

VỀ MỘT PHƯƠNG PHÁP GIẢI MÃ VẬT LIỆU GÓM ÁP ĐIỆN MỀM

Trương Văn Chương^{1*}, Đỗ Việt Ôn¹, Ngô Ngọc Tuấn^{1,2}

¹ Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

² Viện kỹ Thuật Hải quân, Quân chủng Hải quân

*Email: truongvanchuong@yahoo.com

TÓM TẮT

Báo cáo trình bày phương pháp giải mã công nghệ chế tạo vật liệu gốm áp điện. Trên cơ sở các phép đo vật lý như phổ điện môi, sắt điện, áp điện; các kỹ thuật phân tích cấu trúc, vi cấu trúc, huỳnh quang tia X; kết hợp với các kiến thức về công nghệ chế tạo vật liệu gốm áp điện để đưa ra các công thức chế tạo gốm giả định. Bằng phương pháp này, các tác giả đã giải mã được công thức chế tạo gốm áp điện mềm từ biến tử gốm sử dụng trong phao thủy âm DIFAR và chế tạo được một hệ gốm có các thông số áp điện mềm cao hơn gốm nước ngoài.

Từ khóa: Gốm áp điện mềm, huỳnh quang tia X, phao DIFAR, thủy âm.

1. MỞ ĐẦU

Năm 2017, Khoa vật lý – Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế được lựa chọn chủ trì đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ cấp quốc gia “**Nghiên cứu phát triển biến tử áp điện dùng để chế tạo các thiết bị siêu âm- thủy âm**” - Mã số: ĐTDLCN.10/18. Đề tài này kết thúc vào năm 2020. Đề tài có nhiều mục tiêu, trong đó mục tiêu quan trọng nhất là nghiên cứu chế tạo được gốm áp điện mềm trên cơ sở PZT có hệ số áp điện $d_{33} \geq 500$ pC/N, hệ số chuyển đổi điện cơ $k_p \sim 0,60$, hệ số phẩm chất cơ học $Q_m \sim 75$, nhiệt độ chuyển pha Curie $T_c \geq 350^\circ\text{C}$. Có thể nhận thấy rằng, các thông số của hệ vật liệu cần chế tạo này cao hơn tất cả các hệ vật liệu của các Hãng gốm điện tử nổi tiếng trên thế giới đã thương mại hóa như Morgan (Anh), Hãng Аврора-ЭЛМА (Nga), Hãng PIC (Đức) [1- 3]. Thậm chí các thông số này còn lớn hơn nhóm vật liệu đặc biệt mà Hãng Morgan chế tạo theo đơn đặt hàng của Bộ quốc phòng Mỹ. Như vậy, chế tạo được vật liệu vừa phải có T_c cao vừa phải có d_{33} lớn, rõ ràng là một bài toán rất rất khó. Tuy nhiên, nếu chế tạo được loại gốm có các thông số trên, chúng ta sẽ hoàn toàn đáp ứng được cho tất cả các ứng dụng quan trọng trong lĩnh vực thủy âm.

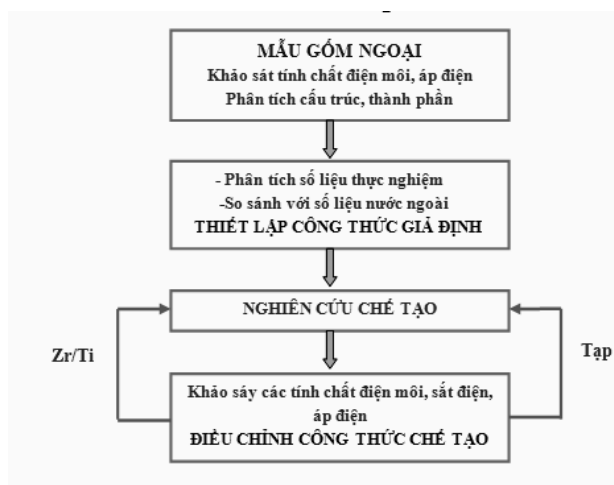
Khó khăn nhất hiện nay là chúng ta hoàn toàn không có một công thức để chế tạo loại vật liệu áp điện này. Công thức thành phần của vật liệu là gì, các thông số của quy trình công nghệ chế tạo như thế nào là những bí mật riêng của hãng sản xuất. Các hãng chỉ đưa ra các thông số vật lý cơ bản của vật liệu để chào bán mà thôi. Như vậy, muốn triển khai sản xuất, sửa chữa, thay thế các biến tử âm - siêu âm, vấn đề tiên quyết là phải nghiên cứu để làm chủ công nghệ chế tạo được các hệ vật liệu áp điện có tính chất mong muốn nói trên. Hướng giải quyết của

