НАУКА ЮГА РОССИИ 2017 Т. 13 № 4 С. 23–31
SCIENCE IN THE SOUTH OF RUSSIA 2017 VOL. 13 No 4 P. 23–31

ФИЗИКА

УДК 537.226.4: 53.087
DOI: 10.23885/2500-0640-2017-3-4-23-31

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК И МОДИФИКАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ВИБРОДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2017 г. Ю.И. Юрасов[1, 2], А.В. Назаренко[1], А.В. Павленко[1, 2], И.А. Вербенко[2]

Аннотация. Исследованы пять групп бессвинцовых пьезоматериалов, которые могут заменить промышленно выпускаемые пьезокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС-19, PZT-5, Sonox P5), применяемые в качестве функциональных материалов при производстве датчиков детонации. Измерены зависимости относительной диэлектрической проницаемости от температуры при различных частотах измерительного электрического поля. Создан прототип датчика на базе пьезокерамики состава $[0{,}94(Na_{0,5}K_{0,5})(Nb_{0,84}Ta_{0,16})O_3 - 0{,}06LiTaO_3] + 0{,}01CdO$ и произведен качественный анализ его работы в сравнении с датчиком детонации ведущих производителей. Исследована зависимость напряжения, регистрируемого электронным блоком управления автомобиля ВАЗ 1118 («Лада-Калина») ($U_{изм}$), от величины оборотов двигателя. Установлены закономерности изменения амплитуды выходного сигнала ($U_п$) и резонансной частоты ($F_н$) датчика в зависимости от геометрических размеров образцов пьезоматериалов, пьезочувствительности (g_{33}) и модуля упругости (Y^E_{33}), что позволило спрогнозировать, насколько будет эффективной модернизация имеющейся датчиковой аппаратуры новыми бессвинцовыми экологически чистыми материалами. Проанализированы возможные варианты доработки функциональных элементов при дальнейшей разработке датчиков нового поколения.

Ключевые слова: датчики вибрации, ниобат калия, бессвинцовая пьезокерамика, датчик детонации, сегнетоэлектрик, автомобильная промышленность.

PREDICTION OF THE PROPERTIES OF LEAD-FREE PIEZOCERAMICS AND MODIFICATION OF THE CONSTRUCTION OF VIBRATION SENSORS BASED ON LEAD-CONTAINING COMPOSITIONS

Yu.I. Yurasov[1, 2], A.V. Nazarenko[1], A.V. Pavlenko[1, 2], I.A. Verbenko[2]

Abstract. Five groups of lead-free piezoelectric materials which can replace commercially available piezoceramics based on solid solutions of lead zirconate titanate (PZT-19, PZT-5, Sonox P5) used as functional materials in the production of knock sensors are studied. The temperature dependences of the relative permittivity at different frequencies of the measuring electric field are determined. A prototype of a sensor based on piezoelectric ceramics $[0.94(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.84}Ta_{0.16})O_3 - 0.06LiTaO_3] + 0.01CdO$ is created and its qualitative characteristics are tested in comparison with knock sensors of leading manufacturers. The engine speed dependence on the voltage detected by the electronic control unit of LADA 1118 (Kalina) (U_{det}) is investigated. The regularities of the amplitude change of the output signal (U_p) and the resonant frequency (F_n) of the sensor are determined depending on geometric dimensions, piezosensitivity (g_{33}) and elastic modulus (Y^E_{33}) of the piezomaterial samples, that allowed to predict how effective the upgrading of the existing sensor devices with a new lead-free environmentally clean materials will be. Possible options of the functional elements adaptation in further development of new generation sensors are considered.

Keywords: vibration sensor, potassium niobate, lead-free piezoceramic, knock sensor, ferroelectric, auto industry.

[1] Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

[2] Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, e-mail: yucomp@ya.ru

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в судо-, авиа-, ракето- и автомобилестроении, а также в радиотехнической промышленности применяют датчики и устройства различного назначения (давления, детонации, деформации, расстояния и т.д.). Значительная их часть имеет в качестве активного элемента свинецсодержащие пьезокерамические композиции, которые не способны работать в интервале температур свыше 600 °С, так как претерпевают фазовый переход ниже данной температуры. Кроме того, мировое сообщество обеспокоено ухудшением экологической обстановки, связанным в том числе с применением свинца в электронике. Поэтому происходит постепенный переход к так называемым зеленым технологиям, о чем свидетельствуют директива Европарламента [1] и намерение Правительства Российской Федерации запретить токсичные элементы в радиоэлектронной промышленности в 2018 г. на территории РФ [2]. В связи с тем, что в настоящий момент не существует бессвинцовых керамик, способных заменить токсичные элементы на важнейших направлениях их применения, для пьезоэлектриков сделано исключение согласно техническому регламенту Евразийского экономического союза «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» [2; 3]. Вопрос о возможности применения бессвинцовых элементов ежегодно пересматривается специальной комиссией Евросоюза, несмотря на заинтересованность практически всех производителей сложной электронной техники в использовании свинецсодержащих компонентов. Применение токсичных элементов может быть разрешено только тогда, когда будет доказано научно и подтверждено технически, что их замена или устранение невозможны. В современной бытовой электронике практически полностью исключено применение свинца. Таким образом, становится понятно, что в будущем на европейском рынке электронной техники доминирующим звеном окажутся бессвинцовые материалы [2; 4], несмотря на то, что в настоящее время не все проблемы их разработки решены.

