На правах рукописи

ЛАНИН Виктор Аронович

СТАРЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск-2006

Работа выполнена в Сибирском государственном университете путей сообщения

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Плетнев Петр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кербель Борис Моисеевич

доктор технических наук, профессор
Верещагин Владимир Иванович

Ведущая организация: Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской Академии наук , г.Новосибирск

Защита состоится 22 февраля 2006 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу : 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского Политехнического университета.

Автореферат разослан 18 января 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время трудно перечислить области науки и техники, где бы не использовались устройства на основе пьезокерамики **(ПК).** Широкое распространение получили высокоэффективные ПК материалы на основе твердых растворов цирконата и титаната свинца с различными модифицирующими добавками (система **ЦТС**).

Расширение областей применения и ужесточение эксплуатационных режимов ПК требует знаний о ее устойчивости к действию различных внешних факторов: температурных, влажностных, механических, электрических, радиационных и т.д. Воздействие ряда факторов можно если не исключить полностью, то, по крайней мере, застабилизировать; избежать же электрических напряжений и механических деформаций ПК нельзя в *принципе*, так как они лежат в природе пьезоэффекта (прямого и обратного).

Процесс изменения во времени основных электрофизических параметров ПК при длительном воздействии на нее внешних факторов (или же после снятия таких воздействий) принято называть общим термином - **старение.**

Проблема электрического и механического старения пьезокерамики изучена недостаточно и слабо освещена в научной литературе. В известных монографиях по пьезокерамике (Б.Яффе, Глозмана, Смажевской и Фельдмана) эта проблема лишь обозначена; авторы рассматривают в основном естественное старение пьезокерамики титаната бария с модифицирующими добавками после снятия поляризующего электрического поля. Некоторые промышленные марки ПК ЦТС исследовались на предмет вынужденного электрического и механического старения (отдельные режимы переменного электрического поля и гидростатического сжатия) в Таганрогском радиотехническом университете в конце 70-х - начале 80-х годов.

На наш взгляд, трудности в наборе экспериментальных данных по старению ПК и их обобщении во многом связаны со следующими факторами:

- многообразием исследуемых составов даже в пределах только перовскитовых структур и широким диапазоном величин электрических и механических воздействий на ПК образцы (от слабых измерительных до разрушающих), а также различием в режимах их применения (непрерывный, импульсный, ступенчатый, циклический);
- несогласованностью относительно *критериев старения* – конкретного набора электрофизических параметров, по которым можно оценивать *степень* старения;
- не всегда четко обозначаемым различием между изменением диэлектрических характеристик сегнетоматериала и старением заполяризованного образца ПК на его основе;
- существующие теоретические модели старения сегнетопьезокерамики – “логарифмическая”, “релаксационная” (с одним или несколькими временами релаксации) по существу являются феноменологическими и не привязаны к конкретным механизмам старения.

Ассортимент различных устройств с использованием пьезокерамических преобразователей постоянно увеличивается. В то же время за последние 15-20 лет в научной литературе число работ по исследованию устойчивости пьезокерамических материалов к длительному воздействию электрических и механических нагрузок существенно сократилось. Это противоречие повышает важность и актуальность изучения старения ПК в условиях повышенной жесткости внешних факторов. Для более глубокого понимания механизма структурных и доменных изменений, протекающих в ПК под действием электрических и механических напряжений, необходимо системное накопление экспериментальных данных и их обобщение.

Экспериментальная часть работы выполнялась в рамках госбюджетной тематики НГАСУ в 1980-98 гг. и СГУПС в 2000-2005 гг., по заказам предприятий: НПО " Электроприбор", г. Ленинград и завода "Радиодетали", г. Волгоград.

Цель работы. Установление диапазона предельно допустимых электрических и механических напряжений воздействия на пьезокерамику системы **ЦТС** для обеспечения длительной стабильной работы пьезоэлементов на ее основе.

Основные задачи. В соответствии с поставленной **целью** решались следующие задачи:

- анализ имеющихся экспериментальных данных и теоретических положений по электрическому и механическому старению пьезокерамических материалов со структурой типа *перовскита*;
- выбор и обоснование основных критериев (параметров) старения пьезокерамики (ПК);
- разработка экспериментальных устройств и методик для исследования старения пьезокерамики в различных режимах воздействия электрических и механических напряжений;
- получение и анализ экспериментальных результатов по старению пьезокерамики различных составов системы ЦТС в условиях их длительного механического и электрического нагружения;
- выявление общих зависимостей и особенностей процессов старения пьезоматериалов системы ЦТС и их обоснование в рамках существующих теоретических положений по механизмам старения сегнетопьезокерамики;
- выбор наиболее устойчивых к длительным электрическим и механическим нагрузкам составов пьезокерамики ЦТС.

Научная новизна.

1. Развиты представления о природе вынужденного старения пьезокерамики системы ЦТС на основе доменного механизма, моделей поляризации и естественного старения и фазовых превращений твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ в области морфотропного перехода.

2. Установлено, что в слабом ($E < 300$ В/мм) электрическом поле (постоянном и переменном), значительно меньшим коэрцитивного E_c, а также в постоян-

ном поле средней напряженности ($E \approx 300 \div 600$ В/мм) в режиме установки образцов "по полю" (**$E \uparrow\uparrow P_r$**) критических изменений пьезосвойств керамики системы ЦТС не происходит. Фиксируемые в процессе электрического нагружения изменения диэлектрических параметров имеют обратимый характер с малым временем релаксации (несколько часов). Существенные изменения пьезосвойств керамики системы ЦТС происходят при действии механической нагрузки сжатия и сильного ($E \geq E_C$) постоянного электрического поля в режиме " против поля" (**$E \uparrow\downarrow P_r$**). Длительное ($\tau \geq 250$ час) механическое нагружение сжатия ($\sigma_{сж} \geq 40 \div 50$ МПа) вызывает деполяризацию образцов ПК с потерей пьезосвойств и существенным ухудшением диэлектрических характеристик. Процесс старения носит практически необратимый характер.

3. Впервые установлены зависимости изменения диэлектрических (ε и $tg\delta$) и пьезосвойств (K_p, d_{31}, $Q_м$) пьезокерамики ЦТС от величины и длительности одновременного воздействия механической нагрузки и электрического поля. Наибольшей устойчивостью к действию электрических и механических напряжений обладает керамика марок ЦТС-19 и ЦТС-22. Она удовлетворительно сохраняет диэлектрические и пьезосвойства при совместном действии сжимающей нагрузки $\sigma_{сж} < 40$ МПа в течение 1200÷1500 час и электрического поля E ~300 В/мм (постоянного или переменного частотою f =1 кГц) в течение 500÷1000 час.

4. Установлен "эффект компенсации", который вносит переменное электрическое поле в изменение параметров, вызванные механической нагрузкой. Степень компенсации зависит от величины напряжения сжатия, напряженности электрического поля, а также от состава пьезокерамики.

5. Выявлено, что устойчивость пьезокерамики системы ЦТС к длительному электрическому и механическому воздействию не имеет четкой взаимосвязи с принятой классификацией ПК по категории "сегнетожесткости". Пьезокерамика марки ЦТС-19, относящаяся к " сегнетомягкой", является наиболее устойчивой к эксплуатационному старению.

6. Установлено, что наибольшей устойчивостью к длительному действию механической и электрической нагрузок обладает пьезокерамика с мелкозернистой структурой (составы ЦТС-19 и ЦТС-22), которая обеспечивается добавками Nb_2O_5 и Cr_2O_3. Для составов ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 изоморфные замещения Pb^{2+} в решетке перовскита на катионы Ba^{2+}, Na^{+}, Bi^{3+} способствуют повышению дефектности твердого раствора $Pb(Zr,Ti)O_3$, увеличению среднего размера зерна и созданию напряженного, метастабильного состояния материала, что отрицательно сказывается на стабильности свойств этих марок пьезокерамики.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны экспериментальные устройства и предложены методики проведения испытаний пьезокерамических образцов на ускоренное и длительное вынужденное старение под действием электрических и механических нагрузок.

