

**INSTYTUT PODSTAW ELEKTROTECHNIKI I ELEKTROTECHNOLOGII
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

**Piezoelektryczne polimery PVDF
do zastosowań niskotemperaturowych**

Anna Kisiel

R o z p r a w a d o k t o r s k a

**Promotor:
Prof. dr hab. inż. Bolesław Mazurek**

Słowa kluczowe: PVDF, piezopolimer, czujnik, niskie temperatury

Wrocław 2001

Pragnę serdecznie podziękować Panu Profesorowi Bolesławowi Mazurkowi za cierpliwość i życzliwość okazaną mi podczas kierowania moją pracą oraz wszelkie wskazówki udzielane w trakcie jej realizacji. Moje gorące podziękowania składam również Koleżankom i Kolegom z Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej za pomoc, na którą zawsze mogłam liczyć z ich strony. Bardzo dziękuję również Pracownikom Instytutu Elektrotechniki o/Wrocław za przygotowanie próbek i umożliwienie mi wykonania części niezbędnych badań,

Anna Kisiel

Spis treści

1. WPROWADZENIE	1
2. ZJAWISKO PIEZOELEKTRYCZNE W POLIMERACH	5
2.1. Pochodzenie efektu piezoelektrycznego	5
2.2. Współczynniki piezoelektryczne – pojęcia podstawowe	9
2.3. Wpływ struktury na właściwości piezoelektryczne	11
2.3.1. Budowa polifluorku winylidenu	11
2.3.2. Fazy polifluorku winylidenu	11
2.4. Stabilność efektu piezoelektrycznego	14
2.4.1. Wpływ mechanizmu transportu i pułapkowania ładunku na stabilność elektretów polimerowych	14
2.4.2. Wpływ struktury na stabilność polimeru	15
2.4.3. Wpływ niskiej temperatury na stabilność polimeru	16
2.5. Wpływ niskiej temperatury na właściwości piezoelektryczne	18
3. TEZY ROZPRAWY	22
3.1. Geneza i cel pracy	22
3.2. Program badań	23
4. METODY I UKŁADY POMIAROWE	25
4.1. Techniki wytwarzania PVDF	25
4.1.1. Technologia otrzymywania folii	25
4.1.2. Formowanie przewodów	26
4.2. Metody polaryzacji polifluorku winylidenu	28
4.2.1. Polaryzacja metodą przebiciową	28
4.2.2. Metoda plazmowa	30
4.2.3. Wyładowanie koronowe	31
4.3. Metody badań strukturalnych PVDF	33
4.3.1. Dyfrakcja rentgenowska	33
4.3.2. Badania spektrofotometryczne	33
4.3.3. Badania mikroskopowe	33
4.4. Układy pomiarowe do określenia elektretowych właściwości PVDF ...	34
4.4.1. Pomiary współczynników piezoelektrycznych	34
4.4.2. Układ do badania rozkładu ładunku przestrzennego	37
4.5. Układy pomiarowe do wyznaczenia podstawowych właściwości dielektrycznych PVDF	39
4.5.1. Pomiar rezystancji skrośnej R_v i powierzchniowej R_s	39
4.5.2. Pomiar współczynnika strat dielektrycznych $\tan \delta$ i wyznaczenie względnej przenikalności elektrycznej ϵ	39
4.6. Pomiary właściwości mechanicznych PVDF	40
4.7. Wyznaczenie charakterystyk częstotliwościowych czujników z PVDF	40
4.8. Rejestracja sygnałów emisji akustycznej w środowisku kriogenicznym za pomocą polimerowych detektorów z PVDF	41

5. WYNIKI BADAŃ	43
5.1. Badania strukturalne PVDF	43
5.1.1. Wpływ procesu technologicznego na strukturę polimeru	43
5.1.2. Wpływ niskiej temperatury na stabilność struktury PVDF	47
5.2. Badania parametrów elektrostatycznych	56
5.2.1. Wpływ warunków formowania na wartości współczynników piezoelektrycznych	56
5.2.2. Wyznaczenie rozkładu polaryzacji ładunku przestrzennego	63
5.3. Wpływ temperatury kriogenicznej na podstawowe właściwości dielektryczne PVDF	70
5.3.1. Rezystywność skrośna i powierzchniowa folii i przewodów z PVDF	70
5.3.2. Współczynnik strat dielektrycznych $\tan\delta$	71
5.3.3. Względna przenikalność elektryczna ϵ	73
5.4. Właściwości mechaniczne polifluorku winylidenu w warunkach obniżonej temperatury	75
5.5. Określenie wpływu niskiej temperatury na charakterystyki częstotliwościowe PVDF	78
5.5.1. Odpowiedzi częstotliwościowe czujników foliowych	79
5.5.2. Odpowiedzi częstotliwościowe czujników z przewodów piezoelektrycznych	84
5.6. Wykorzystanie polifluorku winylidenu do detekcji sygnałów emisji akustycznej (EA) w niskich temperaturach	97
5.6.1. Metoda emisji akustycznej	97
5.6.2. Parametry emisji akustycznej	97
5.6.3. Badany materiał	98
6. DYSKUSJA WYNIKÓW	114
7. WNIOSKI	120
8. LITERATURA	121

1. WPROWADZENIE

Ogromny postęp w zakresie informatyki stworzył nowe możliwości podejmowania optymalnych decyzji w różnych dziedzinach gospodarki, medycyny i życia codziennego. Dotyczy to również elektrotechniki i elektroenergetyki. Stosowane dotychczas metody określania czasów życia urządzeń elektrotechnicznych okazały się bardzo niedoskonałe. Cały szereg urządzeń uległ zesterzeniu i awariom w czasach znacznie krótszych od przewidywanych (przykładem mogą być wysokonapięciowe kable z izolacją polietylenową, czy izolacja maszyn elektrycznych, zasilanych z urządzeń energoelektronicznych). Inne urządzenia, jak np. kable z izolacją papierowo-olejową, transformatory energetyczne, mimo upływu przewidywanego czasu życia w dalszym ciągu pracują w sposób bezawaryjny. Stąd w ostatnich latach obserwuje się nowe podejście do problemu przewidywania awarii i związanych z nimi zagrożeń – tzw. „monitoring on line”, polegający na ciągłej kontroli pracy urządzeń.

W zależności od rodzaju badanego układu mierzone są różne charakterystyczne parametry, jak: ciśnienie, temperatura, prędkość przepływu czynników, naprężenia mechaniczne, zmiany chemiczne [1-4]. Poddawane są również analizie stężenia gazów rozpuszczonych np. w olejach transformatorowych (metoda DGA – dissolved gas analysis) [5]. Rejestrowane są także sygnały akustyczne emitowane podczas pracy urządzeń czy w trakcie procesów technologicznych [6-7]. Ze względu na tak wielką różnorodność badanych właściwości istnieje również wiele typów detektorów, które można podzielić ze względu na rodzaj badanego czynnika, zasadę działania czy konstrukcję. Stanowią one podstawowy element układu monitorującego.