chúng tôi là tập trung nghiên cứu giải mã thành phần, công nghệ từ các vật liệu áp tốt nhất của một số Hãng trên thế giới đã thương mại hóa. Bằng cách này, chúng ta mới nhanh chóng làm chủ hoàn toàn được công thức và công nghệ chế tạo gốm áp điện tốt. Từ đó mới có khả năng đưa chúng nhanh chóng ứng dụng vào mọi lĩnh vực quan trọng trong dân sự và quân sự. Bài báo này trình bày quy trình giải mã gốm áp điện mềm đã được sử dụng trong quân sự.

2. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

2.1. Quy trình giải mã

Quy trình nghiên cứu giải mã được mô tả tổng quát ở hình 1 sau.



Hình 1. Quy trình giải mã vật liệu

Tổng quát hóa, quy trình này gồm các bước chính sau:

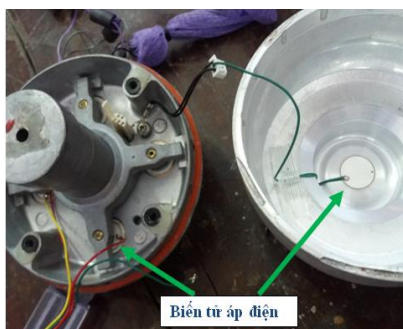
- a. Lựa chọn vật liệu nước ngoài cần nghiên cứu. Tiến hành xác định các thông số vật lý cơ bản như tính chất điện môi, sắt điện, áp điện của vật liệu. Phân tích cấu trúc, vi cấu trúc và thành phần vật liệu.
- b. Phân tích các số liệu. Sử dụng các kiến thức tổng hợp đã biết về gốm áp điện, lựa chọn thành phần gốm và tạp chất hợp lý để thiết lập công thức chế tạo giả định tốt nhất.
- c. Nghiên cứu chế tạo thử. Khảo sát các tính chất điện môi, sắt điện, áp điện của gốm chế tạo được.
- d. So sánh, đánh giá các tính chất gốm chế tạo theo công thức giả định. Điều chỉnh tỷ lệ Zr/Ti, nồng độ tạp, thông số công nghệ,... và đưa ra công thức chế tạo mới. Quá trình này sẽ được lặp lại cho đến khi chế tạo được vật liệu có các thông số gần sát với yêu cầu đặt ra nhất.

2.2. Kết quả giải mã gốm mềm

2.2.1. Khảo sát tính chất điện môi, áp điện. Phân tích cấu trúc, thành phần.

Trong nghiên cứu này, gốm ngoại được sử dụng là gốm áp điện trong phao thủy âm thu hồi được trong vụ dàn khoan Hải Dương – 981. Đây là loại phao thủy âm AN/SSQ-53F

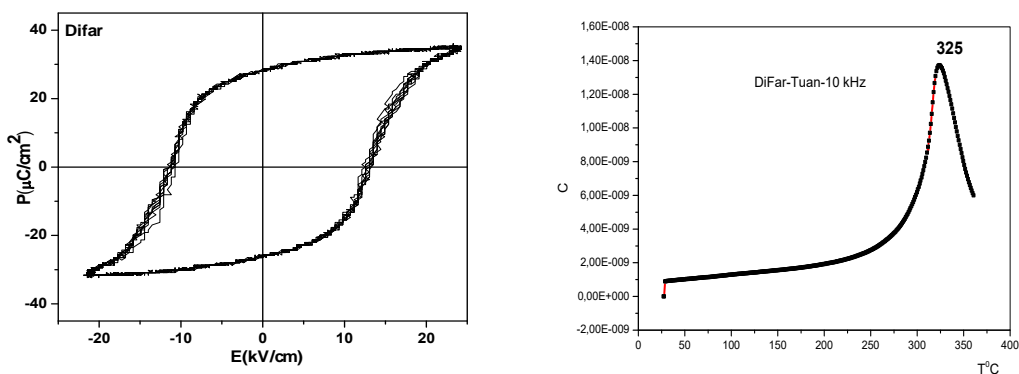
(DIFAR) sẵn ngậm hiện đại loại mới dùng thả từ máy bay, do Tập đoàn Under Sea Sensor Inc. (USSSI) – Mỹ chế tạo, hiện đang được sử dụng trong Hải quân NATO.



