

05;12;08

Особенности формирования электромеханических свойств 0—3-комполитов «сегнетопьезокеpамика на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ —полимер»

© С.В. Глушанин, В.Ю. Тополов

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

Поступило в Редакцию 7 декабря 2004 г.

Проанализированы экспериментальные концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})$ и пьезомодуля $d_{33}^*(m_{FC})$ 0—3-комполитов, состоящий из сегнетопьезокеpамических включений с объемной концентрацией m_{FC} и пьезоактивной или пьезопассивной полимерной матрицы. Показано, что оба типа зависимостей при $0.1 < m_{FC} \leq 0.6$ объясняются в рамках новой модели 0—3-комполита, содержащего две системы включений — сферических и цилиндрических (вытянутых вдоль оси поляризации). Установлена важная роль вытянутых включений в формировании пьезо- и диэлектрических свойств 0—3-комполитов „сегнетопьезокеpамика на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ —полимер“ при $m_{FC} \geq 0.2$.

Несмотря на большое число публикаций, появившихся в последние годы в связи с экспериментальными исследованиями [1–4] и прогнозированием [5–10] эффективных физических свойств комполитов „сегнетопьезокеpамика (СПК)—полимер“ со связностью 0—3, до настоящего времени подробно не рассматривалось влияние эволюции микроструктуры на свойства этих материалов. Как правило, анализ упругих, пьезо-, диэлектрических и других свойств подобных комполитов на основе перовскитовых СПК ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , группы PZT, ЦТС, ПКР и др.) проводится в рамках моделей, учитывающих взаимодействие включений заданной формы (сфероид [8–10], параллелепипед [6–8]) с окружающей средой. При этом остается открытым вопрос о том, какие изменения микроструктуры, связанные с увеличением объемной концентрации СПК, оказывают существенное влияние на эффективные свойства. Данный вопрос приобретает актуальность после недавних

экспериментальных исследований [11] взаимосвязи микроструктуры и электромеханических свойств пористых СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, а также после моделирования эффективных свойств пьезоактивных материалов [12] в широком интервале пористости. Настоящее сообщение посвящено исследованию связи между элементами микроструктуры и электромеханическими свойствами 0–3-композиата „СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ –полимер“, а также интерпретации экспериментальных данных [1] в широком интервале объемной концентрации СПК m_{FC} .

Анализ концентрационных зависимостей [1,3] диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})$ механически свободного образца и пьезомодуля $d_{33}^*(m_{FC})$, измеренных на 0–3-композиатах „СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ –70/30 mol.% сополимер фторида винилидена–трифторэтилена (P(VDF)-TrFE)“ (I) и „СПК на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ –фторид винилидена“ (II) при комнатной температуре, указывает на следующее. Изменение отношения диэлектрических проницаемостей $\beta_\epsilon = \epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})/\epsilon_{33}^{*\sigma}(1)$ с увеличением m_{FC} различно для родственных составов I и II, что объясняется сложной зависимостью β_ϵ от направлений поляризации компонентов и технологии получения данных композиатов. Аналогичные различия установлены и для $\beta_d = d_{33}^*(m_{FC})/d_{33}^*(1)$. В то же время численные оценки β_ϵ и β_d , полученные нами в рамках модели [9] 0–3-композиата со сферическими СПК включениями для составов, аналогичных¹ I или II, свидетельствуют о хорошем согласовании расчетных и экспериментальных [1,3] данных только при $m_{FC} \leq 0.1$. Причина такого поведения β_ϵ и β_d , по нашему мнению, связана с неучетом особенностей микроструктуры 0–3-композиата при увеличении m_{FC} [15]. Ниже будет показано, какие изменения микроструктуры влияют на зависимости $\beta_\epsilon(m_{FC})$ и $\beta_d(m_{FC})$.

