

05

Электромеханические свойства пьезоэлектрических композитов „керамика—полимер“ с типом связности 0—3

© В.В. Еремкин, А.Е. Панич, В.Г. Смотраков

Научное конструкторско-технологическое бюро „Пьезоприбор“
Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону
E-mail: smotr.@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2005 г.

Представлены технология приготовления и результаты исследования пьезоэлектрических композиционных материалов с типом связности 0—3 на основе керамики $Pb_{0.76}Ca_{0.24}(Co_{0.5}W_{0.5})_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ и термопластичных сополимеров винилиденфторида. Приведены зависимости пьезочувствительности g_h и фактора приема $g_h \cdot d_h$ от степени наполнения композита керамическим порошком для различных полимерных матриц и размеров частиц.

Композиционные материалы „пьезоэлектрическая керамика—полимер“ с типом связности 0—3, представляющие собой керамический порошок, равномерно распределенный в полимерной матрице, являются наиболее массовым и недорогим в производстве типом пьезоэлектрических композитов, предназначенных для гидроакустических приемных устройств. Для этой области применения необходимо, чтобы композиционный материал обладал максимальным значением произведения гидростатических пьезоэлектрических модулей $g_h \cdot d_h$. Поэтому в качестве керамической фазы, как правило, используются твердые растворы на основе $PbTiO_3$, обладающие высокой анизотропией пьезоэлектрических модулей $|d_{33}/d_{31}| \gg 1$ и $d_h \approx d_{33}$, $g_h \approx g_{33}$. Выбор полимерной матрицы определяется необходимостью согласования диэлектрической проницаемости полимера и керамики с целью обеспечения эффективной поляризации композиционного материала. Обычно применяются полярные диэлектрики с большой величиной диэлектрической проницаемости.

В настоящей работе рассмотрен композит на основе керамики $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ и термопластичных фторполимеров Ф-2МЭ и Ф-62 производства ОАО „Пластполимер“, С.-Петербург [1], представляющих собой сополимеры винилиденфторида (ПВДФ). $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ имеет относительно низкое для сегнетопьезоэлектрической керамики значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 200$ и малые диэлектрические потери $\text{tg } \delta = 1.5\%$. Величина продольного пьезомодуля $d_{33} = 68 \text{ pC/N}$, поперечный пьезомодуль d_{31} равен нулю. Фторполимеры Ф-2МЭ и Ф-62 имеют близкие диэлектрические свойства: относительно высокие значения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_r = 9-10$) и малые диэлектрические потери ($\text{tg } \delta = 1.2-2.0\%$), высокую электрическую прочность (21–25 kV/mm), — однако значительно отличаются упругими характеристиками.

Исходный материал состава $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ с добавкой 1 wt.% MnO получен двухстадийным твердофазным синтезом по методике, изложенной в работе [2]. Непосредственное введение в полимер синтезированного порошка, предназначенного для спекания высокоплотной керамики, не позволяет достичь высоких пьезоэлектрических параметров композиционного материала. Во-первых, такой порошок имеет малый средний размер частицы ($\sim 1 \mu\text{m}$), а во-вторых, он не однофазен. Ранее нами были рассмотрены четыре способа дополнительной термической обработки синтезированного порошка и исследовано влияние технологических приемов на степень совершенства получаемых частиц, их форму и гранулометрический состав [3]. В настоящей работе использовано два вида пьезокерамического наполнителя: порошок со средним размером частицы $\sim 5 \mu\text{m}$, получаемый раздроблением и помолом пористого керамического каркаса, и гранулированный порошок с максимальным размером частицы $\sim 250 \mu\text{m}$. Композиционные материалы со степенью наполнения керамической фазой 30–60 vol.% получены методом компрессионного прессования. Механическая смесь керамического порошка и полимера формовалась в виде дисков диаметром 15 mm и высотой 1 mm. Для Ф-2МЭ температура формовки составляла 550–590 K, давление 60–90 МПа, время выдержки при максимальной температуре 0.25 h. Для Ф-62 температура формовки снижалась до 520–540 K. На противоположные поверхности дисков испарением в вакууме наносились Ag электроды. Поляризация образцов проводилась в силиконовом масле при приложении постоян-

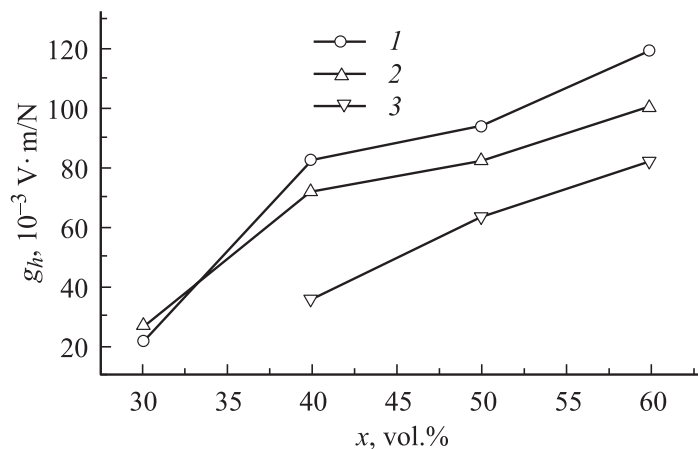


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля g_h от степени наполнения композита керамическим порошком: 1 — для полимера Ф-62 и гранулированного порошка; 2 — для полимера Ф-2МЭ и гранулированного порошка; 3 — для полимера Ф-2МЭ и мелкодисперсного порошка.