Spośród znanych metod diagnostycznych na szczególne wyróżnienie zasługuje rozwijana ostatnio technika emisji akustycznej. Najogólniej terminem „emisja akustyczna” określa się zjawiska związane z powstawaniem fal sprężystych wewnątrz lub na powierzchni ośrodka. W podręcznikach fizyki i mechaniki spotykane są również inne nazwy: emisja fal naprężeniowych (ang. *stress wave emission* SWE [8]), emisja dźwiękowa (ang. *sonic emission* [9]), impulsy dźwiękowe [10], aktywność mikrosejsmiczna [11], dźwięki skał [12], opisujące podobne zjawiska. Jednak termin emisja akustyczna EA (ang. *acoustic emission* AE) używany jest najczęściej.

Metoda emisji akustycznej polega na rejestracji sygnałów w pasmie częstotliwości od infradźwięków do ultradźwięków, w zakresie od 10 Hz do około 50 MHz. Jako jeden z niekonwencjonalnych sposobów kontroli stanu materiałów i urządzeń technika emisji akustycznej znalazła zastosowanie w wielu dziedzinach. Wykorzystywana jest ona od wielu lat w badaniach materiałów i zjawisk fizykochemicznych, jak badanie procesów starzeniowych, kontrolowanie procesów chemicznych, korozyjnych, detekcja wyładowań elektrycznych, kontrolowanie procesów pękania materiałów ceramicznych [6, 13-14]. Ważne miejsce zajmuje ona również w diagnostyce różnego rodzaju urządzeń elektrycznych (transformatory, przekładniki i prostowniki wysokonapięciowe) oraz wykrywaniu i lokalizacji wyładowań niezupełnych [15-17].

Emisja akustyczna znalazła także zastosowanie w technice niskich temperatur. Duży wkład w jej rozwój wniosły prowadzone od lat siedemdziesiątych prace zespołu Nomury [18-19] oraz Pasztora i Schmidta [20]. Wykryli oni generowanie impulsów akustycznych z przewodów NbTi i elektromagnesów nadprzewodzących podczas osiągania stanu krytycznego (wyjście ze stanu nadprzewodnictwa).

W połowie lat dziewięćdziesiątych, w związku z odkryciem nadprzewodników wysokotemperaturowych [21], zaczęto intensywniej rozwijać metodę EA do badań materiałów nadprzewodzących w stanach krytycznych [22-23]. Konieczność stosowania coraz bardziej nowoczesnych metod testowania nadprzewodników i kontroli ich zachowania wynikała z coraz większego ich rozpowszechnienia zarówno w elektrotechnice jak i w elektronice [24]. Elektromagnesy nadprzewodnikowe stanowią obecnie istotną część budowy wielu urządzeń takich jak mikroskopy elektronowe, aparaty diagnostyczne, wykorzystujące zjawisko rezonansu jądrowego (tomografy), reaktory termojądrowe czy modele pociągów typu MAGLEV (Magnetic Levitation), poruszających się na zasadzie lewitacji magnetycznej (np. linia Yamanashi - prototyp wykonany w Japonii w 1997 r. [25]).

Coraz powszechniejsze wykorzystanie elementów i urządzeń nadprzewodnikowych musi się wiązać ze stosowaniem odpowiednich układów zabezpieczających ich prawidłową pracę. Doskonałe zalety, wynikające z nadprzewodnictwa, mogą bowiem zostać utracone - częściowo lub całkowicie - w momencie przekroczenia stanu krytycznego nadprzewodników. Prowadzić to może do zniszczenia urządzeń, czy też ich poważnych uszkodzeń, a w konsekwencji do awarii, których skutki mogą być trudne do oszacowania [26-27].

W przypadku stosowania układów o dużych wymiarach geometrycznych, takich jak magnesy nadprzewodzące - zapewnienie bezawaryjnej pracy jest wyjątkowo trudne ze względu na rozbudowany układ, obejmujący wiele elementów. Może być ono zrealizowane poprzez wybór odpowiednich technologii wytwarzania materiałów pod kątem narażeń związanych z pracą w środowiskach niskotemperaturowych. Ważne jest również stosowanie odpowiednich systemów, kontrolujących pracę układów i urządzeń kriogenicznych.

Jak dotąd brak jest szczegółowych doniesień na temat układów monitorujących działanie urządzeń w niskich temperaturach. Znane są optyczne czujniki do pomiaru sił [28] lub czujniki temperatury, pracujące w środowiskach kriogenicznych jednak ze względu na budowę i rozmiary tych czujników obszar ich zastosowania jest ograniczony. Inne obecnie stosowane metody kontroli, np. stanu materiałów nadprzewodzących, opierają się na bezpośrednich pomiarach elektrycznych (pomiar prądów i napięć), które wykonywane w temperaturach kriogenicznych stanowią dodatkowe utrudnienie. Tak więc metoda emisji akustycznej może być bardzo przydatnym narzędziem kontroli stanu urządzeń nadprzewodnikowych i materiałów pracujących w środowisku kriogenicznym, jak potwierdzają prowadzone w tym kierunku badania [29-31].

Emisja akustyczna jako metoda badań posiada zalety, które w przyszłości mogą zadecydować o stosowaniu właśnie tej metody do badań właściwości i jakości nadprzewodników oraz diagnostyki i monitoringu urządzeń opartych na zjawisku nadprzewodnictwa. Technika emisji akustycznej należy do grupy badań nieniszczących, ponadto nie wymaga ona dostarczenia energii z zewnątrz, a w porównaniu z obecnie stosowanymi metodami jest bardziej czuła i o wiele szybsza.

W metodzie emisji akustycznej wykorzystywane są różnego rodzaju przetworniki, umożliwiające rejestrację sygnałów akustycznych docierających ze źródła emisji. Materiałami, jakie dotychczas wykorzystywano do budowy detektorów EA były piezoelektryczne ceramiki typu PZT (tytanian ołowiu z cyrkonem z domieszkami) [32-33]. Przetworniki te jednak mają liczne wady, przede wszystkim kruchość i małą odporność na szok termiczny, a także w większości przypadków wąski zakres częstotliwościowy. Wad tych pozbawione są czujniki polimerowe.