¹ Отметим, что в литературе отсутствуют полные наборы электромеханических констант СПК PKI 502, APC 850 (на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ и 70/30 mol.% P(VDF)-TrFE — компонентов, использовавшихся в работах [1,3]. Для расчетов нами использовались экспериментальные константы СПК PZ 27 [13] типа Navy II (т.е. из той же группы, что и PKI 502) и 75/25 mol.% P(VDF)-TrFE [14], соответствующие комнатной температуре. Отношения $d_{33}^*(1)/\epsilon_{33}^{*\sigma}(1)$, $d_{33}^*(0)/d_{33}^*(1)$ и $\epsilon_{33}^{*\sigma}(0)/\epsilon_{33}^{*\sigma}(1)$, рассчитанные на основе данных по PZ 27 и 75/25 mol.% P(VDF)-TrFE [13,14], близки к определенным экспериментально [1]. Добавим, что ранее [5] предпринималась попытка интерпретации экспериментальных зависимостей $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})$ и $d_{33}^*(m_{FC})$ из работы [1] с использованием констант СПК PZT-7A и P(VDF)-TrFE без указания молярной концентрации. То обстоятельство, что приведенные в работе [5] константы P(VDF)-TrFE существенно отличаются от констант 75/25 mol.% P(VDF)-TrFE [14] (например, модули упругости этих сополимеров различаются примерно в два раза), является причиной неустраиваемых расхождений [5] между расчетными и экспериментальными значениями $d_{33}^*(m_{FC})$ 0–3-композиата I при $m_{FC} \geq 0.15$.

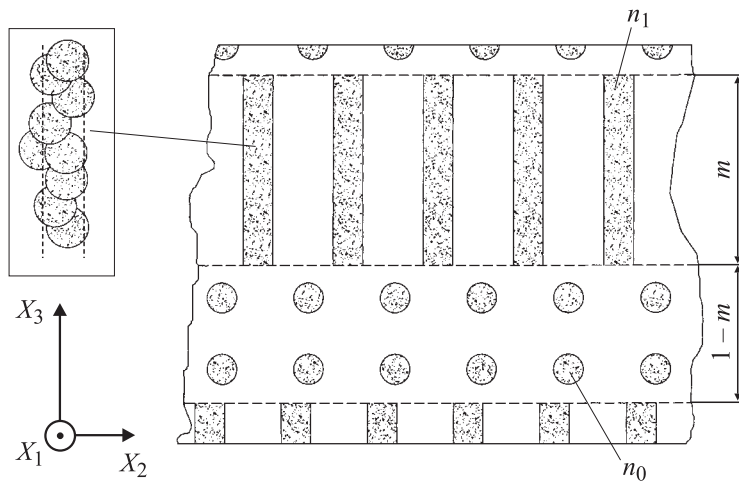


Рис. 1. Схематическое изображение структуры 0–3-композиата „СПК–полимер“. m — объемная концентрация слоев, содержащих СПК стержни (n_1 — объемная концентрация стержней внутри слоев данного типа), $1 - m$ — объемная концентрация слоев, содержащих СПК сферические включения (n_0 — объемная концентрация сферических включений внутри слоев данного типа). На вставке слева изображен фрагмент стержня, содержащего большое число близко расположенных СПК включений сферической формы.

Предполагается, что 0–3-композиат содержит два типа слоев (рис. 1), чередующихся вдоль оси поляризации OX_3 . Слой с объемной концентрацией $1 - m$ имеет ячеистую структуру и характеризуется системой изолированных сферических включений с достаточно малой объемной концентрацией n_0 . В слое с объемной концентрацией m сферические включения сближаются и образуют структуру, подобную цилиндрическому стержню (см. вставку на рис. 1), что благоприятствует поляризации композиита. При этом электромеханические свойства подобных образований считаются практически совпадающими со свойствами СПК вследствие малой объемной доли полимерного компонента в них и непрерывности цепочки СПК включений вдоль оси OX_3 . Величина n_1 может варьироваться от 0 до $\pi/4$ (наибольшее значение равно отношению площади круга, вписанного в квадрат в плоскости X_1OX_2 , к площади этого квадрата). Объемная концентрация СПК в данном композиите

равна $m_{FC} = n_1 m + n_0(1 - m)$, а его эффективные электромеханические свойства определяются в три этапа. Усреднение по n_0 проводится по формулам [16], а усреднение по n_1 — по формулам [17]. Наконец, в ходе усреднения по m электромеханических свойств рассмотренных выше слоев по формулам [18] определяется полный набор упругих, пьезо- и диэлектрических констант исследуемого композита (рис. 1) со связностью 0–3 и симметрией $\infty m m$.