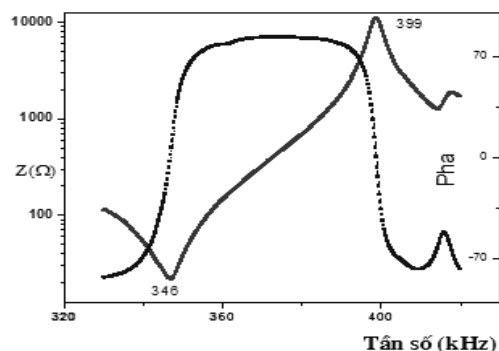
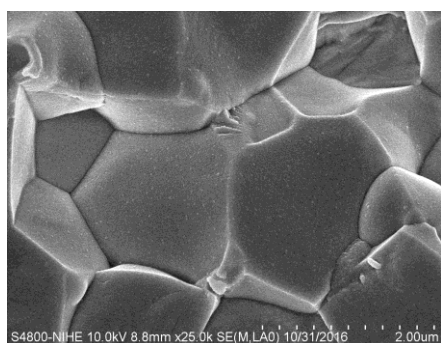
Hình 2. Hình ảnh đầu thu DIFAR

Đầu thu DIFAR gồm 4 biến tử áp điện. Cấu tạo của biến tử rất đơn giản gồm một đĩa gốm áp điện mỏng đường kính $d_1 = 12$ mm, chiều dày $t_1 = 0,2$ mm, được gắn lên một đĩa hợp kim $d_2 = 18$ mm, chiều dày $t_2 = 0,3$ mm bằng epoxy tại mép biên ngoài của đĩa gốm. Đây cũng chính là cấu tạo của biến tử sử dụng dao động uốn.

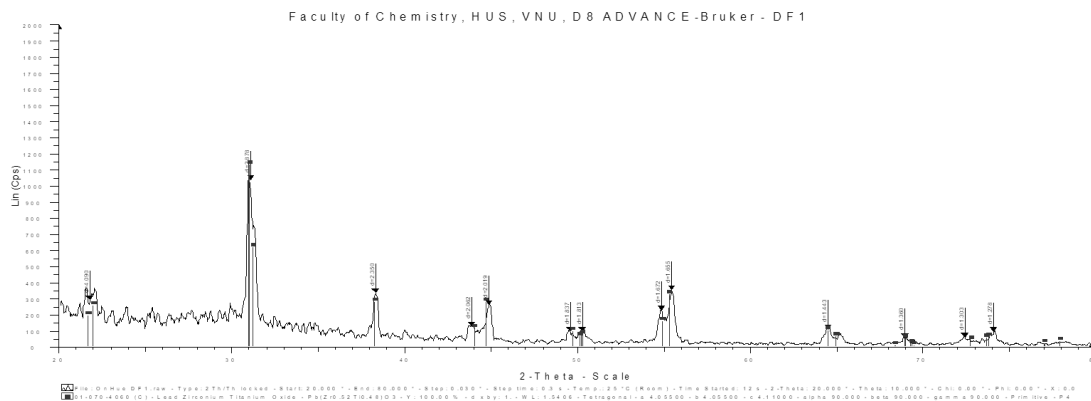
Chúng tôi tiến hành khảo sát một số tính chất của vật liệu gốm làm biến tử. Hình 3 là đường trễ sắt điện và đặc tính chuyển pha của vật liệu gốm sử dụng trong DIFAR.



