

01;05;06

О прогнозировании свойств двухфазных композиционных материалов с пьезоактивным компонентом

© В.И. Алешин, Е.С. Цихоцкий, В.К. Яценко

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: aleshin@ip.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 29 января 2003 г.)

Представлены результаты расчетов эффективных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант двухфазных макроскопически пьезоактивных композитов 3–0- и 3–3-типа. Предполагается, что один из компонентов представляет собой поляризованную сегнетокерамику, а второй — пассивный материал, упругие свойства которого варьируются. Рассмотрены предельные случаи, когда упругие податливости пассивного материала стремятся к бесконечности (пористая сегнетокерамика). Обсуждается область применения используемой модели в связи с различными технологиями изготовления пьезокомпозитов. Результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными данными.

Введение

Для разработки новых пьезоактивных композитов требуются надежные теоретические модели, позволяющие прогнозировать их свойства в широком диапазоне изменения концентраций и при существенном различии электромеханических параметров составляющих компонентов. Целый ряд технологий изготовления пьезокомпозитов основан на предварительном смешивании исходных порошков в соответствующей пропорции с последующим прессованием и спеканием образцов нужной формы [1]. Очевидно, что при достаточно малой концентрации одного из компонентов готовый образец будет обладать матричной структурой с изолированными включениями изометрической формы, поскольку компонент с большей концентрацией после спекания должен образовать монолитную матрицу (здесь и далее мы рассматриваем двухфазный композит, предполагая, что размеры зерен исходных керамических порошков существенно больше размеров кристаллитов, так что отдельному зерну могут быть приписаны эффективные свойства соответствующей керамики; в то же время размеры зерен должны быть существенно меньше характерного размера образца для соблюдения условия однородности системы в целом). По сложившейся классификации [2] соответствующий композит следует отнести к 3–0-типу. При описанном выше способе приготовления композита вблизи концентрации 1/2 компоненты будут входить в него симметрично, образуя два бесконечных связанных кластера. Такая система относится скорее уже к типу 2–3.

Таким образом, одна и та же технология позволяет охватить весь возможный диапазон изменения концентраций и может приводить к композитам различных типов. В связи с этим очень важно правильно выбрать методику вычисления эффективных констант пьезокомпозита при различных концентрациях компонентов. Иными словами, возникает вопрос, каким образом эффективные

константы композита зависят от концентрации компонентов при данном конкретном способе их приготовления. К сожалению, точные решения трехмерных задач, связанных с вычислением эффективных констант неоднородных систем, неизвестны. Поэтому отсутствует и четкая структурная классификация композиционных материалов.

Вместе с тем в рамках теории гетерогенных систем двухфазные композиты делятся на две большие группы: матричные системы и двухкомпонентные смеси, для которых поведение эффективных констант в зависимости от концентрации существенно различно.

В случае матричных систем изменение концентрации от 0 до 1 не меняет качественно структуру материала: при любой концентрации один из компонентов образует связную матрицу, содержащую изолированные включения второго компонента. Система всегда остается существенно асимметричной, а соответствующие формулы для вычисления эффективных констант дают их непрерывную зависимость от концентрации во всем диапазоне от 0 до 1. Отметим, что эти формулы, как правило, и применяются для вычисления эффективных констант пьезоактивных композитов, что не всегда оправдано.

Случай двухфазных смесей был фактически рассмотрен выше и характеризуется качественным изменением структуры материала при изменении концентрации. Такие системы характеризуются, как известно, критическими концентрационными переходами типа металл–диэлектрик (для свойств, описываемых тензором второго ранга) либо жесткость–податливость (для упругих свойств, описываемых тензором четвертого ранга). Переход первого типа означает, что при некоторой минимальной критической концентрации $0 < m_1 < 1$ проводящий компонент в смеси металл–диэлектрик образует бесконечный кластер и система в целом становится проводящей. Во втором случае предполагается, что композит представляет собой смесь, в которой упругие податливости s_{ij} одного из компонентов стре-

мятся к бесконечности (пористый композит). Переход типа жесткость-податливость означает, что существует некоторая минимальная критическая концентрация $0 < m_2 < 1$, выше которой жесткий каркас, составленный вторым компонентом, может потерять устойчивость. Иными словами, если и возможно изготовление композита с $m > m_2$ по соответствующей „смесевой“ технологии, то свойства его должны сильно зависеть от многих случайных факторов, связанных с исходным распределением компонентов системы. Концентрация m_1 и m_2 не обязательно совпадают. Для пьезоактивных материалов за счет пьезоэффекта такие переходы могут быть взаимозависимыми.