Результаты расчетов концентрационных зависимостей $\beta_\epsilon(m_{FC})$ и $\beta_d(m_{FC})$ и соответствующие экспериментальные значения для композита I приведены на рис. 2. Присутствие двух пьезоактивных компонентов (рис. 2, *a, b*) способствует изменению пьезомодуля $d_{33}^*(m_{FC})$ в более широком интервале, что объясняется разными знаками пьезомодулей компонентов ($\text{sgn } d_{33}^*(0) = -\text{sgn } d_{33}^*(1)$ [1,13,14]) и электромеханическим взаимодействием компонентов. Наряду с этим диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})$ изменяется практически одинаково (рис. 2, *a, c*) независимо от пьезоактивности полимера. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений β_ϵ и β_d позволяет сделать вывод о важной роли вытянутых СПК включений (см. слои с объемной концентрацией m на рис. 1) в формировании концентрационных зависимостей $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m_{FC})$ и $d_{33}^*(m_{FC})$ 0–3-композита I. Даже при объемных концентрациях СПК $m_{FC} = 0.2-0.3$ параметр концентрации подобных включений может составлять $n_1 \approx 0.3-0.4$ при концентрации слоев $m \approx 0.5-0.7$. С увеличением m_{FC} до 0.6 величина m возрастает примерно до 0.9–0.95, т.е. структура композита становится похожей на структуру типа 1–3. Меньшие значения m , соответствующие экспериментальным β_ϵ и β_d для композита с пьезопассивной матрицей при $m_{FC} \geq 0.3$ (рис. 2, *c, d*), а также более слабая корреляция между значениями m , соответствующими β_ϵ и β_d при $n_1 = \text{const}$, косвенно указывают на менее благоприятные условия поляризации по сравнению с композитом, имеющим пьезоактивную матрицу. Нельзя не отметить также, что в композите I с наибольшей объемной концентрацией $m_{FC} \approx 0.6$ экспериментально не удалось обнаружить непрерывного расположения СПК частиц по толщине образца вдоль оси поляризации, т.е. наблюдается связность 0–3 [1].

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о применимости новой модели для описания электромеханических свойств 0–3-композитов на основе СПК с помощью системы параметров концентрации. Расчет и последующий анализ полученных данных показывают, что в интервале объемных концентраций СПК $0.2 \leq m_{FC} \leq 0.6$ проявляется большая чувствительность пьезо-

