$  излучения.

Из оптических микрофотографий (рис. 11) видно, что КМК ПКР-78/ЦТС-19 характеризуются случайным распределением частиц наполнителя неправильной формы (темно-коричневые частицы ЦТС-19 в светло-коричневой матрице ПКР-78). Выбранные для изготовления КМК пьезокерамики ПКР-78 и ЦТС-19 отличаются размером зерна. Средний размер кристаллитов спеченной керамики ПКР-78

составляет 1 - 3 мкм, в то время как размер кристаллитов пьезокерамики ЦТС-19 достигает 5 - 10 мкм. Это позволяет четко различить частицы наполнителя и матрицы, а также области контакта на СЭМ микрофотографиях (рис. 12).

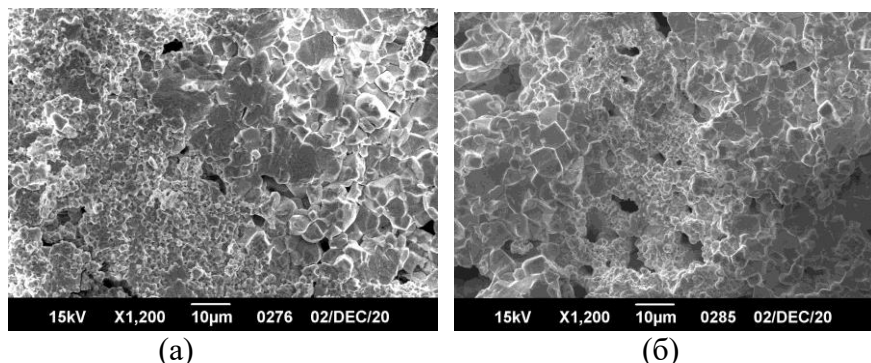


Рисунок 12 - СЭМ микрофотографии сколов КМК ПКР-78/ЦТС-19 с размером частиц ЦТС-19 150 - 200 мкм и концентрацией 25 мас. % (а) и 50 мас. % (б)

Отсутствие переходных областей с усредненным размером зерна говорит об отсутствии твердофазной реакции растворения частиц наполнителя в пьезокерамической матрице при спекании КМК. На микрофотографиях также видна микропористость пьезокерамической матрицы, возникающая из-за различия коэффициентов усадки предварительно спеченных частиц наполнителя и пьезокерамической матрицы. Для проверки наличия промежуточных и дополнительных фаз были проведены рентгеноструктурные исследования КМК ПКР-78/ЦТС-19. Рентгенографическое исследование композитов проводились на дифрактометре ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу - Brentano) с использованием  $\text{CoK}\alpha$  излучения.