В данной работе мы исследуем поведение эффективных констант двухфазных пьезоактивных смесей, одним из компонентов которых является поляризованная сегнетокерамика, вторым могут выступать пассивные изотропные материалы с низкой диэлектрической проницаемостью и различными упругими свойствами. Для расчетов используется метод эффективной среды.

Схема вычислений

Метод эффективной среды, или метод самосогласования, основан, как известно, на решении задачи о взаимодействии сферического включения с некоторой средой, в которой он расположен. Свойства этой среды отождествляются с эффективными свойствами всего композита и подлежат определению. Поскольку наибольший практический интерес представляет исследование свойств пьезокомпозитов в поляризованном состоянии, то необходимо учесть, что среда анизотропна по диэлектрическим и упругим свойствам и обладает макроскопическим пьезоэффектом. Решение задачи о взаимодействии сферического включения с анизотропной пьезоактивной средой представлено в [3–5]. Оно сводится к системе линейных уравнений, связывающих электрические и упругие поля внутри и вне включения (вдали от него), которая имеет вид

$$\begin{aligned} E_i - E_{0i} &= A_{ii}(D_{0i} - D_i) + H_{in}(u_{0n} - u_n), \\ \sigma_i - \sigma_{0i} &= H_{ji}(D_{0j} - D_j)B_{in}(u_{0n} - u_n). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь E — электрическое поле, D — индукция, σ — механическое напряжение, u — деформация. Переменные с индексом 0 относятся к среде, т. е. представляют собой средние по объему образца компоненты электрических и упругих полей. Коэффициенты A , B и H зависят только от свойств среды и не зависят от свойств самого включения. Выражения для них представлены в [3,5] для аксиально-симметричного случая. Уравнения (1) не накладывают никаких ограничений на связь между электрическими и упругими полями внутри самого включения, отражая лишь упругий, линейный характер взаимодействия включения со средой.

Для реализации схемы самосогласования систему уравнений (1) необходимо решить совместно с одной из систем уравнений пьезоэффекта для пьезоактивного компонента

$$\begin{aligned} E_i &= \eta_{ij}^u D_j - h_{in} u_n, \\ \sigma_i &= -h_{ji} D_j + c_{in}^D u_n, \end{aligned} \quad (2)$$

и аналогичной системой для пассивного компонента без пьезоэффекта

$$E_i = \eta D_i, \quad \sigma_i = c_{in} u_n. \quad (3)$$

В уравнениях (2), (3) η_{ij} — компоненты диэлектрической непроницаемости, c_{ij} — коэффициенты жесткости, h_{ij} — пьезокоэффициенты.

