

УДК 537.228.1+541.67

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОДГОТОВКИ ЧАСТИЦ СЕГНЕТОФАЗЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКОМПЗИТОВ ТИПА 0–3 И 0-0-3

Нестеров А.А., Панич Е.А.

ФГАО ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: lanesan@rambler.ru

Исследована зависимость электрофизических свойств смесевых пьезокомпозитов (сегнетофаза – полимер) от способа изготовления частиц сегнетофазы. Показано, что изменение строения микроуровня частиц сегнетофаз может приводить к изменению типа связности композитов (от 0–3 к 0–1–3) при фиксированной массовой доле наполнителя в системе. В последнем случае часть частиц сегнетофазы имеют связность 0, а её другая их часть – связность 1. Переход от одного типа связности к другому достигался за счёт технологических приёмов, позволяющих осуществлять переход от вероятностной (самопроизвольной) к коррелированной перколяции в процессе формирования материала. Показано, что такой переход может быть осуществлён за счёт изменения способа формирования частиц сегнетофаз и связан с варьированием макростроения используемых агломератов сегнетофазы. В частности, установлено, что уменьшение диаметров зёрен, входящих в состав агломератов сегнетофаз, а также увеличение пористости этих агломератов, позволяют повысить в среднем в 10 раз значение фактора приёма ($d_v \cdot g_v$) пьезоматериалов данных типов. Для реализации перехода от вероятностной (самопроизвольной) к коррелированной перколяции в работе использованы агломераты сегнетофаз, которые были изготовлены в процессе механического разрушения предварительно изготовленных пористых каркасов. Одновременно, для повышения эффективности поляризации пьезокомпозитов при их изготовлении использовалось аппретирование частицы сегнетофаз. Этот приём повысил энергию адгезии полимера к частицам сегнетофазы и способствовал удалению с их поверхности адсорбированных низкомолекулярных веществ. Последний эффект снижает величину межфазной проводимости, т.е. увеличивает эффективность поляризации пьезоматериалов, что способствует росту их электрофизических параметров.

Ключевые слова: пьезокомпозиты, связность, перколяция электрофизические свойства, тип связности

INFLUENCE OF METHODS PREPARATION OF PARTICLES FERROELECTRICS ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC COMPOSITES TYPES OF 0-3 AND 0-0-3

Nesterov A.A., Panic E.A.

Southern Federal University, Rostov-na-Donu, e-mail: lanesan@rambler.ru

Laboratory technology was developed to fabricate flexible piezocomposites type of ferroelectric phase – polymers which had $d_v \cdot g_v$ (factor of reception) above $5000 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$. The value of this coefficient was achieved by changing the type of percolation in the manufacture of material. This allowed the manufacture of a new type piezocomposites, with connectivity 0–1–3. The first part particles of the active phase in these materials have the connectivity of 0, and the other part of them-1 connectivity. To improve the efficiency of the process of polarization of composites, particles of the active phase (ferroelectric) processed bi-functional substance (appret) in the first stage of the technological process. This method allows you to remove from the surface of the particles of the solid phase (ferroelectric) layer sorption which made up of water molecules and gases. The latter effect reduced the value of interfacial conductivity, i.e. prevented the voltage drop of the polarizing field. Matching of polymer conductivity and ferroelectrics particles by determining the optimal polarization temperature was carried out as well. Discussed the reasons for changing the electro-physical parameters of composites due to percolation type changes in the system.

Keywords: piezocomposites, percolation, connectivity, electro physical properties

Как известно [1, 2], понятие «перколяция» обозначает явление, которое препятствует диффузии. Перколяция может быть вероятностной (математическая перколяция Бернулли), самопроизвольной (возникающей за счёт процессов агломерации частиц в случайной среде), а также коррелированной (возникающей за счёт совершения над системой работы). Известные технологии изготовления пьезокомпозитов типа 0–3, хотя, формально, и отрицают формирование связанных структур [3–9], тем не менее можно утверждать, что при объёмной доле порошка пьезофазы в системе более 0,3, такие (как минимум локальные) структуры неизбежно формируются двумя первыми методами. Очевидно, что неконтролируемый процесс агломерации резко снижает

воспроизводимость диэлектрических и пьезоэлектрических свойств материалов, создаваемых в рамках таких технологий.

