

05;08;12

Пористые пьезокомпози́ты с экстремально высокими параметрами приема

© В.Ю. Тополов, А.В. Турик

Ростовский государственный университет,
344004 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: topolov@phys.rnd.runnet.ru

(Поступило в Редакцию 13 ноября 2000 г.)

Исследовано влияние электромеханических свойств и пористости компонентов на параметры приема Q_{33}^* и Q_h^* модифицированных волокнистых композитов, содержащих сегнетопьезокерамики с большим отношением пьезокоэффициента e_{33}^{FC} к модулю упругости $\epsilon_{33}^{FC,E}$. Рассмотрены структуры пор, при формировании которых в полимерных матрицах 1–0–3-композитов достигаются значения $(Q_{33}^*)^2 \approx (Q_h^*)^2 \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, значительно превышающие соответствующие параметры известных трехкомпонентных композитов.

Композиты на основе сегнетопьезокерамических (СПК) материалов характеризуются разнообразными физическими свойствами, важными для практических применений. Среди двухкомпонентных пьезоактивных композитов наиболее распространенными являются волокнистые, представляющие собой систему протяженных СПК стержней в полимерной матрице и имеющие связность 1–3. Целые α_1 ; $\alpha_2 = 0 \dots 3$ в связности $\alpha_1 - \alpha_2$ определяют [1,2] число осей прямоугольной системы координат $(X_1 X_2 X_3)$, вдоль которых первый (α_1) и второй (α_2) компоненты распределены непрерывно. Многочисленные экспериментальные и теоретические работы показывают, что 1–3-композитам на основе СПК свойственно немонотонное концентрационное поведение всех четырех типов пьезоэлектрических коэффициентов: d_{ij}^* [3], e_{ij}^* [3–6], g_{ij}^* [7] и h_{ij}^* [4], планарного k_p^* и толщинного k_t^* коэффициентов электромеханической связи [3–6,8], анизотропии пьезокоэффициентов $\zeta_e^* = e_{33}^*/e_{31}^* = h_{33}^*/h_{31}^*$ и $\zeta_d^* = d_{33}^*/d_{31}^* = g_{33}^*/g_{31}^*$ [3,6], параметров приема Q_{33}^* , Q_h^* [9–13] и других эффективных констант. Для композитов, поляризованных вдоль оси OX_3 (симметрия ∞mm), квадраты параметров приема определяются по формулам

$$\begin{aligned} (Q_{33}^*)^2 &= d_{33}^* g_{33}^* = (d_{33}^*)^2 / \epsilon_{33}^{*\sigma}, \\ (Q_h^*)^2 &= d_h^* g_h^* = (d_h^*)^2 / \epsilon_{33}^{*\sigma}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $d_h^* = d_{33}^* + 2d_{31}^*$, $g_h^* = g_{33}^* + 2g_{31}^*$ — гидростатические пьезокоэффициенты, $\epsilon_{33}^{*\sigma}$ — диэлектрическая проницаемость механически свободного образца.

Q_{33}^* и Q_h^* из (1) связаны с удельной мощностью и оттономением сигнал–шум пьезоэлементов, а d_h^* и g_h^* характеризуют гидростатическую чувствительность этих элементов и пьезотехнических устройств. Установлено, что максимумы концентрационных зависимостей $(Q_{33}^*)^2(m)$ и $(Q_h^*)^2(m)$ 1–3-композитов ”СПК стержни на основе $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (объемная концентрация m)–полимерная матрица (объемная концентрация $1 - m$)” в десятки раз превышает $(Q_{33}^*)^2(1)$ и $(Q_h^*)^2(1)$ соответственно; для различных 1–3-композитов $\max(Q_h^*)^2_{1-3}(m) \approx 2000 \dots 9500$,

$\max(Q_{33}^*)^2_{1-3}(m) \approx 20000 \dots 50000$ (в 10^{-15} Pa^{-1}) [9,11,13,14].¹ Расчетные $|\zeta_e^*|$, $|\zeta_d^*|$ [6] и g_h^* [9,11,13] 1–3-композитов зачастую значительно превосходят соответствующие экспериментальные величины $e_{33}^{FC}/|e_{31}^{FC}|$, $d_{33}^{FC}/|d_{31}^{FC}|$ и $g_{33}^{FC} + 2g_{31}^{FC}$ СПК, а усложнение микрогеометрии композитов может приводить к повышению g_h^* и g_{33}^* более чем на порядок по сравнению с $g_{33}^{FC} + 2g_{31}^{FC}$ g_{33}^{FC} [15] соответственно (здесь и в дальнейшем верхний индекс FC , означающий ”ferroelectric ceramics”, приписывается электромеханическим константам СПК, используемым в качестве компонентов рассматриваемых композитов). Перечисленные выше особенности эффективных параметров волокнистых и родственных двухкомпонентных композитов являются важными для применений этих материалов в различных пьезопреобразователях, гидроакустических, медицинских и других устройствах.