Przetworniki polimerowe wykonywane są ze związków, które przejawiają właściwości aktywne (tzw. materiały inteligentne). Reagują one na zmiany ciśnienia,

temperatury, a reakcja ta może być mierzona jako sygnał napięciowy. Do takich materiałów należą np. piezopolimery. Wśród nich wymienić można trójfluoroetylen (TrFE), tetrafluoroetylen (TeFE), fluorek winylidenu (VDF), polichlorek winylu (PVC), nylon, [34-36] oraz jeden z najbardziej interesujących - polifluorek winylidenu (PVDF), którego wyjątkowe właściwości odkrył Kawai [37]. Obecnie także kopolimery tego związku, jak P(VDF-TrFE) [38] cieszą się dużą popularnością.

PVDF posiada bardzo dobre właściwości piezo- i piroelektryczne [39-41], ale cechują się nimi również inne materiały. W popularnych ostatnio elektretach komórkowych i niejednorodnych współczynniki piezoelektryczne osiągają wartości nawet do 600 pC/N [42-44]. Istnieją poza tym silnie zorientowane materiały ceramiczne PZT, dla których wartości te są również bliskie kilkuset pC/N, a nawet większe [45]. Tak więc nie tylko parametry piezoelektryczne decydują o tym, że PVDF jest powszechnie stosowany w wielu konstrukcjach czujników [46-48]. Jednym z istotnych czynników, które decydują o atrakcyjności PVDF jest możliwość pracy w szerokim zakresie częstotliwości. Dlatego szczególnie wiele zastosowań PVDF można znaleźć w dziedzinie diagnostyki ultradźwiękowej, pozwalającej na nieinwazyjne badanie organizmów żywych (np. tkanek człowieka) [49-51] jak i niedestrukcyjne wykrywanie wad i uszkodzeń materiałów czy urządzeń [52-53].

Polifluorek winylidenu posiada również wyjątkowo dobre właściwości dielektryczne, mechaniczne i chemiczne [54]. Stwarzają one możliwość zastosowania go w warunkach, w których inne piezopolimery, nawet o lepszych właściwościach piezoelektrycznych, nie mogłyby pracować długotrwale. Takim środowiskiem jest między innymi środowisko kriogeniczne, które może stanowić nowy obszar wykorzystania piezopolimerowych materiałów.

Ponieważ parametry czujników PVDF zależą od warunków ich wytwarzania istotna jest dokładna znajomość parametrów technologicznych procesu formowania i wybór optymalnych wartości. Dlatego jednym z podstawowych problemów postawionych w pracy jest otrzymanie piezoelektrycznych polimerów z PVDF w postaci folii i przewodów. Istotne będzie porównanie właściwości tak ukształtowanych materiałów. Przewiduje się, że forma polimeru może mieć wpływ na jego parametry, ale istnieją tylko nieliczne wzmianki na ten temat, nie poparte wynikami konkretnych badań. Jak dotąd bowiem w niewielu publikacjach można znaleźć informacje na temat technologii wytwarzania przewodów piezoelektrycznych [42, 55]. Brak jest również szczegółowych doniesień, dotyczących ich parametrów.

Ze względu na przewidywane zastosowanie PVDF w niskich temperaturach ważne będzie zbadanie właściwości dielektrycznych, mechanicznych i akustycznych polimeru zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze kriogenicznej. Dane te pozwolą na lepszą interpretację zachowania piezopolimeru w warunkach obniżonej temperatury.

Możliwość zastosowania czujników z PVDF w środowisku kriogenicznym będzie sprawdzona przez wykorzystanie ich do detekcji sygnałów emisji akustycznej z nadprzewodników wysokotemperaturowych. Takich badań dotychczas nie wykonywano. Jeśli PVDF wykazałby dobre parametry również w tych warunkach, zastosowanie czujników wykonanych z tego materiału np. do badań nadprzewodników wniosłoby wiele cennych informacji, dotyczących m.in. ich zachowania podczas przejść stan nadprzewodzący – stan normalny. Szersze pasmo przenoszenia sygnałów emisji akustycznej przez detektor polimerowy umożliwiłoby wykrycie bardziej subtelnych zmian struktury nadprzewodników i zjawisk związanych z nadprzewodnictwem.

Dobre właściwości piezopolimerowych czujników emisji akustycznej w niskich temperaturach mogłyby również zostać wykorzystane w innych obszarach techniki

niskotemperaturowej. Jednym z przewidywanych zakresów zastosowań detektorów PVDF może być kontrola materiałów stosowanych w budowie układów kriogenicznych, zarówno w stanach niestabilności termicznej, podczas schładzania ich do niskich temperatur, jak i przy długotrwałym przebywaniu w środowisku kriogenicznym.

2. ZJAWISKO PIEZOELEKTRYCZNE W POLIMERACH

2.1. Pochodzenie efektu piezoelektrycznego

Wyjaśnienie natury właściwości piezoelektrycznych polimerów jest szczególnie ważne z punktu wyboru technologii ich kształtowania. Zagadnieniem tym zajmowało się wielu badaczy. Jednym z pierwszych, którzy próbowali podać przyczyny efektu piezoelektrycznego materiałów polimerowych, był odkrywca piezoelektrycznych właściwości w PVDF–Kawai [37]. Do wytworzenia piezoelektretów wykorzystał on metodę termoelektretową, stosując podwyższoną temperaturę i silne pole elektryczne. Silne właściwości piezoelektryczne otrzymanych w ten sposób piezopolimerów Kawai tłumaczył orientacją dipoli. Jego doświadczenia nie wyjaśniały jednak, czy dipole te były związane z fazą krystaliczną, czy też nie.

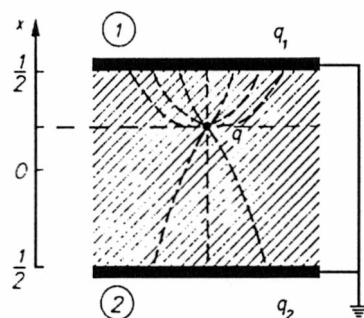
Szczególnie duży wkład w poznanie zjawiska piezoelektrycznego wnieśli Hayakawa i Wada [56, 57]. W swych pracach podali oni kilka zasadniczych mechanizmów, które mogą prowadzić do wystąpienia piezoelektryczności w foliach polimerowych. Jako pierwszy można wymienić efekt piezoelektryczny związany z deformacją wewnętrzną asymetrycznie zbudowanych molekuł, uporządkowanych wzdłuż jednego kierunku. Tego rodzaju efekt występuje w aktywnych optycznie biopolimerach i obecnie ich właściwości piezoelektryczne łączy się z orientacją momentów dipolowych związanych z asymetrycznymi atomami węgla.