Кроме этого, в любых типах пьезокомпозитов можно выделить три области материала, в которых в процессе поляризации пьезокомпозита возникает поле различной напряжённости: области полимерной матрицы и сегнетофаз, а также разделяющая их межфазная граница. Эти области характеризуются различными значениями электропроводности компонентов, что вызывает в них различный уровень падения напряжения, что при больших диэлектрических потерях на связующих или границах раздела фаз не позволяет эффективно поляризовать частицы сегнетоэлектрика.

Третьей группой проблем, которые возникают при изготовлении пьезокомпозиционных материалов, является кристаллохимическое совершенство сегнетоактивной фазы. Так, например, используемые при формировании материалов со связностью типа 0–3 порошки титаната свинца должны пройти оптимальную по температуре и времени термообработку для достижения материалом максимальных значений пьезопараметров [5, 10]. Очевидно, что при прочих равных условиях это может быть объяснено только оптимизацией доменной структуры в отдельных частицах, что связано с завершением процесса их первичной рекристаллизации.

Экспериментальная часть

С целью повышения степени контролируемости процесса формирования смесевых пьезокомпозитивов (сегнетофаза – полимер) нами в качестве наполнителя использованы частицы пьезофаз, получен-

ные в процессе одноосного хрупкого разрушения пористых неполяризованных пьезо-керамических каркасов (общая пористость от 20 до 70 об.%) (рис. 1). Образцы пористой пьезокерамики на основе ЦЛС-НН были изготовлены по технологии удаления солевого порообразователя из системы при непрерывном повышении её температуры (конечная температура обжига пористых пресс-заготовок 1000°C в течение 1,5–3 часов). Контрольные образцы пористой керамики (рис. 1) поляризовались импульсным методом в среде CCl_4 при стандартных условиях.

Для изготовления пьезокомпозитивов использовалась пористая пьезокерамика с максимальными значениями продольных пьезопараметров, которые достигались путём оптимизации режимов синтеза исходных пьезофаз, а также за счёт формирования оптимальной микроструктуры керамического каркаса.

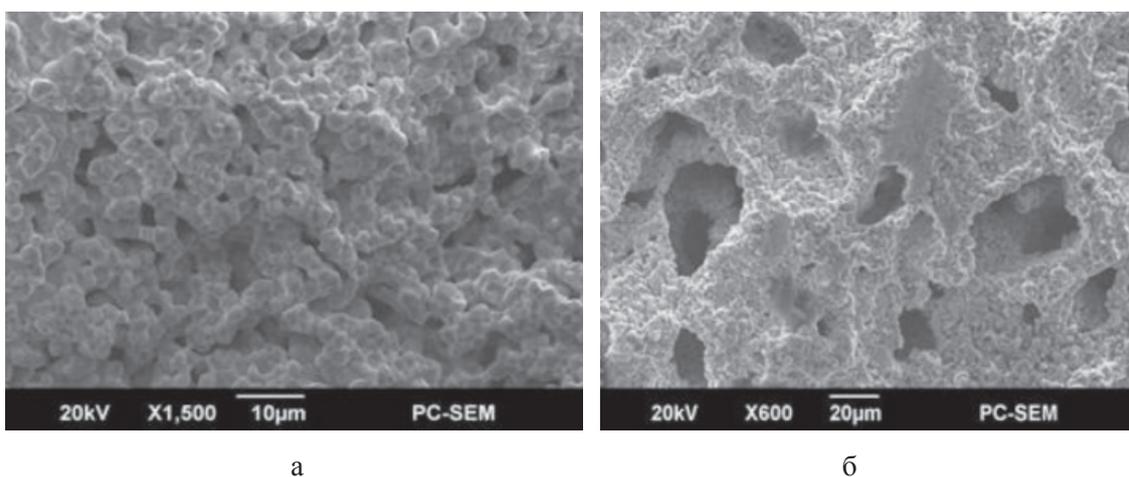


Рис. 1. Образцы исходных пористых керамических каркасов: слева – общая пористость 28 об.%; справа – 67 об. %.

Для проведения технологической операции хрупкого разрушения предварительно спечённая керамика с различной степенью пористости и контролируемыми размерами пор помещалась в пресс-форму, диаметр которой превосходил диаметр исходного образца на 20–30%. Используемая в рассматриваемой технологии пресс-форма имела внешние кольца для ограничения свободного хода пуансона. Это позволяло контролировать степень разрушения (смятия) пористого каркаса при его одноосном сдавливании, которое (согласно данным растровой микроскопии – электронный микроскоп JSM-6390LA) начиналось преимущественно в области крупных пор и постепенно распространялось на другие области системы.