Перспективность создания трехкомпонентных композитов, содержащих СПК стержни как неотъемлемую часть структуры, обсуждалась нами в работах [16–18]. В частности, было показано [18], что для связности 1–0–3 (СПК стержни в полимерной 0–3-матрице) можно получить $(Q_h^*)^2_{1-0-3} > 10000 (\text{PPa})^{-1}$, а для 1–2–2 (СПК стержни в полимерной 2–2-матрице) — достичь $(Q_h^*)^2_{1-2-2} = 50500 (\text{PPa})^{-1}$, что превышает рекордное для трехкомпонентных композитов (связность 2–2–0) значение $(Q_h^*)^2_{2-2-0} = 50000 (\text{PPa})^{-1}$ [2]. Наряду с этим большой интерес представляют результаты исследования влияния пор различной формы на эффективные свойства СПК [19–22] и полимерных [12] материалов. Несмотря на приближенность методов усреднения, применяемых к СПК или полимерным средам с порами, а также значительные различия между упругими (по меньшей мере в 10^3 раз) и диэлектрическими (примерно в $10 \dots 10^3$ раз) свойствами твердых компонентов (СПК или полимеров) и воздуха, результаты расчетов в ряде случаев хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Такое согласова-

¹ Следуя [2,10,11,14], мы будем выражать $(Q_{33}^*)^2$ и $(Q_h^*)^2$ для различных связностей в 10^{-15} Pa^{-1} и в дальнейшем в компактной форме записывать в $(\text{PPa})^{-1}$.

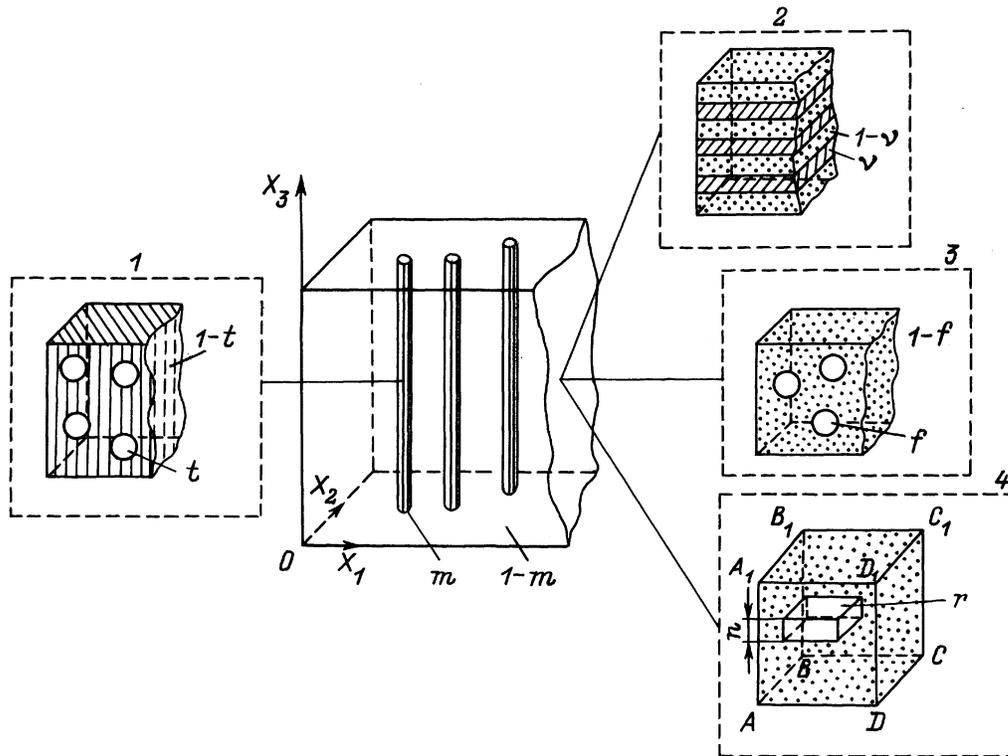


Рис. 1. Схема композита с элементами связности (1–3). Объемная концентрация сферических пор внутри стержней равна t , а внутри окружающей стержни матрицы — f (сферические поры) или nr (поры в виде прямоугольного параллелепипеда, ориентированные внутри кубической ячейки Банно [20,21] $ABCD A_1 B_1 C_1 D_1$, как показано на вставке 4), где n и r — параметры концентрации, равные отношению высоты параллелепипеда к длине ребра куба $|AA_1|$ и отношению площади основания параллелепипеда к площади грани куба $|AB| \cdot |BC|$ соответственно. На вставке 2 v и $1-v$ — объемные концентрации слоев 1-го и 2-го типов соответственно.

ние имеет место для пористых сред, рассматриваемых как композиты со связностью 0–3 (т.е. содержащие закрытые поры) [19,20] или 3–3 (т.е. с открытыми порами) [21]. В [12] рассмотрена возможность значительного повышения параметров приема волокнистых композитов по сравнению с $d_{33}^{FC} g_{33}^{FC}$ и $d_h^{FC} g_h^{FC}$ за счет создания в полимерной матрице системы пор сложной конфигурации, обуславливающих отрицательные значения коэффициентов Пуассона σ_{13}^M матрицы и неоднородные поля внутренних механических напряжений. Рассчитанные при оптимизации структуры 1–0–3-композита "стержни из СПК PZT–5A-матрица из полиуретана с коническими порами" $\max(Q_h^*)_{GT}^2 = 2.200 \cdot 10^6 (\text{PPa})^{-1}$ для $\sigma_{13}^M > 0$ и $\max(Q_h^*)_{GT}^2 = 5.655 \cdot 10^6 (\text{PPa})^{-1}$ для $\sigma_{13}^M < 0$ [12] на два–три порядка выше $(Q_h^*)^2$ используемых практически композитных материалов на основе $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [2,14]. Отмеченный выше количественный скачок от $(Q_h^*)_{1-3}^2 \sim (10^3 \dots 10^4) (\text{PPa})^{-1}$ к $(Q_h^*)_{1-2-2}^2 \sim 5 \cdot 10^4 (\text{PPa})^{-1}$, связанный с модификацией волокнистой структуры без учета пористости [18], а также единственные в своем роде данные [12] по $(Q_h^*)^2$ пористых 1–0–3-композитов с $\text{sgn} \sigma_{13}^M = \pm 1$ являются важными стимулами для продолжения работы по прогнозированию эффективных свойств трехкомпонентных

композитов. Цель настоящей работы — развитие и обобщение представлений [18] и анализ факторов, способствующих увеличению параметров приема и гидростатической чувствительности пористых пьезокомпозитов с элементами связности 1–3.