Właściwości piezo- i piroelektryczne mogą być również związane z zależnością polaryzacji spontanicznej P_s polimerów od naprężeń zewnętrznych i temperatury. Hayakawa i Wada opracowali fenomenologiczną teorię efektu piezoelektrycznego związanego z zależnością polaryzacji spontanicznej folii polimerowej od deformacji, która była rozwinięciem teorii Aslaksena [58] opracowanej dla efektu piroelektrycznego. Otrzymali oni po uwzględnieniu efektów drugiego rzędu wyrażenie na współczynnik piezoelektryczny w postaci:

$$e = \frac{k \cdot \chi^n \cdot P_s}{(\chi^n)^2 \cdot \epsilon_0 + 2 \cdot \zeta^n \cdot P_s} \quad (1)$$

gdzie: k - współczynnik elektrostrykcji, χ^n - podatność elektryczna przy stałej deformacji, ζ^n - nieliniowa podatność elektryczna, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, P_s - polaryzacja spontaniczna.

W foliach polimerowych, które mają bardzo małe przewodnictwo elektryczne można w sposób przypadkowy lub celowy zgromadzić rzeczywisty ładunek elektryczny. Folie takie będą wykazywały właściwości piezoelektryczne, gdy zależność przenikalności elektrycznej od deformacji, lub zależność rozmiarów próbki od deformacji będzie niejednorodna w całej folii. Zwrócili na to uwagę w swych pracach Hayakawa i Wada [56, 57], którzy opisali również mechanizm zjawiska piezo- i piroelektrycznego związanego z niejednorodnością folii i umieszczonymi w niej ładunkami elektrycznymi. Rozważali oni ładunek punktowy q umieszczony w dwustronnie metalizowanej, zwartej folii polimerowej (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Ładunek punktowy q umieszczony w dwustronnie metalizowanej zwartej folii polimerowej, x – grubość folii, 1, 2 – metalizowane powierzchnie folii [57]

Indukowane na obu elektrodach ładunki q_1 i q_2 są związane z pojemnościami C_1 i C_2 pomiędzy płaszczyzną równoległą do elektrod i przechodzącą przez ładunek q a odpowiednimi elektrodami w następujący sposób:

$$q_1 = -q \cdot [C_1 / (C_1 + C_2)] \quad (2)$$

$$q_2 = -q \cdot [C_2 / (C_1 + C_2)] \quad (3)$$

Temperaturowa zmiana stosunku pojemności C_1/C_2 prowadzi do zmiany ładunków q_1 i q_2 , a więc do przepływu prądu piroelektrycznego w obwodzie zewnętrznym. Ponieważ pojemności te są funkcją położenia ładunku q w folii oraz przenikalności elektrycznej ε w poszczególnych częściach folii, warunkiem temperaturowej zależności C_1/C_2 jest to, aby liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej α lub współczynniki temperaturowe przenikalności elektrycznej $\lambda = -\partial\varepsilon/\partial T$ były różne w górnej i dolnej części folii. Podobnie deformacyjna zmiana stosunku C_1/C_2 prowadzi do przepływu w obwodzie zewnętrznym prądu piezoelektrycznego, gdy współczynniki Poissona m lub współczynniki elektrostrykcyjne $\chi = \partial\varepsilon/\partial S$ obu części folii będą różne [57].

Inne podejście do wyjaśnienia przyczyn piezo- i piroelektryczności zaproponowali Nakamura i Wada [59], którzy badali prądy przepływające przez polimer. Założyli oni, że jeśli te dwa zjawiska mają podobne źródło – ładunek przestrzenny antysymetrycznie rozłożony wzdłuż grubości próbki – to prądy związane z piro- i piezoeffektem będą miały ten sam znak. Uzyskali oni takie potwierdzenie. Jednak błędym, jak się później okazało, był wysnuty przez nich wniosek, że piezoelektryczność lub piroelektryczność są związane albo z ładunkiem przestrzennym albo z dipolowym. Również nie znalazła potwierdzenia wysunięta przez nich teoria, że proces polaryzacji, prowadzący do uformowania struktury piezoelektrycznej polimeru, musi być prowadzony w podwyższonej temperaturze, koniecznej do pokonania bariery energii, związanej z obrotem molekuł wokół osi łańcucha.

Ciekawe spostrzeżenie można znaleźć w pracy Oshiki i Fukady [60], że folia PVDF może zawierać duże ilości wstrzykniętego ładunku w postaci jonów, które mogą być miejscowo przemieszczone i spulapkowane podczas procesu polaryzacji. Wówczas pary dodatnich i ujemnych ładunków będą tworzyć pozorne dipole. Stwierdzili oni ponadto, że ładunek może zostać spulapkowany zarówno w krystalicznej jak i w zorientowanej niekrystalicznej fazie, jednak trudno jest określić jak wielki jest udział każdego z rodzajów spulapkowanego ładunku w polaryzacji resztkowej.

Piezoelektryczna folia PVDF, jak wspomniano, jest układem niejednorodnym, składającym się z piezoelektrycznych krystalitów zanurzonych w amorficznej matrycy. Taki teoretyczny model układu dwufazowego był często stosowany do obliczeń

parametrów piezoelektrycznych. Wada i Hayakawa [61] oraz Tashiro, Tadokoro i Kobayashi [62] wykonali obliczenia dla układów sferycznych krystalitów piezoelektrycznych zanurzonych w amorficznej, piezoelektrycznie nieaktywnej matrycy. Purvis i Taylor [63] traktowali natomiast piezoelektryczną folię jako układ krystalicznych lameli rozproszonych w amorficznej matrycy, która ma udział w mierzonym efekcie piro- i piezoelektrycznym, nawet jeśli nie ma bezpośredniego wkładu do powstania momentu dipolowego. Podkreślili oni, że rola fazy amorficznej może być szczególnie istotna w pobliżu temperatury zeszklenia (około -50°C dla PVDF), kiedy podatność elastyczna fazy amorficznej znacznie się zwiększa, powodując duże zmiany wymiarów pod wpływem nacisku.

Podobne rozważania przeprowadzili Tamura, Hagiwara, Matsumoto i Ono [64], którzy zaproponowali, że początek piezo- i piroelektryczności pochodzi od dipoli krystalitów fazy I (fazy β), które zanurzone w amorficznej fazie orientują się wzdłuż kierunku działania pola elektrycznego. Podkreślić jednak należy, że według autorów to krystaliczna faza β otoczona amorficznym obszarem wykazuje właściwości ferroelektryczne, a nie sama faza β , która według Tamury i współautorów takich właściwości nie ma. Nie zostało to wyjaśnione przez nich. Ważną sugestią było natomiast stwierdzenie, że efekt piezoelektryczny może być związany ze stopniem krystaliczności i rozmiarem krystalitów polimeru. Ponadto piezo- i piroelektryczność może mieć ten sam początek (istnieją podobne zależności), tzn. pochodzi od orientacji dipoli, a nie rzeczywistego ładunku, rozłożonego symetrycznie w objętości.