На втором этапе образовавшийся порошок рассеивался с помощью сит, имевших диаметр отверстий от 0,5 до 100 мкм. Независимо от гранулометрического состава фракции полученные порошки на втором этапе обрабатывались парами борноэтилового эфира (аппретирование) и затем в заданных пропорциях смешивались с термостойким (до +250°C) двухкомпонентным силиконовым компаундом пентэласт®-712. Компаунд, применявшийся для изготовления пьезокомпозитивов, предназначен для герметизации электро- и радиоприборов, работающих на воздухе и условиях повышенной влажности, а компонентом его отверждения является вода, что способствует её устранению с поверхности частиц пьезофазы. Согласно ТУ на материал, герметик

имеет удельное (объёмное и поверхностное) электрическое сопротивление порядка $2 \cdot 10^{14}$ Ом·см при $20 \pm 5^\circ\text{C}$, $\text{tg}\delta = 0,2 \cdot 10^{-3}$ и $\epsilon =$ не более 3 (при 10^6 Гц). Его электрическая прочность при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ не менее 21 кВ/мм, что значительно превосходит условия поляризации пьезоматериалов.

Полученные суспензии помещались в воронку Шота и через них (с использованием среднего вакуума) удалялся избыток компаунда, что обеспечивало равно-

мерное покрытие полимером осколков пористой керамики и формирование первичного образца.

На следующем этапе продукт пропитки формовался под давлением до 5 МПа/см². После завершения процесса отверждения компаунда (24 часа) из образцов вырезались диски диаметром 10 мм и высотой 1,2 мм, торцы которых зашлифовывались до высоты 1 мм. Поверхности изготовленных образцов до и после шлифовки представлены на рис. 2, а и б.