2. Определены диапазоны допустимых электрических и механических напряжений для ряда промышленных составов пьезокерамики системы ЦТС (марки ЦТС-19, ЦТС-22, ЦТБС-3, ЦТСНВ-1) и выданы рекомендации по применению их в качестве надежных материалов пьезоэлементов для различных приборов.
3. Выданы практические рекомендации (НПО "Электроприбор") по выбору устойчивых к вынужденному старению составов ПК ЦТС-19 и ЦТС-22 в качестве вибронесущих элементов безрасходных подшипников специальных устройств. Для обеспечения максимально стабильной амплитуды колебаний ПК элемента были оптимизированы его рабочие параметры - частота и амплитуда переменного электрического поля.

Научные положения, выносимые на защиту:
1. Компенсация изменений свойств пьезокерамики при старении ее под действием только механического напряжения обеспечивается переменным электрическим полем (f = 1 кГц).
2. Мелкозернистая структура пьезокерамики ЦТС-19 и ЦТС-22, которая обеспечивается модифицированием твердых растворов цирконата-титаната свинца оксидами Nb_2O_5 и Cr_2O_3 , повышает устойчивость этих составов к длительному воздействию электрических и механических нагрузок.
3. Природа и механизмы вынужденного старения пьезокерамики системы ЦТС раскрываются с привлечением моделей поляризации доменной структуры сегнетоматериала и с учетом фазовых превращений твердых растворов в морфотропной области.

Достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность научных и практических выводов определяются: использованием методов измерения электрофизических параметров образцов ПК в соответствии с ГОСТами; проведением каждого из режимов принудительного старения на большом количестве образцов ПК из одной партии**,** а также корректировкой изменения параметров по контрольным образцам на естественное старение; привлечением (для интерпретации полученных экспериментальных данных) принятых теоретических представлений по структуре и механизмам старения сегнетопьезокерамики.

Личный вклад диссертанта в работу состоит: в подборе и систематизации литературных данных по изучаемой проблеме; изготовления рабочих устройств для проведения испытаний на старение образцов и реализации электрических схем для измерения их пьезопараметров; планирования и проведения экспериментов, анализа полученных результатов и их обсуждения.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены: на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (прежнее название – НИСИ) в 1981-88гг., на ежегодных региональных научно-технических конференциях радиотехнического общества имени А. Попова, посвященных Дню Радио (1981-1985 гг.), г. Новосибирск, научно-технических конференциях профессорско-

преподавательского состава Сибирского государственного университета путей сообщения (2003-2005 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе две статьи в реферируемых центральных изданиях и две депонированные рукописи.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов , списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 140 страницах машинописного текста, включая 40 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлена цель и сформулированы задачи исследования, изложены научная новизна, практическая ценность полученных результатов и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены общие сведения о пьезокерамических материалах, дана их классификация (ОСТ 1104444.-1987) по основным пьезохарактеристикам и области применения. Рассматриваются некоторые структурные особенности сегнетоматериалов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС), в частности, их широкий изоморфизм и наличие области морфотропного тетрагонально-ромбоэдрического фазового перехода (МФО).

Представлены данные о влиянии модифицирующих ионов и микроструктуры на исходные электрофизические параметры пьезокерамики титаната бария и системы ЦТС, а также на стабильность пьезосвойств при естественном старении и в условиях электрического и механического нагружения образцов.

Анализируются результаты по вынужденному старению некоторых отечественных составов ПК системы ЦТС, полученные в 80-е годы (XX в.) сотрудниками Таганрогского радиотехнического института, а также недавние публикации ученых Ростовского госуниверситета (НИИ физики) Гавриляченко В.Г., Резниченко Л.А. и др. по изучению “электрической усталости“ некоторых составов ПК систем ЦТС и ПКР в сильном циклическом электрическом поле.

В данной главе рассматриваются также известные механизмы и модели старения сегнетопьезокерамики. Общепризнанно, что основной причиной старения пьезокерамики служит нестабильность ее “замороженной”доменной структуры, сформировавшейся после поляризации в предельно сильном электрическом поле. Доменный механизм старения пьезокерамики учитывает только основной вид поляризации – спонтанную поляризацию $\mathbf{P_s}$ в сегнетофазе. Этот вид поляризации в ионных поликристаллических материалах не единственный. Необходимо (по Окадзаки) учитывать “миграционные поляризации“ ($\mathbf{P_2}$, $\mathbf{-P_2}$, $\mathbf{P_3}$), обусловленные смещением свободных пространственных зарядов в кристаллитах и в межкристаллитных прослойках (стеклофазе). В соответствии с этими видами поляризации Окадзаки предложил модель ес-

тественного старения пьезокерамики, согласно которой остаточная спонтанная поляризация $\mathbf{P_r}$ (доменная составляющая) не исчезает полностью после длительного естественного старения ПК, так как она компенсируется остаточной внутрикристаллитной миграционной поляризацией $\mathbf{-P_2}$, что соответствует минимуму свободной энергии системы в равновесном состоянии. Поскольку сегнетокерамика проявляет пьезосвойства только при наличии ориентированных "замороженных" доменов ($\mathbf{P_r \neq 0}$), то эти свойства могут сохраняться сколь угодно долго в процессе естественного старения. Это положение подтверждается практикой. Применение модели Окадзаки для объяснения закономерностей вынужденного старения ПК ЦТС под действием электрических и механических напряжений в принципе допустимо, но нуждается в корректировке.

Заслуживает особого внимания механизм, который, к сожалению, ранее не рассматривался применительно к вынужденному старению пьезокерамики. Его можно назвать механизмом "фазовых превращений". Он основывается на известном теоретическом положении В.А. Исупова о возможности структурных полиморфных превращений в сегнетокерамике под действием сильных электрических полей и механических напряжений. Исследуемые составы пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС по концентрации основных компонентов $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ премыкают (или лежат внутри) к узкой области, где возможно сосуществование 2-х различных сегнетоэлектрических фаз – тетрагональной (Т- фаза) и ромбоэдрической ($P_э$ – фаза). Это область морфотропного фазового перехода (**МФО).** При больших электрических и механичеких нагрузках возможно смещение равновесного содержания Т - и $P_э$ – фаз, которое может сохраняться и после их снятия.

Возможность количественного изменения содержания **Т** - и $\mathbf{P_э}$- сегнетофаз для пьезокерамики ЦТС в области МФО под действием электрического поля и механического напряжения не противоречит энергетическому анализу. Известно, что сегнетоэлектрический фазовый переход керамики ЦТС в точке Кюри сопровождается достаточно малой теплотой (энергией) перехода, так что его трудно идентифицировать как фазовый переход 1-го рода. Очевидно, при фазовых переходах из тетрагональной структуры в ромбоэдрическую (и наоборот) требуется (или выделяется) еще меньшее количество энергии. Для пограничного состава ПК системы ЦТС остаточная поляризация (дипольный момент единицы объема) $P_r \approx 0{,}45 Кл/м^2$. Учитывая что объем одного моля вещества $\upsilon = \mu / \rho = 326/7{,}2 \approx 45{,}2 \cdot 10^{-6}$ $м^3$, дипольный момент заполяризованной керамики составит (на один моль) $P \approx 20 \cdot 10^{-6}$ Кл·м/моль. Даже в слабом электрическом поле напряженностью $E \approx 100$ В/мм электростатическая энергия одного моля составит $\mathbf{W=P \cdot E} \approx 2$ Дж/моль, что является существенной величиной (Для сравнения, поверхностная энергия образования доменной стенки ~ 0,02 $Дж/м^2$).