Анализ международных баз изобретений показал, что ведущие японские, китайские, а также южнокорейские компании-разработчики и производители продукции данного вида осуществляют интенсивное патентование всех разработанных датчиков. Изобретательская активность компаний постоянно возрастает. Лучшие датчики патентуют по дорогостоящей международной процедуре «Patent Cooperation Treaty» с переводом в национальную базу таких стран, как США, Германия и Китай с целью защиты экспорта продукции.

Несмотря на большое количество исследований, проводимых в области создания датчиковой аппаратуры, отсутствуют конструкции, позволяющие использовать экологически чистые бессвинцовые пьезоматериалы с меньшими значениями продольного пьезомодуля d_{33}. В большинстве запатентованных датчиков решены проблемы упрощения конструкции, повышения надежности и прочности сборки датчиков, а также улучшения их основных характеристик (увеличение ширины полосы пропускания виброколебаний и улучшение амплитудно-частотной характеристики в рабочем диапазоне частот). В мировом сообществе только три страны добились успеха в разработке датчиков на основе бессвинцовых пьезокерамик: Корея (патент в 2015 г. [5]); Япония (патент 2012 г. [6]); Россия (патент 2015 г. [7]). Результаты, полученные российскими учеными, дают возможность импортозамещения свинецсодержащих зарубежных аналогов. Это говорит о необходимости дальнейшего развития бессвинцовой датчиковой аппаратуры и важности проводимых исследований при поиске новых экологически чистых материалов.

При разработке новых материалов исследователи чаще всего пытаются увеличить электрофизические параметры систем твердых растворов на основе ниобатов натрия, лития и калия и сделать их сопоставимыми с параметрами свинецсодержащих композиций. При этом не берется в расчет тот факт, что многие синтезированные объекты дополнительно обладают уникальным набором параметров: экстремально низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука (V_1^E) при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низкого удельного веса (меньше 4,5 г/см^3). Это дает возможность для разработки нового подхода к изготовлению устройств без изменения габаритных размеров датчиковой аппаратуры, ее производственного цикла и создания аналогов, не уступающих по функциональным возможностям имеющимся устройствам, использующим в качестве активного элемента свинецсодержащую пьезокерамику. На основе таких материалов развивается новое направление физического приборостроения – акустоэлектроника, использующая как ультразвуковые волны высокочастотного диапазона, так и гиперзвуковые (от 10 МГц до 1,5 ГГц) объемные и поверхностные волны. Бессвинцовые

материалы имеют в 1,5 раза меньший удельный вес, чем все известные свинецсодержащие пьезоматериалы, что позволяет использовать первые в устройствах, где весовые характеристики являются решающими; в том числе стало возможным производить из них легкие миниатюрные датчики, применяемые в различных устройствах контроля динамических конструкций (летательных аппаратов). С ультравысокими температурами точки Кюри и бесконечной анизотропией пьезосвойств некоторых из них связана разработка дефектоскопов и толщиномеров для неразрушающего контроля качества горячего проката, а также экспертно-диагностических систем оценки состояния оборудования различных энергетических комплексов (в том числе атомных реакторов) [8]. Однако, несмотря на очевидные достоинства, эта группа бессвинцовых материалов заняла лишь очень узкий сегмент пьезотехнических приложений [9] и не смогла заменить известные промышленные свинецсодержащие аналоги.

Целью настоящей работы является: поиск конкурентоспособных экологически чистых пьезокерамических материалов и прогнозирование их свойств; выявление взаимосвязи параметров бессвинцовых пьезокерамик с характеристиками свинецсодержащих композиций; модификация конструкции вибродатчиков на основе бессвинцовых пьезокерамик.

Таблица 1. Таблица пьезоматериалов, использующихся в исследуемых и заводских ДД
Table 1. Piezomaterials which are used in researched and factory knock sensors

T_K, °C	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ	d_{33}, пКл/н d_{33}, pC/N	$h_п$, мм h_p, mm	$Y^E_{33лит}$, 10^{-11} Н/м² Y^E_{33ref}, 10^{-11} N/m²	$Y^E_{33расч}$, 10^{-11} Н/м² $Y^E_{33solve}$, 10^{-11} N/m²	Элементов / секторов Elements / sectors	$m_п$, г m_p, g	$F_п$, Гц $F_п$, Hz	$U_{расч}$, В U_{solve}, V	$U_{изм}$, В U_{det}, V
PZT-5 [9]											
350	1800	0,018	350	2,57	1,11	1,11	2/3	11,5	19838	2,84	–
SONOX P5 (датчик «Bosch») / (sensor *Bosch*) [11]											
340	1850	0,02	450	2,06	1,15	1,15	2/3	11,5	22585	2,84	–
ЦТС-19М [9; 10]											
300	1850	0,02	410	2,26	1,05	1,05	2/3	11,5	20599	2,84	–
ЦТС-19 (датчик «Геатекс») / (sensor *Geateks*) [9; 10]											
290	1750	0,025	365	2,4	0,93	0,93	2/3	11,5	18807	2,84	2,85
$[0,94(Na_{0,5}K_{0,5})(Nb_{0,84}Ta_{0,16})O_3 - 0,06LiTaO_3] + 0,01CdO$ (используется в ДД1) (used in knock sensor made by Research Institute of Physics of Southern Federal University)											
303	721	0,02	113	2,04	0,82	0,79	2/3	11,5	18807	1,82	1,82
$0,096(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1}) - 0,04LiSbO_3$ [12]											
–	330	0,027	110	1,61	0,74	0,58	2/2	16,1	18807	2,84	–
$[0,96(Na_{0,54}K_{0,46})_{0,96}[(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3 - LiSbO_3] + 0,014(SrO + TiO_2)$ [12]											
–	495	0,08	140	1,90	–	0,69	2/2	16,1	18807	2,84	–
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ [13]											
320	840	–	160	2,82	1,04	1,02	2/2	16,1	18807	2,84	–
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ мод. Cu 1 мол. % [7]											
–	495	–	140	1,90	–	0,69	2/2	11,5	18807	2,84	–