Hình 3. Trễ sắt điện (trái) và đặc trưng chuyển pha (phải) của gốm DIFAR



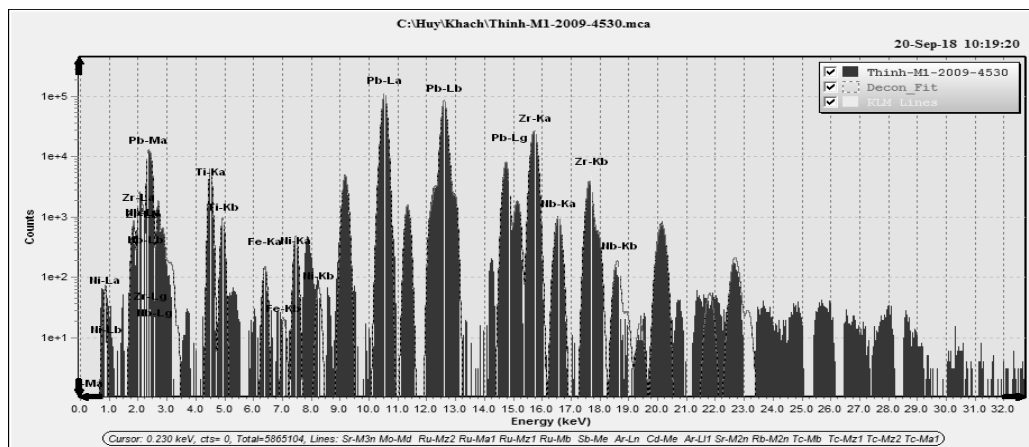
Hình 4. Ảnh SEM (trái) và đặc trưng cộng hưởng áp điện (phải) của gốm DIFAR



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X của gốm DIFAR

Từ các kết quả nghiên cứu tính chất điện môi, sắt điện (Hình 3), cấu trúc, vi cấu trúc và phổ cộng hưởng áp điện (Hình 4, 5) cho thấy, gốm DIFAR có các thông số điện môi, áp điện chính: $d_{33} = 500$ pC/N; $T_c = 325$ °C, $k_p = 0,56$, $E_c = 12,86$ kV/cm, $P_r = 28,10$ pC/N. Hằng số điện môi tương đối $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0 = 1700$. Khối lượng riêng $\rho = 7,80$ g/cm³. Vật liệu có cấu trúc tứ giác với thành phần $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ - gần biên pha hình thái học. Có thể nhận xét rằng, gốm sử dụng trong pha DIFAR là khá đặc biệt, chúng vừa có hệ số áp điện d_{33} cao vừa có nhiệt độ chuyển pha T_c cao. Cảnh đó trường điện kháng cũng cao bất thường, vì với vật liệu áp điện mềm giá trị này chỉ trong khoảng 3 kV/cm mà thôi.

Để có đánh giá chi tiết hơn và tiến đến thiết lập được công thức chế tạo giả định tốt, chúng tôi tiến hành phân tích định lượng các nguyên tố có mặt trong vật liệu thông qua phổ Huỳnh quang tia X. Phép phân tích được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 6. Phổ Huỳnh quang tia X của gốm DIFAR

Bảng 1. Kết quả phân tích định lượng mẫu gốm DIFAR

Sample Table =====						
Layer	Component	Type	Concn.	Error	Units	Mole%
1	TiO2	Calc	11.427	0.164	wt.%	23.229
1	FeO	Calc	0.070	0.006	wt.%	0.158
1	ZrO2	Calc	20.860	0.102	wt.%	27.485
1	Nb2O3	Calc	0.863	0.020	wt.%	0.599
1	Sb2O3	Calc	0.276	0.037	wt.%	0.153
1	PbO	Calc	66.804	0.180	wt.%	48.374

Element Table =====						
Elmt	Line Code	Cond. Code	Intensity (c/s)	Error (c/s)	Conc.	Calib. Coeff.
O	Ka	0	0.00	0.000	14.999	0.0
Ti	Ka	1	64.60	0.928	6.851	0.0
Fe	Ka	1	1.69	0.150	0.054	0.0
Zr	Ka	1	562.76	2.739	15.443	0.0
Nb	Ka	1	23.78	0.563	0.686	0.0
Sb	Ka	1	0.75	0.100	0.230	0.0
Pb	La	1	1819.36	4.925	61.737	0.0

Từ kết quả phân tích định lượng cho thấy, gốm DIFAR là gốm PZT và có ít nhất 3 loại tạp là Nb, Sb và Fe. Vậy công thức chế tạo của hệ gốm này là gì, rõ ràng đây là một vấn đề rất khó trả lời chính xác.