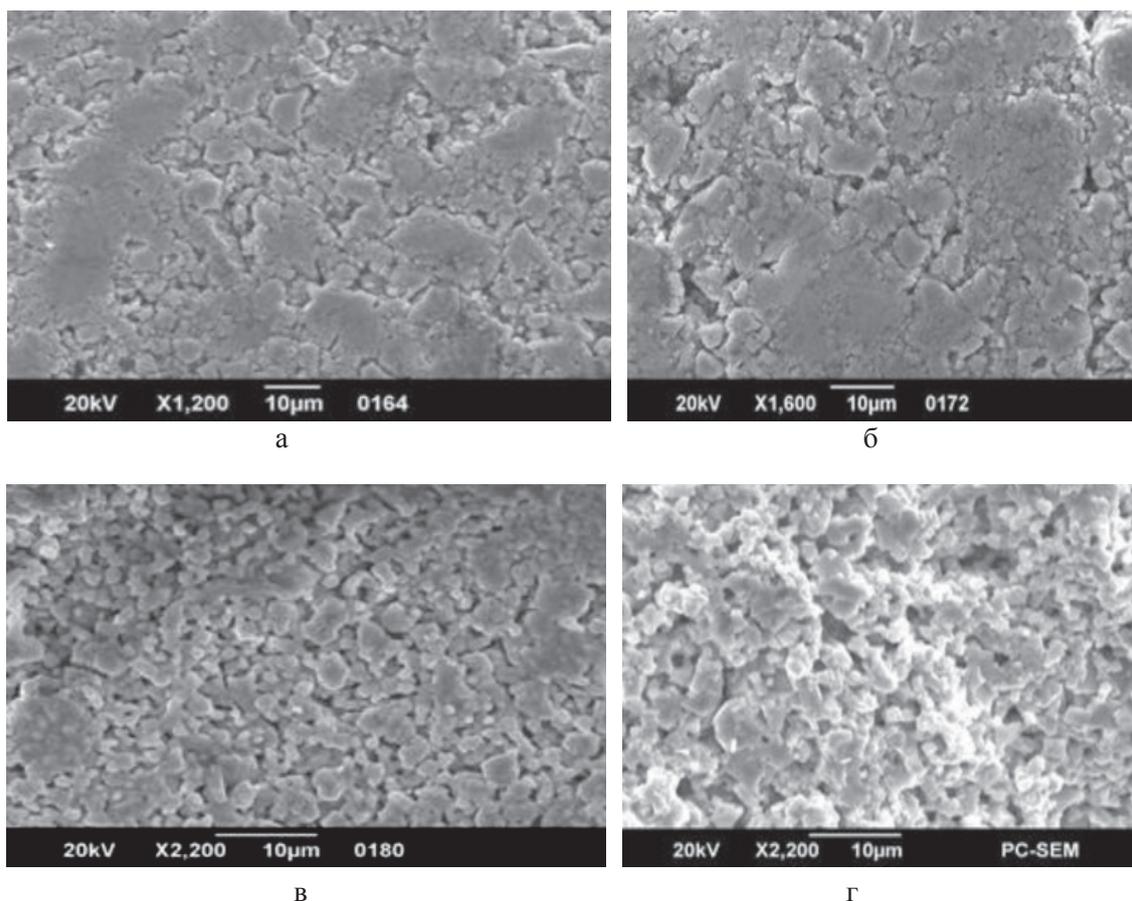


Рис. 2. Поверхности пьезоконпозитов со смешанным типом связности фаз:
а и б – до «химической шлифовки»; в и г – после шлифовки (а и в) исходная пористость
разрушенного керамического каркаса – 32 об. %, (б и г) – 62 об. %

Электроды на поверхности образцов наносились с помощью разработанной нами медно-никелевой пасты (на основе того же компаунда), содержащей до 85 об. % металлического порошка. Поляризация пьезоконпозитов проводилась на воздухе при температуре $70\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 10–30 минут полем до 10 кВ/мм с последующим охлаждением образцов «под полем». Электрофизические параметры (ЭФП) пьезоматериалов измерялись через 7 суток после их поляризации в соответствии с ОСТ 11 0444-87 на образцах стандартных размеров.

Объёмная доля в пьезоконпозите рассчитывалась исходя из объёма образца, его массы и рентгенографической плотности пьезофазы и плотности связующего. Степень механического разрушения пористого каркаса регулировалась путём изменения высоты ограничителя в процессе одноосного образца разрушения (на 10, 20 или 30 %). Средний размер осколков (при фиксированной степени смятия) увеличивается по мере роста пористости исходного керамического каркаса (рис. 3, а, б) при фиксированном уровне смятия.

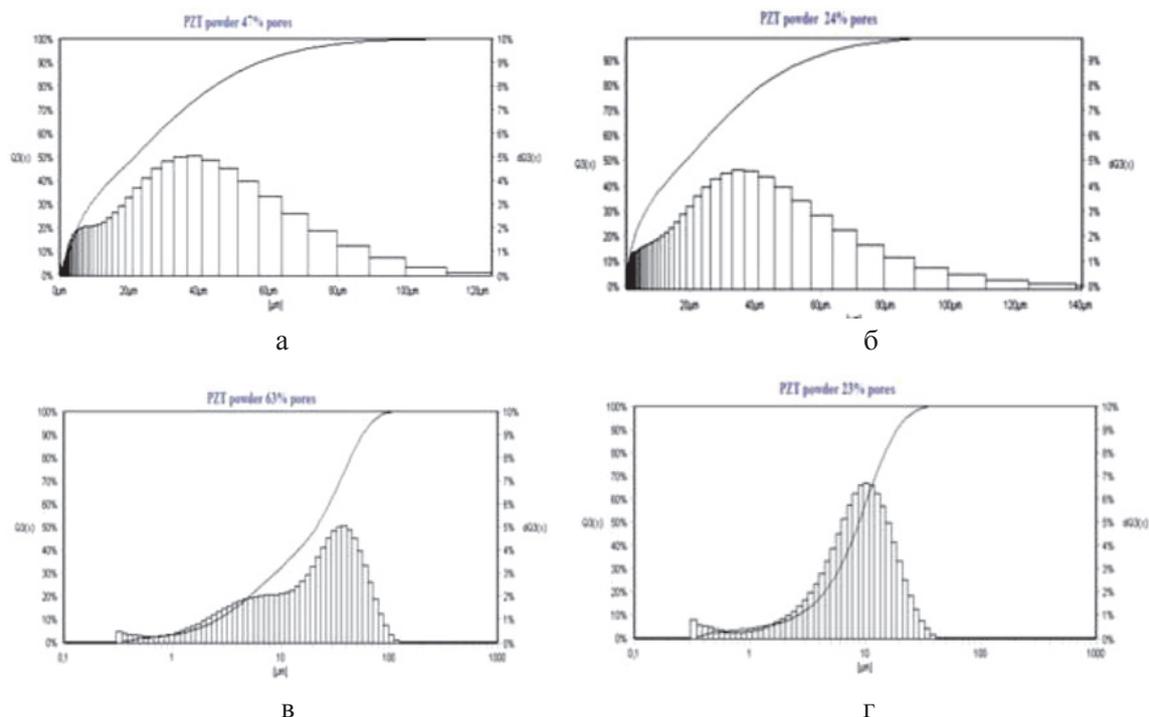


Рис. 3. Гистограммы порошков (Analizete 22), образующихся при разрушении пористых каркасов: а и б – при одноосной деформации исходного каркаса на 20%; в – 10%; г – 30%