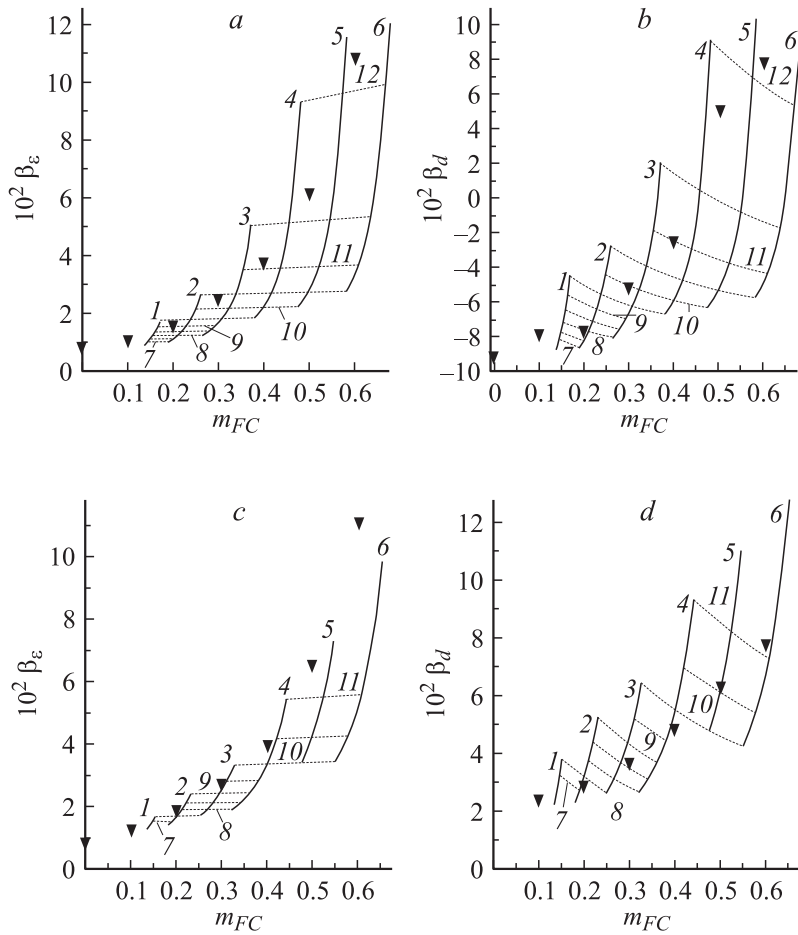


Рис. 2. Концентрационные зависимости $10^2\beta_\epsilon$ (a, c) и $10^2\beta_\delta$ (b, d), рассчитанные для 0–3-композитов „СПК PZ 27–75/25 mol.% P(VDF)-TrFE“ с компонентами, поляризованными в одном направлении (a, b), и при наличии пьезопассивного полимерного компонента (c, d). Всюду $n_0 = 0.10$. Кривые 1–6 построены для $n_1 = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ соответственно. Пунктирные линии 7–12 построены для $m = 0.45, 0.55, 0.65, 0.75, 0.85, 0.95$ соответственно. Треугольниками обозначены экспериментальные значения β_ϵ и β_δ из работы [1].

и диэлектрических свойств композитов вдоль оси поляризации к изменению параметров системы вытянутых СПК включений (рис. 1). Этот микроструктурный фактор, а также пьезоактивность полимерной матрицы должны учитываться при создании новых высокоэффективных пьезокомпозитов типа 0–3.

Авторы выражают благодарность проф. А.В. Турику (Россия) и Dr. M. Kamlah (ФРГ) за постоянный интерес к тематике исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант А04–2.9–141).

Список литературы

- [1] Ng K.L., Chan H.L.W., Choy C.L. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 2000. V. 47. N 6. P. 1308–1315.
- [2] Fang D.-N., Soh A.K., Li C.-Q., Jiang B. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. N 21. P. 5281–5288.
- [3] Venkatragavaraj E., Satish B., Vinod P.R., Vijaya M.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. N 4. P. 487–492.
- [4] Chiang C.K., Papielarz R. // Ferroelectrics. 2002. V. 275. N 1–4. P. 1–9.
- [5] Nan C.-W., Weng G.J. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 1. P. 416–423.
- [6] Levassort F., Topolov V.Yu., Lethiecq M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. N 16. P. 2064–2068.
- [7] Bowen C.R., Topolov V.Yu. // Acta Mater. 2003. V. 51. N 17. P. 4965–4976.
- [8] Соколкин Ю.В., Паньков А.А. Электроупругость пьезокомпозитов с нерегулярными структурами. М.: Физматлит, 2003. 176 с.
- [9] Глушанин С.В., Тополов В.Ю., Криворучко А.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 20. С. 69–75.
- [10] Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2139–2142.
- [11] Kara H., Ramesh R., Stevens R., Bowen C.R. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr. 2003. V. 50. N 3. P. 289–296.
- [12] Воронцов А.А., Глушанин С.В., Тополов В.Ю., Панич А.Е. // Перспективні задачі інженерної науки: Збір. наук. праць / Під ред. В.І. Большакова. Вип. 5. Дніпропетровськ: Gaudeamus, 2003. С. 107–114.
- [13] Algueró M., Alemany C., Pardo L. // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 87. N 2. P. 209–215.
- [14] Taunantang H., Guy I.L., Chan H.L.W. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. N 1. P. 484–489.

- [15] *Chan H.L.W., Chen Y., Choy C.L.* // IEEE Trans. Dielec. a. Elec. Insulation. 1996. V. 3. N 6. P. 800–805.
- [16] *Тополов В.Ю., Глушанин С.В.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 7. С. 38–45.
- [17] *Греков А.А., Крамаров С.О., Куприенко А.А.* // Механика композитных материалов. 1989. № 1. С. 62–69.
- [18] *Хорошун Л.П., Маслов Б.П., Лещенко П.В.* Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наук. думка, 1989. 208 с.