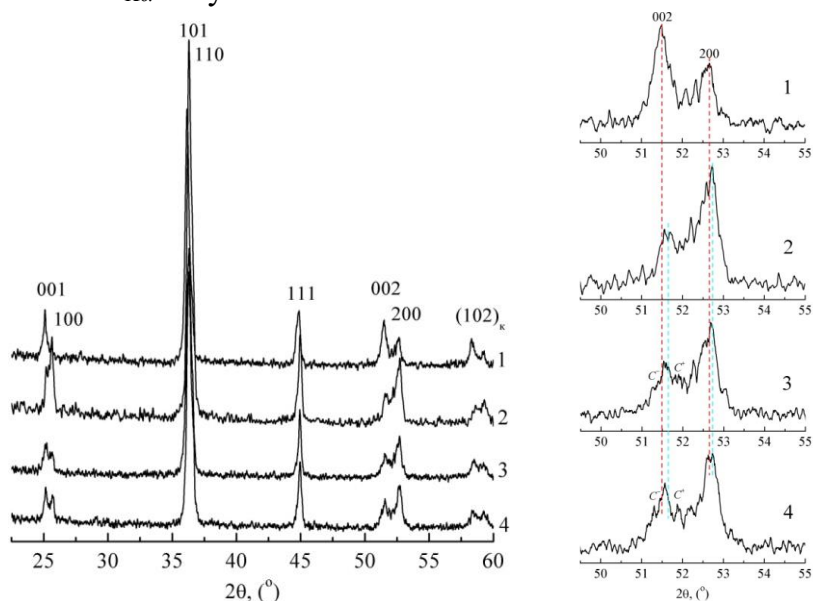


Рисунок 13 - Рентгенограммы материалов наполнителя ЦТС-19 (1), матрицы ПКР-78 (2), КМК с концентрацией частиц наполнителя 25% (3) и 50% (4) (левая панель); Рентгеновские пики 002, 200 в увеличенном по оси  $2\theta$  масштабе (правая панель),  $c^-$  и  $c^+$ -сателлиты пика 002 со стороны меньших и больших углов  $2\theta$  относительно основного пика, соответственно

Исследовали порошок материала матрицы (ПКР-78), полированные поверхности керамических таблеток материала наполнителя (ЦТС-19) и КМК ПКР-78/ЦТС-19 с концентрацией частиц ЦТС-19 25 и 50 мас.%. На рентгенограммах материалов матрицы, наполнителя и КМК ПКР-78/ЦТС-19 (рис. 13, левая панель) видно, что все образцы имеют структуру перовскита, примесные фазы отсутствуют, за исключением КМК с концентрацией частиц ЦТС-19 равной 50%, на рентгенограмме которого видны очень слабые пики в области 28 - 30°. На том же рисунке (рис. 13, правая панель, рентгенограммы 1, 2) видно, что фон между рентгеновскими пиками 002 и 200, соответствующими тетрагональному искажению ячейки, повышен в результате неоднородности образцов, однако, содержание ромбоэдрической фазы не превышает 20 об. %. КМК с концентрацией ЦТС-19 25 и 50 мас.% в пределах ошибки измерения имеют параметры ячейки матрицы, а уменьшение  $b_{111}$  в композитах свидетельствует о том, что в процессе их спекания не образуются промежуточные/дополнительные фазы со структурой перовскита.

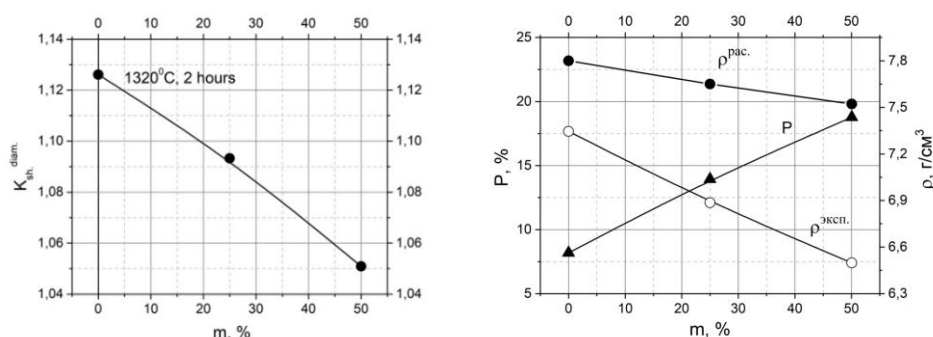


Рисунок 14 - Зависимости коэффициента усадки  $K_y^{diam.}$ , измеренной  $\rho^{эксп.}$  и рассчитанной  $\rho^{рас.}$  плотностей, а также относительной пористости  $P\%$  КМК от массового содержания частиц наполнителя ЦТС-19  $m\%$  размером 50 - 100 мкм в матрице ПКР-78  $m\%$

Далее приведены результаты исследования комплексных электромеханических характеристик и перколяционных переходов в КМК ЦТС/ЦТС (рис. 14), где показаны зависимости коэффициента усадки по диаметру  $K_y^{diam.}$ , измеренной  $\rho^{эксп.}$  и рассчитанной  $\rho^{рас.}$  плотностей, а также относительной пористости  $P\%$  от массового содержания частиц наполнителя  $m\%$  для образцов КМК ПКР-78/ЦТС-19 цилиндрической формы размером  $\varnothing 23 \times 20$  мм, спеченных в одинаковом режиме. Видно, что  $K_y^{diam.}$  быстро и почти линейно падает с ростом  $m\%$  из-за увеличения концентрации безусадочной фазы (предварительно спеченных частиц пьезокерамики ЦТС-19), которая препятствует усадке керамической матрицы и ведет к возникновению микропористости.