В предлагаемой нами модели композит состоит из протяженных цилиндрических пьезоактивных стержней, ориентированных параллельно оси поляризации Ox_3 и окруженных непьезоэлектрической матрицей (рис. 1). Последовательно рассматриваются случаи пористых СПК стержней (связности 0–3, вставка 1 на рис. 1), окруженных однородной полимерной матрицей, и СПК стержней, окруженных гетерогенной полимерной матрицей. Гетерогенная матрица может содержать слои двух полимеров (связность 2–2, вставка 2 на рис. 1), состоять из полимера с воздушными порами в форме сферы или параллелепипеда (ячеистая матрица со связностью 0–3, вставки 3, 4 на рис. 1) или быть слоисто-пористой. В последнем случае предполагается чередование слоев пористого и однородного полимеров одинакового химического состава, причем границы раздела слоев ориентируются параллельно плоскости $X_1 O X_2$. Эффективные константы рассматриваемых пористых композитов определяются в два этапа. На первом этапе путем

Таблица 1. Электромеханические константы сегнетокерамических и полимерных компонентов, измеренные при комнатной температуре

СПК	$c_{11}^{FC,E}$, 10^{10} Па	$c_{12}^{FC,E}$, 10^{10} Па	$c_{13}^{FC,E}$, 10^{10} Па	$c_{33}^{FC,E}$, 10^{10} Па	$c_{44}^{FC,E}$, 10^{10} Па	e_{31}^{FC} , C/m ²	e_{33}^{FC} , C/m ²	e_{15}^{FC} , C/m ²	$\varepsilon_{11}^{FC,\xi}/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^{FC,\xi}/\varepsilon_0$	$d_{33}^{FC,FC}$, (PPa) ⁻¹	$d_{h}^{FC,FC}$, (PPa) ⁻¹
ПКР-7М [25]	13.3	9.2	9.1	12.5	2.28	-9.5	31.1	20.0	1980	1810	13000	84
PZT-5A [12,27]	12.1	7.54	7.52	11.1	2.11	-5.4	15.8	12.3	916	830	9300	67
Полимер	c_{11}^p , 10^{10} Па	c_{12}^p , 10^{10} Па	$\varepsilon_{kk}^p/\varepsilon_0$, $k = 1; 2; 3$									
Эластомер [9]	0.114	0.0931	5.0									
Аральдит [26]	0.78	0.44	4.0									
Полиуретан	0.442	0.260	3.5									

усреднения упругих $c_{ab}^{FC,E}$, пьезоэлектрических e_{ij}^{FC} и диэлектрических $\varepsilon_{kk}^{FC,\xi}$ констант СПК или упругих c_{ab}^p и диэлектрических ε_{ff}^p констант полимера по формулам для связностей 0–3 (метод самосогласования для пьезопассивных [23] и пьезоактивных [24] сред) определяются эффективные константы сред со сферическими порами (вставки 1, 3 на рис. 1). Эффективные константы 2–2-матрицы (вставка 2 на рис. 1) рассчитываются по формулам [17,25] для слоистых сред, а эффективные константы 0–3-матрицы с порами в форме параллелепипеда (вставка 4 на рис. 1) — с помощью матричного метода [3,26]. На втором этапе путем усреднения констант стержней и матрицы по методу самосогласования [9] для связности 1–3 определяются эффективные модули упругости c_{ab}^{*E} , пьезокоэффициенты e_{ij}^* , d_{ij}^* и диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{ff}^{*\sigma}$ модифицированного волокнистого композита. Полученные эффективные константы используются в дальнейшем для определения его параметров приема из (1) и других свойств.

Анализ экспериментальных данных по $c_{ab}^{FC,E}$, e_{ij}^{FC} , $\varepsilon_{kk}^{FC,\xi}$, c_{ab}^p , ε_{kk}^p [25,27] и результатов расчетов [18] показывает, что максимумы $(Q_{33}^*)^2$ и $(Q_h^*)^2$ достигаются при концентрации СПК стержней $m \ll 1$. Вследствие малости m и наблюдающейся при этом большой анизотропии $|\zeta_e^*| \gg 1$ [4,6,18] выражения (1) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} (Q_h^*)^2 &\approx \eta_{\text{elas},h}^* (e_{33}^*/c_{33}^{*E})^2 / \varepsilon_{33}^{*\sigma} \\ &\approx \eta_{\text{elas},h}^* [me_{33}^{FC} / (mc_{33}^{FC,E} + c_{33}^M)]^2 / (m\varepsilon_{33}^{FC,\sigma}), \\ (Q_{33}^*)^2 &\approx (\eta_{\text{elas},33}^* / \eta_{\text{elas},h}^*) (Q_h^*)^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_{\text{elas},h}^* &= \{ [1 + (\beta_{12}^*)^{-1} - 2(\beta_{13}^*)^{-1}] / [1 + (\beta_{12}^*)^{-1} - 2(\beta_{13}^*)^{-1} (\beta_{33}^* / \beta_{13}^*)] \}^2, \\ \eta_{\text{elas},33}^* &= \{ [1 + (\beta_{12}^*)^{-1}] / [1 + (\beta_{12}^*)^{-1} - 2(\beta_{13}^*)^{-1} (\beta_{33}^* / \beta_{13}^*)] \}^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$\beta_{ab}^* = c_{11}^{*E} / c_{ab}^{*E}$, c_{33}^M — модуль упругости матрицы.