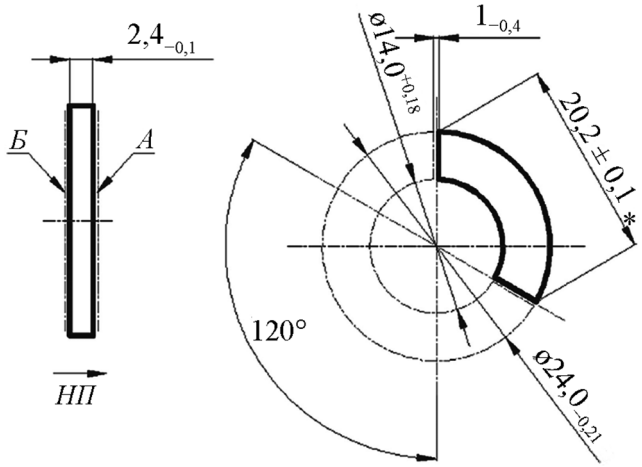

Рис. 1. Внешний вид пьезоэлемента для ДД [по 10].
Fig. 1. The outward of the KS1 piezoelement [10].

ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектами исследования выступили российские и зарубежные твердые растворы системы цирконата титаната свинца (ЦТС, PZT) промышленного изготовления, использующиеся в современных датчиках (ЦТС-19, PZT-5, SONOX P5 [9–11]), и 5 групп материалов на основе ниобатов щелочных металлов [12]. Характеристики пьезоэлементов и данные исследуемых материалов, применяемых и предлагаемых в ДД, приведены в таблице 1.

Пьезокерамика на основе ниобатов щелочных металлов была изготовлена по стандартной технологии [12; 13], а элементы для ДД изготовлены по данным, приведенным в работе [10], с разными толщинами $h_п$ (рис. 1, табл. 1).

Действительные и мнимые части относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, tgδ) на частотах (0–2 · 10^6) Гц исследовали на специальных программно-аппаратных комплексах с использованием прецизионных измерителей иммитанса HIOKI 3522 и Е7-20 в интервалах температур (20–600) °С [14; 15]. Исследование ДД произведено на автомобиле ВАЗ 1118 («Лада-Калина») с помощью разработанного в НИИ физики Южного федерального университета программного комплекса [16; 17].

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик проводили при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444-87 [18]. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\varepsilon_{33}{}^T/\varepsilon_0$) и неполяризованных ($\varepsilon/\varepsilon_0$) образцов, пьезомодуль d_{33}, модуль Юнга ($Y^E{}_{33}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 показана зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)\big|_f$ одного из исследуемых образцов пьезокерамики с составом $[0{,}94(Na_{0,5}K_{0,5})(Nb_{0,84}Ta_{0,16})O_3 - 0{,}06LiTaO_3] + 0{,}01CdO$. Из зависимости видно, что температура фазового перехода T_K данного материала сопоставима с таковыми свинецсодержащих композиций (табл. 1), а характер изменения зависимости хорошо коррелирует с температурной зависимостью $\varepsilon/\varepsilon_0(T)\big|_f$ системы ЦТС, участвующей в создании промышленных материалов, и с литературными данными по бессвинцовой пьезокерамике [19–21].

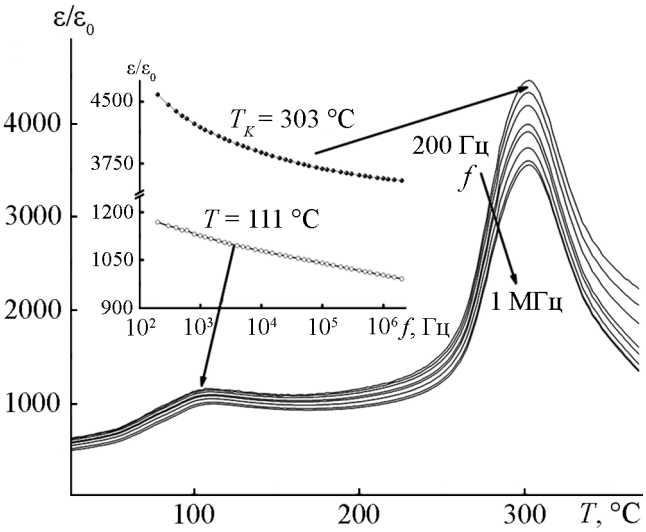

Рис. 2. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры T, °С при различных частотах измерительного электрического поля f, Гц образца пьезокерамики $[0{,}94(Na_{0,5}K_{0,5})(Nb_{0,84}Ta_{0,16})O_3 - 0{,}06LiTaO_3] + 0{,}01CdO$.
Fig. 2. The temperature dependence of relative dielectric permitivity $\varepsilon/\varepsilon_0$ at different frequencies of measuring electric field of $[0{,}94(Na_{0,5}K_{0,5})(Nb_{0,84}Ta_{0,16})O_3 - 0{,}06LiTaO_3] + 0{,}01CdO$ piezoceramics sample.