Пьезоэлектрический модуль  $d_{33}$  КМК увеличивается с ростом содержания частиц ЦТС-19 (рис. 15), причем при концентрации частиц ЦТС-19 равной 50 мас.% пьезомодуль  $d_{33}$  КМК достигает значения, характерного для плотной пьезокерамики ЦТС-19 (перколяционный переход). Пьезомодуль  $|d_{31}|$  убывает с ростом концентрации частиц наполнителя в результате роста пористости пьезокерамической матрицы и нарушения связности пьезокерамического каркаса в

поперечном направлении. Пьезомодуль  $d_{33}$  в отличие от  $|d_{31}|$  не убывает с ростом пористости вследствие формирования квазистержневой структуры пористой пьезокерамики в направлении остаточной поляризации КМК.

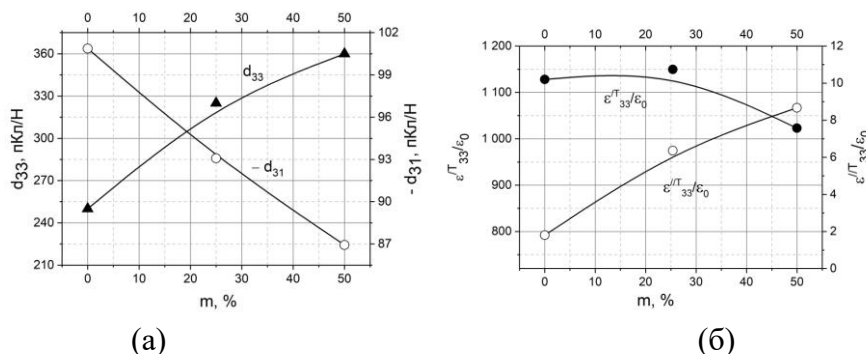


Рисунок 15 - Зависимости пьезоэлектрических модулей  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  (а), а также действительной  $\epsilon_{33}^{'T}/\epsilon_0$  и мнимой  $\epsilon_{33}^{''T}/\epsilon_0$  частей диэлектрической проницаемости КМК (б) от массового содержания частиц наполнителя ЦТС-19  $m\%$  размером 50 - 100 мкм в матрице ПКР-78  $m\%$

Перколяционный переход в КМК пьезокерамика/пьезокерамика является размытым и имеет определенные особенности в отличие от переходов в статистических смесях [20, 21]. Однако он сохраняет характерную черту перколяционного перехода - изменение параметра, характерного для матрицы, к значению, типичному для наполнителя, при достижении соответствующего порога перколяции (для перехода диэлектрик - пьезоэлектрик и диэлектрик - проводник этот порог составляет 1/3). В результате выполненных исследований установлено, что увеличение пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 с ростом содержания частиц ЦТС-19 в пьезокерамической матрице ПКР-78 в диапазоне концентраций от 0 до 50 мас.% ЦТС-19 обусловлено пьезоэлектрическим перколяционным переходом, сопровождаемым изменением параметра  $d_{33} = 250$  пКл/Н, характерного для материала матрицы, к значению  $d_{33} = 360$  пКл/Н, типичному для материала наполнителя.

В отличие от пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}^{'T}/\epsilon_0$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 демонстрирует аномальное поведение, нехарактерное для перколяционных переходов. Вместо увеличения от значения  $\epsilon_{33}^{'T}/\epsilon_0 = 1130$ , характерного для используемого состава матрицы ПКР-78, до значения  $\epsilon_{33}^{'T}/\epsilon_0 = 1400$ , типичного для плотной пьезокерамики ЦТС-19, полученной обычным спеканием, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}^{'T}/\epsilon_0$  незначительно возрастает, а затем быстро убывает с увеличением содержания частиц наполнителя ЦТС-19  $m\%$  вследствие увеличения пористости керамической матрицы ПКР-78 (рис. 15). Диэлектрическая проницаемость пористой пьезокерамики убывает с ростом пористости линейно вследствие большого отличия диэлектрической проницаемости пьезокерамики и воздуха [A2]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости КМК  $\epsilon_{33}^{''T}/\epsilon_0$  увеличивается с ростом  $m\%$

