

POLİMER-ÇOXKOMPONENTLİ PYEZOFAZAYA MALİK KERAMİKALARDAN İBARƏT KOMPOZİTLƏRDƏ PYEZO-, PİROELEKTRİK EFFEKTİLƏRİN FORMALAŞMASININ MÜHÜM AMİLLƏRİ

Z.A. DADAŞOV

Azərbaycan MEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,

Az-1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr131

e-mail: dadashov.zamir@mail.ru

İşdə ftor tərkibli (F-23, F-26) və çoxkomponentli pyezokeramikalardan ibarət kompozitlərdə güclü elektrik sahəsinin, temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının birgə təsiri şəraitində formalaşan relaksasiya və termiki hadisələr öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mövcud modifikasiya üsullarından (temperatur, elektrik sahəsi və mexaniki gərginlik) ən effektivsi elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiyasıdır.

Açar sözlər: kompozit, heterogen, relaksator, pyezofaza, domen strukturu, piroelement, polyar və qeyri-polyar polimerlər.

PACS: 83.85.Hf, Np 83.80. Tc.

GİRİŞ.

Hal-hazırda texnikanın bütün sahələrinin, o cümlədən hərbi əhəmiyyətli texniki sistemlərin artan tələblərinə cavab verən çox funksiyalı materialların – yəni smart materialların yaradılması ön planda durur. Bu mühüm məsələnin həlli əsasən yarımkeçiricilər, seqnetopyezokeramikalar, polyar və qeyri-polyar polimerlər və mayekristallar əsasında smart materialların yaradılması ilə aparılır. Eksperimental nəticələrin analizi göstərir ki, yalnız yeni ayrı-ayrı smart materialları sintez etməklə texnikanın və hərbi əhəmiyyətli materialların artan tələbatlarını ödəmək mümkün deyildir. Məhz buna görə də, mövcud çoxlu sayda müxtəlif aktiv, passiv dielektriklərin imkanlarını birləşdirməklə, onların əsasında yeni tipli və daha yüksək xarakteristikalara malik smart materiallar sintez edildi. Belə materiallar çoxfazlı və heterogen olduğu üçün kompozitlər adlandırıldı. Buna misal olaraq, polimer matrisalı mikro- və nanoölçülü seqnetopyezofazalı kompozitləri göstərmək olar. Kompozitlərin çox fazlılığı onlarda fazalararası sərhəddə elektron-ion, polyarlaşma, deformasiya və kimyəvi effektlərin (hadisələrin) yaranmasına səbəb olur. Bütün çoxfazlı sistemlər üçün xarakterik amil onlarda elektrik sahəsinin, temperaturun və mexaniki gərginliyin təsiri ilə xassələri asanlıqla idarə oluna bilən müxtəlif relaksasiya müddətinə malik relaksatorların olmasıdır. Hər relaksatorun özünəməxsus relaksasiya müddəti vardır və smart kompozit materialın makroskopik xarakteristikalarını, stabilliyini və istismar temperatur intervalını təyin edir. Ona görə də, polimer-seqnetopyezokeramika kompozitlərin texnologiyaları işlənildikən onların relaksasiya və termiki xassələri nəzərə alınmalıdır.

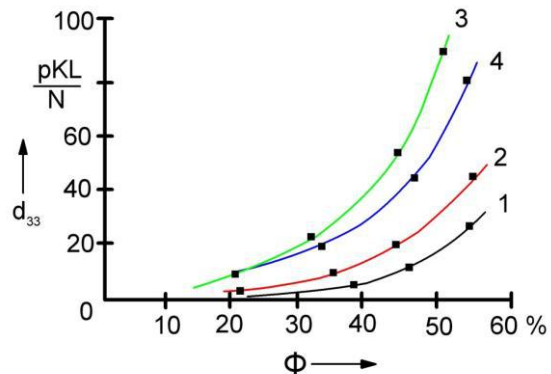
METODİKA.

Tədqiqat obyektləri kimi ftor tərkibli və yüksək dipol momentinə malik (F-23,F-26) polimerlər götürülmüş, kompozitin digər komponenti isə çoxkomponentli və domen struktura malik seqnetopyezokeramikalar tədqiq edilmişdir. Nəzərdə tutulmuş kompozitlərin tədqiqi üçün isti presləmə metodu ilə alınmış kom-

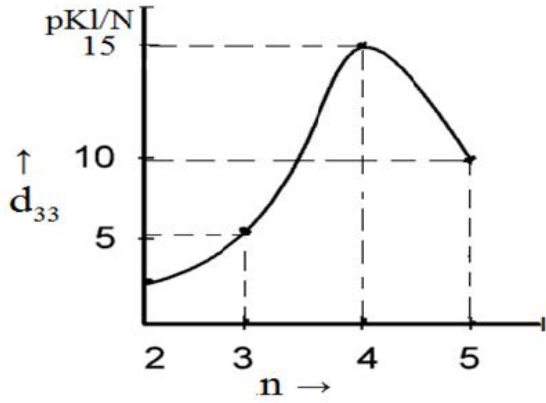
pozitlər götürülmüşdür. Tədqiqat metodları kimi TSD, DSK, DTA metodları istifadə edilmişdir.

