

А.А. Нестеров, А.Е. Панич, Е.А. Панич

Южный федеральный университет

### Введение

Так известно [1, 2] понятие «перколяция» обозначает явление, которое диаметрально противоположно диффузии. Диффузия связана с вероятностным перемещением частицы в регулярной среде, тогда как при перколяции рассматривается регулярное движение (например, поток материальных объектов) в случайной среде. Перколяция может быть вероятностной (математическая перколяция Бернулли), самопроизвольной (возникающая за счёт процессов агломерации частиц в случайной среде) и коррелированной (возникающей за счёт совершения над системой работы). Известные технологии изготовления пьезокомпозитов типа 0 – 3, хотя формально и отрицают формирование перколяционных 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 напряжённость поляризующего поля в отдельных областях образца не имеет фиксированного значения. На основании различий в значениях электропроводности компонентов, их диэлектрической проницаемости и типа связности фаз в системе можно выделить три области материала, имеющие различную напряжённость внешнего поляризующего поля: области полимерной матрицы и сегнетофаз, а также разделяющая их межфазная граница.

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 [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 гибких пьезокомпозитов типа сегнетофаза – полимер нами в качестве наполнителя использованы частицы пьезофаз, полученные в процессе одноосного хрупкого разрушения пористых поляризованных пьезокерамических каркасов (общая пористость от 20 до 70 об.%) (рис 1). Образцы пористой пьезокерамики на основе ЦТС НВ-1 были изготовлены по технологии непрерывного удаления солевого порообразователя из системы при температурах (конечная температура обжига 1150 – 1200°C в течение 1,5 – 3 часов). Поляризация пористой керамики осуществлялась импульсным методом в  $CCl_4$  при стандартных условиях. Пористая пьезокерамика имела максимальные продольные пьезопараметры за счёт оптимальных режимов синтеза использованных пьезофаз, а также спекания образцов.

Перед проведением технологической операции хрупкого разрушения, предварительно спечённая и поляризованная керамика с различной степенью пористости и контролируемыми размерами пор, обрабатывалась парами борноэтилового эфира (аппретирование) и затем, методом окунания, пропитывалась термостойким (до +250°C) двухкомпонентным силиконовым компаундом пентэласт®-712. Компаунд, применявшийся для изготовления пьезокомпозитов, 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 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  $\epsilon =$  при  $10^6$  Гц, не более 3 при электрической прочности, при  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ , не менее 21 кВ/мм, что значительно превосходит условия поляризации пьезоматериалов.

До завершения его полимеризации образцы помещались в пресс-форму, диаметр которой превосходил диаметр исходного образца на 30%.

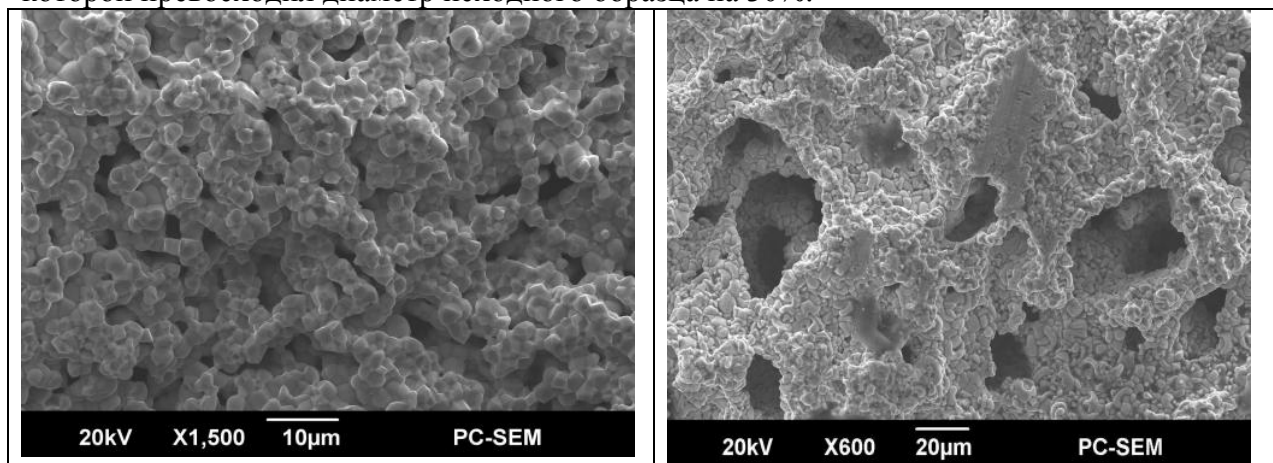


Рисунок 1 – Образцы исходных пористых керамических каркасов: слева общая пористость 28 об.%; справа – 67 об.%.