На рисунке 3 показан частный случай датчиков – ДД, используемый в автомобильной промышленности. Он устроен так, что при продольной деформации пьезоэлемента обеспечивается максимальное значение разности потенциалов ($U_п$) на электродах электрически ненагруженного пьезоэлемента:

$$U_п = Q_п/C_п = d_{33}m_и\alpha_а/C_п = g_{33}m_и\alpha_а, \qquad (1)$$

где $Q_п$ – электрический заряд, Кл; $C_п$ – емкость пьезоэлемента, Ф; $m_и$ – масса инерционного элемен-

та, кг; $\alpha_а$ – ускорение при гармоническом колебательном движении контролируемого объекта, м/с^2; $g_{33} = d_{33}/C_п$ – пьезочувствительность, (В · м) / Н.

На рисунке 4 показаны зависимости напряжения, регистрируемого электронным блоком управления (ЭБУ) автомобиля ВАЗ 1118 («Лада-Калина») при разных оборотах двигателя (режим перегазовки), одного из исследуемых датчиков (ДД1) и ДД производства фирмы «Bosch». На графиках хорошо видно, что аппроксимированные зависимости обоих ДД увеличиваются по экспоненте и чем больше обороты двигателя, тем больше расхождение между $U_{изм}$. В момент оптимальных оборотов двигателя (3080 об/мин) $U_{ДД\text{-}ЭБУ}$ расходятся в 1,5 раза (табл. 1), что хорошо согласуется с формулой (1), ведь пьезочувствительность g_{33} бессвинцовой сегнетокерамики исследуемого ДД1 также в 1,5 раза меньше, чем у заводского. Выбросы $U_{изм}$ на рисунке 4 связаны с логикой работы ЭБУ и с несовпадением величины оборотов двигателя с показаниями $U_{изм}$. Выбор $U_{изм}$ в зависимости от оборотов делали на основе полиномиальных приближений.

Использование в качестве пьезоэлемента бессвинцовой пьезоэлектрической керамики на основе ниобатов щелочных металлов с пьезочувствительностью g_{33} незначительно ниже, чем у свинецсодержащей пьезокерамики, приводит к уменьшению значения амплитуды выходного сигнала $U_п$ в 1,5 раза согласно вышеприведенной формуле (1). Можно заметить, что увеличить амплитуду выходного сигнала $U_п$ без значительного изменения конструкции ДД возможно за счет увеличения инерционной массы $m_и$. При этом нижнее значение резонансной частоты датчика $F_н$, определяющей ширину рабочего частотного диапазона и неравномерность амплитудно-частотной характеристики, уменьшится согласно формуле:

$$F_н = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{S_п E_п}{h_п m_и}}, \qquad (2)$$

где $S_п$, $E_п$, $h_п$ – площадь, модуль упругости материала и высота пьезоэлемента соответственно. Это приводит к уменьшению диапазона рабочих частот датчика.

На рисунке 5 показана осциллограмма момента детонации, полученная одновременно для двух датчиков – производства фирмы «Bosch» и образца ДД1, изготовленного в НИИ физики ЮФУ. Как видно из рисунка, момент детонации у обоих датчиков одинаково прослеживается. Это говорит о том,

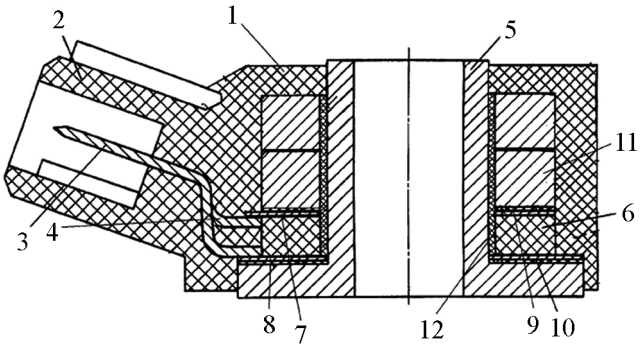

Рис. 3. Конструкция ДД при использовании пьезокерамики на основе ниобатов щелочных металлов: 1 – электроизоляционный корпус; 2 – электрический разъем; 3, 4 – токовыводы; 5 – основание; 6 – пьезоэлемент; 7, 8 – токосъемники; 9, 10 – электроизоляционные пленки; 11 – инерционная масса; 12 – демпфер.

Fig. 3. The construction of knock sensor with use of piezoceramics based on alkali metal niobates: 1 – electrical insulating case; 2 – electrical receptacle; 3, 4 – current outputs; 5 – baseplate; 6 – piezoelement; 7, 8 – current collector; 9, 10 – insulating films; 11 – inertia mass; 12 – damper.