Так как тетрагональная и ромбоэдрическая сегнетофазы отличаются по диэлектрическим и по пьезосвойствам, то можно ожидать, что такого рода

фазовые переходы окажут влияние на характер изменения пьезосвойств ПК под влиянием электрических и механических напряжений.

Для ионных поликристаллических материалов важным является и электрохимическое старение, связанное с электро- и термодиффузией ионов электродов и целых атомных групп внутрь диэлектрика. При нормальных условиях окружающей среды и в слабых и средних электрических полях эти процессы, по нашему мнению, оказывают малое влияние на старение пьезокерамики.

Несмотря на то, что для отдельных составов ПК ЦТС со структурой перовскита получены определенные эмпирические зависимости изменения свойств от внешних факторов, но цельного представления по проблеме старения ПК в условиях механического и электрического нагружения до сих пор не выработано, особенно в части изучения механизмов и построения адекватных моделей.

На основании анализа состояния изучаемой проблемы были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, включающие выбор критериев старения, разработку устройств и методик испытания образцов, получение экспериментальных данных и их интерпретацию на основе комплексного учета доменного механизма старения, моделей поляризации и старения по Окадзаки и фазовых превращений по Исупову.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования, описаны методики проведения испытаний на старение и измерения электрофизических параметров образцов ПК.

Объектами исследования являлись широко используемые отечественные промышленные составы ПК ЦТС со структурой перовскита, относящиеся к различной категории «сегнетожесткости» и содержащие комплексные добавки (**таблица 1**). Отдельные режимы старения проведены на образцах ПК марок ПКД и ПКР (многокомпонентные системы).

В качестве критериев оценки старения ПК были приняты следующие электрофизические параметры: а) для оценки диэлектрических свойств - относительная диэлектрическая проницаемость ε и диэлектрические потери $tg\delta$, как высокочувствительные показатели структурных изменений материала; б) для оценки пьезосвойств – пьезомодуль $\mathbf{d_{31}}$ (d_{33}), коэффициент электромеханической связи $\mathbf{K_p}$ и механическая добротность $\mathbf{Q_м}$, как комплекс основных параметров пьезоэффекта. В отдельных режимах проверялся знак (направление) вектора остаточной поляризации P_R.

Измерение ε, $tg\delta$ проводилось мостом переменного тока Р-589 на частоте f =1 кГц при выходном напряжении $U_{вых} \approx 50$ В. Определение пьезопараметров проводилось по измерению резонансной (f_r), антирезонансной (f_a) частот и частоты 1-го обертона (f_{01}) в схеме четырехполюсника (ГОСТ-12370-79).

Для проведения исследований образцов ПК на длительное принудительное старение под действием электрических и механической нагрузок (как в раздельном варианте их приложения, так и в комбинированном режиме) были разработаны специальные испытательные устройства.

Различные режимы нагружения образцов ПК приведены в **таблице 2**.

Таблица1-Марки исследуемых составов пьезокерамики

Марка керамики	Категория сегнетожесткости	Химическая формула (расчет. хим. состав)	Параметры образцов						
			ε	$tg\delta \cdot 10^4$	Qм	Кр	d_{31}, пКл Н	$V_з$ км с	$\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м^3
ЦТС-19	**с.-м.**	$Pb_{0,95}Sr_{0,05} \cdot (Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ + 1мас.% Nb_2O_5 + 3мас.% PbO	1500-1700	190-250	100-120	0,42-0,50	105-140	3,1 - 3,5	7,00
ЦТБС-3	**ср.-ж.**	$Pb_{0,75}Ba_{0,24}Sr_{0,01}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$	2100-2300	56-66	180-260	0,49-0,51	137-140	3,5 - 3,7	7,25
ЦТСНВ--1	**ср.- ж.**	$Pb_{0,81}Sr_{0,04} \cdot Na_{0,075}Bi_{0,075}(Zr_{0,58}Ti_{0,42})O_3$	2100-2300	80-100	180-260	0,49-0,51	135-140	3,6 3,9	7,25
ЦТС-22	**с.-ж.**	$Pb_{0,95}Sr_{0,05} \cdot (Zr_{0,46}Ti_{0,54})O_3$ + 0,8 мас.% Cr_2O_3 + +1,6 мас.% PbO	540-640	70-100	1000 - 1350	0,30-0,35	42-49	3,5	7,15
ПКД-33/8	**с.-ж.**	$Pb_{0,98}(Zr_{0,42}Ti_{0,58})O_3$ + $0,02(ZnBi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$	500	60	1600	0,30	30	3,6	7,15
ПКР-15	**ср.-ж.**		950	60	1000 - 3000	0,46	70	3,5 - 3,6	8,0

Примечание: **с-м – сегнетомягкий, с.-ж.– сегнетожесткий, ср.-ж.– средней жесткости**

Прерывисто-периодические режимы наложения электрического поля (постоянного или переменного) как в отдельном варианте, так и совместно с механической нагрузкой предусматривали периодическое включение электрического напряжения в течение ~ 12 час с последующим “отдыхом” образцов; при этом механическая нагрузка не снималась. Эти режимы были длительными: суммарная продолжительность испытаний составляла несколько сот часов. В ускоренном режиме ступенчато-нарастающего электрического поля продолжительность испытаний не превышала 2÷2,5 час.Электрические нагрузки по постоянному полю достигали величины ~ 2000 В/мм, по переменному полю ~ 800 В/мм, а по механическому напряжению сжатия ~ 250 МПа.

Таблица 2-Режимы испытаний на старение пьезокерамических образцов

Вид нагрузки	Режим нагружения	Максимальная величина параметра нагружения	Продолжительность действия нагрузки, час
I. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, **E**			
1. Постоянное E_-	а) непрерывный б) прерывистый	$E_- = 800$ В/мм $E_- = 600$ В/мм	$\tau_E = 250$ $\sum \tau_E = 1250$

	в) ступенчатый (ускоренный)	$E_{-} = 2000$ В/мм $\Delta E = 100$ В/мм	$\sum \tau_E = 2$
2. Переменное $E_{\sim}$ ($f = 1 \div 10$ кГц)	А) непрерывный Б) прерывистый	$E_{\sim} = 800$ В/мм $E_{\sim} = 800$ В/мм	$\tau_E = 250$ $\sum \tau_E = 750$
II. МЕХАНИЧЕСКОЕ НАПРЯЖЕНИЕ, **σ**			
Сжатие	а) непрерывный б) ступенчатый в) циклический	$\sigma = 50$ МПа $\sigma = 250$ МПа $\Delta\sigma = 10$ МПа	$\tau_\sigma = 1200$ $\sum \tau_\sigma = 2$ Число циклов n = 10
III. КОМБИНИРОВАННЫЙ РЕЖИМ: **E** (В/мм) + $\boldsymbol{\sigma_{сж}}$ (МПа)			
1. $E_{-} + \sigma_{сж}$	а) непрерывный по E_{-} и σ б) прерывистый по E_{-}	$E_{-} = 300+$ $\sigma = 40$ $E_{-} = 300+$ $\sigma = 40$	$\tau_E = \tau_\sigma = 250$ $\sum \tau_E = 250$ $\tau_\sigma = 1200$
2. $E_{\sim} + \sigma_{сж}$ (f=1кГц)	а) непрерывный по $E_{\sim}$ и σ б) прерывистый по $E_{\sim}$	$E_{\sim} = 300+$ $\sigma = 40$ $E_{\sim} = 300+$ $\sigma = 40$	$\tau_E = \tau_\sigma = 250$ $\sum \tau_E = 250$ $\tau_\sigma = 1200$

В третьей главе приведены результаты исследования старения ПК системы ЦТС под действием электрического поля и механического напряжения сжатия в раздельном варианте их приложения.