Из формул (2) следует, что на параметры приема композита влияют отношение

$$\gamma = me_{33}^{FC} / (mc_{33}^{FC,E} + c_{33}^M), \quad (4)$$

диэлектрическая проницаемость СПК $\varepsilon_{33}^{FC,\sigma}$ и различия между модулями упругости СПК стержней $c_{ab}^{FC,E}$ и матрицы c_{ab}^M . Среди СПК со структурой типа перовскита [25,27] ПКР-7М (один из составов, объединяемых аббревиатурой ПКР — ”пьезокерамика ростовская”) обладает наибольшим отношением $e_{33}^{FC} / c_{33}^{FC,E}$ при комнатной температуре, что приводит к высоким значениям γ из (4) при $m \ll 1$. Для слоистой структуры эластомер–аральдит (вставка 2 на рис. 1) характерны значительные различия между c_{11}^M / c_{33}^M и c_{12}^M / c_{13}^M [18], что способствует увеличению $\eta_{\text{elas},h}^*$ и $\eta_{\text{elas},33}^*$ из (3). Далее мы рассмотрим влияние пор стержней и матрицы, а также формы пор матрицы на параметры (1) композита на основе СПК ПКР-7М. Используемые для расчетов и дальнейшего сравнения электромеханические константы СПК и полимеров приведены в табл. 1.

Введение содержащих сферические поры СПК стержней в однородную полимерную матрицу (вставка 1 на рис. 1) приводит к росту $e_{33}^{FC} / c_{33}^{FC,E}$ и, как следствие, к увеличению отношения e_{33}^* / c_{33}^{*E} и гидростатического пьезокоэффициента g_h^* 0–1–3-композиата. Эти обстоятельства, а также сохранение большой анизотропии $|\zeta_e^*| \geq 10^2$ при $m \ll 1$ способствует в соответствии с формулами (2), (3) повышению $\max(Q_h^*)_{0-1-3}^2(m, t)$ и $\max(Q_{33}^*)_{0-1-3}^2(m, t)$ (рис. 2, a, b) по сравнению с соответствующими $\max(Q_h^*)_{1-3}^2(m) = 6240$ (PPa)⁻¹ и $\max(Q_{33}^*)_{1-3}^2(m) = 6.24 \cdot 10^5$ (PPa)⁻¹, рассчитанными для 1–3-композиата ”СПК ПКР-7М–эластомер”. Однако повышение параметров (1) 0–1–3-композиата с пористыми СПК стержнями не столь ощутимо, как при окружении сплошных СПК стержней того же состава гетерогенной (слоистой [18] или пористой) полимерной матрицей. Данное положение подтверждается результатами расчетов $(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ для 1–0–3-композиатов со сферическими порами, распределенными как по всей полимерной матрице (вставка 3 на рис. 1 и рис. 2, c, d),

Таблица 2. Корреляция между упругими свойствами слоисто-пористой матрицы, коэффициентом $\eta_{elas,h}^*$ из (3) и максимумами функций $(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, \nu, f)$ и $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2(m, \nu, f)$, рассчитанными для 1–0–3-компози́та ”стержни из СПК ПКР-7М–слоисто-пористая матрица из эластомера со сферическими порами”

f	0.90		0.80			0.70		
	ν							
ν	0.10	0.20	0.10	0.20	0.30	0.10	0.20	0.30
c_{11}^M/c_{12}^M	1.71	1.88	1.52	1.69	1.80	1.43	1.57	1.67
c_{11}^M/c_{13}^M	3.15	4.86	2.07	2.81	3.19	1.71	2.14	2.50
c_{11}^M/c_{33}^M	2.45	3.59	1.61	2.09	2.43	1.34	1.60	1.78
$\eta_{elas,h}^*$	0.552	0.657	0.339	0.465	0.528	0.250	0.331	0.401
$\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$, (PPa) ⁻¹	$4.94 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^6$	$1.67 \cdot 10^5$	$4.00 \cdot 10^5$	$6.10 \cdot 10^5$	$7.97 \cdot 10^4$	$1.89 \cdot 10^5$	$3.10 \cdot 10^5$
$\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$, (PPa) ⁻¹	$1.38 \cdot 10^6$	$2.09 \cdot 10^6$	$9.76 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^6$	$1.72 \cdot 10^6$	$8.31 \cdot 10^5$	$1.04 \cdot 10^6$	$1.25 \cdot 10^6$

f	0.60				0.50				
	ν								
ν	0.10	0.20	0.30	0.40	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
c_{11}^M/c_{12}^M	1.37	1.48	1.57	1.64	1.33	1.42	1.49	1.56	1.62
c_{11}^M/c_{13}^M	1.53	1.80	2.04	2.23	1.42	1.60	1.76	1.89	1.99
c_{11}^M/c_{33}^M	1.20	1.35	1.46	1.53	1.12	1.21	1.28	1.32	1.33
$\eta_{elas,h}^*$	0.175	0.254	0.291	0.335	0.137	0.181	0.225	0.242	0.268
$\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$, (PPa) ⁻¹	$4.47 \cdot 10^4$	$1.01 \cdot 10^5$	$1.64 \cdot 10^5$	$2.29 \cdot 10^5$	$2.77 \cdot 10^4$	$5.73 \cdot 10^4$	$9.10 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^5$	$1.56 \cdot 10^5$
$\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$, (PPa) ⁻¹	$7.62 \cdot 10^5$	$9.00 \cdot 10^5$	$1.03 \cdot 10^6$	$1.18 \cdot 10^6$	$7.18 \cdot 10^5$	$8.10 \cdot 10^5$	$9.07 \cdot 10^5$	$1.00 \cdot 10^6$	$1.09 \cdot 10^6$

Примечание. Коэффициент $\eta_{elas,h}^*$ из (3) рассчитан для объемных концентраций (m_j, ν, f) , соответствующих $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$. Средняя пористость матрицы задается в интервале $0 < \nu f \leq 0.25$.