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ.

İşdə qoyulan məqsəddə uyğun olaraq kompozitə güclü elektrik sahəsinin, mexaniki gərginliyin və temperaturun birgə təsiri şəraitində yaranan relaksasiya və termiki hadisələrin son nəticədə kompozitin parametrlərinə təsirinə öyrənilməsi vacib faktor kimi ortaya çıxır [1-2]. Bu məqsədlə pyezoelementi xarakterizə edən makroskopik parametrlərin seqnetopyezokeramika komponentlərin sayından asılı olaraq necə dəyişdiyi müəyyən edilmişdir (şəkil 1a və şəkil 1 b). Şəkil 1a və şəkil 1 b-də pyezofaza kimi istifadə etdiyimiz 2-5 komponentli sistemlərin pyezomodulun pyezofazanın komponentlərinin sayından asılı olaraq necə dəyişməsi verilmişdir. Şəkil 1b-dən görünür ki, komponentlərin sayı artdıqca d_{ij} əvvəlcə artır, $d_{ij}=f(n)$ asılılığı $n=4$ olduqda maksimuma çatır və sonra isə azalır, yəni tədqiq etdiyimiz asılılıq ekstermal xarakterlidir.



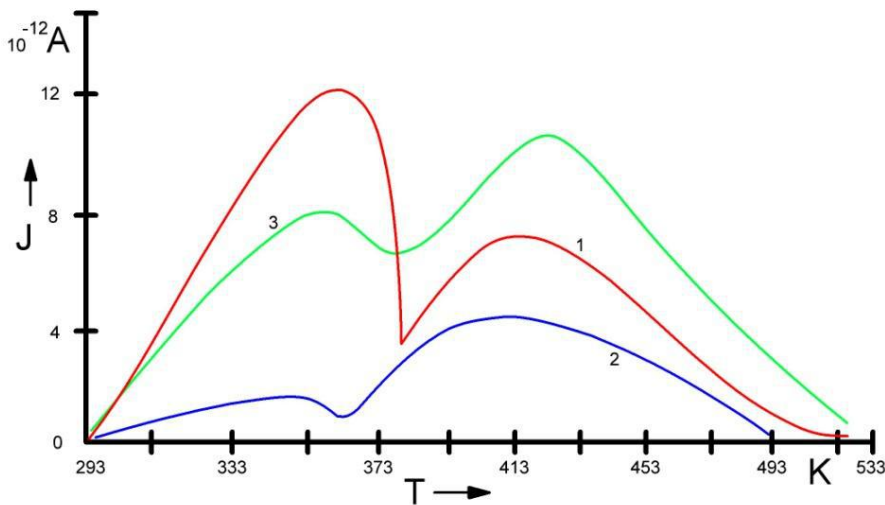
Şəkil 1a. Çoxkomponentli pyezofazaya malik və ftor tərkibli polimer matrisalı kompozitin d_{33} əmsalının onun həcmi payından asılılığı $d_{33}=f(\Phi)$. 1-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃; 2 - F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃ kompoziti; 3 - F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ kompoziti; 4-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃-PbW_{1/2}Mg_{1/2}O₃ kompoziti.



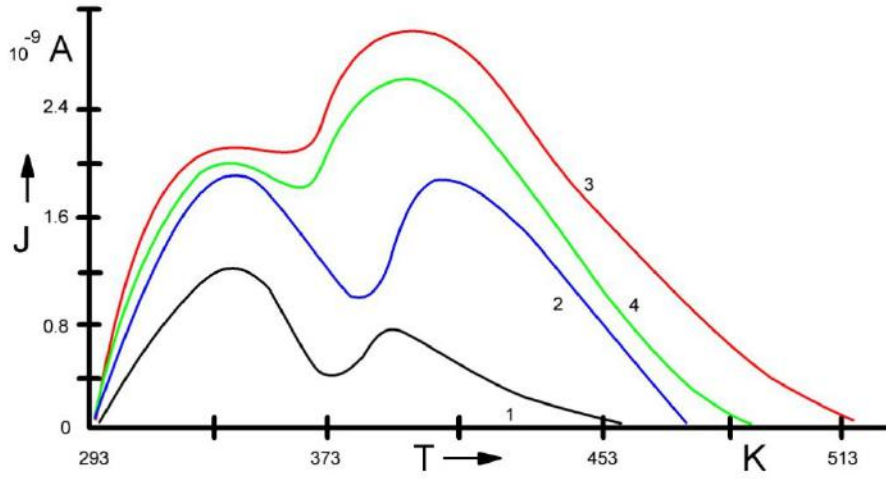
Şəkil 1b. Çoxkomponentli pyezofazaya malik kompozitlərdə pyezomodulun (d_{33}) komponentlərin sayından (n) asılılığı, $d_{33}=f(n)$