что резонансная частота у ДД1 находится в пределах частотного диапазона, позволяющего обнаружить детонацию. Согласно формуле (2) $F_н$ даже увеличилась, так как толщина (высота) пьезоэлемента $h_п$ у ДД1 меньше (табл. 1), чем у стандартного образца, а модуль упругости $E_п$ пропорционален скорости звука V_1^E пьезоэлемента, а так как скорость звука у бессвинцовых пьезокерамик выше [22; 23], чем у свинецсодержащих [9–11], это позволяет, не снижая резонансной частоты, увеличить $U_п$ при увеличении массы инерционного элемента $m_и$ (рис. 2). Для полной замены токсичных пьезоэлементов необходимо получить материал с близкими значениями максимальной разности потенциалов U_n и резонансной частотой $F_н$. Поэтому, используя формулы (1) и (2), можно без потери конструктивной целостности имеющихся датчиков варьировать геометрические параметры бессвинцовой пьезокерамики так, чтобы ее габаритные размеры не превышали допустимых значений, используемых в современных устройствах. Таким образом, получается следующая связь между характеристиками бессвинцовых и свинецсодержащих пьезоэлементов:

$$h_{пLF} = h_{пPb}\frac{\varepsilon_{33}^{T_{LF}} \cdot d_{33Pb} S_{пLF} m_{иPb}}{\varepsilon_{33}^{T_{Pb}} \cdot d_{33LF} S_{пPb} m_{иLF}}, \qquad (3)$$

$$E_{пLF} = E_{пPb}\frac{S_{пPb} h_{пLF} m_{иLF}}{S_{пLF} h_{пPb} m_{иPb}}, \qquad (4)$$

где индекс Pb – параметры свинецсодержащих пьезокерамик; индекс LF – параметры бессвинцо-

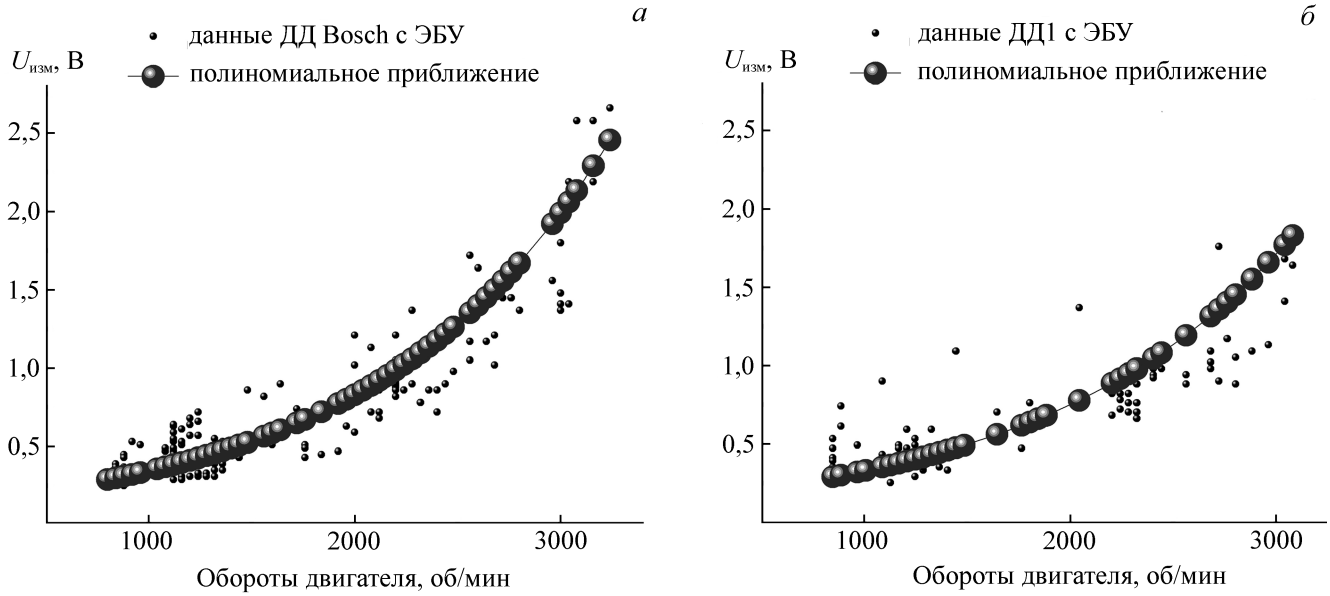

Рис. 4. Зависимости напряжения, регистрируемого ЭБУ автомобиля ВАЗ 1118 («Лада-Калина») $U_{изм}$, при разных оборотах двигателя: *а* – ДД производства фирмы «Bosch»; *б* – образца ДД1, изготовленного в НИИ физики ЮФУ.
Fig. 4. The dependences of potential registered from LADA 1118 Kalina electronic control unit at different engine speed: *a* – the *Bosch* knock sensor; *б* – the knock sensor made by Research Institute of Physics of Southern Federal University.

вых пьезокерамик (Lead-Free). Данные выражения позволяют определять новые толщины пьезоэлементов $h_п$ и минимальное значение модуля упругости $E_п$, на которое необходимо обращать внимание при подборе бессвинцовых пьезокерамик (табл. 1), а расчетные данные $U_{расч}$, полученные по формулам (1)–(4), хорошо коррелируют с полученными $U_{изм}$ при исследованиях ДД непосредственно на автомобиле.