так и по слоям одного типа (табл. 2). В последнем случае слоисто-пористая матрица из эластомера имеет структуру, показанную на вставке 2 к рис. 1, а слои с объемной концентрацией ν содержат поры с объемной концентрацией f , как показано на вставке 3 к рис. 1.

Расчетные значения $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = (Q_h^*)_{1-0-3}^2(m_0, f)$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2 = (Q_{33}^*)_{1-0-3}^2(m_0, f)$, 1–0–3-компози́тов ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из эластомера со сферическими порами” при $f = \text{const}$ коррелируют с отношениями $c_{11}^M/c_{12}^M = c_{11}^M/c_{13}^M = c_{33}^M/c_{13}^M$ модулей упругости изотропной пористой матрицы и со значениями $\eta_{elas,h}^*$ из (3). Увеличение f , например, от 0.05 до 0.25 сопровождается монотонным возрастанием c_{33}^M/c_{13}^M от 1.30 до 1.59, $\eta_{elas,h}^*(m_0, f)$ — от 0.0721 до 0.109 и значений $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$, как показано на рис. 2, c, d. Одна из причин корреляции данных концентрационных зависимостей связана с важной ролью коэффициента $\eta_{elas,h}^*$ в определении параметра $(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ согласно (2) и в связи с тем, что $\eta_{elas,h}^*$ по формуле (3) существенно зависит от отношения $\beta_{33}^*/\beta_{13}^*$, сводящегося при $m_0 \sim 10^{-2}$ и $f = \text{const}$ к равенству

$$\beta_{33}^*/\beta_{13}^* \approx c_{13}^M/c_{33}^M. \quad (5)$$

Аналогичные рассуждения имеют смысл и для коэффициента $\eta_{elas,33}^*$ из (3), влияющего наряду с $\eta_{elas,h}^*$

на $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ (см. формулы (2)) и расчетные значения $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$.

Представленные в табл. 2 результаты расчетов свидетельствуют о существенном увеличении значений $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ по сравнению с приведенными на рис. 2, c, d за счет различий между отношениями модулей упругости слоисто-пористой матрицы c_{11}^M/c_{12}^M , c_{11}^M/c_{13}^M и c_{11}^M/c_{33}^M . Сравнение расчетных данных из табл. 2 для различных концентраций (m_j, ν, f) , соответствующих $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$, показывает, что из вышеупомянутых c_{11}^M/c_{ab}^M наиболее сильно на $\eta_{elas,h}^*$ из (3) и параметры (1) влияет c_{11}^M/c_{33}^M и несколько слабее c_{11}^M/c_{13}^M . Это влияние напрямую связано с соотношением (5) и легко прослеживается, например, для $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = (Q_h^*)_{1-0-3}^2(m_1; 0.70; 0.10)$ и $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = (Q_h^*)_{1-0-3}^2(m_2; 0.50; 0.20)$ либо для $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = (Q_h^*)_{1-0-3}^2(m_3; 0.80; 0.10)$ и $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = (Q_h^*)_{1-0-3}^2(m_4; 0.70; 0.20)$ (всюду $10^{-3} < m_j < 10^{-2}$). Различия же между значениями $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, \nu, f)$, соответствующими практически одинаковым c_{11}^M/c_{33}^M и $\eta_{elas,h}^*$ (ср., например, оценки для $f = 0.60$; $\nu = 0.20$ и $f = 0.70$; $\nu = 0.10$ из табл. 2), объясняются влиянием $\varepsilon_{33}^{*\sigma}(m, \nu, f)$ при $m \ll 1$ на $(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ (см. формулы (1), (2)). Добавим, что приведенные в табл. 2 значения $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, \nu, f)$ и $\eta_{elas,h}^*$ при $\nu \geq 0.70$ существенно выше соответству-