Подставляя уравнения (2), (3) по отдельности в (1) и проводя стандартную процедуру усреднения полученных выражений для D_i и u_i по объему, получим следующую систему уравнений для вычисления эффективных констант пьезоактивного композита:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^{*\sigma} &= \Delta_{11} X_1 + \Delta_{72}(H_{15} \varepsilon_{11}^{*\sigma} + B_{44} d_{15}^*), \\ \varepsilon_{33}^{*\sigma} &= \Delta_{33} X_3 + 2\Delta_{43} P_1 + \Delta_{63} P_3, \\ s_{11}^{*E} &= \Delta_{43} T_4 + \Delta_{44}(1 + T_1) + \Delta_{54} T_2 + \Delta_{64} T_3, \\ s_{12}^{*E} &= \Delta_{43} T_4 + \Delta_{44} T_2 + \Delta_{54}(1 + T_1) + \Delta_{64} T_3, \\ s_{13}^{*E} &= \Delta_{43} T_z + (\Delta_{44} + \Delta_{54}) T_x + \Delta_{64}(1 + T_y), \\ s_{33}^{*E} &= \Delta_{63} T_z + 2\Delta_{64} T_x + \Delta_{66}(1 + T_y), \\ s_{44}^{*E} &= \Delta_{72}(A_{11} d_{15}^* + H_{15} s_{44}^{*E}) + \Delta_{77}(1 + H_{15} d_{15}^* + B_{44} s_{44}^{*E}), \\ d_{31}^* &= \Delta_{43} X_3 + (\Delta_{44} + \Delta_{54}) P_1 + \Delta_{64} P_3, \\ d_{33}^* &= \Delta_{63} X_3 + 2\Delta_{64} P_1 + \Delta_{66} P_3, \\ d_{15}^* &= \Delta_{72} X_1 + \Delta_{77}(H_{15} \varepsilon_{11}^{*\sigma} + B_{44} d_{15}^*), \end{aligned} \quad (4)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} X_1 &= 1 + A_{11} \varepsilon_{11}^{*\sigma} + H_{15} d_{15}^*, \\ X_3 &= 1 + A_{33} \varepsilon_{33}^{*\sigma} + 2H_{31} d_{31}^* + H_{33} d_{33}^*, \\ P_1 &= H_{31} \varepsilon_{33}^{*\sigma} + (B_{11} + B_{12}) d_{31}^* + B_{13} d_{33}^*, \\ P_3 &= H_{33} \varepsilon_{33}^{*\sigma} + 2B_{13} d_{31}^* + B_{33} d_{33}^*, \\ T_1 &= H_{31} d_{31}^* + B_{11} s_{11}^{*E} + B_{12} s_{12}^{*E} + B_{13} s_{13}^{*E}, \\ T_2 &= H_{31} d_{31}^* + B_{12} s_{11}^{*E} + B_{11} s_{12}^{*E} + B_{13} s_{13}^{*E}, \\ T_3 &= H_{33} d_{33}^* + B_{13}(s_{11}^{*E} + s_{12}^{*E}) + B_{33} s_{13}^{*E}, \\ T_4 &= A_{33} d_{31}^* + H_{13}(s_{11}^{*E} + s_{12}^{*E}) + H_{33} s_{13}^{*E}, \\ T_x &= H_{31} d_{33}^* + (B_{11} + B_{12}) s_{13}^{*E} + B_{13} s_{33}^{*E}, \\ T_y &= H_{33} d_{33}^* + 2B_{13} s_{13}^{*E} + B_{33} s_{33}^{*E}, \\ T_z &= A_{33} d_{33}^* + 2H_{31} s_{13}^{*E} + H_{33} s_{33}^{*E}. \end{aligned}$$

В (4) $\varepsilon_{ij}^{*\sigma}$ — компоненты эффективной диэлектрической проницаемости, s_{ij}^{*E} — упругие податливости и d_{ij}^* — пьезомодули композита. Матрицу Δ (9×9), фигурирующую в уравнениях (4), можно записать в общем виде

$$\Delta = (1 - m) \begin{pmatrix} \boldsymbol{\eta}^u + \mathbf{A} & -\mathbf{h} + \mathbf{H} \\ -\mathbf{h}_t + \mathbf{H}_t & \mathbf{c}^D + \mathbf{B} \end{pmatrix}^{-1} + m \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{A} & \mathbf{H} \\ \mathbf{H}_t & \mathbf{c} + \mathbf{B} \end{pmatrix}^{-1}. \quad (5)$$

Первый член в (5) соответствует пьезоактивному компоненту композита, второй — пассивному, m — концентрация пассивного компонента, индекс t обозначает операцию транспонирования.

Самосогласованная система уравнений (4) замкнута и позволяет рассчитать полный набор эффективных констант пьезоактивного композита. Компоненты, составляющие композит, представлены в уравнениях (4) симметрично, что видно, например, из соотношения (5). Предполагается также, что пьезоактивный компонент однороден, наполяризован и характеризуется фиксированным набором констант, которые не зависят от его концентрации (т.е. при любой концентрации сегнетокерамика в композите поляризуется одинаково).

Результаты и обсуждение

Мы представляем здесь результаты расчетов для трех различных ситуаций, когда в качестве пьезоактивного компонента выбирается поляризованная керамика PZT-5Н, а в качестве пассивного — изотропные материалы с существенно отличающимися упругими свойствами: 1) SiO_2 , с упругими свойствами того же порядка, что и у сегнетокерамики; 2) полимер на формальдегидной основе с упругими податливостями на порядок больше, чем у сегнетокерамики и 3) воздушные поры как предельный случай материала с бесконечной податливостью. Диэлектрическая проницаемость пассивных