Постоянное электрическое поле. Характер старения ПК, то есть изменение во времени основных электрофизических параметров образцов, существенно зависит от: а) величины напряженности поля E_{-}, б) длительности его действия, в) направления поля, то есть от установки образцов "по полю $\mathbf{E}\uparrow\uparrow\mathbf{P_r}$", или "против поля $\mathbf{E}\uparrow\downarrow\mathbf{P_r}$ ".

Критерием "силы" электрического поля выбрано коэрцитивное поле $\mathbf{E_C}$, которое для перечисленных в **таблице 1** первых четырех составов ПК ЦТС составляло величину ≈ 600÷700 В/мм. При таком критерии поля E< 300 В/мм считаются *слабыми* , от 300 до 600 В/мм – *средней силы*, свыше 600 В/мм – *сильными* (границы, условны).

Для слабых (≈75 В/мм) и средних (≈300 В/мм) полей длительного прерывисто-периодического режима их наложения (∑τ=1250час) относительные изменения во времени диэлектрических параметров (**ε** и **tgδ)** незначительны (не более ~5%). В поле E=300 В/мм мало возрастают пьезомодуль $\mathbf{d_{31}}$ и коэффициент электромеханической связи $\mathbf{K_p}$ (~3%); механическая добротность $\mathbf{Q_м}$, напротив, уменьшается, Например, для ПК ЦТС-19 $\mathbf{Q_м}$ падает до 10% при E≈75 В/мм (установка образца "↑↑") и до 20% в поле E=300 В/мм (установка "↑↓"). Изменения диэлектрических и пьезопараметров других составов ПК (ЦТСНВ-1, ЦТБС-3, ЦТС-22) в слабых и средней силы полях подоб-

ны таковым для ЦТС-19, и, в целом, носят нерегулярный характер как при установке образцов “ по полю”, так и при установке их “ против поля ”.

Более заметные и монотонные изменения электрофизических параметров ПК наблюдаются в относительно слабых (Е ≤300 В/мм), но *непрерывно* действующих в течение 100 часов электрических полях. Для ПК ЦТБС-3 изменения **ε** наибольшие и достигают~10% к концу испытаний в обоих подрежимах, а диэлектрические потери двукратно увеличиваются. Наименьший рост диэлектрических потерь **tgδ** присущ ЦТС-19 (≈ 10%), в основном, в первые минуты старения; для ЦТС-22 этот рост значительнее (≈20%) в обеих установках образца (“↑↑” и “↑↓”). После 150 часов “отдыха” от поля диэлектрические потери у ЦТС-19 практически оказались на уровне исходных, в то время как у ЦТС-22 они оставались выше исходных на 13%, а у ЦТБС-3 – на 30%. После испытаний для всех составов ПК механическая добротность понизилась: у ЦТС-19 и ЦТБС-3 на 20-40 %, а у ЦТС-22 - на 12%. После отдыха (150 часов) у первых двух составов ПК заметна тенденция к восстановлению $\mathbf{Q_M}$, а у ЦТС-22, наоборот, $\mathbf{Q_M}$ уменьшилась ~ на 15% по сравнению с исходным значением. В процессе “отдыха” от электрической нагрузки (150 час) наблюдалось восстановление коэффициента электромеханической связи к исходному значению для ЦТС-19 – подрежим (“↑↓”) и для ЦТС-22 – подрежим (“↑↑”). Изменение пьезомодуля $\mathbf{d_{31}}$ за время старения и его восстановление после “отдыха” аналогичны таковым для коэффициента электромеханической связи.

Изучение старения ПК ЦТС в условиях действия сильного электрического поля **(Е ≥600 В/мм)** проводилось в двух вариантах:

а) *ускоренный* (кратковременный) режим *ступенчато-нарастающего* поля,

б) *длительный* ($\sum\tau \approx 1000$ час) *прерывисто-периодический* режим действия постоянного по величине поля **Е** = 800 В/мм.

В режиме “**а”** нарастание электрического поля **Е** проводилось с шагом Δ**Е**=100 В/мм от 100 до 2000 В/мм и выдержкой 5 минут при каждом значение **Е**. Общая продолжительность испытания составляла 2 часа.

На **рис.1 (а и б)** отражен характер изменения относительной диэлектрической проницаемости ε_{33} и диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta$ образцов ПК в обоих режимах. Диэлектрические потери ПК в целом растут для всех исследуемых составов ПК в обоих режимах независимо от установки образцов “по полю (↑↑)” или “против поля (↑↓)”. Наименьший рост $\mathrm{tg}\delta$ (≤ 40%) у ПК ЦТС-19, а наибольший (≥200%) – у ПК ЦТБС-3. Большого различия в изменении со временем $\mathrm{tg}\delta$ в зависимости от вида установки образцов в сильном электрическом поле не проявляется. Иной характер имеют изменения диэлектрической проницаемости $\boldsymbol{\varepsilon_{33}}$. Для всех составов ПК в обоих режимах наложения электрического поля характер изменения $\boldsymbol{\varepsilon_{33}}$ существенно зависит от вида установки образца по отношению к направлению внешнего электрического поля **Е** - “по полю (↑↑)” или “против поля (↑↓)”. При установке “(↑↑)” (кривые 1, 3, 5**)** диэлектрическая проницаемость $\boldsymbol{\varepsilon_{33}}$ возрастает как с

увеличением напряженности поля Е (*ступенчатый* режим), так и со временем τ (прерывисто-периодический режим.

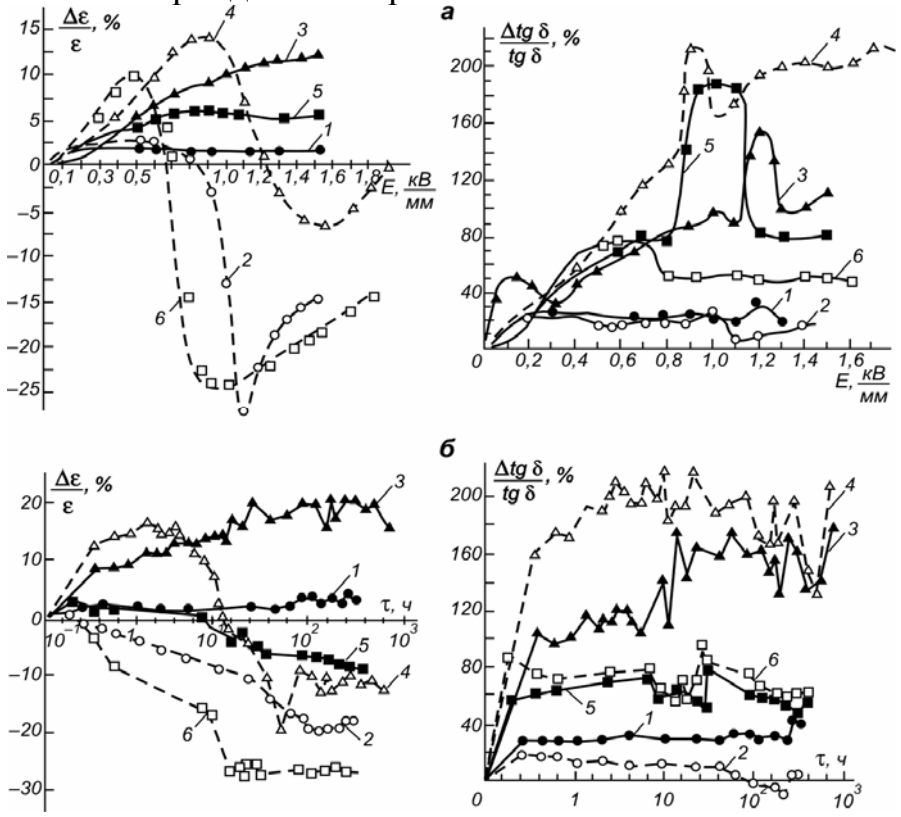


Рисунок 1-Относительные изменения ε и tgδ ПК ЦТС-19 (1,2), ЦТБС-3 (3,4), ЦТСНВ-1 (5,6) при действии постоянного электрического поля

а) ступенчато- нарастающее поле (ускоренный режим)

б) длительное действие поля Е = 800 В/мм (прерывисто-периодический режим)

1, 3, 5 – "по полю"; 2, 4, 6 – "против поля"

Иной характер имеют изменения диэлектрической проницаемости ε_{33}. при противоположной установке образцов "(↑↓)" (кривые 2, 4, 6) после некоторого начального роста ε_{33} и выхода ее на *максимум* (до 15% для ЦТБС-3 в режиме "**а"** и для ЦТСНВ-1 в режиме "**б"**) в дальнейшем наблюдается уменьшение ε_{33} с выходом ее на *минимум* (26% для ЦТС-19, 23% для ЦТСНВ-1 и 5% для ЦТБС-3, в ступенчатом режиме "**а"**). В режиме "**б"** минимумы в изменении ε_{33} не очень четкие для всех составов. Оказалось, что этим минимумам предшествует деполяризация образцов с последующей их частичной переполяризацией.