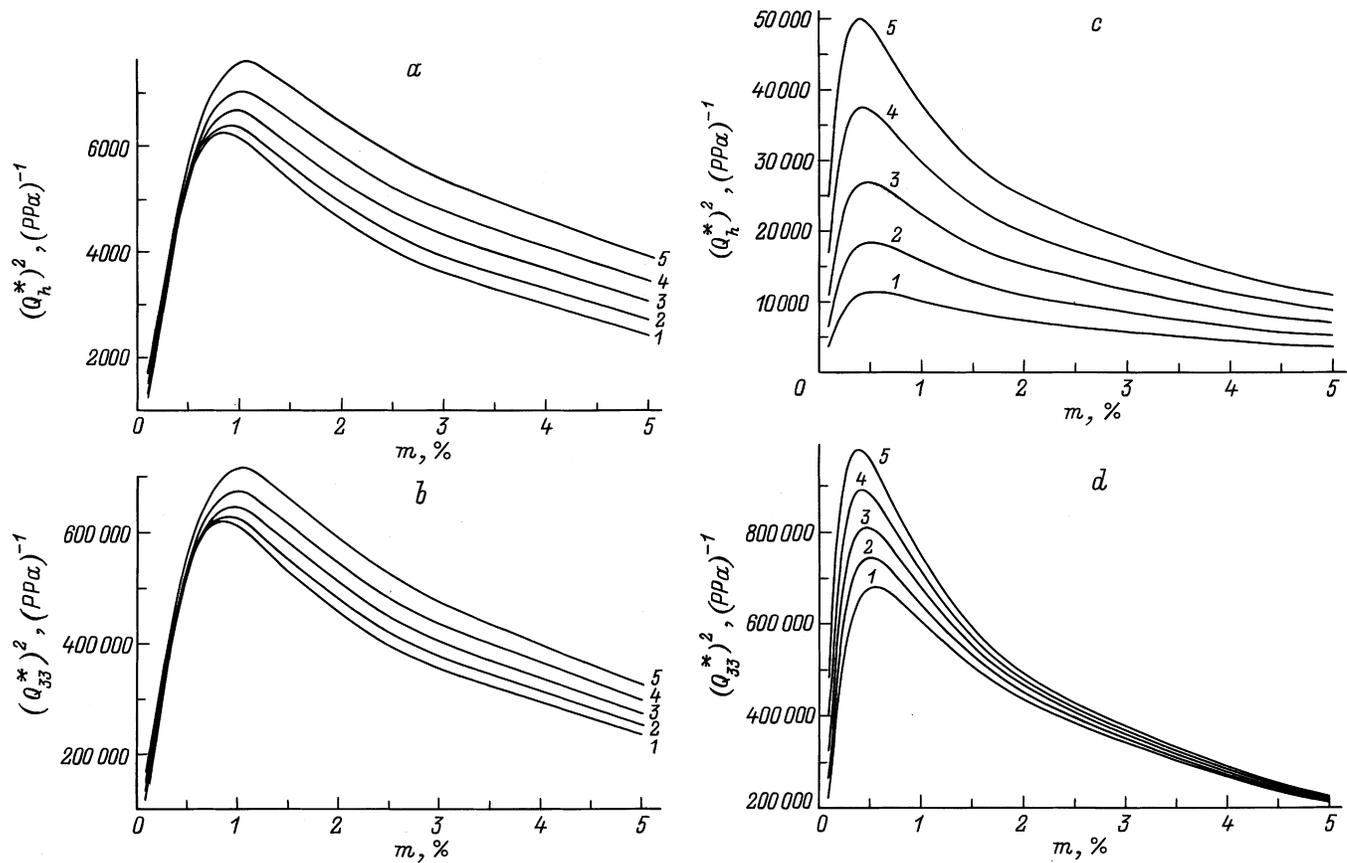


Рис. 2. Концентрационные зависимости квадратов параметров приема $(Q_h^*)_{0-1-3}^2(m, t)$ (a), $(Q_{33}^*)_{0-1-3}^2(m, t)$ (b), $(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, f)$ (c) и $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2(m, f)$ (d), рассчитанные для 0–1–3-композиата ”стержни из СПК ПКР-7М со сферическими порами–матрица из эластомера” (a, b) и для 1–0–3-композиата ”стержни из СПК ПКР-7М–пористая матрица из эластомера” (c, d). t (для a, b): 1 — 0.05, 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.20, 5 — 0.25; f (для c, d): 1 — 0.05, 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.20, 5 — 0.25.

ющих $\max(Q_h^*)_{1-2-2}^2(m, \nu)$ и $\eta_{\text{elas}, h}^*(m, \nu)$ 1–2–2-композиата ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из слоев эластомера и аральдита” [18].

Экстремально высокие $(Q_{33}^*)_{1-0-3}$ и $(Q_h^*)_{1-0-3}$ достигаются при формировании в однородной полимерной матрице воздушных плоскопараллельных пор, как показано на вставке 4 к рис. 1. Отличительной особенностью подобных пор является то, что изменения их параметров концентрации в интервалах $0.01 \leq n \leq 0.10$, $0.90 \leq r \leq 0.99$ не вызывают существенного уменьшения значений $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ (табл. 3), которые остаются примерно на порядок выше рассчитанных для случая слоисто-пористой матрицы при ее средней пористости $\nu f \lesssim 0.10$ (табл. 2). К недостаткам 1–0–3-композиатов с плоскопараллельными порами внутри матрицы следует отнести малые ($m_j < 0.5\%$) объемные концентрации стержней из СПК ПКР-7М, соответствующие $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ или $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$, а также возможность электрического пробоя за счет концентрации электрических полей в порах [28] с берегами, перпендикулярными Ox_3 и вектору напряженности \mathbf{E} внешнего поля. Отметим, что известные расчетные данные по $\max(Q_h^*)^2$ или $\max(Q_{33}^*)^2$ свидетельствуют о малости

соответствующих объемных концентраций СПК стержней ($m \sim 1\%$) в композиатах со связностями 1–3 [9–13], 1–2–2 [18] и 1–0–3 [12, 18], что может в некоторой степени сдерживать применение подобных пьезокомпозиционных материалов. В 1–0–3-композиате ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из эластомера с плоскопараллельными порами” $(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, n, r)$ и $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2(m, n, r)$ при $m > m_j$, $n \ll 1$ и $r \rightarrow 1$ изменяются таким образом, что параметры (1) остаются выше известных для 1–3-композиатов [9–11, 13, 14] практически на порядок даже при $m \approx 10\%$. Сравнение с расчетными данными для 1–2–2-композиата ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из слоев эластомера и аральдита” [18] показывает, что вблизи $m = 2\%$ $(Q_h^*)_{1-0-3}^2 \approx 10 \max(Q_h^*)_{1-2-2}^2$, а вблизи $m = 5\%$ $(Q_h^*)_{1-0-3}^2 \approx 4 \max(Q_h^*)_{1-2-2}^2$.