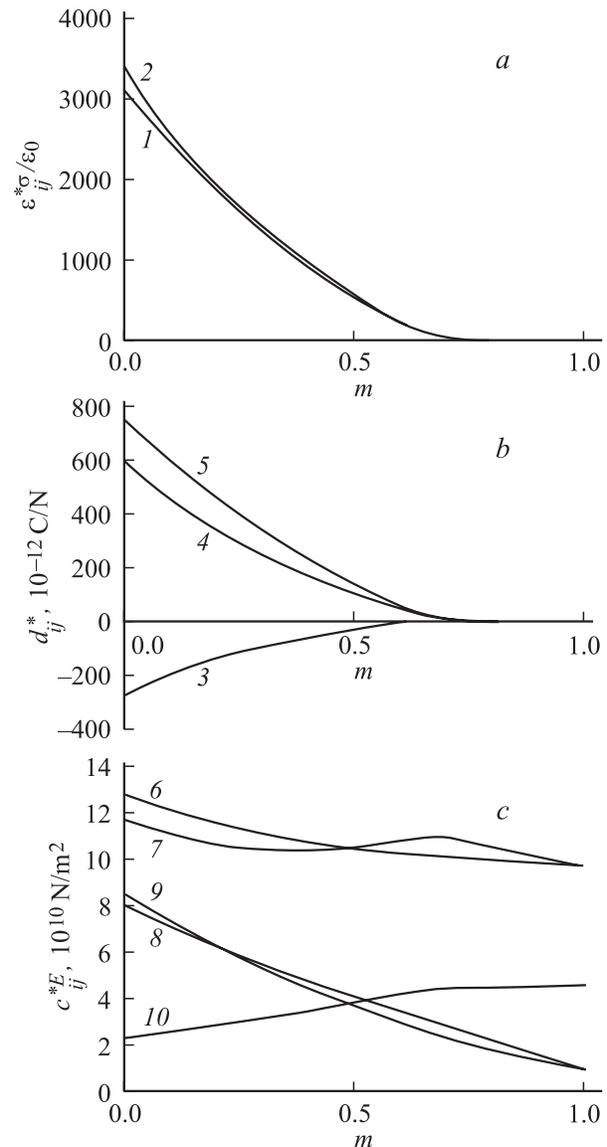


Рис. 1. Зависимости эффективных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант пьезоактивного композита от концентрации пассивного компонента — SiO_2 . 1 — $\varepsilon_{11}^{*\sigma}$, 2 — $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$, 3 — d_{31}^* , 4 — d_{33}^* , 5 — d_{15}^* , 6 — c_{11}^{*E} , 7 — c_{33}^{*E} , 8 — c_{12}^{*E} , 9 — c_{13}^{*E} , 10 — c_{44}^{*E} .

Таблица 1. Экспериментальные константы $\varepsilon_{ij}^{\sigma}/\varepsilon_0$, d_{ij} (10^{-12} C/N) и s_{ij}^E (10^{-12} m^2/N) керамики PZT-5Н [6]

$\varepsilon_{11}^{\sigma}/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^{\sigma}/\varepsilon_0$	d_{31}	d_{33}	d_{15}	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	s_{44}^E
3130	3400	-274	593	741	16.5	-4.78	-8.45	20.7	43.5

Таблица 2. Экспериментальные константы $\varepsilon/\varepsilon_0$ и s_{ij} (10^{-12} m^2/N) пассивных компонентов SiO_2 [7] и полимера

	$\varepsilon/\varepsilon_0$	s_{11}	s_{12}
SiO_2	4.5	10.5	-0.801
Полимер	4.3	255.1	-102.0

компонентов во всех трех случаях мала (~ 1). Константы поляризованной керамики PZT-5Н брались из [6], упругие и диэлектрические константы SiO_2 — из [7], измерения соответствующих констант для полимера были проведены на оборудовании, разработанном авторами, описание которого содержится в [8]. Все используемые для расчетов экспериментальные константы приведены в таблицах 1, 2.