Известно, что при *естественном* старении ПК системы ЦТС диэлектрическая проницаемость ε, пьезомодуль $\mathbf{d_{31}}$ и коэффициент электромеханической связи $\mathbf{K_p}$ уменьшаются по закону, близкому к логарифмическому, механическая же добротность $\mathbf{Q_м}$, напротив, возрастает. Эксплуатационное старение существенно отличается естественного и плохо укладывается в рамки феноменологических теорий. При всей сложности процессов и их неизученности полученные результаты по старению ПК в постоянном электрическом поле высокой напряженности можно интерпретировать в рамках установившихся представлений о *доменном* механизме старения.

У заполяризованной в предельном электрическом поле пьезокерамики остаточная поляризация $\mathbf{P_r}$ обусловлена главным образом "замораживанием" некоторой части ($\approx$45%) переключенных не 180^0-х доменов; их самопроизвольное обратное переключение сильно затруднено из-за возникающих больших внутренних напряжений в доменных стенках и межзеренных границах, а также из-за наличия дефектов кристаллической структуры. Отсюда следует, что у хорошо заполяризованной ПК относительная диэлектрическая проницаемость ε не должна быть выше, чем у просто сегнетоматериала, если не учитывать другие, более слабые виды поляризации (например, *миграционную* поляризацию (по Окадзаки), не связанную напрямую с доменной структурой). По мере деполяризации ПК (естественной или вынужденной под действием электрических и механических напряжений) пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи должны уменьшаться, что подтверждается полученными результатами. Пьезомодуль пропорционален остаточной поляризации $\mathbf{P_r}$ ($\mathbf{d_{31} = Q_э \cdot P_r \cdot \varepsilon_{33}/2\pi}$).

При наложении на образец постоянного электрического поля в режиме "по полю" остаточная поляризация не должна уменьшаться (в сильном поле может даже увеличиться, компенсируя потери при естественном старении), т.е. ε не может возрастать. Поэтому наблюдаемое некоторое увеличение ε для всех трех составов ПК можно объяснить лишь увеличением подвижности доменных стенок (снятие эффекта "доменного зажатия"). С этим может быть связан и рост tgδ; на рост tgδ, по-видимому, влияет и увеличение электропроводности керамики в сильном электрическом поле. Не исключено, что возрастание ε пьезокерамики в этом режиме связано еще с увеличением "миграционной" поляризации $\mathbf{P_3}$ в стеклофазе. В этом контексте неочевидным выглядит ход кривых $\varepsilon(E)$ (для ступенчатого режима) и $\varepsilon(\tau)$ (для длительного режима) при установке образцов "против поля", а именно, некоторое первоначальное увеличение ε с последующим ее уменьшением до глубокого минимума. Объяснить это постепенной деполяризацией образца ПК (как это можно сделать для объяснения ослабления его пьезосвойств) вряд ли возможно. Одно из возможных объяснений такого поведения ε связано с учетом нескольких видов "миграционных поляризаций". По-видимому, с течением времени в указанном режиме старения обе миграционные поляризации **"– $\mathbf{P_2}$"** и **"$\mathbf{P_3}$"** уменьшаются, но уменьшение **"–$\mathbf{P_2}$"** ведет к росту ε, а уменьшение **"$\mathbf{P_3}$"** – наоборот, к снижению ее величины.

Дополнительным аргументом в объяснении полученных временных зависимостей $\varepsilon(E)$ и $\varepsilon(\tau)$ является учет возможных вынужденных фазовых превращений (по Исупову) в сегнетоэлектрических твердых растворах ЦТС. Если предположить, что в электрическом поле указанной полярности равновесие фаз смещается в сторону увеличения содержания $\mathbf{P_э}$–фазы, то ε пьезокерамики должна уменьшаться, так как данная сегнетофаза характеризуется меньшей величиной ε по сравнению с **T**-фазой. Ход кривых $\varepsilon(E)$ и $\varepsilon(\tau)$ на **рисунке 1** в этом случае можно трактовать как «компромисс» между увеличе-

нием **ε** из-за деполяризации образца и уменьшением ее вследствие изменения соотношения $\mathbf{P_{Э}}$– и **T-** сегнетофаз.

Переменное электрическое поле. Поведение пьезокерамики ЦТС-19, ЦТБС--3, ЦТСНВ-1 различных составов при действии близких по режимам электрических полей (**f** = 1 кГц, $\mathbf{E_{\sim}}$ = 300 В/мм) в течение 750 ч характеризуется тем, что на начальном этапе приложения электрического поля (~5-10 ч) проявляются наиболее резкие изменения параметров образцов, при этом у керамики ЦТСНВ-1 и ЦТБС-3 имеет место заметное увеличение **ε** (на 4-10 %) и **tg δ** (≈в 2 раза) с последующей стабилизацией. Параметры образцов ЦТС-19 остаются неизменными в процессе старения. Явление переполяризации образцов не обнаруживается. Механическая добротность $\mathbf{Q_{м}}$ несколько снижается и тем больше, чем выше напряженность электрического поля. В среднем, уровень $\mathbf{Q_{м}}$ всех видов керамики в результате действия переменных полей уменьшается до 30%, но это уменьшение так же, как изменение диэлектрических параметров, происходит, главным образом, в начальный период испытаний, а затем сохраняется примерно на одном и том же уровне.

Сравнение расчетных величин коэффициента электромеханической связи $\mathbf{K_{p}}$ и пьезомодуля $\mathbf{d_{31}}$ для образцов до и после их длительного испытания в переменном электрическом поле позволяет заключить:

- заметного изменения $\mathbf{K_{p}}$ и $\mathbf{d_{31}}$ у образцов ЦТС-19 и ЦТБС-3 не обнаружено, что говорит об их достаточной устойчивости к переменным электрическим полям;
- изменение пьезосвойств с увеличением времени пребывания в переменном электрическом поле характерно лишь для ПК ЦТСНВ-1: $\mathbf{K_{p}}$ уменьшается, $\mathbf{d_{31}}$ несколько возрастает, но эти изменения не очень существенны.

После “отдыха“ несколько суток исходные свойства.восстанавливаются

Механическая нагрузка. В **таблице 3** представлены различные режимы приложения к образцам ПК механического напряжения сжатия, соосного вектору поляризации $\mathbf{P_{r}}$.