До завершения полимеризации компаунда, образцы помещались в пресс-форму, диаметр которой превосходил диаметр исходного образца на 30%. Используемая в рассматриваемой технологии пресс-форма имела внешние кольца для ограничения свободного хода пуансона, что 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. Продукты разрушения пористых каркасов помещались в воронку Шота и через них (с использованием среднего вакуума) «фильтровался» компаунд, что обеспечивало равномерное покрытие полимером осколков пористой керамики.

На следующем этапе продукт пропитки прессовался давлением 10 МПа/см<sup>2</sup>. После завершения процесса отверждения компаунда (24 часа) из образцов вырезались диски диаметром 10 мм и высотой 1,2 мм, торцы которых шлифовались до высоты 1 мм. Поверхности изготовленных образцов до и после шлифовки представлены на рисунке 2. Electrodes на поверхности образцов наносились с помощью разработанной нами медно – никелевой пасты (на основе того же компаунда), содержащей до 85 об. % металлического порошка. Поляризация пьезокомпозитов проводилась на воздухе при температуре 70 – 90°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.

Массовая доля пьезофазы в образцах определялась по массе пьезоматериала в исходной пористой заготовке, а её объёмная доля в пьезокомпозите рассчитывалась исходя из объёма образца, его массы и рентгенографической плотности пьезофазы. Степень механического разрушения пористого каркаса регулировалась путём изменения высоты образца в процессе его одноосного 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).