На рис. 1 представлены результаты расчетов для первого случая. Как видно из рис. 1, *b*, наличие жестких включений SiO_2 в пьезоактивной матрице приводит к подавлению пьезоактивных свойств композита. При концентрации SiO_2 порядка 0.25 пьезомодули материала

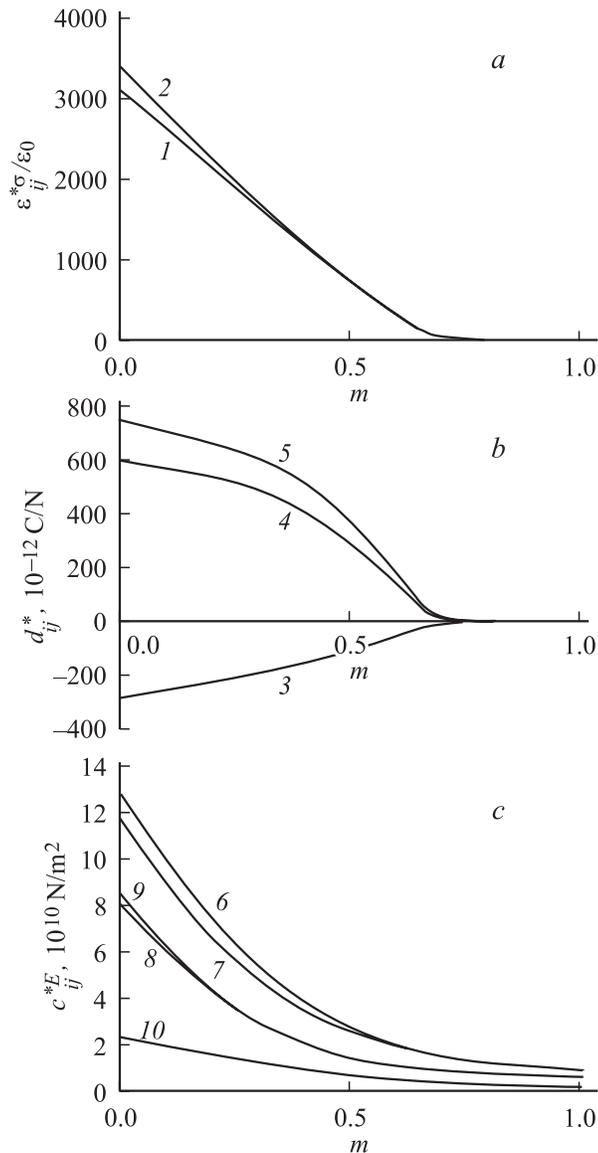


Рис. 2. Зависимости эффективных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант пьезоактивного композита от концентрации пассивного компонента — полимера. 1 — $\epsilon_{11}^{*\sigma}$, 2 — $\epsilon_{33}^{*\sigma}$, 3 — d_{31}^* , 4 — d_{33}^* , 5 — d_{15}^* , 6 — c_{11}^{*E} , 7 — c_{33}^{*E} , 8 — c_{12}^{*E} , 9 — c_{13}^{*E} , 10 — c_{44}^{*E} .

падают примерно в два раза, а при концентрации около 0.7 практически полностью исчезают. В этом же интервале концентраций (от 0 до 0.7) резко падает также и диэлектрическая проницаемость (рис. 1, *a*). Обусловлено такое поведение, как уже отмечалось выше, наличием критического перехода типа металл–диэлектрик. Как известно, метод эффективной среды дает значение критической концентрации для переходов такого типа $m_1 = 1/3$. В применении к нашему случаю, это означает, что если концентрация m пассивного компонента превышает значение $2/3$, то композит в целом теряет пьезоэлектрические свойства. Поведение упругих констант показывает, что при концентрации около 0.5 достигается

почти полная изотропия по упругим свойствам (рис. 1, *c*) при сохранении значений пьезомодуля d_{33}^* на уровне 100 pC/N, что характерно для некоторых новых составов пьезокерамики. Такой результат показывает, что поиск подходящих добавок к пьезокерамическим материалам предоставляет широкие возможности в плане получения композитов с наперед заданными свойствами, представляющими интерес для практических применений.

Присутствие в пьезоактивной матрице менее жестких полимерных включений уже не приводит к столь резкому падению пьезоактивных свойств композита, что отражено на рис. 2, *b*. Пьезосвойства по-прежнему практически исчезают при $m > 2/3$, но более резкое падение пьезомодулей d_{33}^* и d_{15}^* начинается только при $m \sim 0.4$. Обращает на себя внимание, что на участке $0 < m < 0.4$, где намечается плато на кривых для d_{33}^* и d_{15}^* , имеет место резкое падение упругой жесткости композита (рис. 2, *c*). При этом компоненты диэлектрической проницаемости падают в интервале $0 < m < 2/3$ практически линейно (рис. 2, *a*).