Таблица 3–Режимы механического сжатия пьезокерамических образцов

Режим нагружения	Параметры режима нагружения
Ступенчатый	Пределы нагрузки: от 0 до 240 МПа. Шаг нагружения: 10÷20 МПа. Нагрузка направлена вдоль оси поляризации. Измерение параметров прямого и обратного хода нагружения ($0 \rightarrow \sigma_{сж} \rightarrow 0$)
Длительный, Статический	Статические нагрузки: 40, 150 МПа. Время действия от 0 до 100 ч. Нагрузка направлена вдоль оси поляризации
Циклический (нагружение – разгрузка)	Возрастающая нагрузка: $0 \rightarrow 20 \rightarrow 0 \rightarrow 40 \rightarrow 0 \rightarrow 60 \rightarrow 0 \rightarrow 80$ $0 \rightarrow 100 \rightarrow 0 \rightarrow 120$ МПа $\rightarrow 0$ Постоянная нагрузка: $0 \rightarrow 40$ МПа $\rightarrow 0$

Ступенчатый режим нагружения и разгрузки. Относительные изменения диэлектрической проницаемости ПК ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 при возрастании нагрузки и ее снятии имеют качественную аналогию с выраженной петлей гистерезиса (**рисунок 2а**). Наибольшие изменения диэлектрических потерь при ступенчатом нагружении и снятии нагрузки наблюдаются для образцов ПК ЦТБС-3. Диэлектрические потери нарастают как при прямом , так и при обратном ходе. Наименьшие изменения (~20%) tgδ присущи керамике ЦТС-19. Относительные изменения tgδ разных марок ПК отличаются существенно: для ЦТС-19 они составляют 10%, а для ЦТБС-3 около 140%.

Длительное статическое нагружение. С увеличением времени нагружения для всех трех марок керамики при нагрузке 150 МПа имеет место уменьшение ε и tgδ по закону, близкому к логарифмическому (**рисунок 2б)**; особенно четко проявляется изменение ε керамики ЦТС-19 и tgδ ПК марок ЦТСНВ-1 и ЦТБС-3. Количественные изменения ε и tgδ наименьшие у образцов ПК ЦТС-19, в то время как у образцов ЦТБС-3 они значительно больше. Действие максимальных статических напряжений сжатия (100-250 МПа) вызывают у образцов ПК потерю пьезосвойств (**рисунок 3**).

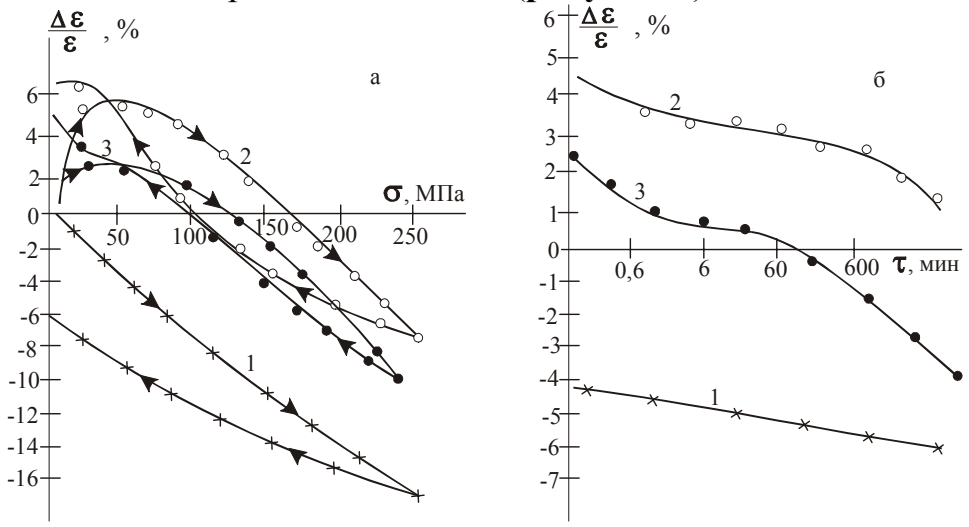
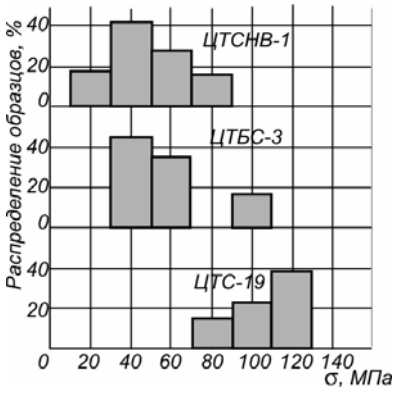


Рисунок 2- Изменение ε ПК ЦТС при действии механической нагрузки
а–при ступенчатом возрастании и снятии нагрузки; б–при статической нагрузке, $\sigma_{сж}$=150 МПа. 1 – ПК ЦТС-19; 2 – ПК ЦТБС-3; 3 – ПК ЦСНВ-1

Восстановление свойств пьезокерамики после снятия статических нагрузок происходило следующим образом:

- После разгружения (100 МПа) образцов ПК ЦТБС-3 восстановление резонансных и антирезонансных частот протекает очень медленно. Спустя 180 суток механическая добротность составляла только 6%, а коэффициент электромеханической связи ~ 20% от исходных значений; ε и tgδ образцов за это время восстанавливались полностью.
- Керамика ЦТС-19 после такой же нагрузки восстанавливается значительно быстрее. $\mathbf{Q_M}$ и $\mathbf{K_p}$ к концу 170 суток "отдыха" восстанавливаются полностью. Наибольшей стойкостью к циклическому действию сжимающей нагрузки обладает пьезокерамика ЦТС-19. Исчезновение "резонансов" образцов этой керамики наступает при усилии сжатия более 60 МПа, в то время как у образ



цов ЦТБС-3 это происходит при 20÷40 МПа,а у ЦТСНВ-1 и еще меньшем – 10÷20 МПа (рисунок **3**)

Рисунок 3- Гистограмма распределения образцов пьезокерамики, утративших резоннансные частоты с приложением механической нагрузки.

Действие постоянной нагрузки 40 МПа для ПК ЦТС-19 и ЦТБС-3 различно: механическая добротность ПК ЦТС-19 уменьшается линейно, скорость изменения невелика, а у образцов ЦТБС-3 спад $\mathbf{Q_M}$ происходит по экспоненте с замедлением после нескольких первых циклов.

В четвертой главе рассматривается старение тех же составов пьезокерамки системы ЦТС в условиях *длительного совместного* действия механического напряжения сжатия и электрического поля (постоянного или переменного). Старение осуществлялось в двух режимах:

■ Обе нагрузки действовали *непрерывно* и суммарное время их действия одинаково ($\tau_\sigma = \tau_E$),

■ Механическая нагрузка действовала *непрерывно*, а режим приложения электрического поля был *прерывистым* с периодическим чередованием его включения на ~12 час и последующим "отдыхом" ($\tau_E < \tau_\sigma$).

На **рисунках 4** и **5** отражен характер временного изменения диэлектрических параметров ε и tgδ ряда составов ПК в комбинированных режимах электрического (E_-) и механического ($\sigma_{сж}$) нагружений. Для прерывисто-периодического действия электрического поля параметры образцов измерялись ежедневно в начале его приложения и сразу после его снятия.

Сравнение зависимостей $\Delta\varepsilon/\varepsilon = f(\tau)$ пьезокерамики ЦТС-19 (**рисунок 4**) в режимах старения — «без поля», «по полю», «против поля» — указывает, что действие механической нагрузки заданной величины является преобладающим. Основное влияние на пьезосвойства керамики оказывают механическая нагрузка и время ее действия; пьезосвойства ПК ухудшаются. После 500 ч суммарного действия E_- и 1000 ч действия $\sigma_{сж}$ изменения K_p и d_{31} составляют 20-30 %. Наиболее существенное изменения (50-60 %) претерпевает $Q_м$. Влияние электрического поля малозаметно.Стабильность диэлектрических и пьезосвойств ПК ЦТБС-3 к действию $\sigma_{сж}$ и E_- значительно меньшая, чем у керамики ЦТС-19. После 60 ч испытания ухудшение механической добротности $Q_м$ составило 70%, а уменьшение коэффициента электромеханической связи K_p составило 36%.