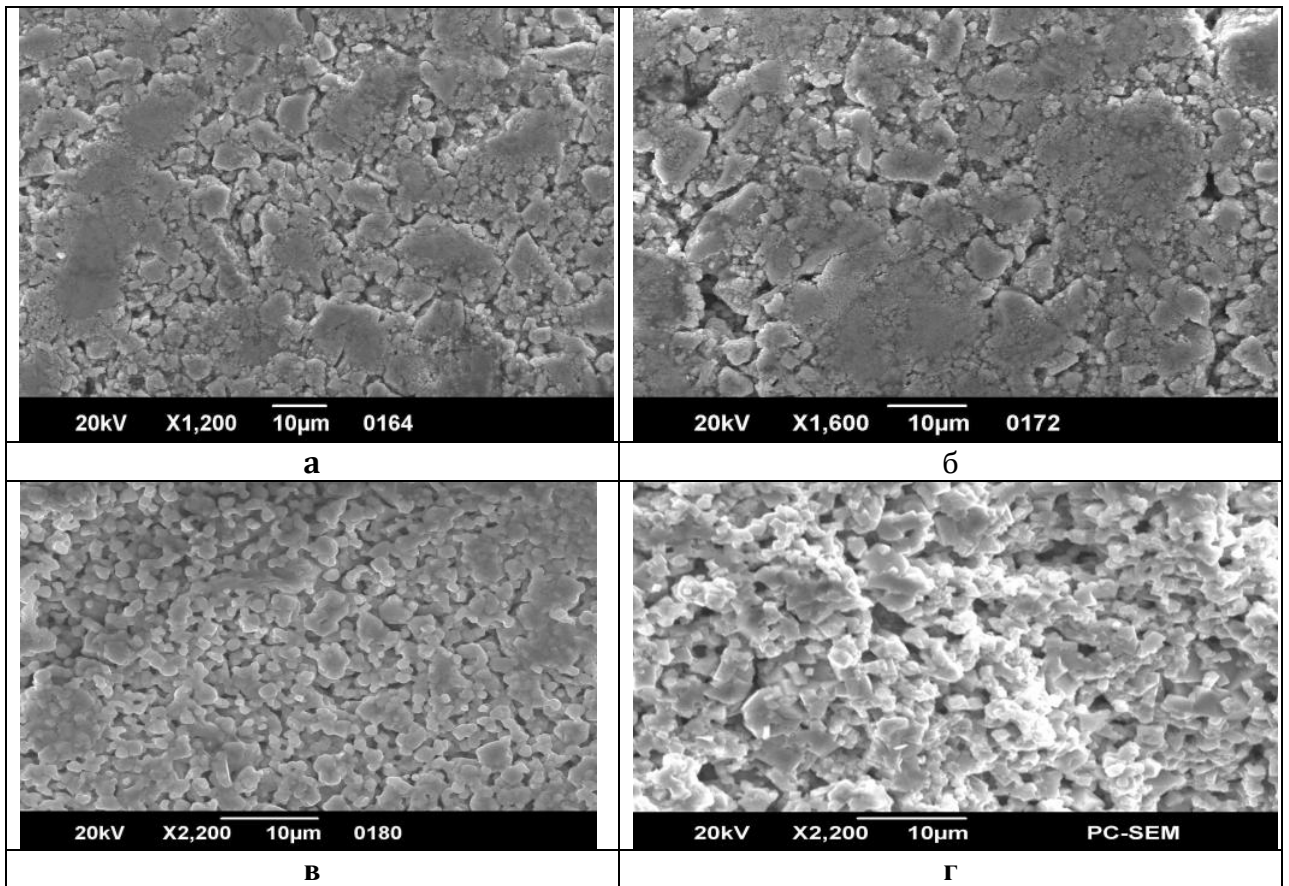


Рисунок 2 - Поверхности пьезоконпозитов со смешанным типом связности фаз: а и б - до «химической шлифовки»: в и г – после шлифовки. (а и в) исходная пористость керамического каркаса 32 об.%, (б и г) – 62 об.%.