практически линейно [20, 21], что соответствует росту тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon_{33}^{//T}/\varepsilon_0}{\varepsilon_{33}^{//T}/\varepsilon_0}$  в окрестности порога диэлектрической перколяции ( $m = 1/3$ ). Упругие модули  $C_{33}^D$  и  $C_{33}^E$  быстро уменьшаются с ростом  $m\%$ , очень быстро вплоть до  $m = 50\%$ , как вследствие отличия модулей упругости материалов матрицы и наполнителя ( $C_{33}^{/D} = 15.9$  и  $14.5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>, а  $C_{33}^{/E} = 10$  и  $12 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> для ПКР-78 и ЦТС-19, соответственно), так и роста относительной пористости (уменьшение жесткости керамической матрицы). Упругие модули  $C_{33}^{/D}, C_{33}^{/E}$  для КМК с частицами наполнителя ЦТС-19  $m\%$  размером 150 - 200 мкм уменьшаются быстрее и достигают меньших значений, что связано с более высокой и более крупной пористостью в области контакта крупных частиц наполнителя. Мнимые части модулей упругости  $C_{33}^{//D}, C_{33}^{//E}$  демонстрируют нелинейное поведение, но, в целом, мало изменяются в исследованном диапазоне концентраций частиц наполнителя  $m\%$ . Это означает, что механическая добротность толщинной моды колебаний  $Q_M^t = C_{33}^{/}/C_{33}^{//}$  существенно уменьшается с ростом  $m\%$  в результате увеличения пористости КМК.

Были измерены и табулированы полные наборы комплексных параметров для радиальной и толщинной мод колебаний дисков КМК ПКР-78/ЦТС-19 с различным содержанием и размером частиц наполнителя ЦТС-19 в матрице ПКР-78. Показано, что КМК керамика/керамика характеризуются уникальным спектром электрофизических свойств, недостижимых для стандартных керамик ЦТС, полученных обычными методами, и могут быть использованы в широкополосных ультразвуковых преобразователях и устройствах пьезотехники [A30 - A32].

Далее приведены также результаты исследования пьезоэлектрических преобразователей на основе многослойных композитов керамика/керамика для сбора паразитной энергии. Линия многослойных композитных структур, состоящих из 3-х слоев технологически совместимой пьезокерамики с различными диэлектрическими и пьезоэлектрическими коэффициентами, спеченной с использованием обычной керамической технологии, была изготовлена, оптимизирована и испытана [A29]. Было установлено, что многослойные композитные элементы выдерживают циклические нагрузки до 40 МПа с частотой 5 Гц в течение 50000 циклов нагружения, выдерживают сжимающее напряжение до 100 МПа и демонстрируют более высокую энергоэффективность по сравнению с составляющими компонентами ЦТС. Разработанные многослойные КМК элементы характеризуются высокой эффективностью механо-электрического преобразования в нерезонансном режиме ( $(d_{33} \cdot g_{33}) = 14240 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/Н) и могут использоваться в качестве пьезоэлектрических генераторов, идеально подходящих для сбора механической энергии, передаваемой проезжей части от проезжающих транспортных средств, поездов и пешеходов [22, 23].

В *заклучении* сформулированы основные *результаты и выводы* диссертации:

1. Разработаны способы получения и определены оптимальные технологические режимы изготовления КМК с различным составом, структурой и типом связности.

2. Изготовлены и исследованы образцы пористых пьезоKERAMИК с относительной пористостью до 50%, а также пьезоактивных КМК керамика/кристалл и керамика/керамика с содержанием кристаллических ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и керамических (ЦТС) включений в керамической матрице ЦТС до 60 об.%.

3. На основании микроструктурных, электрофизических и ультразвуковых исследований, а также результатов конечно-разностного моделирования установлены корреляционные связи между микроструктурными особенностями и электрофизическими свойствами КМК различных типов.

4. Установлено, что, комплексные электромеханические характеристики пористой пьезоKERAMИКИ на основе твердых растворов ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  определяются ее микроструктурными особенностями, а именно наличием жесткого трехмерного пьезоKERAMИЧЕСКОГО каркаса и непрерывной квазистержневой структуры, ориентированной в направлении остаточной поляризации пьезоэлемента.