ного электрического поля напряженностью от 100 до 140 kV/cm при температуре 363–393 К, время выдержки варьировалось от 0.5 до 2 h. Гидростатические пьезоэлектрические модули g_h , d_h и фактор приема $g_h \cdot d_h$ рассчитывали исходя из чувствительности образца к звуковому давлению, измеренной методом сличения в воздушной камере малого объема на частоте 125 Hz с помощью измерителя чувствительности „Паскаль-3Ц“.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости пьезочувствительности g_h и фактора приема $g_h \cdot d_h$ от степени наполнения композита керамическим порошком для различных полимерных матриц и размеров частиц. Максимальные значения g_h и фактора приема были достигнуты для Ф-62 с гранулированным наполнителем: $g_h = 119.1 \cdot 10^{-3}$ V·m/N, $g_h \cdot d_h = 6074 \cdot 10^{-15}$ m²/N при степени наполнения 60 vol.%. Для композита на основе Ф-2МЭ при той же степени заполнения эти величины составляли $100.4 \cdot 10^{-3}$ V·m/N и $4588 \cdot 10^{-15}$ m²/N соответственно. Полученные результаты соответствуют лучшим зарубежным данным для композиционных материалов „керамика–полимер“ с типом связности

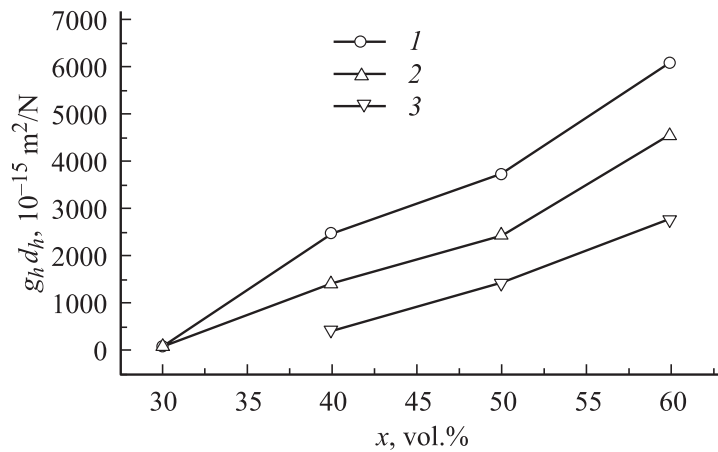


Рис. 2. Зависимость фактора приема $g_h \cdot d_h$ от степени наполнения композита керамическим порошком: 1 — для полимера Ф-62 и гранулированного порошка; 2 — для полимера Ф-2МЭ и гранулированного порошка; 3 — для полимера Ф-2МЭ и мелкодисперсного порошка.

0–3 [4,5]. Большие значения пьезоэлектрических параметров композита на основе Ф-62 можно объяснить высокой упругой податливостью полимерной матрицы. Также подтверждена тенденция к увеличению пьезоэлектрических модулей композита с ростом среднего размера частицы керамического наполнителя [5–8]. Этот эффект может быть вызван как большим структурным совершенством гранулированных керамических частиц, так и меньшей удельной поверхностью границ раздела полимер–керамика, т. е. меньшим экранирующим воздействием зарядов, концентрирующихся на таких границах.

Список литературы

- [1] <http://plastpolymer.h1.ru/tpfp.htm>
- [2] *Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Дорошенко В.А. и др. // Неорг. матер. 1994. Т. 30. № 2. С. 241–242.*
- [3] *Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Панич А.Е. и др. // Неорг. матер. 2004. Т. 40. № 7. С. 890–893.*

- [4] *Han K., Safari A., Riman R.E.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 7. P. 1699–1702.
- [5] *Gui C., Baughman R.H., Iqbal Z. et al.* // Sensors & Actuators A. 1998. V. 65. P. 76–85.
- [6] *Mendiola J., Jimenez B., Alemany C., Maurer E.* // Ferroelectrics. 1981. V. 39. P. 1201–1204.
- [7] *Tandon R.P., Narayana Swami N., Soni N.C.* // Ferroelectrics. 1994. V. 156. P. 61–66.
- [8] *Rujjanagul G., Boonyakul S., Tunkasiri T.* // J. Mat. Sci. Let. 2001. V. 20. P. 1943–1945.