Większość badaczy, a wśród nich Newman, Pae, Yoon, Scheinbeim [65, 66, 67] czy Naegelé [68], pochodzenie aktywności piezoelektrycznej w PVDF wyjaśniali koncentrując się na zmianach momentu elektrycznego w materiale. W przeciwieństwie do nich Davis, Broadhurst, McKinney i Collins rozpatrywali zjawisko piezoelektryczne głównie jako efekt zmian wymiarów w objętości polimeru [69, 70, 71]. Założyli oni, podobnie jak Tashiro [62] czy Hayakawa [61], że krystality polimeru składają się z lameli rozproszonych w obszarze amorficznym. Gdy ładunki cząstek są uporządkowane ich momenty elektryczne są równoległe, ale część rzeczywistego ładunku elektrycznego może być spuląpkowana w płaszczyźnie na granicy między fazą krystaliczną i amorficzną, która jest ustawiona prostopadle do momentu krystalitu. Autorzy przyjęli także założenie, że obszary krystaliczne posiadają inne współczynniki rozszerzalności termicznej i inną ścisłość niż próbka polimeru jako całość. To powoduje według nich, że podczas zmiany grubości materiału następuje wygenerowanie zmiennego ładunku lub napięcia na elektrodach.

Ciekawe badania dotyczące wyjaśnienia zjawiska piezoelektrycznego przeprowadziła Hari Singh Nalwa [47]. Badała ona procesy relaksacyjne w PVDF z dodatkiem PMMA, który pozwolił na kontrolowanie stopnia krystaliczności polimeru, mającego wpływ na polaryzację resztkową PVDF. Na podstawie widm relaksacyjnych stwierdziła, że relaksacja typu β musi być powiązana z krystaliczną fazą, ponieważ zanika bez niej, jednak z drugiej strony relaksacja ta musi być związana również z fazą amorficzną, bowiem dodatek PMMA wpływa na dynamikę i strukturę tej fazy.

To spostrzeżenie pozwoliło wysunąć wniosek, że segmenty łańcuchów muszą być ułożone w interfejsie kryształ-masa amorficzna (na powierzchni rozdziału tych faz). Stwierdzono więc, że piezoelektryczność niektórych obszarów jest wynikiem nie tylko spuląpkowanych ładunków, ale duży wpływ na to zjawisko ma także wzajemne oddziaływanie między składnikami faz (krystalicznej i amorficznej), które wzmacnia konformacje łańcucha, nie będące krystalicznymi jednostkami w sensie krystalicznym. Tak więc faza amorficzna, która otacza poszczególne krystality silnie wpływa na wartość i stabilność polaryzacji krystalicznej.

Dostrzeżenie roli fazy amorficznej w procesie piezoelektrycznym jest niezwykle istotne, ale wskazuje również na złożoność interpretacji zjawiska piezoelektrycznego przy uwzględnieniu tej fazy, gdyż trzeba zaznaczyć, że faza amorficzna w najbliższej odległości od krystalitów posiada inny skład i inną konformację łańcuchów niż masa amorficzna w objętości łańcucha. Stąd też oddziaływanie interfazy amorficzno-krystalicznej może przejawiać się na wiele sposobów, których wpływ na efekt piezoelektryczny polimeru nie jest jeszcze do końca zbadany. Z badań termicznie stymulowanych prądów wiadomo jednak, że ładunki spulapkowane podczas polaryzacji osiadają na interfazie, która ekranuje zewnętrzne pole elektryczne i modyfikuje wewnętrzne pole elektretu. Pole przyłożone z zewnątrz i pole wewnątrz materiału może się znacznie różnić. Różnice te mogą być powiązane ze strukturą i dielektrycznymi właściwościami polimeru. Mogą one również odpowiadać istnieniu i ruchliwości ładunków, które są na trwale umieszczone w materiale, lub wstrzykniętych. Struktura i dynamika interfazy silnie wpływa również na ich ruchliwość. Zgromadzone wokół płaszczyzn rozdziału faz ładunki wstrzymują bowiem reorientację elektrycznych momentów fazy krystalicznej, która mogłaby powodować odwrotną polaryzację całych krystalitów. W ten sposób ładunki w amorficznym otoczeniu stabilizują strukturę polaryzacji krystalitów.

Niektórzy badacze, jak Rollik, Künstler, Bauer i Gerhard-Multhaupt [72] skupili się w swej pracy na poznaniu oddziaływania między polarnymi krystalitami a lokalnymi ładunkami kompensacyjnymi, które wydaje się szczególnie istotne dla dalszej optymalizacji ferroelektrycznych polimerów. Rollik rozważał głównie zjawisko piroelektryczne, ale jest ono ściśle powiązane z efektem piezoelektrycznym. Zastosował on specjalną procedurę polaryzacji, pozwalającą na oddzielne badania udziału w piroelektryczności różnych mechanizmów, związanych z:

- zamrożonymi w fazie amorficznej dipolami,
- ładunkami na interfazie między obszarami amorficznymi i krystalicznymi
- polaryzacji pochodzącej od ferroelektrycznych krystalitów.

Polaryzacje polarnej fazy amorficznej i ferroelektrycznej fazy krystalicznej są zwykle skompensowane przez ładunki. Z powodu dużych różnic przenikalności i przewodności ładunki nadmiarowe mogą być akumulowane na płaszczyznach rozdziału fazy amorficznej i krystalicznej (efekt Maxwella-Wagnera). Dipole ferroelektrycznej fazy krystalicznej są stabilne termicznie a ładunki kompensacyjne fazy krystalicznej są metastabilne termicznie. Ładunki nadmiarowe na interfazach są niestabilne termicznie powyżej temperatury polaryzacji 30°C, poniżej tej temperatury są metastabilne.

Badania piroelektrycznej odpowiedzi próbek wykazały, że ładunek zgromadzony na obszarach interfaz wpływa istotnie na całkowitą odpowiedź piroelektryczną dipoli fazy amorficznej i polaryzacji.

Ważnym wynikiem prac Rollika było stwierdzenie, że wymienione wyżej mechanizmy zjawiska piroelektrycznego są charakterystyczne dla określonej temperatury. Zaobserwował on, że w zakresie temperatur -90 °C do -40 °C piroelektryczne sygnały pochodzą głównie od zamrożonych dipoli fazy amorficznej, zaś największy wpływ ładunków z interfazy na efekt piroelektryczny występuje w temperaturze do 40°C.