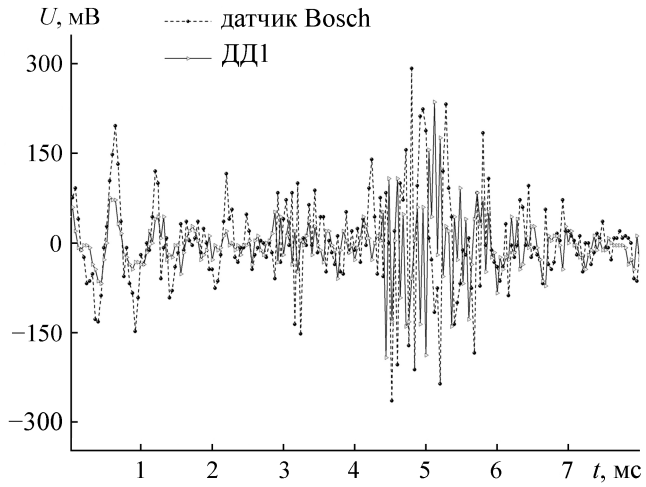

Рис. 5. Осциллограмма момента детонации, полученная одновременно для двух датчиков – производства фирмы «Bosch» и образца ДД1, изготовленного в НИИ физики ЮФУ.
Fig. 5. A detonation point oscillogram simultaneously obtained for both *Bosch* sensor and knock sensor made by Research Institute of Physics of Southern Federal University.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе результаты свидетельствуют о следующем:

– при замене токсичных свинецсодержащих пьезокерамик на бессвинцовые необходимо обращать внимание не только на величину d_{33}, но и на пьезочувствительность g_{33}, скорость звука V_1^E и модуль упругости $E_п$;

– моделируя (прогнозируя) свойства датчиков вибрации при замене свинецсодержащих пьезокерамик на бессвинцовые, учитывая конструктивные особенности, варьируя геометрические размеры пьезокерамик с учетом (1)–(4), можно в случае ДД добиться оптимального сочетания величины амплитуды выходного сигнала $U_п$ и резонансной частоты $F_н$;

– бессвинцовые пьезокерамики способны заменить свинецсодержащие композиции в датчиках вибрации при незначительной доработке их конструкции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.А. Резниченко, П.Г. Гринь и Б.С. Половинкину за помощь в изготовлении и исследовании объектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-08-01724 а «Разработка методов прогнозирования

свойств и создание новых конструкционных особенностей экологически чистой датчиковой аппаратуры, основанной на бессвинцовых пьезокерамических материалах» на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета и центра коллективного пользования Южного научного центра РАН, а также при поддержке Минобрнауки России, проекты № 3.6371.2017/8.9, № 3.6439.2017/8.9 (базовая часть государственного задания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. 2011. *Official Journal of the European Union*. 174: 88–110.

2. *Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 18 октября 2016 года № 113.* URL: http://docs.cntd.ru/document/420387089 (дата обращения: 24.10.2017).

3. Noll M., Rapps P. 2015. Ultrasonic Sensors for a K44DAS. In: *Handbook of Driver Assistance Systems*. Cham, Springer International Publishing: 1–17. doi: 10.1007/978-3-319-09840-1_16-1

4. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. 2013. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. В кн.: *Второй Международный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013). (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2013 г.). Вып. 2, том 1.* Ростов н/Д, изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН: 52–64.

5. Nahm S. *Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same. Patent WO 2015163685 (A1), South Korea, 29.10.2015.*

6. Yamazaki M., Matsuoka T., Yamagiwa K., Ohbayashi K. *Lead-free piezoelectric ceramic composition, piezoelectric element comprising same, knock sensor, and process for production of lead-free piezoelectric ceramic composition. Patent US2012146462 (A1), USA, 23.02.2012.*

7. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Садыков Х.А. *Датчик детонации. Патент РФ № 158291.* Заявитель и патентообладатель Южный федеральный университет, № заявки 2015132986. Заявл. 06.08.2015, опубл. 27.12.2015. Бюл. № 36.

8. Трофимов А.И. 1994. *Ультразвуковые системы контроля искривлений технологических каналов ядерных реакторов*. М., Энергоатомиздат: 230 с.

9. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. 2011. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики. *Инженерный вестник Дона*. 15(1): 53–64.

10. *«Аврора-ЭЛМА». Пьезокерамика из Волгограда. Справочный каталог.* URL: http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo_catalog.pdf.

11. *Product CeramTec.* URL: https://www.ceramtec.com/applications/piezo-applications/sensor-technology/ (дата обращения: 24.10.2017).

12. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Андрюшин К.П. 2009. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава $[(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1y-z}Ta_ySb_z)O_3$. *Неорганические материалы*. 45(6): 762–768.

13. Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И. 2015. Влияние оксида никеля на диэлектрические, пьезоэлектрические параметры композиционных материалов на основе ниобатов щелочных металлов. *Конструкции из композиционных материалов*. 1: 60–64.

14. Юрасов Ю.И. *Автоматический измерительный стенд электрофизических параметров сегнето-пьезоматериалов в широком интервале температур и частот. Патент РФ № 66552.* Заявитель и патентообладатель Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), № заявки 2007102548. Заявл. 23.01.2007, опубл. 21.05.2007. Бюл. № 25.

