

05;12;08

О повышении гидростатической чувствительности трехкомпонентных пьезокомпозитов

© В.Ю. Тополов, А.В. Турик

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: topolov@phys.rnd.runnet.ru

В окончательной редакции 13 сентября 2000 г.

На основе предложенной модели 1–0–3-пьезокомпозита ”сегнетопьезокерамика–полимер 1–полимер 2” показана возможность достижения величины квадрата гидростатического параметра приема $(Q_h^*)^2 \sim 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, что примерно на порядок превосходит известные оценки для 1–3-композитов. Проанализированы факторы, благоприятствующие повышению $(Q_h^*)^2$ в трехкомпонентных пьезокомпозитах.

Гидростатическая чувствительность гидрофонов, актюаторов и материалов, используемых при их создании, характеризуется параметром приема Q_h^{*1} и пьезокоэффициентами d_h^* и g_h^* . Для материалов с симметрией ∞mm связь между указанными величинами определяется фактором

$$(Q_h^*)^2 = d_h^* g_h^* = (d_{33}^* + 2d_{31}^*)^2 / \varepsilon_{33}^{*\sigma}, \quad (1)$$

названным в англоязычной литературе ”hydrophone figure of merit” (HFOM) [1,2] или ”hydrostatic figure of merit” [3,4] (d_{3j}^* — пьезомодули, $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$ — диэлектрическая проницаемость механически свободного образца). Ранее рассматривались двухкомпонентные 1–3-композиты² ”сегнетопьезокерамика (СПК)–полимер” с $\max(Q_{h,1-3}^*)^2 \approx$

¹ Мы используем звездочку для обозначения эффективных электромеханических констант пьезокомпозита и следующие верхние индексы для обозначения констант компонентов: FC — сегнетопьезокерамика, M — матрица, (n) — n -й компонент матрицы.

² Согласно Ньютону [1], структура композитов характеризуется связностью. Связность двух- или трехкомпонентных композитов обозначается как α - β или α - β - γ соответственно. Целые числа α ; β ; $\gamma = 0 \dots 3$ определяют число осей прямоугольной системы координат ($X_1 X_2 X_3$), вдоль которых первый (α), второй (β) и третий (γ) компоненты распределены непрерывно.

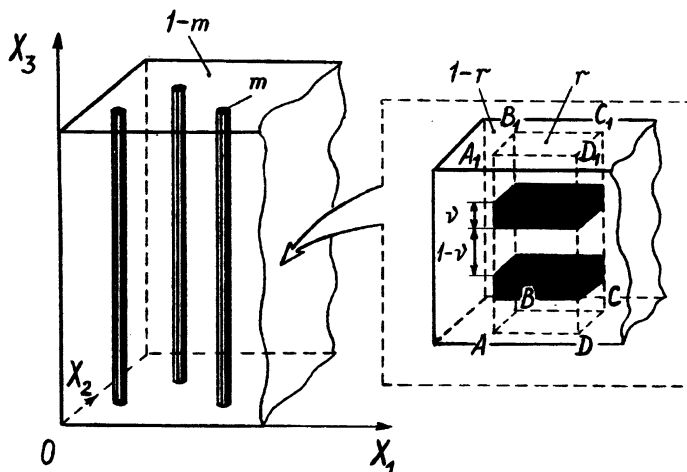


Рис. 1. Схематическое изображение пьезоактивного 1–0–3-композиата. m — объемная концентрация цилиндрических СПК стержней, окруженных 0–3-матрицей (объемная концентрация $1 - m$). На вставке изображен элемент структуры матрицы — прямоугольный параллелепипед $ABCD A_1 B_1 C_1 D_1$ с $AB = BC \ll AA_1$, разбитый на слои полимеров 1 и 2 с относительными толщинами ν и $1 - \nu$ соответственно. r — объемная концентрация элементов типа $ABCD A_1 B_1 C_1 D_1$ в матрице.

$\approx (2000 \dots 4000) \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ [1,3,4] и не анализировались возможности увеличения $(Q_h^*)^2$ путем модификации структуры или введения дополнительных компонентов. Нами была обоснована перспективность создания трехкомпонентных композитов с элементами связности 1–3, обеспечивающих большую анизотропию пьезомодулей d_{3j}^* или пьезокоэффициентов e_{3j}^* [5,6]. В настоящей работе мы предлагаем модель 1–0–3-пьезокомпозита, характеризующегося экстремально высокими по сравнению с $(Q_{h,1-3}^*)^2$ HFOM.