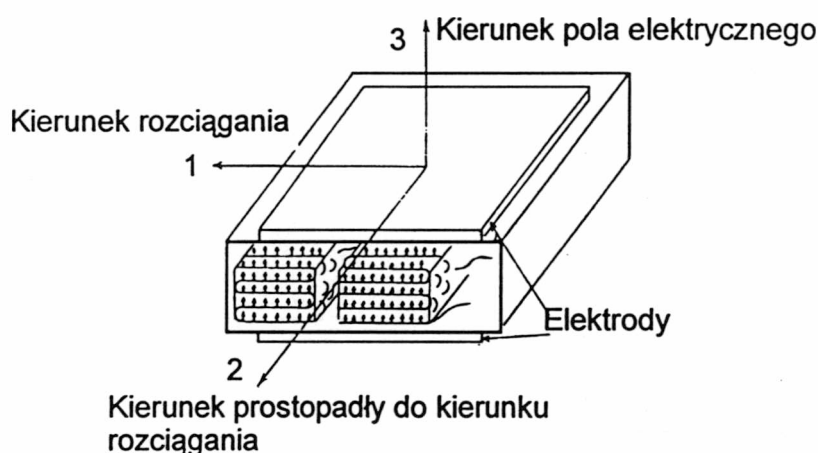
Wprawdzie badania efektu piroelektrycznego w różnych temperaturach były wykonywane pod kątem zmiany współczynników piroelektrycznych, ale ponieważ są one związane również ze zjawiskiem piezoelektrycznym, wnoszą więc wkład i w wyjaśnienie tego efektu.

Obecnie uważa się, że właściwości piezo- i piroelektryczne PVDF i jego kopolimerów związane są ze zmianami wymiarów fazy amorficznej, co prowadzi do zmiany gęstości ładunku powierzchniowego indukowanego przez spontaniczną

polaryzację fazy krystalicznej. Trzeba jeszcze jednak uwzględnić rolę ładunku wstrzykniętego, który po spulapkowaniu na powierzchniach krystalitów, powoduje stabilizację dipoli elektrycznych [73]. Ze względu na złożoną budowę PVDF wciąż jednak trwają spekulacje na temat możliwych przyczyn zjawiska piezo- i piroelektrycznego w tym materiale, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu temperatury na jego występowanie.

2.2. Współczynniki piezoelektryczne – pojęcia podstawowe

Odpowiedź elektryczna materiału piezoelektrycznego, poddanego mechanicznym pobudzeniom, może być wyrażona poprzez różne współczynniki zależne od wielkości mierzonej i pozycji elektrod względem kierunku działającego naprężenia czy nacisku mechanicznego. Częściowo krystaliczne materiały, tak jak polifluorek winylidenu, poddane są często mechanicznej orientacji podczas procesu wytwarzania. Powoduje to powstanie anizotropowych właściwości mechanicznych i związanych z nimi – kierunkowych właściwości piezoelektrycznych. Na rys. 2.2 schematycznie przedstawiono zorientowany polimer, zawierający polarne krystality ustawione wzdłuż kierunku działającego pola elektrycznego. W wyniku mechanicznego rozciągania folii krystality polimeru zostają ukierunkowane w wybranym kierunku w taki sposób, że osie łańcuchów są ułożone równoległe do kierunku rozciągania.



Rys. 2.2. Schematyczne przedstawienie zorientowanego polimeru z zaznaczeniem charakterystycznych kierunków [74]

Kierunek rozciągania oznaczony jest jako oś 1. Jako oś 2 przyjęto kierunek równoległy do powierzchni i prostopadły do kierunku rozciągania. Prostopadle do powierzchni materiału skierowana jest oś 3, która jest zgodna z kierunkiem działania pola elektrycznego. Przyjmowane są także dodatkowe oznaczenia osi w przypadku, gdy działania sił ścinających powodują obrót wokół nich. I tak obrót wokół osi 1 – oznacza kierunek 4, obrót wokół osi 2 – kierunek wyróżniony jako 5, obrót wokół 3 – oznaczenie kierunku numerem 6.

Aktywność elektryczna piezoelektryka może być wyrażona poprzez pomiar ładunku elektrycznego przypadającego na jednostkę powierzchni, przemieszczonego w obwodzie zamkniętym między dwoma elektrodami (opisuje to wektor przesunięcia elektrycznego D). Może być ona również opisana za pomocą natężenia pola elektrycznego E - generowanego w polimerze w warunkach obwodu otwartego.

Ogólnie mówiąc efekt piezoelektryczny wynika ze zmian polaryzacji pod wpływem naprężenia lub nacisku przyłożonego do próbki. Moduł piezoelektryczny d_{ij} określa proporcjonalność pomiędzy indukowaną polaryzacją P_i oraz naprężeniem zewnętrznym X_j , co wyraża się wzorem:

$$P_i = d_{ij} X_j, \quad i = 1, 2, 3, j = 1, \dots, 6, \quad (4)$$

W przypadku odwrotnego efektu piezoelektrycznego określa on wielkość deformacji η_j wywołaną polem elektrycznym E_i o jednostkowym natężeniu, co może być opisane następującą zależnością:

$$\eta_j = d_{ij} E_i, \quad i = 1, 2, 3, j = 1, \dots, 6, \quad (5)$$

Moduł piezoelektryczny d_{ij} jest ogólnie tensorem trzeciego rzędu i posiada 18 składowych. Zdefiniowany jest następującą zależnością:

$$d_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial X_j} = -\frac{\partial \eta_j}{\partial E_i}, \quad i = 1, 2, 3, j = 1, \dots, 6; \quad (6)$$

D - oznacza wektor przesunięcia elektrycznego [74].

Jeśli przyjmiemy, że mechaniczna deformacja, która może być opisana jako przyłożony nacisk albo naprężenie, nastąpiła w kierunku oznaczonym symbolem 1 a odpowiedź elektryczna była zmierzona w kierunku 3 (rys. 2.2) to współczynnik piezoelektryczny, opisujący to zachowanie jest oznaczony indeksem „31”.