Polimer-çoxkomponentli pyezofazaya malik keramiklardan ibarət kompozitlər üçün alınmış çoxsaylı TSD (termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan) spektrləri göstərir ki, spektrin ikinci maksimumu bilavasitə tədqiq etdiyimiz seqnetopyezokeramik materialın polyarlaşmadan sonra stabilləşdirdiyi yükün miqdarını təyin edir (şəkil 2). Bu effektin birbaşa göstəricisi birinci pikin neytrallaşmasından sonra, ikinci pik qiyətinin dəyişməməsidir. Kompozit şəkil 2-də göstərilən minimumlara yaxın temperaturla qızdırıldıqdan sonra spektrdə birinci maksimumların təqribən itməsi müşahidə olunur. Birinci əməliyyatdan sonra birinci maksimum təqribən yüksək temperatur istiqamətində dəyişdikdə, ikinci maksimum yüksək temperatur istiqamətində nəzərə çarpacaq dərəcədə sürüşür. Şəkil 3-də isə çoxkomponentli pyezofazaya, yüksək polyarlığa, dielektrik xassələrə (ϵ , $tg\delta$, ρ_v) və pyezoelektrikliyə malik polimer kompozitlərin TSD spektrləri verilmişdir. Göstərilən spektrlərdən bizi maraqlandıran əsas nəticə onların ikinci maksimumlarının pyezofazanın komponentlərinin sayından asılı olaraq temperatur oxu üzrə yerlərinin dəyişməsidir. Alı-

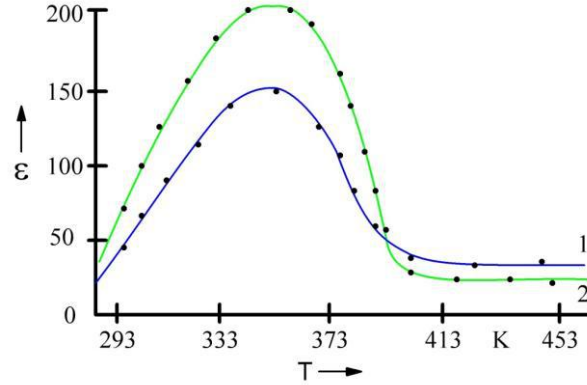
nan effektin izahı üçün polyar (F-23, F-26) polimer matrisalı kompozitlərin TSD spektrləri geniş öyrənilmişdir. TSD metodunun tətbiqi ilə relaksatorların təbiətinin müəyyən qədər öyrənilməsinə baxmayaraq [2-4], göstərilən mənbələrdəki nəticələr hələ kifayət deyildir, xüsusilə bu amil ftor tərkibli və çoxkomponentli kompozitlərdə daha çox özünü göstərir. İndi də işimizin məqsədinə uyğun olaraq kompozitin d_{33} və γ_p parametrlərinin formalaşmasında onun dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) roluna baxaq. Bu məqsədlə şəkil 4-də ftor tərkibli polimer matrisalı və üçkomponentli seqnetopyezokeramiklardan ibarət kompozitlərin $\epsilon=f(T)$ asılılığı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, kompozitlərin dielektrik nüfuzluğu (ϵ)-350-dən 393K-ə qədər temperatur intervalında çox mürəkkəb qanunla dəyişir: Əvvəlcə otaq temperaturundan başlayaraq nəzərə çarpacaq dərəcədə artır və maksimuma çatır. 373-413K temperatur intervalında kəskin azalır; temperaturun sonrakı artımı praktiki olaraq ϵ -nin qiymətinə təsir etmir. Eyni zamanda, şəkil 4-dən aydın görünür ki, komponentlərin sayının sabitliyi şəraitində tərkibin dəyişməsi yəni, $PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$ -dan $PbTa_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ keçid $\epsilon=f(T)$ funksiyasının amplitudu artır, maksimumun özü isə yüksək temperatur istiqamətində yerini dəyişir. Beləliklə, alınan nəticələr göstərir ki, ϵ -nin temperaturdan asılı olaraq belə mürəkkəb dəyişməsi təkcə təmiz polimer matrisa ilə yox, həm də pyezofazanın komponentlərinin sayından və tərkibindən asılıdır. Göstərilən effektlərin izahı üçün fazalararası qarşılıqlı təsir və yeni fazanın yaranması anlayışından istifadə etmək lazımdır [4, 5]. Deməli, fazalararası potensial çəpərin yaranması ilə, bir fazada gedən proseslərin, məsələn, polimer fazada molekulyar hərəkətlər digər fazada isə domen strukturunun dəyişməsi ilə sıx əlaqədardır. Çünki, pyezohissəciyin təsirindən polimer fazanın molekulyarüstü quruluşu, lokal elektrik sahəsinin təsirindən isə pyezofazanın domen strukturunun dəyişməsi müşahidə olunur.