2.2.2. Thiết lập công thức giả định

Từ kết quả phân tích định lượng huỳnh quang tia X cho thấy, gốm DIFAR là gốm PZT và có ít nhất 3 loại tạp là Nb, Sb và Fe. Vậy công thức chế tạo của hệ gốm này là gì, rõ ràng đây là một vấn đề rất khó trả lời chính xác.

Bảng 2. Thay thế các ion không đẳng trị trong mạng perovskite [4]

	Ion nhỏ ở vị trí B ⁴⁺		Ion lớn ở vị trí A ²⁺	
	Ion	Bán kính ion (10 ⁻¹⁰ m)	Ion	Bán kính ion (10 ⁻¹⁰ m)
PZT	Ti ⁴⁺	0,68	Pb ²⁺	1,20
	Zr ⁴⁺	0,80	Sr ²⁺	1,13
Tạp đônô (Donor)- Mềm hóa	Nb ⁵⁺	0,70	La ³⁺	1,22
	Sb ⁵⁺	0,62	Bi ³⁺	0,96
	W ⁶⁺	0,68	Sb ³⁺	0,90
Tạp axepô (Acceptor - Cứng hóa)	Mn ²⁺	0,80	K ⁺	1,33
	Fe ³⁺	0,64	Ag ⁺	1,60
	Al ³⁺	0,50		

Để đơn giản trong việc phân tích đưa ra các công thức giả định, vì nồng độ tạp Fe rất nhỏ nên tạm bỏ qua. Tạp Nb luôn có hóa trị 5 và do đó nó là tạp đônô khi thay vào vị trí của (Zr,Ti). Đối với tạp Sb, vấn đề sẽ khó khăn hơn vì nó có thể có hai hóa trị. Vậy Sb sẽ nằm ở đâu. Do bán kính ion của Sb³⁺ là 0,9 Å nên về mặt nguyên tắc nó sẽ nằm ở vị trí A, thay thế cho Pb²⁺ và trở thành tạp đônô. Với trường hợp là Sb⁵⁺ nó sẽ nằm ở vị trí (Zr, Ti), và cũng trở thành tạp đônô. Tuy nhiên, dù Sb nằm ở đâu thì nó cũng thể hiện là tạp mềm và do đó làm tăng hệ số áp điện d₃₃ và làm giảm nhiệt độ chuyển pha T_c [5]. Chỉ có pha tạp hỗn hợp mới làm tăng cả d₃₃ và nhiệt độ

chuyển pha T_c . Với các lập luận nói trên, chúng tôi đề xuất một công thức giả định trong đó Nb^{5+} đóng vai trò tạp đônô thế vào vị trí (Zr,Ti) và Sb^{3+} là tạp axepo cũng thế vào vị trí này. Và như vậy (Nb^{5+} - Sb^{3+}) trở thành một cặp tạp hỗn hợp khi thay vào PZT. Công thức giả định là $Pb[(Zr_xTi_{1-x})_{1-y-z}Nb_ySb_z]O_3$. Vì kết quả phân tích cấu trúc cho thấy về cơ bản nó trùng với cấu trúc PZT52/48, nên biến x chỉ chọn xung quanh giá trị này để nghiên cứu: 54/46, 53/47, 52/48, 51/49, 50/50.

Từ công thức giả định nêu trên, chúng tôi đã tiến hành chế tạo gốm theo công nghệ truyền thống. Kết quả đã thu được hệ vật liệu áp điện mềm có các thông số sau: Hệ số áp điện $d_{33} \geq 600$ pC/N, hệ số chuyển đổi điện cơ $k_p \sim 0,67$, hệ số phẩm chất cơ học $Q_m \sim 71$, nhiệt độ chuyển pha Curie $T_c > 360^\circ C$. Các kết quả nghiên cứu đều có độ lặp lại cao, ổn định. Hệ gốm này được đặt tên là VN-H529A (VN là Việt Nam, H là Huế, 5 là mã của nhóm gốm mềm và 2-9 là để đánh dấu ngày 2/9/2018 chế tạo ổn định hệ gốm này). So sánh một số thông số áp điện chính của hệ gốm VN-H529A với gốm mềm tốt nhất của một số Hãng được cho ở bảng 1.2. Có thể thấy, hệ gốm do chúng tôi chế tạo có các thông số áp điện chính cao hơn tất cả các nhóm vật liệu gốm mềm của các Hãng gốm điện tử lớn trên thế giới đã công bố.