Рассматриваемый композит состоит из протяженных СПК стержней, ориентированных параллельно оси поляризации OX_3 и окруженных пьезопассивной гетерогенной 0–3-матрицей (рис. 1). Матрица состоит из чередующихся слоев аральдита ($n = 1$) и эластомера ($n = 2$), модули упругости которых при комнатной температуре [7,8] связаны

соотношениями

$$c_{11}^{(1)}/c_{11}^{(2)} = 6.84; \quad c_{11}^{(1)}/c_{12}^{(1)} = 1.77; \quad c_{11}^{(2)}/c_{12}^{(2)} = 1.22, \quad (2)$$

а диэлектрические проницаемости — соотношением $\varepsilon_i^{(1)}/\varepsilon_i^{(2)} = 0.80$ ($i = 1; 2; 3$). Эффективные упругие, пьезо- и диэлектрические константы композита определялись как функции m , r и ν путем усреднения констант полимеров в рамках модели [8] для связности 0–3 и последующего усреднения констант СПК и 0–3-матрицы по формулам [7] для связности 1–3. Значения НФОМ $(Q_h^*)^2 = (Q_h^*)^2(m, r, \nu)$ рассчитывались по формуле (1) с использованием эффективных констант композита.

Анализ экспериментальных электромеханических констант многочисленных СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [9,10] и проведенные расчеты НФОМ показывают, что наилучшие результаты достигаются при формировании стержней из ПКР-7М. В этом случае для $0 < r < 1$ и $\nu = \text{const}$ $\max(Q_h^*)^2 > (Q_{h,1-3}^*)^2$, а наибольшее значение $(Q_{h,ext}^*)^2 = 50500 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ соответствует $r = 1$ и $\nu = 0.34$ (рис. 2, а), т.е. переходу от связности 1–0–3 (рис. 1) к 1–2–2. Поведение кривых $(Q_h^*)^2(m, 1, \nu)$, рассчитанных для связности 1–2–2, дополнительно свидетельствует о достижении абсолютного максимума НФОМ вблизи $m = 0.014$ и $\nu = 0.34$ (рис. 2, б). Отметим, что значение $(Q_{h,ext}^*)^2 = 50000 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ ранее считалось наивысшим показателем для 2–2–0-композитов на основе PZT [1], а о НФОМ 1–0–3- или 1–2–2-композитов не сообщалось.

Для выяснения причин появления экстремально высоких значений $(Q_h^*)^2(m, r, \nu)$ преобразуем выражение (1) к виду

$$(Q_h^*)^2 \approx \eta_{elas}^* (e_{33}^*/c_{33}^{*E})^2 / \varepsilon_{33}^{*\sigma}, \quad (3)$$

где $\eta_{elas}^* = \{ [1 + (\beta_{12}^*)^{-1} - 2(\beta_{13}^*)^{-1}] / [1 + (\beta_{12}^*)^{-1} - 2(\beta_{13}^*)^{-1} (\beta_{33}^*/\beta_{13}^*)] \}^2$, $\beta_{jk}^* = c_{11}^{*E}/c_{jk}^{*E}$, c_{jk}^{*E} — модули упругости композита. Формула (3) записана в приближении $|\zeta_e^*| = |e_{33}^*/e_{31}^*| \gg 1$, хорошо выполняющемся для 1–3- [5,6], 1–0–3- и 1–2–2-композитов (кривые 1–3 на рис. 2, с), содержащих СПК стержни и полимерные компоненты. Согласно [7], для связности 1–3 при $m \sim 10^{-2}$ $e_{33}^*/c_{33}^{*E} \sim e_{33}^{FC}/c_{33}^{FC,E}$, а в случае $\varepsilon_{33}^{FC,\sigma} \gg \varepsilon_{33}^{(n)}$ ($n = 1; 2$) $\varepsilon_{33}^{*\sigma} \sim m \varepsilon_{33}^{FC,\sigma}$. Множитель η_{elas}^* связан с упругой анизотропией СПК и гетерогенной матрицы, и его поведение представлено кривыми 4–6 на рис. 2, с. При $m \sim 10^{-2}$ слагаемые $m c_{jk}^{FC,E}$ и $(1-m)c_{jk}^M$, дающие