15. Павленко А.В., Юрасов Ю.И. *Автоматический стенд для измерения диэлектрических параметров пьезоэлектрических материалов. Патент РФ №119894.* Заявитель и патентообладатель Южный федеральный университет, № заявки 2012124140. Заявл. 08.06.2012, опубл. 27.08.2012. Бюл. № 24.

16. Юрасов Ю.И., Задорожный Я.А., Павленко А.В., Вербенко И.А. 2015. *Программа для проведения исследований датчиков детонации на автомобиле ВАЗ 11183 (Калина с ЭБУ BOSCH M7.9.7) с использованием осциллографа OWON PDS5022S. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ РФ, № 2015660047.*

17. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. 2016. Датчики основанные на бессвинцовых пьезокерамических композициях и способ их тестирования. В кн.: *Керамика и композиционные материалы: Доклады IX Всероссийской конференции (Сыктывкар, 23–26 мая 2016 г.).* Сыктывкар, Коми научный центр УрО РАН: 452–455.

18. *ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия.* 1987. М., Электростандарт: 142 с.

19. Singh Rajan, Patro Pankaj K., Kulkarni A.R., Harendranath C.S. 2014. Synthesis of nano-crystalline potassium sodium niobate ceramic using mechanochemical activation. *Ceramics International*. 40: 10641–10647. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.047

20. Юрасов Ю.И., Назаренко А.В., Вербенко И.А., Половинкин Б.С. 2017. Дисперсионные свойства системы ЦТС, как шаблон для бессвинцовых пьезокерамик. В кн.: *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития (LFPM-2017). Вып. 6: труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2017 г.). Т. 2.* Ростов н/Д – Таганрог, изд-во ЮФУ: 393–396.

21. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shmytko I.M., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. 2013. The PZT system ($PbTi_{xZr1-xO3}$, $0 \leq x \leq 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \leq T \leq 1000$ K) and frequency ($10^{-2} \leq f \leq 10^{7}$ Hz) ranges (Part 4). *Ceramics International.* 39(4): 3979–3986. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.246

22. Юрасов Ю.И., Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. 2015. Датчики детонации на основе бессвинцовых композиционных сегнетопьезоматериалов. *Конструкции из композиционных материалов*. 4: 81–83.

23. Белянкова Т.И., Калинчук В.В., Лыжов В.А. 2015. Особенности динамики трехслойного полого цилиндра. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 4: 19–32.

REFERENCES

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. 2011. *Official Journal of the European Union*. 174: 88–110.

2. *Tekhnicheskiy reglament Evraziyskogo ekonomicheskogo soyuza "Ob ogranichenii primeneniya opasnykh veshchestv v izdeliyakh elektrotekhniki i radioelektroniki" (TR EAES 037/2016). Prinyat resheniem Soveta Evraziyskoy ekonomicheskoy komissii ot 18 oktyabrya 2016 goda № 113.* [*Technical Regulations of the Eurasian Economic Union "On Restriction of the Use of Hazardous Substances in Electrical and Radioelectronic Products" (TR EAES 037/2016). Adopted by the decision of the Council of the Eurasian Economic Commission dated October 18, 2016 No. 113*]. Available at: http://docs.cntd.ru/document/420387089 (accessed 24.10.2017). (In Russian).

3. Noll M., Rapps P. 2015. Ultrasonic Sensors for a K44DAS. In: *Handbook of Driver Assistance Systems*. Cham, Springer International Publishing: 1–17. doi: 10.1007/978-3-319-09840-1_16-1

4. Verbenko I.A., Reznichenko L.A. 2013. [Lead-free ferroelectric ceramics based on alkali metal niobates: history, technology, perspectives]. In: *Vtoroy Mezhdunarodnyy molodezhnyy simpozium "Fizika bessvintsovykh p'ezoaktivnykh i rodstvennykh materialov (Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivy razvitiya)"*. [*Proceedings of the international symposium "Physics of lead-free piezoactive and relative materials (analysis of current state and prospects of development) (LFPM-2013)" (Rostov-on-Don, Tuapse, Russia, 2–6 September 2013). Iss. 2, Vol. 1*]. Rostov-on-Don, North Caucasian Centre of Science of the Higher School of Southern Federal University Publishers: 52–64. (In Russian).

5. Nahm S. *Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same. Patent WO 2015163685 (A1), South Korea, 29.10.2015.*

6. Yamazaki M., Matsuoka T., Yamagiwa K., Ohbayashi K. *Lead-free piezoelectric ceramic composition, piezoelectric element comprising same, knock sensor, and process for production of lead-free piezoelectric ceramic composition. Patent US2012146462 (A1), USA, 23.02.2012.*

7. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Sadykov Kh.A. *Datchik detonatsii. Patent RF № 158291.* [*Knock sensor. Patent of the Russian Federation No 158291*]. Applicant and rights holder Southern Federal University, application number 2015132986. The date of application 6 August 2015, published 27 December 2015. (In Russian).

8. Trofimov A.I. 1994. *Ul'trazvukovye sistemy kontrolya iskrivleniy tekhnologicheskikh kanalov yadernykh reaktorov.* [*Ultrasonic monitoring systems of curvature of technological channels of nuclear reactors*]. Moscow, Energoatomizdat: 230 p. (In Russian).