5. Показано, что характер частотных зависимостей комплексных электромеханических характеристик пористой пьезоKERAMИКИ на основе твердых растворов ЦТС состава  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  определяется изменением механических и электрических граничных условий для структурных элементов жесткого трехмерного пьезоKERAMИЧЕСКОГО каркаса, приводящим к росту вклада квазистержневой структуры в эффективные параметры пористой пьезоKERAMИКИ с увеличением частоты.

6. В результате анализа пьезорезонансных спектров для стандартных мод колебаний и форм пористых пьезоэлементов получен полный набор комплексных констант пористой пьезоKERAMИКИ  $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$  с относительной пористостью 25%.

7. Экспериментально обнаруженная дисперсия упругих свойств КМК керамика/кристалл (ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и ЦТС/ $\text{LiNbO}_3$ ) в частотном диапазоне, соответствующем условию  $4 \leq \lambda/D \leq 10$ , вызвана стохастическим рассеянием ультразвуковых волн на кристаллических частицах наполнителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  в соответствии с теоретическими представлениями и результатами конечно-разностного моделирования для дисперсии и затухания ультразвука в диссипативных средах.

8. Установлено, что наблюдаемые экспериментально аномалии концентрационных зависимостей комплексных модулей упругости КМК ЦТС/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обусловлены перколяционным переходом, размытым вследствие роста



микропористости пьезокерамической матрицы и фрагментарного механического контакта между частицами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

9. Показано, что разработанный способ получения КМК керамика/керамика обеспечивает формирование однородного композиционного материала с равномерным распределением наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования переходных областей с усредненным размером зерна и дополнительных фаз со структурой перовскита.

10. Впервые обнаружен и исследован пьезоэлектрический перколяционный переход в КМК ЦТС/ЦТС.

Установлено, что увеличение пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  КМК ПКР-78/ЦТС-19 с ростом содержания частиц наполнителя ЦТС-19 в пьезокерамической матрице ПКР-78 обусловлено перколяционным переходом, сопровождаемым изменением параметра  $d_{33}$  от значения, характерного для материала матрицы, к значению, типичному для материала наполнителя.

### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith, W.A. Composite piezoelectrics: basic research to a practical device / W.A. Smith, A.A. Shaulov // *Ferroelectrics*. - 1988. - V. 87. - P. 309-320.
2. Smith, W.A. The role of piezocomposites in ultrasonic transducers / W.A. Smith // *IEEE Ultrason. Symp. Proc.* - 1989. - P. 755-766.
3. Smith, W.A. Tailoring the properties of composite piezoelectric materials for medical ultrasound transducers / W.A. Smith, A. Shaulov, B.A. Auld // *Proc. 1985 IEEE Ultrasonics Symposium*. - 1985. - P. 642-647.
4. Newnham, R.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites / R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross // *Materials Research Bulletin*. - 1978. - V. 13. - P. 525-536.
5. Li, L. 1-3 ceramic/polymer composites for high-temperature transducer applications / L. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Geng, T.R. Shrout // *Phys. Status Solidi (a)*. - 2013. - N 210. - P. 1888-1891.
6. Rybaniets, A.N. Porous piezoceramics: theory, technology, and properties / A.N. Rybaniets // *IEEE Trans. UFFC*. - 2011. - V. 58. - N. 7. - P. 1492-1507.
7. Bast U. A new technique for the production of piezoelectric composites with 1-3 connectivity / U. Bast, D. Cramer, A. Wolff // *Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics* / P. Vincenzini. – B.V.: Elsevier Science Publishers, 1991. – P. 2005-2015.
8. Schmidt, S. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications / S. Schmidt, et al. // *Acta Astronautica*. - 2004. - V. 55. - P. 409-420.
9. Xiang, P.-H. Mechanical and electrical properties of small amount of oxides reinforced PZT ceramics / P.-H. Xiang, et al. // *Ceramics International*. - 2003. - V. 29. - P. 499-503.
10. Rybaniets, A.N. New “damped by scattering” ceramic piezocomposites with extremely low QM values / A.N. Rybaniets // *Ferroelectrics*. - 2007. - V. 360. - Issue 1. - P. 84-89.
11. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Programme). TASI Technical Software Inc. ([www.tasitechnical.com](http://www.tasitechnical.com)).
12. Rybaniets, A. Accurate evaluation of complex material constants of porous piezoelectric ceramics / A. Rybaniets, et al. // *Proc. 2006 IEEE Ultrason. Symp. IUS*. - 2006. - acc. no. 9474463. - P. 1533-1536.
13. O'Donnell, M. General relationship between ultrasonic attenuation and dispersion / M. O'Donnell, E.T. Jaynes, J.G. Miller // *J. Acoust. Soc. Am.* - 1978. - V. 63. - P. 1935-1938.