Bảng 3. So sánh tính chất áp điện của một số gốm mềm

Vật liệu	T_c ($^\circ C$)	d_{33} (pC/N)	k_p	Q_m
Navy II –PZT5A1 (Morgan-Anh)	370	409	0,60	60
PZT502 – Quân đội Mỹ	350	450	0,65	80
Phao DIFA - Hải quân Mỹ	325	500	0,56	70
Nga (Kilo)- Quân đội Nga	240	425	0,59	70
PIC151 (Đức)	250	500	0,62	100
Của nhóm tác giả: VN-H529A	366	608	0,67	71

3. KẾT LUẬN

Trên cơ sở sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại, các phép đo điện môi – sắt điện – áp điện, các kiến thức tổng hợp về gốm áp điện, nhóm nghiên cứu đã đưa ra được một phương pháp giải mã khoa học thành phần của hệ gốm áp điện đặc biệt dùng trong quân sự.

Trên cơ sở các kết quả giải mã, nhóm nghiên cứu cũng đã đề xuất được một công thức chế tạo vật liệu độc đáo. Lần đầu tiên đưa ra một giải pháp pha tạp mới - pha cặp tạp hỗn hợp (Nb, Sb) vào PZT. Đã lựa chọn được thành phần Zr/Ti, loại tạp và cách pha tạp thích ứng để nghiên cứu. Qua quá trình điều chỉnh thành phần, nồng độ tạp chất, thông số công nghệ, đã chế tạo được vật liệu mềm có tính chất áp điện cao hơn so với vật liệu đã được sử dụng trong chế tạo biến tử của nước ngoài. Hệ số áp điện $d_{33} \geq 600$ pC/N, hệ liên kết điện cơ $k_p \sim 0,67$, hệ số phẩm chất cơ học $Q_m \sim 71$, nhiệt độ chuyển pha Curie $T_c > 360^\circ C$.

Như vậy, từ chỗ không có có trong tay bất kỳ một hệ gốm áp điện nào có các tính chất đáp ứng nhu cầu ứng dụng hiện nay trong lĩnh vực thủy âm. Đến nay chúng tôi đã làm chủ được công nghệ chế tạo được nhóm gốm áp điện mềm mạnh. Kết quả nghiên cứu này mở ra khả năng hoàn toàn tự khôi phục và chế tạo mới các loại đầu dò thủy âm dùng trong quân sự, các phụ tùng gốm áp điện thay thế trong hệ thống Sona của tàu ngầm Kilo. Đây là một lĩnh vực rất quan

trọng liên quan đến việc phát triển, chế tạo các thiết bị thủy âm nhằm bảo vệ biển đảo mà Việt Nam chưa tự chế tạo được.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Đề tài nghiên cứu Khoa học và phát triển công nghệ Quốc gia “**Nghiên cứu phát triển biến tử áp điện dùng để chế tạo các thiết bị siêu âm- thủy âm**” Mã số: ĐTĐLCN.10/18, đã tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Piezoelectric ceramics, Morgan Electro Ceramics, www.morganelectroceramics.com.
- [2]. СПРАВОЧНЫЙ КАТАЛОГ, Аврора-ЭЛМА, пьезокерамика из Волгограда, <http://www.avgora-elma.ru>
- [3]. Soft PZT - CeramTec, <http://www.ceramtec.com>.
- [4]. Walter Heywang, Karl Lubitz, WolframWersing (2008). “Piezoelectric PZT Ceramics”, *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [5]. Kenji Uchino (2017). “Lead zirconate titanate-based piezo-ceramics”, *Advanced piezoelectric materials*, Woodhead Publishing Limited.

Họ tên tác giả chính: Trương Văn Chương

Cơ quan công tác: Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Địa chỉ email: truongvanchuong@yahoo.com

Số điện thoại liên hệ: 0914089703