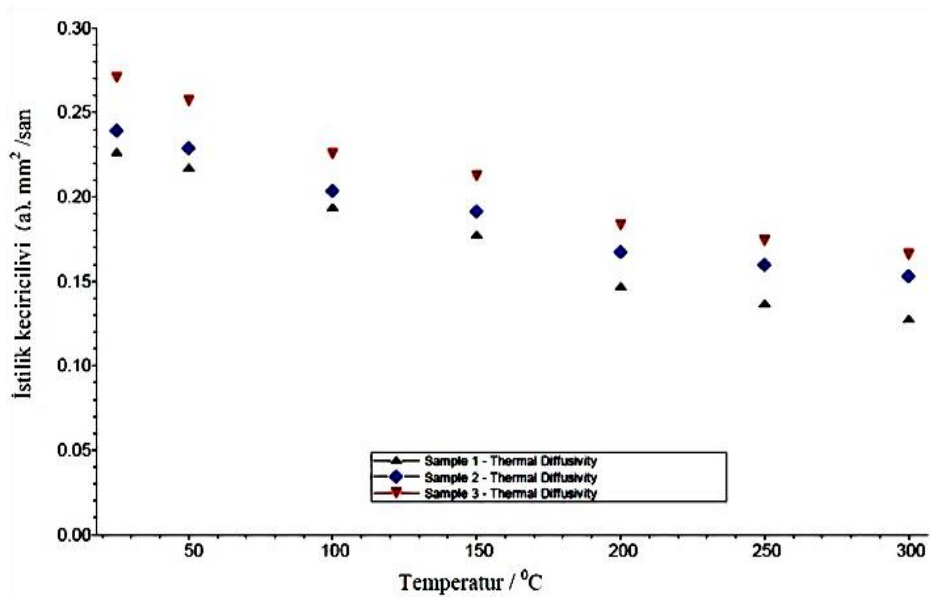
Şəkil 2. F-26 + $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3$ - $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ kompozitinin TSD spektrləri. 1- polyarlaşmadan əvvəl; 2- polyarlaşmış nümunənin; 3- polyarlaşma temperaturuna qədər qızdırılmış və yenidən polyarlaşmaya məruz qalan nümunənin TSD spektridir. Polyarlaşma şəraiti: $E_p=8MV/m$, $T_p=373K$, $t_p=0,5$ saat.



Şəkil 3. Çoxkomponentli polimer kompozitlərin TSD spektrləri. Spektrdə 1- F-23+PbTiO₃-PbZrO₃ kompozitinin TSD əyrisi; 2- F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃ kompozitinin TSD əyrisi; 3-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) kompozitinin TSD əyrisi; 4- F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃-PbW_{1/2}Mg_{1/2}O₃ kompozitinin TSD əyrisi. Polyarlaşma şəraiti: $E_p=8\text{MV/m}$, $T_p=423\text{K}$, $t_p=0,5$ saat.



Şəkil 4. Üçkomponentli pyezofazaya malik və ftor tərkibli polimer matrisadan ibarət kompozitlərin $\epsilon=f(T)$ asılılığı. $\Phi=50\%$. 1- F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃ kompoziti; 2-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbTa_{2/3}Mg_{1/3}O₃ kompoziti.



Şəkil 5. Nümunələrin 25°C-dən 300°C-yə qədər qızması zamanı istilik keçiriciliyi (2-ci isitmə).