Stosowane są również moduły piezoelektryczne e_{ij} , g_{ij} oraz h_{ij} , które są określone zależnościami:

$$e_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial \eta_j} = -\frac{\partial X_j}{\partial E_i}, \quad (7)$$

$$g_{ij} = -\frac{\partial E_i}{\partial X_j} = \frac{\partial \eta_j}{\partial D_i}, \quad (8)$$

$$h_{ij} = -\frac{\partial E_i}{\partial \eta_j} = \frac{\partial X_j}{\partial D_i} \quad (9)$$

Współczynniki typu h_{ij} oraz g_{ij} są to tzw. naprężeniowe współczynniki piezoelektryczne. Natomiast e_{ij} są to grubościowe współczynniki piezoelektryczne. Współczynniki te są powiązane między sobą poprzez mechaniczne i elektryczne właściwości materiału [75-76]:

$$d_{ij} = \epsilon_0 \epsilon_i g_{ij}, \quad (10)$$

$$\text{oraz } e_{ij} = d_{ij} E_j \quad (11)$$

gdzie E - moduł Younga, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, ϵ_i – przenikalność względna materiału.

W przypadku, gdy materiał z elektrodami w płaszczyźnie 3 (rys. 2.2) poddany jest działaniu ciśnienia hydrostatycznego, które powoduje jednakowy nacisk we wszystkich kierunkach, odpowiedź elektryczna jest opisana hydrostatycznym współczynnikiem piezoelektrycznym d_{3h} , który definiowany jest jako:

$$d_{3h} = d_{31} + d_{32} + d_{33} \quad (12)$$

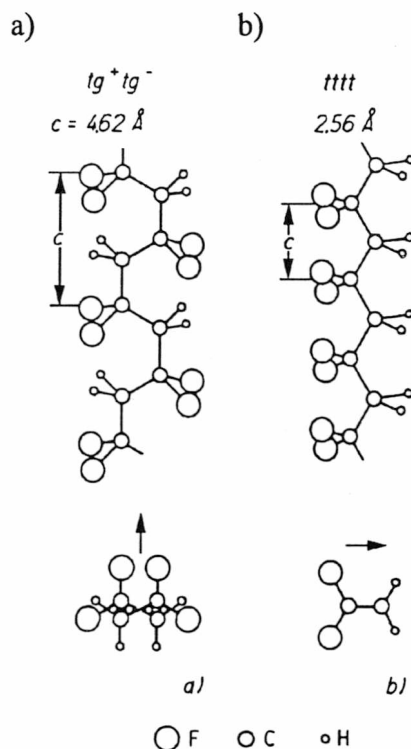
Parametr ten jest szczególnie przydatny do określenia właściwości piezoelektrycznych hydrofonów.

2.3. Struktura polifluorku winylidenu

2.3.1. Budowa polifluorku winylidenu

Polifluorek winylidenu (PVDF) jest polimerem o wzorze monomeru $C_2H_2F_2$. Można wyróżnić dwie główne konformacje łańcucha PVDF (rys.2.3.1):

- konformacją antyperiplanarną (*trans t*), w której sąsiednie podstawniki tworzą wzajemnie kąt 180° ,
- konformację synklinalną (*gauche[±] g[±]*), w której sąsiednie podstawniki są skręcone względem siebie o kąt $\pm 60^\circ$.



Rys. 2.3.1. Schematyczne przedstawienie krystalicznej konformacji $tg^+ tg^-$ (a) oraz konformacji $tttt$ (b) poli(fluorku winylidenu) [77]

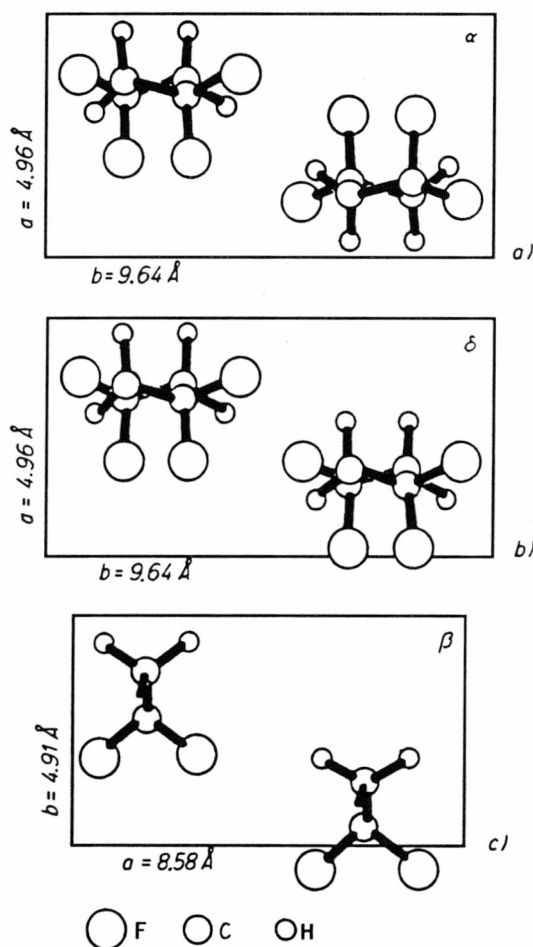
Polifluorek winylidenu występuje najczęściej w konformacji $tg^+ tg^-$ (rys.2.3.1a) lub w konformacji, w której wszystkie podstawki są w układach *trans* (rys. 2.3.1b), lecz kąty wzajemnego skręcenia różnią się nieco od 180° i 60° . Konformacja, w której wszystkie podstawniki występują w konfiguracji *trans* i wszystkie dipole (o momencie dipolowym $7 \times 10^{-30} \text{ Cm}$) mają kierunek normalnej do osi łańcucha, jest najbardziej pożądaną konformacją.

2.3.1. Fazy polifluorku winylidenu

PVDF może występować w kilku krystalicznych odmianach polimorficznych opisanych między innymi przez Hasagawę, Tadokoro, Takahashi [78-79]. Przez krystalizację stopionego PVDF otrzymuje się niepolarną fazę α , której komórka elementarna składa się z dwu łańcuchów w konformacji $tg^+ tg^-$ tak ułożonych, że składowe momentu dipolowego normalne do osi łańcucha są antyrównoległe, a więc wypadkowy moment dipolowy jest równy zero [80]. Projekcję komórki elementarnej

fazy α pokazano na rys. 2.3.2a. Antypolarne upakowanie konformacji $tg^+ tg^-$ łańcuchów w komórce elementarnej fazy α nie jest ich jedynym, możliwym rozmieszczeniem. Łańcuchy o konformacji $tg^+ tg^-$ mogą być ułożone w taki sposób, że tworzą polarną komórkę elementarną, dającą tzw. fazę δ PVDF (rys. 2.3.2b), która jest polarnym analogiem fazy α [39].