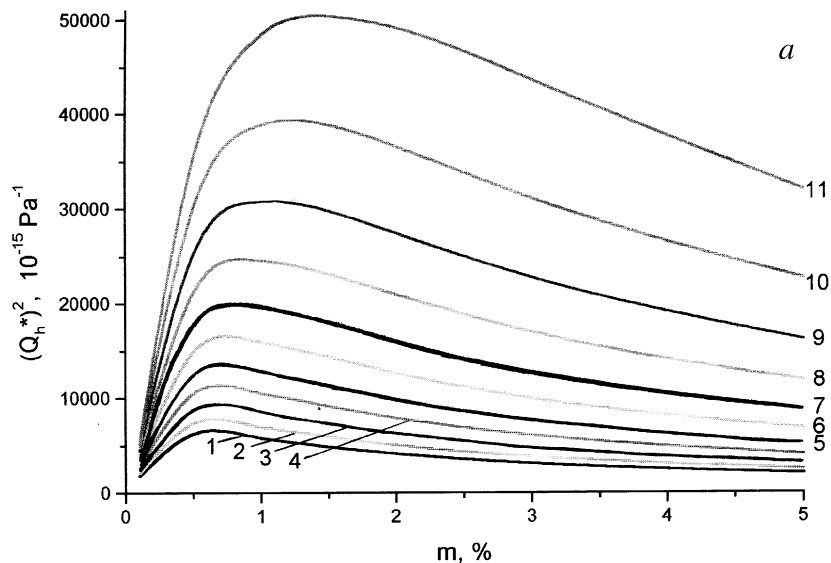


Рис. 2. Фрагменты концентрационных зависимостей $(Q_h^*)^2$ (*a*, *b*), $10^{-3}\zeta_e^*$, η_{elas}^* и e_{33}^*/c_{33}^{*E} (*c*), рассчитанных для композитов "СПК ПКР-7М-аральдит-эластомер" со связностями 1–0–3 и 1–2–2: *a* — кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 соответствуют $r = 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$; всюду $\nu = 0.34$; *b* — кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 соответствуют $\nu = 0.10, 0.20, 0.30, 0.34, 0.40, 0.50, 0.60$; всюду $r = 1$; *c* — 1, 2, 3 — кривые $10^{-3}\zeta_e^*(m, 1, \nu)$ при $\nu = 0.10, 0.34, 0.90$ соответственно; 4, 5, 6 — кривые $\eta_{elas}^*(m, 1, \nu)$ при $\nu = 0.10, 0.34, 0.90$ соответственно; 7, 8, 9 — кривые $e_{33}^*(m, 1, \nu)/c_{33}^{*E}(m, 1, \nu)$ (в пС/Н) при $\nu = 0.10, 0.34, 0.90$ соответственно.

основной вклад в c_{jk}^{*E} от СПК и матрицы соответственно, становятся соизмеримыми по величине, однако отдельные отношения $c_{jk}^{FC,E}/c_{pq}^{FC,E}$ и c_{jk}^M/c_{pq}^M заметно различаются и влияют на η_{elas}^* . Например, у стержней из ПКР-7М $c_{11}^{FC,E}/c_{33}^{FC,E} = 1.06$, $c_{12}^{FC,E}/c_{13}^{FC,E} = 1.01$, а у 2–2-матрицы с $\nu = 0.34$ $c_{11}^M/c_{33}^M = 1.82$ и $c_{12}^M/c_{13}^M = 1.38$. Поведение HFOM из (3) объясняется главным образом конкуренцией концентрационных зависимостей η_{elas}^* и e_{33}^*/c_{33}^{*E} (ср. кривые 4–6 и 7–9 на рис. 2, *c*) при сравнительно слабом росте $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m, 1, \nu)|_{\nu=\text{const}}$. В частности, замена