Обратная закономерность обнаруживается с ростом степени деформируемости исходных образцов (рис. 3, в, г).

Исследование целевых изделия показало, что с ростом степени деформации исходных образцов и уменьшения их по-

ристости доля пьезофазы в композитах, изготовленных по предлагаемой технологии, увеличивается с 52–54 до 65–67 об. %. Результаты исследования значений ЭФП изготовленных образцов пьезокомпозитов представлены в таблице.

Электрофизические свойства пьезокомпозитов мо смешанным типом связности

Свойства	Керамика ЦТС НВ-1	Пористость исходного керамического каркаса, об. %			
		20–32	33–45	46–55	56–67
		ПФ 62–67 об. %	ПФ 58–61 об. %	ПФ 55–59 об. %	ПФ 52–55 об. %
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	2350	135–144	117–128	95–107	86–97
d_{33} , пК/Н	424	42–45	46–54	52–67	57–70
d_{31} , пК/Н	196	8–9	5–7	3–4	3–4
$g_{33} \cdot 10^3$, В·м/Н	20	33–37	43–50	62–73	65–76
d_v , пК/Н	32	26–27	36–40	46–58	54–66
$g_v \cdot 10^3$, В·м/Н	1,5	20–22	32–37	54–62	72–83
$d_v \cdot g_v \cdot 10^{15}$, м ² /Н	49	520–594	1152–1480	2484–3596	3890–4760

Обсуждение результатов и выводы

Анализ представленных экспериментальных данных показывает, что в процессе одноосного разрушения пористых керамических каркасов на первом этапе происходит образование крупных (до

100 мкм) осколков пористой керамики, которые частично сохраняются в конечном изделии. Это косвенно подтверждается тем, что изменение таких параметров, как значения диэлектрической проницаемости, а также величины пьезомодулей и пьезочувствительности, не могут быть описаны

в рамках модели пьезокомпозитов типа 0–3 [5, 7, 12–14]. В связи с этим можно предположить, что полученные материалы имеют смешанный тип связности фаз. При этом он может изменяться от типичного 0–3 – для пьезокомпозитов, изготовленных их порошка пьезофазы с диаметром порядка 10 мкм (рис. 3, г), до материалов со связностью 0–1–3, основой которых являются осколки высокопористой керамики с линейными параметрами отдельных частиц порядка 100 мкм (рис. 3, б).

Вторым фактором, способствующим росту пьезопараметров и снижению диэлектрической проницаемости материалов, является аппретирование порошков пьезофаз и использование при изготовлении пьезокомпозитов компаунда, отверждение которого способствует удалению поверхностной влаги с частиц наполнителя. Это позволило снизить потери при поляризации пьезоматериалов за счёт устранения в нём протяжённых проводящих областей. Повышению эффективности поляризации также способствовало сближение проводимости пьезоматериала и связующего при температурах процесса поляризации пьезокомпозита. Использование описанных приёмов позволило изготовить эластичные пьезокомпозиты, превосходящие известные аналоги [3–14].