Корреляция между c_{11}^M/c_{a3}^M ($a = 1; 3$), $\eta_{\text{elas}, h}^*$ из (3) и параметрами $(Q_{33}^*)^2$ и $(Q_h^*)^2$ из (1), (2), имеющая место в композиатах с различной геометрией пор внутри полимерных матриц (табл. 2, 3), свидетельствует о важности различий между упругими свойствами СПК и матрицы в формировании высокой пьезочувствительности композиата. Внедрение пористых слоев в однородную

Таблица 3. Корреляция между упругими свойствами пористой матрицы, коэффициентом $\eta_{\text{elas},h}^*$ из (3) и максимумами функций $(Q_h^*)_{1-0-3}^2(m, n, r)$ и $(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2(m, n, r)$, рассчитанными для 1–0–3-компози́та ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из эластомера с плоскопараллельными порами”

n	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
$r = 0.99$										
c_{11}^M/c_{12}^M	2.16	2.19	2.20	2.21	2.21	2.21	2.22	2.22	2.22	2.22
c_{11}^M/c_{13}^M	33.8	66.5	99.1	132	164	197	230	262	295	327
c_{11}^M/c_{33}^M	27.4	53.2	78.6	103	128	151	175	197	219	241
$\eta_{\text{elas},h}^*$	0.933	0.961	0.972	0.978	0.982	0.985	0.986	0.988	0.989	0.990
$\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$	3.96	5.05	5.57	5.90	6.15	6.35	6.52	6.66	6.80	6.92
$\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$	4.31	5.28	5.74	6.04	6.27	6.45	6.61	6.75	6.88	7.00
$r = 0.90$										
c_{11}^M/c_{12}^M	2.16	2.19	2.20	2.21	2.21	2.21	2.21	2.22	2.22	2.22
c_{11}^M/c_{13}^M	30.9	60.5	90.2	120	150	179	209	239	268	298
c_{11}^M/c_{33}^M	25.0	48.6	71.7	94.4	117	138	160	181	201	221
$\eta_{\text{elas},h}^*$	0.928	0.958	0.970	0.977	0.981	0.983	0.985	0.987	0.988	0.989
$\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$	3.79	4.91	5.45	5.80	6.05	6.24	6.41	6.55	6.69	6.81
$\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$	4.16	5.16	5.64	5.95	6.17	6.36	6.51	6.64	6.77	6.89

Примечание. Коэффициент $\eta_{\text{elas},h}^*$ из (3) рассчитан для объемных концентраций (m_j, n, r) , соответствующих $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$. Средняя пористость матрицы задается в интервале $0 < nr < 0.10$.

полимерную матрицу или формирование системы плоскопараллельных пор (вставки 2, 4 на рис. 1) приводит к системе чередующихся вдоль оси OX_3 областей уплотненной и разреженной непьезоэлектрических сред и к заметному уменьшению модулей упругости матрицы c_{33}^M и c_{13}^M по сравнению с c_{11}^P и c_{12}^P однородного полимера. Вследствие этого усиливается перераспределение механических полей внутри композита, выражающееся в увеличении $\eta_{\text{elas},h}^*$ и $\eta_{\text{elas},33}^*$ из (3) по сравнению с примерами матриц, приведенных на вставках 2, 3 к рис. 1. Простое сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что наиболее высокие значения $\eta_{\text{elas},h}^* \approx 1$, $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ реализуются в случае пористой матрицы (вставка 4 на рис. 1) с аномально высокими $c_{11}^M/c_{33}^M \gg 10$ по сравнению с другими примерами матриц (вставки 2, 3 на рис. 1).

Представленные в табл. 3 значения $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ для параметров концентрации $0.01 \leq n \leq 0.10$; $0.90 \leq r \leq 0.99$ превышают $\max(Q_h^*)_{GT}^2 = 2.200 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$, рассчитанный [12] для композита ”стержни из СПК PZT-5A–пористая матрица из полиуретана” при $\sigma_{13}^M > 0$. В соответствии с нашими оценками для аналогичного композита на основе СПК PZT-5A, матрица которого содержит плоскопараллельные поры с $0.01 \leq n \leq 0.10$ и $r = 0.99$ (вставка 4 на рис. 1), $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = 3.26 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1} > \max(Q_h^*)_{GT}^2$ при $n = 0.10$, $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 = 2.90 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1} > \max(Q_h^*)_{GT}^2$ при $n = 0.05$ и $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 =$

$= 1.94 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1} < \max(Q_h^*)_{GT}^2$ при $n = 0.01$. Таким образом, предположение о $\max(Q_h^*)_{GT}^2$ как о теоретической верхней границе гидростатической пьезочувствительности пористого композита с $\sigma_{13}^M > 0$ нуждается в корректировке. По нашему мнению, авторами [12] явно недооценивалась роль пор, способных существенно уменьшить c_{13}^M , c_{33}^M и увеличить $\eta_{\text{elas},h}^*$ из (3) (см., например, данные табл. 2 и 3). Кроме того, оцениваемое нами для $n = 0.10$, $r = 0.99$ отношение $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2 / (d_h^{FC} g_h^{FC}) = 8.24 \cdot 10^4$ (композит ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из эластомера с плоскопараллельными порами”) тоже больше $\max(Q_h^*)_{GT}^2 / (d_h^{FC} g_h^{FC}) = 3.33 \cdot 10^4$ из работы [12]. Наконец, в случае композита ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из полиуретана с плоскопараллельными порами” $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ при $n = 0.10$ и $r = 0.99$ не превосходит $7.20 \cdot 10^6 \text{ (PPa)}^{-1}$, и это небольшое (ср. с данными табл. 3) увеличение пьезочувствительности обусловлено главным образом меньшей, чем у эластомера, диэлектрической проницаемостью ε_{kk}^p полиуретана (табл. 1).