При непрерывном действии электрического поля той же величины (**рисунок 5**) отмечаются те же закономерности, что были установлены и для режима его периодического приложения: наименьшие изменения **ε** и **tgδ** присущи ЦТС-19, а наибольшие – пьезокерамике ЦТБС-3. Керамика ЦТС-22, относящаяся к группе сегнетожестких материалов, занимает промежуточное положение и по характеру изменения **ε** и **tg δ** больше соответствует керамике ЦТБС-3. В данном режиме более заметно влияние установки образцов "по по-

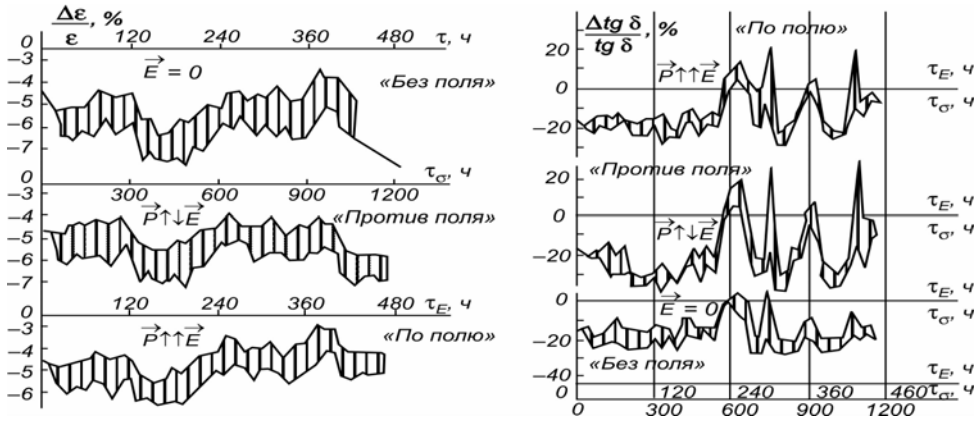


Рисунок 4-Относительные изменения ε и tg δ ПК ЦТС-19 при действии постоянного электрического (**E = 300 В/мм)** и механического (σ = **40 МПа**) напряжений. **Режим по Е –** ***прерывисто-периодический.***

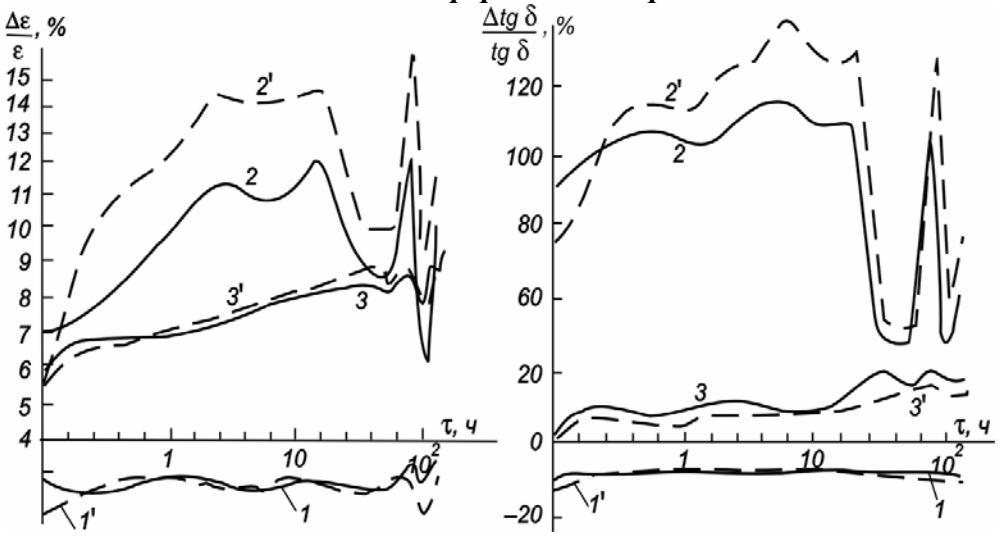


Рисунок 5-Относительные изменения ε и tgδ пьезокерамики ЦТС-19 (1,1'), ЦТБС-3 (*2*, *2*'), ЦТС-22 (*3*, *3*').

Непрерывный режим: E_{-} (300 В/мм) + $\sigma_{сж}$ (40 МПа).

***Сплошная кривая* — режим «по полю», *штриховая* — режим «против поля»**

лю" и "против поля» на **пьезосвойства** керамики. Так, например, коэффициент электромеханической связи $\mathbf{K_p}$ и пьезомодуль $\mathbf{d_{31}}$ уменьшились во время испытаний для всех типов пьезокерамики. Однако в режиме «против поля» величины этих изменений оказались значительно большими. Одноосное напряжение сжатия всегда вызывает деполяризацию образца ПК, а постоянное электрическое поле деполяризует ПК только при установке "против поля". В этом случае оба фактора действуют в одну сторону. При установке же образцов "по полю" происходит, наоборот, частичная компенсация**,** но преобладающим является все-таки эффект деполяризации от $\sigma_{сж}$**.**

Наибольшей устойчивостью к одновременному действию электрических и механических напряжений обладает керамика марок ЦТС-19 и ЦТС-22. Они сохраняют диэлектрические и пьезосвойства при совместном действии сжимающей нагрузки ≤40 МПа в течение 1500-2000 ч и электрического поля 300 В/мм (постоянного или переменного **f** = 1 кГц) в течение 500-1000 час.

Наиболее существенные изменения $\mathbf{K_p}$ и $\mathbf{d_{31}}$ для всех марок пьезокерамики происходят при действии механической нагрузки и постоянного электрического поля в режиме «против поля».

В пятой главе рассматриваются резонансные свойства образцов ПК ЦТС-19, совершающих вынужденные изгибные колебания под действием переменного электрического поля звуковой частоты. Амплитуда резонансных колебаний образца, а точнее, пропорциональный ей электрический сигнал с головки звукоснимателя, игла которого фиксировалась на поверхности образца в точках пучности стоячей волны, измерялась миливольтметром и параллельно осциллографом. Температура образца измерялась хромель-капелевой термопарой с плоским спаем-электродом толщиною $\delta \approx 0.15$ мм.

На **рисунке 6** показан вид резонансных кривых дисков ПК ЦТС-19 при напряжении $U_{\sim}$= 125 В ($E_{\sim}$= 180 В/мм). Видно, что с приложением механической нарузки $\sigma_{сж}$ резонансные частоты образца смещаются в низкочастотную область. Наиболее выраженные резонансы находятся в диапазоне частот f ≈ 8÷12 кГц. На фиксированной резонансной частоте f =10 кГц для свободного образца исследовалась зависимость амплитуды в резонансе от величины возбуждающего колебания переменного электрического напряжения. Начиная с некоторого напряжения ($U_{\sim}$=200 В) рост амплитуды замедляется, и кривая выходит на горизонтальное плато, т.е. проявляется эффект «насыщения» по электрическому напряжению. Возможно, это связано с ухудшением его механической добротности Q_M.

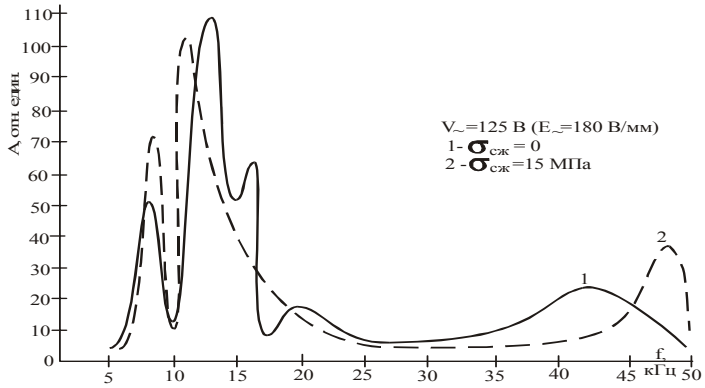


Рисунок 6- Резонансные кривые изгибных колебаний дисков ЦТС-19 в переменном электрическом поле.