14. O'Donnell, M. Kramers-Kronig relationships between ultrasonic attenuation and phase velocity / M. O'Donnell, E.T. Jaynes, J.G. Miller // J. Acoust. Soc. Am. - 1981. - V. 69. - P. 696-701.
15. Wave3000Pro (Software for 3D Ultrasound Simulation). CyberLogic Inc. ([www.cyberlogic.org](http://www.cyberlogic.org)).
16. Delsanto, P.P. Connection machine simulation of ultrasonic wave propagation in materials III: the three-dimensional case / P.P. Delsanto, R.S. Schechter, R.B. Mignogna // Journal Wave Motion. - 1997. - V. 26. - P. 329-339.
17. Рыбьянец, А.Н. Свойства керамических пьезокомпозигов ЦТС/ЦТС / А.Н. Рыбьянец // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - Т. 74. - № 8. - С. 1150-1153.
18. Rybyanets, A.N. Complex material constants for PZT/PZT ceramic composites / Andrey N. Rybyanets, et al. // Proc. of the 19th Inter. Symp. on the Applications of Ferroelectrics and the 10th Eur. Conf. on the Applications of Polar Dielectrics. ISAF-ECAPD-2010. - 2010. - P. 5-8.
19. Rybyanets, A.N. Ceramic piezocomposites: Modeling, technology, and characterization / Andrey Rybyanets, Anastasia Rybyanets // IEEE Trans. UFFC. - 2011. - V. 58. - N. 9. - P. 1757-1773.
20. Емец, Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости двухкомпонентных сред / Ю.П. Емец // ЖЭТФ. - 2002. - Т. 121. № 6. - С. 1339-1351.
21. Турик, А.В. Гигантское пьезоэлектрическое и диэлектрическое усиление в неупорядоченных гетерогенных системах // А.В. Турик, et al. // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46. - Вып. 12. - С. 2139-2142.
22. Erturk, A. Piezoelectric Energy Harvesting / A. Erturk, D.J. Inman. - New Jersey: John Wiley and Sons, 2011. - 276 p.
23. Rybyanets, A.N. Development of new piezoelectric materials and transducer designs for energy harvesting devices / A.N. Rybyanets, et al. // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications / Ivan A. Parinov, Shun Hsiung-Chang. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2013. – Chapter 22. – P. 275-308.

### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

- A1. Lugovaya, M.A. Complex Material Properties of Porous Piezoelectric Ceramics / **M.A. Lugovaya**, et al. // Ferroelectrics. - 2015. - V. 484. - I. 1. - P. 87-94.
- A2. Shvetsova, N.A. Microstructure characterization and properties of porous piezoceramics / N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, **M.A. Lugovaya**, et al. // Journal of Advanced Dielectrics. - 2021. - V. 11. - N 4 and 5. - P. 2160006-1 - 2160006-4.
- A3. Lugovaya, M.A. Microstructural Peculiarities and Electrophysical Characteristics of Ceramomatrix Composites "Ceramics-Crystal" / **M.A. Lugovaya**, et al. // Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta. - NY: Nova Science Publishers Inc., 2018. - Chapter 38. - P. 269-274.
- A4. Луговая, М.А. Микроструктурные особенности и электрофизические характеристики керамоматричных композитов “керамика-кристалл” / **М.А. Луговая**, et al. // Известия РАН. Серия физическая. - 2018. - Т. 82. - № 3. - С. 356-359.
- A5. Lugovaya, M.A. Elastic Losses and Dispersion in Porous Piezoceramics / **M.A. Lugovaya**, et al. // Ferroelectrics. - 2021. - V. 571. - N 1. - P. 263-267.
- A6. Rybyanets, A.N. Optimization of Finite Element Models for Porous Ceramic Piezoelements by Piezoelectric Resonance Analysis Method / A.N. Rybyanets, A.V. Nasedkin, A.A. Naumenko, N.A. Shvetsova, **M.A. Lugovaya**, E.I. Petrova // Advanced Materials - Studies and Applications / Ivan A. Parinov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2015. – Chapter 11. – P. 147-167.
- A7. Shvetsov, I.A. Experimental Study of High Temperature Porous Piezoceramics / I.A. Shvetsov, **M.A. Lugovaya**, N.A. Shvetsova, et al. // Physics, Mechanics of New