Выводы

1. Исследованы факторы, влияющие на параметры приема Q_{33}^* и Q_h^* композитов ”пористые СПК стержни–полимерная матрица”, ”СПК стержни–пористая полимерная матрица” и ”СПК стержни–слоисто-пористая по-

лимерная матрица”. Показано, что значения $\max(Q_{33}^*)^2$ и $\max(Q_h^*)^2$ в бóльшей степени зависят от $\epsilon_{33}^{FC}/\epsilon_{33}^{FC,E}$, c_{11}^M/c_{33}^M , c_{11}^M/c_{13}^M и в меньшей степени — от величин $\epsilon_{kk}^{FC,\sigma}$, ϵ_{kk}^P и различий между $c_{ab}^{FC,E}$ и c_{ab}^P .

2. Расчетные значения $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ и $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$ для композита ”стержни из СПК ПКР-7М–матрица из эластомера с плоскопараллельными порами” свидетельствуют в пользу предложенной нами модели матрицы, обеспечивающей более эффективное перераспределение внутренних механических напряжений в композите по сравнению с описанным в работе [12]. Показано, что количественной мерой этого перераспределения может служить коэффициент $\eta_{\text{elas},h}^*$. Установленная корреляция между c_{11}^M/c_{a3}^M , $\eta_{\text{elas},h}^*$ и $\max(Q_h^*)_{1-0-3}^2$, $\max(Q_{33}^*)_{1-0-3}^2$ для различных геометрии и объемных концентраций пор внутри матрицы позволяет оптимизировать поиск СПК и полимерных компонентов, благоприятствующих высокой пьезочувствительности создаваемых из них композитов.

Список литературы

- [1] Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E. // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. N 5. P. 525–536.
- [2] Newnham R.E. // MRS Bull. 1997. Vol. 22. N 5. P. 20–34.
- [3] Levassort F., Topolov V.Yu., Lethiecq M. // J. Phys. D. 2000. Vol. 33. N 16. P. 2064–2068.
- [4] Jensen H. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. and Freq. Contr. 1991. Vol. 38. N 6. P. 591–594.
- [5] Taunamang H., Guy I.L., Chan H.L.W. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 1. P. 484–489.
- [6] Topolov V.Yu., Turik A.V. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 1. P. 372–379.
- [7] Haun M.J., Newnham R.E. // Ferroelectrics. 1986. Vol. 68. N 1–4. P. 123–129.
- [8] Mendiola J., Jimenez B. // Ferroelectrics. 1984. Vol. 53. N 1–4. P. 159–166.
- [9] Греков А.А., Крамаров С.О., Куприенко А.А. // Механика композитных материалов. 1989. N 1. С. 62–69.
- [10] Hayward G. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. and Freq. Contr. 1996. Vol. 43. N 1. P. 98–107.
- [11] Bennett J., Hayward G. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. and Freq. Contr. 1997. Vol. 44. N 3. P. 565–574.
- [12] Gibiansky L.V., Torquato S. // J. Mech. Phys. Solids. 1997. Vol. 45. N 5. P. 689–708.
- [13] Li L., Sottos N.R. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. N 9. P. 4595–4603.
- [14] Schwarzer S., Roosen A. // J. Europ. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. N 6–7. P. 1007–1010.
- [15] Петров В.М. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2273–2275.
- [16] Тополов В.Ю., Турик А.В. // Письма ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 65–70.
- [17] Topolov V.Yu., Turik A.V. // J. Electroceramics. 1999. Vol. 3. N 4. P. 347–359.
- [18] Тополов В.Ю., Турик А.В. // Письма ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 2.
- [19] Wersing W. // ISAF’86. Proc. 6th Intern. Symposium Applications of Ferroelectrics. New York, 1986. P. 212–223.
- [20] Banno H. // Ceram. Bull. 1987. Vol. 66. N 9. P. 1332–1337.

- [21] Banno H. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. N 9B. Pt 1. P. 4214–4217.
- [22] Nan C.-W. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 2. P. 1155–1163.
- [23] Dunn M. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 3. P. 1533–1541.
- [24] Алешин В.И. // Канд. дис. Ростов-на-Дону: РГУ, 1990. 203 с.
- [25] Topolov V.Yu., Turik A.V. // J. Phys. D. 2000. Vol. 33. N 6. P. 725–737.
- [26] Levassort F., Lethiecq M., Certon D., Patat F. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. and Freq. Contr. 1997. Vol. 44. N 2. P. 445–452.
- [27] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Gr. III. Bd 18. Berlin: Springer Verlag, 1984. 559 p. Bd 28. Berlin: Springer Verlag, 1990. 833 p.
- [28] Бондаренко Е.И., Тополов В.Ю., Турик А.В. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 6. С. 1572–1574.