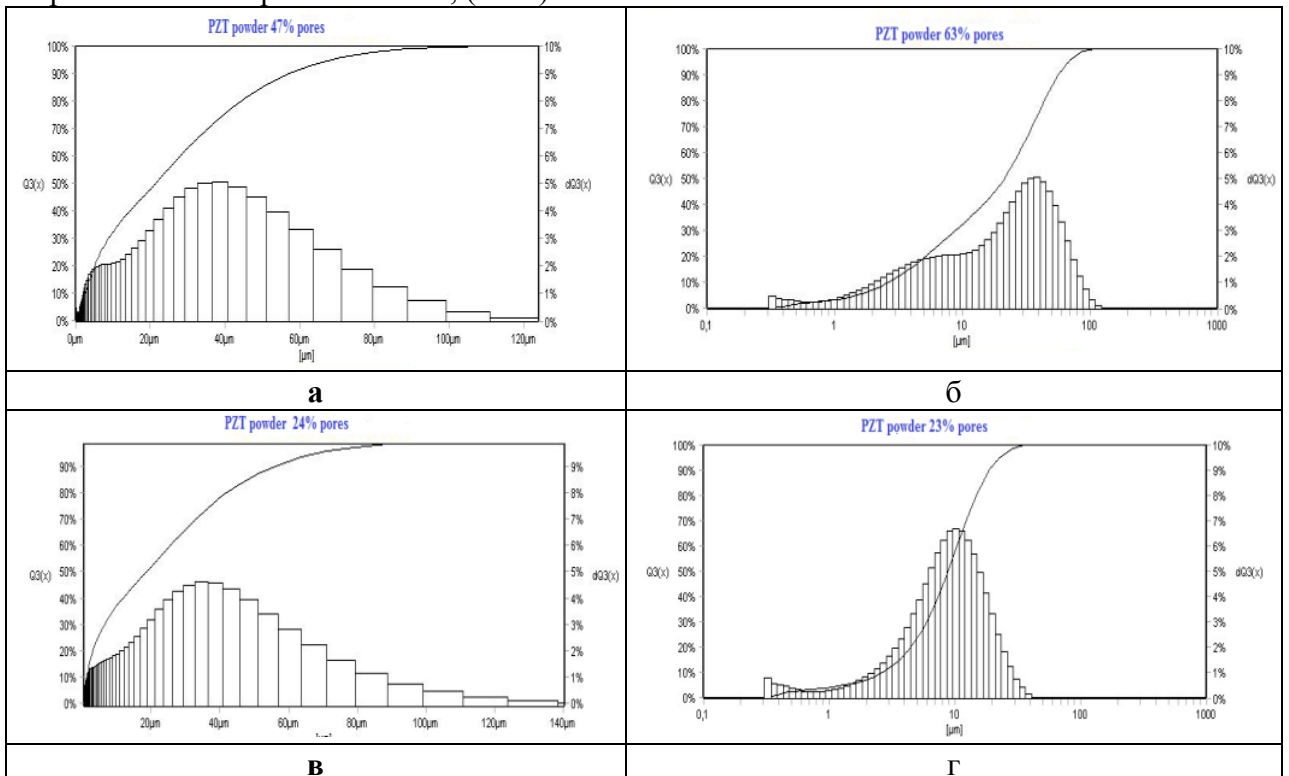


Рисунок 3 – Гистограммы порошков (*Analizete 22*), образующихся при разрушении пористых каркасов: а и б – деформация исходного каркаса 20%; в – 10%; г – 30%

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

После исследования целевых изделия было установлено, что с ростом степени деформации исходных образцов и уменьшения их пористости доля пьезофазы в композитах, изготовленных по предлагаемой технологии, увеличивается с 52 – 54 об.% до 65 - 67 об.%. Результаты исследования значений ЭФП изготовленных образцов пьезокомпозитов представлены в таблицах 1.

Таблица 1. Электрофизические свойства пьезокомпозитов мо смешанным типом связности.

Свойства	Керамика ЦТС НВ-1	пористость исходного керамического каркаса объ.%			
		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 <sup>2</sup> /Н	49	520- 594	1152 - 1480	2484 - 3596	3890 - 4760

### Обсуждение результатов и выводы.

Анализ полученных 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. Косвенно это подтверждается тем, что изменения таких параметров как диэлектрическая проницаемость, а также величины пьезомодулей и пьезочувствительности не могут быть описаны в рамках модели пьезокомпозитов типа 0 – 3. В связи с этим можно предположить, что полученные материалы имеют смешанный тип связности фаз, который изменяется от типичного 0 – 3 - для пьезокомпозитов, изготовленных их порошка пьезофазы с диаметром порядка 10 мкм (рис. 3 г), до 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 использования 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 температуре поляризации пьезокомпозита. Использование описанных приёмов позволило изготовить гибкие пьезокомпозиты превосходящие известные аналоги минимум в три раза [3 –18].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».*

### Литература

1. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // Rev. Mod.Phys. 1973.- 45, № 4. P. 574-582.
2. Тарасевич Юрий Юрьевич. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М. Едиториал УРСС. 2002. 112 с,
3. Harrison W.R., Liu S.T. Pyroelectric properties of flexible PZT composites // Ferroelectrics. 1980. Vol. 27. P. 125- 128.

4. Banno H., Saito S. Piezoelectric and dielectric properties of composites of synthetic rubber and  $\text{PbTiO}_3$  or PZT. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1983. Vol. 22. P. 67- 69.
5. Newnham R.E., Safari A., Giniewicz J., Fox B.H. Composite piezoelectric sensors//*Ferroelectrics*. 1984. Vol.60. P. 15- 21.
6. Safari A, Lee Y. H., Halliyal A., Newnham R. E. 0-3 Piezoelectric composites prepared by coprecipitated  $\text{PbTiO}_3$  Powder // *American Ceramic Society Bulletin*. 1987. Vol. 66. P. 668- 670.
7. 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.
8. Banno H., Ogura K., Sobue H, Ohya K. Piezoelectric and acoustic properties of piezoelectric flexible composites // *Japanese Journal of Applied Physics. Supplement 26- 1.- 1987.- Vol. 26. P.- 153- 155.*
9. 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.
10. Monroe D.L., Blum J.B., Safari A. Sol-Gel derived  $\text{PbTiO}_3$  – polymer piezoelectric composites // *Ferroelectrics Lett*. 1985. Vol. 5. P. 39- 46.
11. *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.*
12. Нестеров А.А., Рыбальченко И.В. Объемночувствительные пьезоматериалы на основе фаз со структурой типа тетрагональной калий - вольфрамовой бронзы. *Из. РАН «Неорганические материалы»*. 1998. Т. 34. № 4. С. 474 – 477.
13. 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.
14. 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.*
15. 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.
16. 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.
17. Aleshin V.I., Tsikhotsky E.S., and Yatsenko V.K. Prediction of the properties of two-phase composites with a piezoactive component // *Technical Physics*. -2004.- Vol 49. № 1. P. 61- 66.
18. 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.