Список литературы

1. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – М.: Едиториал УРСС. 2002. 112 с.
2. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – 45, № 4. – P. 574–582.
3. Harrison W.R., Liu S.T. Pyroelectric properties of flexible PZT composites // *Ferroelectrics*. – 1980. – Vol. 27. – P. 125–128.
4. Newnham R.E., Safari A., Giniewicz J., Fox B.H. Composite piezoelectric sensors // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 60. – P. 15–21.
5. Safari A., Lee Y.H., Halliyal A., Newnham R.E. 0–3 Piezoelectric composites prepared by co precipitated PbTiO₃ Powder // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1987. – Vol. 66. – P. 668–670.
6. Banno H., Ogura K., Sobue H., Ohya K. Piezoelectric and acoustic properties of piezoelectric flexible composites // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 26. – P. 153–155.
7. Lee H.-G., Kim H.-G. Influence of microstructure on the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate-polymer composites // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72. – № 6. – P. 938–942.
8. *Ferroelectric Polymers and Ceramic-Polymer Composites* / Edited by D.K. Das Gupta. Trans Tech Publications. – Switzerland-Germany-UK-USA, 1994. – Vol. 92–93. – 225 p.
9. Nesterov A.A., Rybalchenko I.V. Piezoelectric 3–3 composites base don tetragonal tungsten bronze oxides. *Inorganic materials*. – 1998. – Vol. 34. – № 4. – P. 382–384
10. Sakamoto W.K., Kagesawa S., Kanda D.H., Das-Gupta D.K. Electrical properties of a composite of polyurethane and ferroelectric ceramics // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33. – P. 3325–3330.
11. Nhuapeng W., Tunkasiri T. Properties of 0-3 Lead Zirconate Titanate polymer composites prepared in a centrifuge //

Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – Vol. 85. – № 3. – P. 700–702.

12. Hyeung-Gyu Lee and Ho-Gi Kim. Ceramic particle size dependence of dielectric and piezoelectric properties of piezoelectric ceramic-polymer composites // *Journal of Applied Physics (USA)*. – 1990. – Vol. 67. – № 4. – P. 2024–2028.

13. Dias C.J., Das-Gupta D.K. Piezo and pyroelectricity in ferroelectric ceramic-polymer composites // *Key Engineering Materials*. – 1994. – Vol. 92–93. – P. 217–225.

14. Nan C.-W., Weng G.J. Influence of polarization orientation on the effective properties of piezoelectric composites // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – № 1. – P. 416–423.

References

1. Tarasevic J.J. Percolation: theory, applications, algorithms. M. Editorial. URCC. 2002. 112 p.
2. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // *Rev. Mod. Phys.* 1973. 45, no. 4. pp. 574–582.
3. Harrison W.R., Liu S.T. Pyroelectric properties of flexible PZT composites // *Ferroelectrics*. 1980. Vol. 27. pp. 125–128.
4. Newnham R.E., Safari A., Giniewicz J., Fox B.H. Composite piezoelectric sensors // *Ferroelectrics*. 1984. Vol. 60. pp. 15–21.
5. Safari A., Lee Y.H., Halliyal A., Newnham R.E. 0-3 Piezoelectric composites prepared by co precipitated PbTiO₃ Powder // *American Ceramic Society Bulletin*. 1987. Vol. 66. pp. 668–670.
6. Banno H., Ogura K., Sobue H., Ohya K. Piezoelectric and acoustic properties of piezoelectric flexible composites // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 26. pp. 153–155.
7. Lee H.-G., Kim H.-G. Influence of microstructure on the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate-polymer composites // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72. no. 6. pp. 938–942.
8. *Ferroelectric Polymers and Ceramic-Polymer Composites* / Edited by D. K. Das Gupta. Trans Tech Publications. Switzerland-Germany-UK-USA, 1994. Vol. 92–93, 225 p/
9. Nesterov A.A., Rybalchenko I.V. Piezoelectric 3-3 composites base don tetragonal tungsten bronze oxides. *Inorganic materials*. 1998. Vol. 34. no. 4. pp. 382–384.
10. Sakamoto W.K., Kagesawa S., Kanda D.H., Das-Gupta D.K. Electrical properties of a composite of polyurethane and ferroelectric ceramics // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. pp. 3325–3330.
11. Nhuapeng W., Tunkasiri T. Properties of 0-3 Lead Zirconate Titanate polymer composites prepared in a centrifuge // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. no. 3. pp. 700–702.
12. Hyeung-Gyu Lee and Ho-Gi Kim. Ceramic particle size dependence of dielectric and piezoelectric properties of piezoelectric ceramic-polymer composites // *Journal of Applied Physics (USA)*. 1990. Vol. 67. no. 4. pp. 2024–2028.
13. Dias C.J., Das-Gupta D.K. Piezo and pyroelectricity in ferroelectric ceramic-polymer composites // *Key Engineering Materials*. 1994. Vol. 92–93. pp. 217–225.
14. Nan C.-W., Weng G.J. Influence of polarization orientation on the effective properties of piezoelectric composites // *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 88. no. 1. pp. 416–423.

Рецензенты:

Луков В.В., д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Бережная А.Г., д.х.н., профессор, заведующая кафедры электрохимии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 29.11.2013.