Materials and Their Applications / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Chapter 22. – P. 161-168.

A8. Lugovaya, M.A. Complex Parameters of Porous PZT Piezoceramics Measured for Different Vibrational Modes / **M.A. Lugovaya**, et al. // Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Chapter 24. – P. 175-182.

A9. Naumenko, A.A. Frequency Dependences of the Complex Material Constants for Porous PZT Piezoceramics / A.A. Naumenko, **M.A. Lugovaya**, E.I. Petrova, et al. // Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Chapter 51. – P. 383-390.

A10. Rybyanets, A.N. Losses and dispersion in porous piezoceramics: theoretical analysis and experimentals / A.N. Rybyanets, A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, **M.A. Lugovaya**, N.A. Shvetsova, E.I. Petrova // Advances in Porous Ceramics / A. Newton. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Chapter 5. – P. 159-181.

A11. Shvetsov, I.A. Ferroelectrically Hard Porous Ceramics: Fabrication, Properties and Ultrasonic Transducer Applications / I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, **M.A. Lugovaya**, et al. // Advanced Materials - Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2017 / Parinov I., Chang SH., Gupta V. – NY: Springer Proceedings in Physics, 2018. - V. 207. - P. 33-47.

A12. Shvetsova, N.A. Method of Electromechanical Characterization of Ferroelectric Materials / N.A. Shvetsova, S.A. Shcherbinin, **M.A. Lugovaya**, et al. // Ferroelectrics. - 2020. - V. 561. - № 1. - P. 100-105.

A13. Рыбьянец, А.Н. Внутрикристаллитная микро- и наноразмерная пористость в сегнетокерамиках на основе цирконата - титаната свинца / А.Н. Рыбьянец, И.А. Швецов, **М.А. Луговая**, et al. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2017. - Т. 17. - № 1. - С. 54-57.

A14. Shvetsov, I.A. Dispersion characteristics of complex electromechanical parameters of porous piezoceramics / I.A. Shvetsov, **M.A. Lugovaya**, M.G. Konstantinova, et al. // Journal of Advanced Dielectrics. - 2021. - V. 11. - N 4 and 5. - P. 2160004-1 - 2160004-5.

A15. Rybyanets, A.N. General relationships between ultrasonic attenuation and dispersion: theoretical analysis and experimentals / A.N. Rybyanets, A.A. Naumenko, S.A. Shcherbinin, **M.A. Lugovaya**, N.A. Shvetsova, E.I. Petrova // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications / Ivan A. Parinov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2015. – Chapter 7. – P. 169-190.

A16. Луговая, М.А. Общие соотношения между упругой дисперсией и затуханием в диссипативных средах / **М.А. Луговая**, et al. // Известия РАН. Серия физическая. - 2020. - Т. 84. - № 9. - С. 1279-1281.

A17. Shvetsova, N.A. Elastic, dielectric, and piezoelectric losses in ceramic-matrix piezocomposites PZT/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / N.A. Shvetsova, **M.A. Lugovaya**, I.A. Shvetsov, et al. // Ferroelectrics. - 2021. - V. 576. - N 1. - P. 106-110.