Ограничившись сделанными замечаниями для этого промежуточного варианта, перейдем теперь к рассмотрению предельного случая, когда включения в пьезоактивной матрице представляют собой воздушные поры. Поскольку поры представляют собой включения с бесконечной податливостью (т. е. с нулевой жесткостью), то в правой части соотношения (5) следует положить $\epsilon = 0$. Результаты расчетов для этого случая представлены на рис. 3.

Прежде всего отметим, что коэффициенты жесткости композита (рис. 3, *c*) обращаются в нуль при $m_2 = 0.5$. Эта точка соответствует критическому переходу жесткость–податливость. При $m > m_2$ решение системы уравнений (4) теряет устойчивость. Таким образом, метод эффективной среды предсказывает, что пористый композит, приготовленный по „смесевой“ технологии (метод выжигания полимерных гранул [1,9] и т. д.) будут обладать стабильными свойствами, только если концентрация пор в нем меньше $m_2 = 0.5$. В связи с этим значением m_2 , следует отметить, что метод эффективной среды является приближенным или по крайней мере не дает точных указаний относительно геометрического распределения компонент в системе. Поэтому для более тщательного изучения вопросов, связанных с критической концентрацией m_2 (для переходов жесткость–податливость), представляло бы интерес привлечение численных моделей, аналогичных тем, которые используются в теории перколяции для изучения переходов типа металл–диэлектрик. Такой анализ был бы интересен и для асимметричных систем матричного типа (например, полимерная матрица с жесткими включениями), поскольку при произвольной (изометрической) форме включений невозможно произвольно увеличивать их концентрацию до 1: при некоторой $m < 1$ такие включения обязательно должны образовать бесконечный кластер. Таким образом, большинство матричных

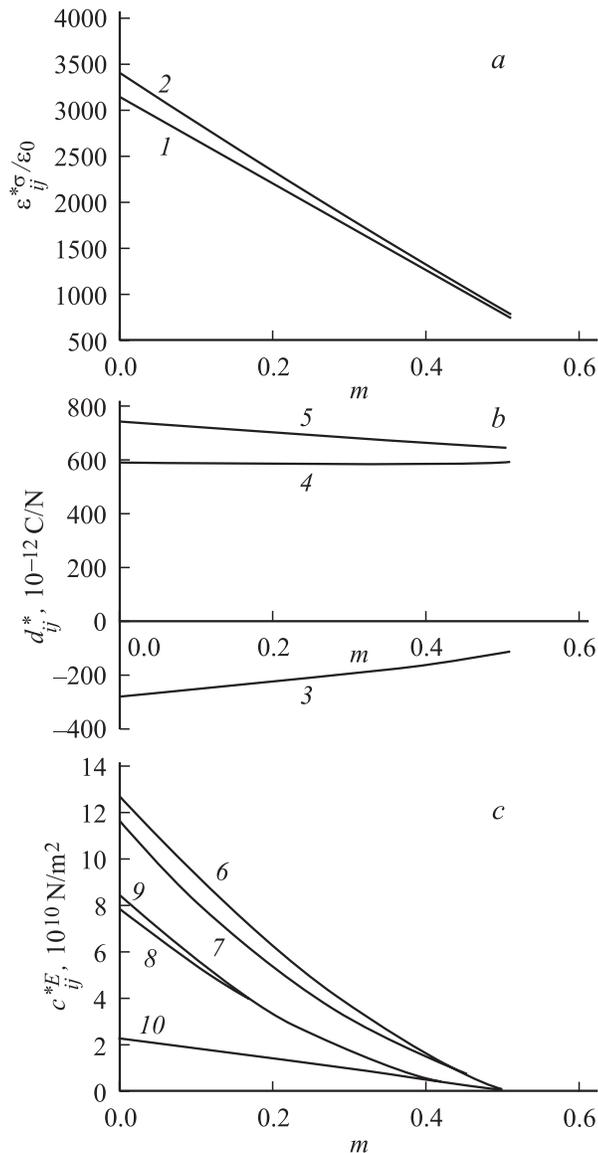


Рис. 3. Зависимости эффективных диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант пьезокерамики от концентрации пор. 1 — $\epsilon_{11}^{*\sigma}$, 2 — $\epsilon_{33}^{*\sigma}$, 3 — d_{31}^* , 4 — d_{33}^* , 5 — d_{15}^* , 6 — c_{11}^{*E} , 7 — c_{33}^{*E} , 8 — c_{12}^{*E} , 9 — c_{13}^{*E} , 10 — c_{44}^{*E} .