İşdə qoyulan əsas məsələlərdən biri də plazma üsulu ilə tədqiq etdiyimiz kompozitlərin elektrik yük halının və strukturunun məqsədəuyğun modifikasiyasıdır. Qoyulan məqsədə çatmaq üçün plazma üsulu ilə modifikasiyanın pyezo- və piroelektrik kompozitlərin əsas makroskopik parametrləri geniş öyrənilmişdir [1, 3, 4]. Buna misal olaraq, polyar və qeyri-polyar polimer matrisaya və çoxkomponentli pyezofazaya malik keramikalardan ibarət kompozitlərin (1-YSPE+PKR-1, 2-YSPE+PKR-8, 3-YSPE+PKR-57) istilik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı verilmişdir (şəkil 5). Alınan nəticələr göstərir ki, istilik keçiriciliyi temperatur artdıqca azalır. Bütün nümunələrin istilik keçiriciliyi otaq temperaturundan təxminən 150°C-yə qədər (mak. yayınma 4,4%) eynidir. 150°C-dən sonra 2 və 3 nümunələri 1-ə nisbətən daha çox istilik keçiriciliyi nümayiş etdirir. Şəkil 5-də kompozitlərin ikinci qızdırılmada ölçmələrini təsvir edir. Bu halda otaq temperaturu ilə nümunələr arasında fərq görünə bilər. Nü-

munə 1 ən aşağı istilik keçiriciliyə 0,226mm²/san malikdir, ardıcıl olaraq, nümunə 2 (otaq temperaturunda 5,8% yüksək) və nümunə 3 (otaq temperaturunda 19,5% yüksək) göstərilmişdir. Birinci və ikinci qızdırılma arasındakı fərq sonradan bərkimə effektlərinə görə alınır.

NƏTİCƏ.

İlk dəfə yüksək polyarlığa malik polimer matrisalı və çoxkomponentli qeyri-üzvi fazalı kompozitlərdə relaksasiya və termiki hadisələrin effektiv variasiya üsulları işlənmişdir. Bundan əlavə, polimer-çoxkomponentli pyezofazaya malik keramikalardan ibarət kompozitlərdə elektrotermopolyarlaşma prosesində fazalararası sərhədə injeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcıların konsentrasiyası ilə kompozitin d_{ij} və γ_p əmsalları arasında proporsionallıq müəyyən edilmişdir.

- [1] M.A. Курбанов, Г.Х. Гусейнова, З. А. Дадашов, И.А. Фараджзаде, И.С. Рамазанова, У.В. Юсифова, Б.Г. Худаяров. АМЕА-ның Хəбərləri, fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2016, XXXVI, №2, с. 66-72.
- [2] M.A. Курбанов, И.С. Рамазанова, З.А. Дадашов, Ф.И. Мамедов, Г.Х. Гусейнова, И.В. Юсифова, Ф.Н. Татардар, И.А. Фараджзаде. ФТП 2019, том 53, вып. 8.
- [3] А.Е. Панич, М.А. Курбанов, А.Я. Данцигер и др. Пьезоэлектрические композитные материалы. Тез. Докл. II Всесоюзной конференции «Актуальные проблемы получения применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов (г. Москва, октябрь, 1984 г.)». НИИТЭХИМ, 1984, 461 с.
- [4] G.Kh. Guliyeva, I.S. Ramazanova, Z.A. Dadashov. Electronic-ion processes in the composites of based on polymers-seqnetopiezoceramics and physical and chemical effects of the interfacial border. 1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists. 15-16 October, 2014, pp. 235-237.
- [5] M.A. Kurbanov, F.N. Tatardar, Z.A. Dadashov. Relationship between composite piezoelectric properties and crystal chemical parameters of piezofiller and polymer matrix. The 5-th International Conference on Control and Optimization with Industrial Applications, 27-29 August, 2015, baku, Azerbaijan, p. 432.

Z.A. Dadashov

MAIN FEATURES OF THE FORMATION OF PIEZO AND PYROELECTRIC EFFECTS IN COMPOSITES BASED ON POLYMERS AND MULTI-COMPONENTS OF PIEZOCERAMICS

In this work, we studied the relaxation and thermal effects in composites based on fluorine-containing polymers and multicomponent segregatopiezoceramics under the simultaneous action of an electric discharge plasma and temperature. It is established that the most effective of the existing modification methods (temperature, electric field and mechanical stress) is the modification under the influence of electric discharge plasma.

З.А. Дадашов

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И МУЛЬТИКОМПОНЕНТОМ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

В работе были изучены релаксационные и термические эффекты в композитах на основе фторсодержащих полимеров и многокомпонентных сегнетопьезокерамик при одновременном действии плазмы электрического разряда и температуры. Установлено, что из существующих методов модификации (температура, электрическое поле и механическое напряжение) самым эффективным является модификация в условиях действия плазмы электрического разряда.

Qəbul olunma tarixi: 14.11.2019