Температурные изменения образцов ПК ЦТС-19 при их вынужденных колебаниях исследованы в трех режимах:

а) $U_{\sim}$=const, $\sigma_{сж}$=0, изменятся частота f;

б) f =const, $\sigma_{сж}$=0, изменяется электрическое напряние $U_{\sim}$;

в) f =const, $U_{\sim}$= const, изменяется механическая нагрузка.

Установлено, что зависимость степени разогрева образца от электрического напряжения (на фиксированной частоте) близка к квадратичному закону, а подобная зависимость от частоты (при фиксированном напряжении) носит линейный характер. Величина напряжения сжатия практически не влияет на разогрев.

Длительное старение ПК ЦТС-19 на одной из резонансных частот (f = 8,82 кГц) проводилось в режиме: переменное электрическое поле $U_{\sim}$= 100 В (±5%), механическое напряжение сжатия $\sigma_{сж}$ = 7,5 МПа (±2,5%). Механическая нагрузка действовала постоянно, электрическое же напряжение включалось периодически. Общее время механического воздействия τ_{σ} = 300час, суммарное время электрического воздействия τ_{E} ~ 70 час. Амплитуда резо-

нансных колебаний образца за первые 100 час действия электрического напряжения уменьшилась на 60% с последующим замедлением ее спада.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В качестве основных критериев старения пьезосегнетокерамики могут быть приняты следующие электрофизические характеристики: а) для оценки диэлектрических свойств – относительная диэлектрическая проницаемость **ε** и диэлектрические потери tgδ, как высокочувствительные показатели структурных изменений материала; б) для оценки пьезосвойств – пьезомодуль $\mathbf{d_{31}}$ (d_{33}), коэффициент электромеханической связи $\mathbf{K_p}$ и механическая добротность $\mathbf{Q_м}$, как комплекс основных параметров пьезоэффекта.

2. Наибольшей устойчивостью к действию электрических и механических напряжений обладает керамика промышленных составов ЦТС-19 и ЦТС-22. Она удовлетворительно сохраняет диэлектрические и пьезосвойства при совместном действии сжимающей нагрузки 40 МПа в течение 1500-2000 час и электрического поля 300 В/мм (постоянного или переменного f =1 кГц) в течение 500-1000 час.

3. Пьезокерамика составов ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 претерпевает существенные изменения диэлектрических (**ε** до 20%, tgδ до 80-100%) и пьезосвойств ($\mathbf{K_p}$, $\mathbf{d_{31}}$ до 30-40 %) при наложении комбинированной нагрузки ($\sigma_{сж}$**+E);** при этом определяющим фактором является механическое нагружение ($\sigma_{сж}$=40 МПа).

4. Наиболее существенные изменения пьезосвойств для всех составов пьезокерамики происходят при действии механической нагрузки и постоянного электрического поля в режиме установки образов “против поля”.

5. Вызываемое механической нагрузкой ухудшение пьезосвойств керамики системы ЦТС может быть частично восстановлено воздействием переменного (f =1 кГц) электрического поля. “Эффект компенсации”, установленый впервые настоящим исследованием, зависит от величины напряжения сжатия, напряженности поля и состава пьезокерамики.

6. Наибольшей устойчивостью к длительному действию механической и электрической нагрузок обладает пьезокерамика с мелкозернистой ($d_{зер}$ = 3-5 мкм) структурой, которая обеспечивается добавками Nb_2O_5 и Cr_2O_3 в составах ЦТС-19 и ЦТС-22. Для составов ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 изоморфные замещения Pb^{2+} в решетке перовскита на катионы Ba^{2+}, Na^{+}, Bi^{3+} с достаточно большими ионными радиусами способствуют повышению дефектности твердого раствора $Pb(Zr,Ti)O_3$, увеличению среднего размера зерна и созданию напряженного, метастабильного состояния материала, что отрицательно сказывается на стабильности свойств этих составов пьезокерамики.

7. Изменения диэлектрических и пьезосвойств ПК ЦТС от величины и длительности механических и электрических нагрузок могут быть интерпретированы в рамках взаимосвязанных теоретических положений о доменной структуре сегнетоматериала, моделей поляризации и старения по Окадзаки, а также с учетом вынужденных фазовых превращений в области морфотропного перехода твердых растворов $Pв(Ti,Zr)O_3$ по Исупову.

8. Полученные экспериментальные данные по вынужденному старению пьезокерамики различных составов системы ЦТС свидетельствуют об отсутствии четкой взаимосвязи между категорией сегнетожесткости и устойчивостью материала к длительным внешним воздействиям.
9. Результаты по электрическому и механическому старению пьезокерамики системы ЦТС могут быть использованы для прогнозирования устойчивости к внешним воздействиям пьезосегнетоматериалов других (не перовскитовых) структур, но относящихся к материалам с доменным строением.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Ланин В.А. Влияние электрического поля на электрофизические парамет ры пьезокерамики / В.А. Ланин, П.М. Плетнев // Тезисы докл. XXIV науч.-техн. конфер., посвященной Дню Радио – Новосибирск. - 1981. - с. 24.
2. Плетнев П.М. Устойчивость ПК ЦТС к длительному воздействию механического напряжения сжатия и переменного электрического поля / П.М. Плетнев, В.А. Ланин, Н.И. Новикова, Л.Ф. Меденцов // Тезисы докл. XXV науч.-техн. конфер., посвященной Дню Радио – Новосибирск.- 1982. - с. 25.
3. Ланин В.А. Исследование резонансных свойств пьезокерамических образцов ЦТС-19 в переменном электрическом поле в условиях механических нагружений / В.А. Ланин, П.М. Плетнев, В.Г. Безбородов // Тезисы докл. XXVI науч.-техн. конфер., посвященной Дню Радио – Новосибирск. - 1983. - с. 22.
4. Плетнев П.М. Устойчивость пьезокерамики системы ЦТС к непрерывному воздействию механического напряжения и электрического поля / П.М. Плетнев, В.А. Ланин , Б.Л. Желнов // ЦНИИ “Румб” - Л.: -1984, - с. 12. Деп. в БАУ “Судостроение”. Сер. 4, Вып. 8 - *N*^{o} ДР-2013.
5. Плетнев П.М. Старение пьезокерамики ЦТС в условиях длительного воздействия механического напряжения сжатия и электрического поля / П.М. Плетнев, В.А. Ланин, Б.Л. Желнов, Л.Ф. Меденцов // ЦНИИ “Румб” - Л.: - 1984, - с. 10. Деп. в БАУ “Судостроение”. Сер. 4. Вып. 8 - *N*^{o} ДР-2014.
6. Плетнев П.М. Старение пьезокерамики системы ЦТС под действием внешнего электрического поля / П.М. Плетнев, В.А. Ланин, И.И. Рогов // Огнеупоры и техническая керамика – *N*^{o} 6 – 2005 - с. 16-21.
7. Плетнев П.М. Старение пьезокерамики системы ЦТС при одновременном действии механических и электрических напряжений / П.М. Плетнев, В.А. Ланин, И.И. Рогов //Огнеупоры и техническая керамика - *N*^{o} 9-2005 - с.13-19.
8. Плетнев П.М. Влияние одноосной механической нагрузки на электрофизические свойства пьезокерамики / П.М. Плетнев, В.А. Ланин // Междунар. сб. “Совершенствование качества материалов и конструкций” - Новосибирск-2005- с. 26-30.
9. Плетнев П.М. Устойчивость пьезокерамических материалов системы ЦТС к действию механических напряжений / П.М. Плетнев, В.А.Ланин, И.И.Рогов // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения – 2005. – Вып. 12 – с. 186-188.