систем, так же как и смеси, должны характеризоваться наличием критических концентраций.

На рис. 3, *b* представлены зависимости пьезомодулей композита от концентрации пор. Как видно, пьезомодули d_{33}^* и d_{15}^* остаются практически постоянными во всем диапазоне изменения концентрации, а пьезомодуль d_{33}^* даже немного возрастает. Такое поведение обусловлено, по-видимому, быстрым ростом упругих податливостей материала s_{33}^{*E} и s_{44}^{*E} . При этом монотонный спад пьезомодуля d_{31}^* (больше, чем в два раза, при $m = 0.5$ по сравнению с исходным значением) можно связать с аналогичным поведением коэффициента Пуассона ($-s_{13}^{*E}/s_{33}^{*E}$), который также уменьшается более чем вдвое.

В заключение отметим, что полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для пористой керамики, представленными в [9–11]. При этом плохое согласие с экспериментом сделанных в [11] оценок на основе методики [12] обусловлено тем, что в [12] не был проведен корректный учет анизотропии и пьезоактивности среды.

Заключение

Проведенный анализ эффективных свойств двухфазных пьезоактивных композитов показывает, что внесение в сегнетокерамику даже небольшого количества ($\sim 25\%$) пассивных жестких добавок с низкой диэлектрической проницаемостью приводит к существенному подавлению ее пьезоактивности, а при концентрации пассивного компонента ~ 0.7 композит вообще утрачивает пьезоэлектрические свойства. Как было показано выше, обусловлено такое поведение наличием критического перехода типа металл–диэлектрик.

При бесконечной упругой податливости пассивного компонента (пористая сегнетокерамика) с увеличением его концентрации пьезомодули d_{33}^* и d_{15}^* практически не меняются, а пьезомодуль d_{33}^* может даже немного возрастать. Это может быть связано с существенным ростом компонент упругой податливости s_{33}^{*E} и s_{44}^{*E} , который может компенсировать уменьшение доли пьезоактивного компонента в системе в целом. Монотонный спад пьезомодуля d_{31}^* может быть обусловлен аналогичным поведением коэффициента Пуассона ($-s_{13}^{*E}/s_{33}^{*E}$).

Поведение свойств пористой сегнетокерамики в зависимости от концентрации пор характеризуется наличием критического перехода типа жесткость–податливость. Метод эффективной среды, используемый для расчетов, предсказывает, что такой переход должен происходить при концентрации $m_2 = 0.5$. Это означает, что большинство используемых технологий могут обеспечить стабильность свойств пористой сегнетокерамики только при концентрациях пор $m < m_2 (\approx 0.5)$.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для пористой сегнетокерамики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-08057-инно).

Список литературы

- [1] Wersing W., Lubitz K., Mohaupt J. // *Ferroelectrics*. 1986. Vol. 68. N 1/4. P. 77–79.
- [2] Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E. // *Mater. Res. Bull.* 1978. Vol. 13. N 5. P. 525–536.
- [3] Алешин В.И. Влияние пьезоэффекта на свойства анизотропных поликристаллов. 1988. Деп. в ВИНТИ. № 3902-B88.

- [4] *Алешин В.И.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 6. С. 1352–1357.
- [5] *Aleshin V.I.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. N 6. P. 3587–3591.
- [6] eFunda Inc. Online Resources to the Engineer. <http://www.efunda.com/materials/piezo/material_data/matdata_index.cfm> (31.12.2002).
- [7] *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев, 1982. 286 с.
- [8] *Моценко И.Н., Садков А.Н., Яценко В.К., Новгородова М.И.* // Изв. вузов (Северо-Кавказский регион). Естественные науки. 1997. № 4. С. 56–59.
- [9] *Лопатин С.С., Лупейко Т.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 9. С. 1948–1951.
- [10] *Getman I., Lopatin S.* // Ferroelectrics. 1996. Vol. 186. P. 301–304.
- [11] *Рыбьянец А.Н.* // Сб. докл. Международной научно-практической конф. „Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения“. Тверь, 2002. С. 48–72.
- [12] *Marutake M., Ikeda T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1956. Vol. 11. N 8. P. 814.