9. Panich A.A., Marakhovskii M.A., Motin D.V. 2011. [Crystalline and ceramic piezoelectrics]. *Inzhenernyy vestnik Dona*. 15(1): 53–64. (In Russian).

10. *"Avrora-ELMA". P'ezokeramika iz Volgograda. Spravochnyy katalog.* ["*Aurora-ELMA". Piezoceramics from Volgograd. Catalogue*]. Available at: http://avrora-elma.ru/wp-content/themes/aurora/text/piezo_catalog.pdf. (In Russian).

11. *Product CeramTec.* Available at: https://www.ceramtec.com/applications/piezo-applications/sensor-technology/ (accessed 24 October 2017).

12. Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Andryushin K.P. 2009. Production and Dielectric Properties of Lead-Free Ceramics with the Formula $[(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$. *Inorganic Materials*. 45(6): 702–708. doi: 10.1134/S0020168509060211

13. Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Dudkina S.I. 2015. [Influence of nickel oxide on dielectric and piezoelectric parameters of composite materials based on niobates of alkali metals]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 1: 60–64. (In Russian).

14. Yurasov Yu.I. *Avtomaticheskiy izmeritel'nyy stend elektrofizicheskikh parametrov segneto-p'ezomaterialov v shirokom intervale temperatur i chastot. Patent RF № 66552.* [*Automatic measuring bench of electrophysical parameters of ferroelectric materials in a wide range of temperatures and frequencies. Patent of the Russian Federation No 66552*]. Applicant and rights holder South-Russian State Technical University, application number 2007102548. The date of application 23 January 2007, published 21 May 2007. (In Russian).

15. Pavlenko A.V., Yurasov Yu.I. *Avtomaticheskiy stend dlya izmereniya dielektricheskikh parametrov p'ezoelektricheskikh materialov. Patent RF №119894.* [*Automatic test bench for measuring dielectric parameters of piezoelectric materials. Patent of the Russian Federation No 119894*]. Applicant and rights holder Southern Federal University, application number 2012124140. The date of application 8 June 2012, published 27 August 2012. (In Russian).

16. Yurasov Yu.I., Zadorogniy Ya.A., Pavlenko A.V., Verbenko I.A. 2015. *Programma dlya provedeniya issledovaniy datchikov detonatsii na avtomobile VAZ 11183 (Kalina s EBU BOSCH M7.9.7) s ispol'zovaniem ostsillografa OWON PDS5022S. Svidetel'stvo ob ofitsial'noy registratsii programmy dlya EVM RF, № 2015660047.* [*The program for the study of detonation sensors in LADA 11183 (Kalina with electronic control unit BOSCH* M*7.9.7) with use of oscillograph OWON PDS5022S. Certificate oof Russian Federation computer program official registration, No 2015660047*]. (In Russian).

17. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. 2016. [Sensors based on lead-free piezoelectric composed ceramics and testing method]. In: *Keramika i kompozitsionnye*

materialy: Doklady IX Vserossiyskoy konferentsii. [*Ceramics and Composite Materials: Reports of the IX All-Russian Conference (Syktyvkar, 23–26* May *2016)*]. Syktyvkar, Komi Scientific Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences: 452–455. (In Russian).

18. *OST 11 0444-87. Materialy p'ezokeramicheskie. Tekhnicheskie usloviya.* [*Industrial Standard 11 0444-87. Piezoceramic materials. Technical specifications*]. 1987. Moscow, Elektrostandart: 142 p. (In Russian).
19. Singh Rajan, Patro Pankaj K., Kulkarni A.R., Harendranath C.S. 2014. Synthesis of nano-crystalline potassium sodium niobate ceramic using mechanochemical activation. *Ceramics International*. 40: 10641–10647. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.047
20. Yurasov Yu.I., Nazarenko A.V., Verbenko I.A., Polovinkin B.S. 2017. [Dispersion properties of the PZT system, as a template for the lead-free piezoceramics]. In: *Fizika bessvintsovykh p'ezoaktivnykh i rodstvennykh materialov. Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivy razvitiya (LFPM-2017). Vyp. 6: trudy Shestogo Mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo molodezhnogo simpoziuma.* [*Physics of Lead-Free Piezoactive and Related Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development) (LFPM-2017). Iss. 6: Proceedings of the VI International Interdisciplinary Youth Symposium (Rostov-on-Don, Tuapse, Russia,2–6 September 2017).Vol. 2*].Rostov-on-Don,Taganrog, Southern Federal University Publ.: 393–396.(In Russian).
21. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Shmytko I.M., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Yurasov Yu.I., Dudkina S.I. 2013. The PZT system ($PbTi_{x}Zr_{1-x}O_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \leq T \leq 1000$ K) and frequency ($10^{-2} \leq f \leq 10^{7}$ Hz) ranges (Part 4). *Ceramics International*. 39(4): 3979–3986. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.246
22. Yurasov Yu.I., Pavlenko A.V., Verbenko I.A., Sadykov Kh.A., Reznichenko L.A. 2015. [Knock sensors based on lead-free piezoceramics]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov.* 4: 81–83. (In Russian).
23. Belyankova T.I., Kalinchuk V.V., Lyzhov V.A. 2015. [Features of dynamics of three-layer hollow cylinder]. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*. 4: 19–32. (In Russian).

Поступила 28.07.2017