A18. Рыбьянец, А.Н. Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических композитов цирконат-титанат свинца/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.Н. Рыбьянец, Г.М. Константинов, А.А. Науменко, Н.А. Швецова, Д.И. Макарьев, **М.А. Луговая** // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - Вып. 3. - С. 515-518.

A19. Shcherbinin, S.A. Study of microstructure and electromechanical properties of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / S.A. Shcherbinin, **M.A. Lugovaya**, A.N. Reznichenko, et al. // Ferroelectrics. - 2021. - V. 576. - N 1. - P. 70-74.

A20. Naumenko, A.A. Elastic Losses and Dispersion in Ceramic Matrix Composites / A.A. Naumenko, **M.A. Lugovaya**, S.A. Shcherbinin, A.N. Rybyanets // *Ferroelectrics*. - 2015. - V. 484. - Issue 1. - P. 69-77.

A21. Lugovaya, M.A. Microstructural features and electromechanical characteristics of ceramic-matrix piezocomposites / **M.A. Lugovaya**, et al. // *Ferroelectrics*. - 2021. - V. 575. - N 1. - P. 24-28.

A22. Rybyanets, A. Ceramic piezocomposites modeling and fabrication / A. Rybyanets, A. Nasedkin, T. Domashenkina, A. Rybyanets and **M. Lugovaya** // *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium : 2009 IEEE International Ultrasonics Symposium*. - 2009. - P. 1699-1702.

A23. Shcherbinin, S.A. Electromechanical Response Characterization of Piezoelectric Materials / S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, **M.A. Lugovaya**, et al. // *Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications* / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. - NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 53. - P. 399-406.

A24. Lugovaya, M.A. Finite difference simulation and experimental study of ultrasonic waves propagation in inhomogeneous piezoelectrically active composites / **M.A. Lugovaya**, et al. // *Ferroelectrics*. - 2019. - V. 539. - №. 1. - P. 63-70.

A25. Petrova, E.I. New ceramic matrix piezocomposites for underwater ultrasonic applications / E.I. Petrova, A.A. Naumenko, **M.A. Lugovaya** and A.N. Rybyanets // *Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications* / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. - NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 7. - P. 47-54.

A26. Патент № 2713835 С1 Российская Федерация, МПК C04B 35/491, C04B 38/00, H01L 41/187. Способ получения композиционного пьезоматериала: № 2019115680: заявл. 22.05.2019: опубл. 07.02.2020, Бюл. №4 / **М.А. Луговая**, А.Н. Рыбьянец, Н.А. Швецова.

A27. Naumenko, A. Novel approach for optimization of finite element models of lossy piezoelectric elements / A. Naumenko, S. Shcherbinin, **M. Lugovaya**, et al. // *Physics Procedia*. - 2015. - V. 70. - P. 923-926.

A28. Рыбьянец, А.Н. Упругие потери и дисперсия в керамоматричных пьезокompозитах / А.Н. Рыбьянец, А.А. Науменко, Г.М. Константинов, Н.А. Швецова, **М.А. Луговая** // *Физика твердого тела*. - 2015. - Т.57. - Вып.3. - С. 545-549.

A29. Rybyanets, A.N. Electric power generations from PZT composite and porous ceramics for energy harvesting devices / A.N. Rybyanets, A.A. Naumenko, **M.A. Lugovaya**, N.A. Shvetsova // *Ferroelectrics*. - 2015. - V. 484. - Issue. 1. - P. 95-100.

A30. Shvetsova, N.A. Dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PZT ceramic piezocomposites / N.A. Shvetsova, **M.A. Lugovaya**, I.A. Shvetsov, et al. // *Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications* / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. - NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 54. - P. 407-414.

A31. Lugovaya, M.A. Characterization Techniques for Advanced Materials and Devices / **M.A. Lugovaya**, et al. // *Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications* / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. - NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 19. - P. 141-150.

A32. Lugovaya, M.A. Dielectric, Piezoelectric and Elastic Properties of PZT/PZT Ceramic Piezocomposites / **M.A. Lugovaya**, et al. // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM-2019»): труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 25-27 сентября 2019 г. : в 2 т. Т. 1. - Ростов-на-Дону; Таганрог : Изд. ЮФУ, 2019. - С. 301-306.*