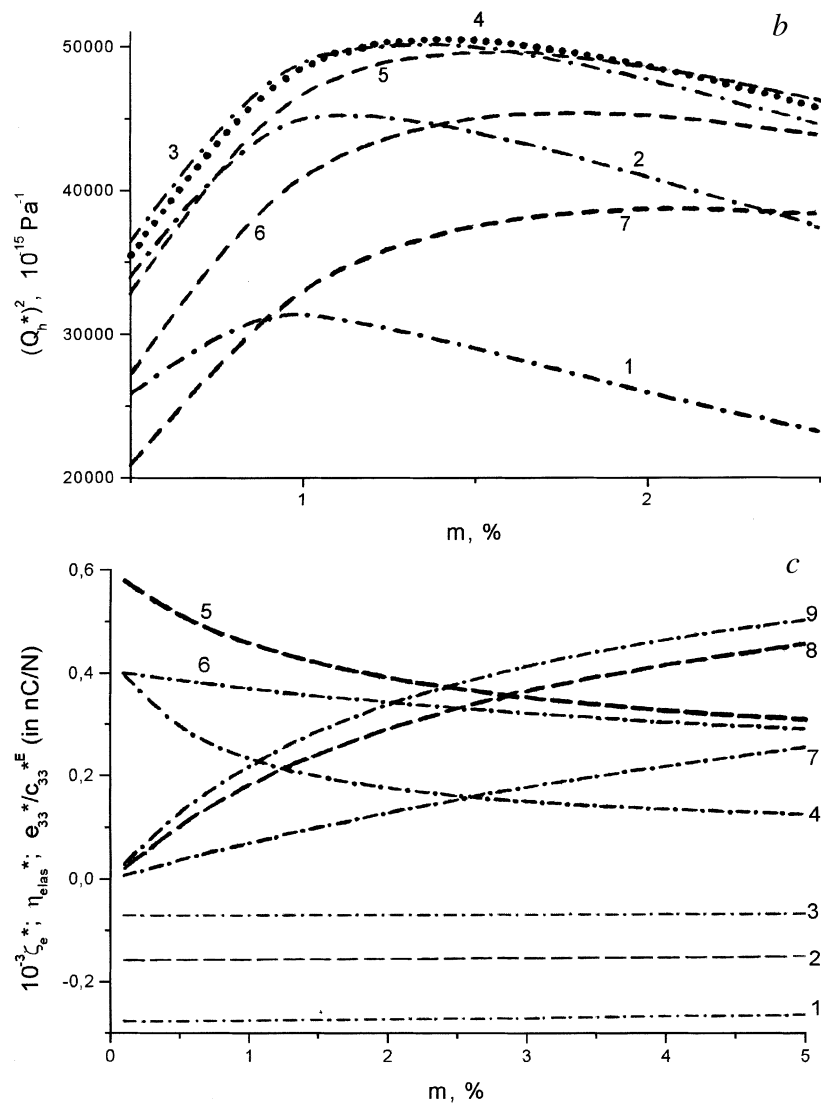


Рис. 2 (продолжение).

СПК ПКР-7М на ПКР-73 в 1–2–2-комPOSITE приводит к понижению HFOM: $(Q_{h,ext}^*)^2 = (Q_h^*)^2 (0.017, 1, 0.33) = 47400 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$. У СПК ПКР-73 $c_{11}^{FC,E}/c_{33}^{FC,E} = 1.20$, $c_{12}^{FC,E}/c_{13}^{FC,E} = 1.06$, а $\varepsilon_{33}^{FC,\sigma}$ в 1.20 раз превышает одноименную константу ПКР-7М, тогда как $e_{33}^{FC}/c_{33}^{FC,E}$ в 1.23 раз меньше, чем у ПКР-7М [10]. При формировании стержней из СПК модифицированного PbTiO_3 $(Q_{h,ext}^*)^2 = 5080 \cdot 10^{-15} \text{ Pa}^{-1}$ вследствие влияния отношений [9] $c_{11}^{FC,E}/c_{33}^{FC,E} = 1.09$, $c_{12}^{FC,E}/c_{13}^{FC,E} = 1.33$ на η_{elas}^* и отношения $e_{33}^{FC}/c_{33}^{FC,E}$, примерно в 5 раз меньше, чем у ПКР-7М.

Таким образом, для предложенной модели пьезокомпозита показано, что при предельном переходе от 0–3- к 2–2-матрице и выборе оптимальных толщин слоев полимеров достигаются наивысшие HFOM. Факторами, активно влияющими на HFOM данного композита, являются анизотропия $|\zeta_e^*| \gg 1$, а также отношения $e_{33}^{FC}/c_{33}^{FC,E}$, $c_{jk}^{FC,E}/c_{pq}^{FC,E}$ и c_{jk}^M/c_{pq}^M . Влияние упругой анизотропии компонентов на HFOM сводится к существенному перераспределению механических и электрических полей внутри композита, и это особенно сильно проявляется при выборе полимеров с заметно различающимися упругими свойствами (см., например, (2)) в качестве компонентов слоистой матрицы.

Список литературы

- [1] *Newnham R.E.* // MRS Bull. 1997. V. 22. N 5. P. 20–33.
- [2] *Sigmund O., Torquato S., Aksay I.A.* // J. Mater. Res. 1998. V. 13. N 4. P. 1038–1048.
- [3] *Hayward G.* // IEEE Trans Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1996. V. 43. N 1. P. 98–107.
- [4] *Bennett J., Hayward G.* // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1997. V. 44. N 3. P. 565–574.
- [5] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 11. С. 65–70.
- [6] *Topolov V.Yu., Turik A.V.* // J. Electroceramics. 1999. V. 3. N 4. P. 347–359.
- [7] *Греков А.А., Крамаров С.О., Курпиенко А.А.* // Механика композитных материалов. 1989. № 1. С. 62–69.
- [8] *Levassort F., Lethiecq M., Certon D., Patat F.* // IEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 1997. V. 44. N 2. P. 445–452.
- [9] *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Gr. III. Bd 18. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1984. 559 p; Bd 28. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1990. 833 p.
- [10] *Topolov V. Yu., Turik A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. N 6. P. 725–737.