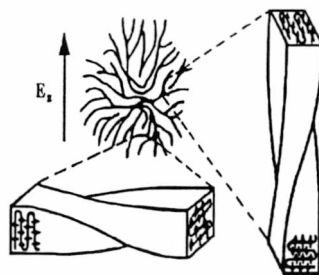
Najbardziej interesująca, ze względu na zastosowania polimeru, jest faza β poli(fluorku winylidenu), gdyż wykazuje ona własności piezo-, piro- i ferroelektryczne. Komórka elementarna fazy β składa się z dwu łańcuchów posiadających w całości konformację *trans* (*tttt*) ułożonych w taki sposób, że prostopadłe do osi łańcuchów momenty dipolowe są równoległe (rys. 2.3.2c) [78]. Komórka ta o symetrii ortorombowej należy do grupy przestrzennej $Cm2m$.



Rys. 2.3.2. Komórki elementarne polimorficznych odmian PVDF: a) faza α , b) faza δ , c) faza β [39]

Poza najczęściej występującymi konformacjami $tg^+ tg^-$ oraz *tttt* łańcuchy poli(fluorku winylidenu) mogą występować jeszcze w konformacji $tttg^+ tttg^-$. Łańcuchy takie mogą być ułożone w komórce elementarnej w ten sposób, że ich momenty dipolowe są wzajemnie równoległe lub antyrównoległe. Polarne ułożenie łańcuchów o konformacji $tttg^+ tttg^-$ daje fazę γ PVDF [81, 82]. Stwierdzono również występowanie niepolarnego analogu fazy γ PVDF – faza ta została nazwana fazą ϵ [83].

Kryształy polimerów są zwykle bardzo małe i krystalizowane ze stopionego materiału tworzą symetryczne, polikrystaliczne agregaty zwane sferolitami (rys. 2.3.3).



Rys. 2.3.3. Schematyczny rysunek sferolitu PVDF złożonego ze skrzyżowanych lameli, ustawionych prostopadle lub równolegle do kierunku pola elektrycznego E_z [85]

Niepolarna faza α PVDF występuje zwykle w postaci sferolitów. Podobne formy przyjmuje również faza γ [83, 84]. Sferolity składają się z cienkich płytek krystalicznych zwanych lamelami o grubości około 10 nm i pozostałych rozmiarach rzędu kilku μm . Lamelle składają się z segmentów makromolekularnych uporządkowanych w sposób krystaliczny, a pomiędzy lamelami znajduje się faza amorficzna.

2.4. Stabilność efektu piezoelektrycznego

2.4.1. Wpływ mechanizmu transportu i pułapkowania ładunku na stabilność elektretów polimerowych

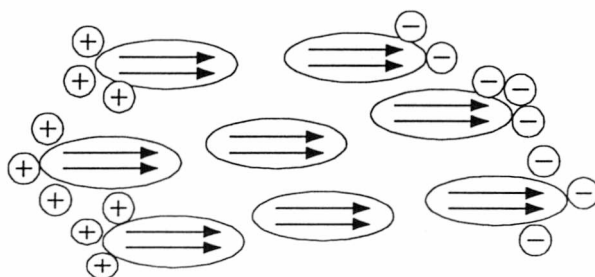
W materiałach ferroelektrycznych nawet słabe oddziaływanie pomiędzy zewnętrznym polem elektrycznym a siecią prowadzi do przekształcenia stanu kryształów w inny stan pod względem energetycznym. Te dwa stany oddzielone są małą energią aktywacji, co powoduje silną zależność polaryzacji, przenikalności i innych właściwości fizycznych od temperatury, natężenia pola elektrycznego, ciśnienia. Wytworzenie trwałej polaryzacji w elektretach, która wpływa na stabilność polimerów, jest wynikiem działania dwóch procesów:

- orientowania dipoli,
- wstrzykiwania ładunku elektrycznego z elektrod.

Z pasmowego modelu idealnego dielektryka, w którym szeroka przerwa energetyczna rzędu 4-6 eV [86] jest duża w porównaniu do niewielkiej energii aktywacji (około 0.03 eV) wynika, że przeprowadzenie elektronu z całkowicie zapełnionego pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest praktycznie niemożliwe, wyklucza więc to transport ładunku. Sytuacja taka występuje w krystalicznych dielektrykach, bez defektów. Jednak w przypadku materiałów polimerowych, gdzie istnieją obszary amorficzne i krystaliczne, występują również zakłócenia struktury, które wpływają na odmienny rozkład poziomów energetycznych w sieci.

Zakłócenia układu struktury są związane głównie z występowaniem powierzchni granicznych oraz istnieniem defektów w postaci dyslokacji, domieszek wewnątrz kryształów. Te różnego rodzaju lokalne zaburzenia stanowią miejsca pułapkowania nośników ładunku. W zależności od głębokości pułapek struktura energetyczna sieci może być mniej lub bardziej zaburzona, w każdym jednak przypadku obecność stanów pułpkowych utrudnia przemieszczanie się ładunków. Przewodnictwo w polimerach ma charakter hoppingowy, tzn. transport ładunku zachodzi poprzez przeskakiwanie elektronów pomiędzy poziomami energetycznymi [87].

W procesie polaryzacji zachodzi wstrzyknięcie ładunku do materiałów, które oprócz ładunku naturalnego posiadają w ten sposób również ładunek nadmiarowy. Zostaje on spułpkowany w pasmie przewodnictwa, tworząc ładunek objętościowy. Ten ładunek przestrzenny wytwarza pole elektryczne wewnątrz elektretu, które zaburza przebieg pasm energetycznych w materiale i wpływa na procesy dalszego pułpkowania i transportu ładunku w elektretach. Prosty model (rys. 2.4.1), obrazujący sposób w jaki ładunek wstrzyknięty podczas polaryzacji wpływa na stabilizację tego procesu w PVDF zaproponowali Womes, Bihler i Eisenmenger.



Rys. 2.4.1. Model wyjaśniający rolę spułpkowanego ładunku w procesie stabilizacji polaryzacji polifluorku winylidenu [88]

Z przedstawionego modelu wynika, że ładunki zostają spulapkowane na granicach spolaryzowanych krystalitów, na końcach łańcuchów polimerowych. Takie położenie ładunku uniemożliwia reorientację dipoli fazy krystalicznej, wpływając w ten sposób na stabilizację polaryzacji, a więc i efektu piezoelektrycznego polimeru.

Model zaproponowany przez Womes'a wydaje się jednak zbyt uproszczony. Nie wyjaśnia on dokładnie jak przebiega proces spulapkowania ładunku wewnątrz polimeru. Założono, że w środku PVDF istnieją krystality, które nie są związane z ładunkami wstrzykniętymi, ale nie rozważono, czy taka sytuacja rzeczywiście ma miejsce. Poza tym w modelu tym nie sprecyzowano, o jaki rodzaj ładunku wstrzykniętego chodzi. Bardziej prawdopodobne jest, że są to jony, ponieważ kulombowskie siły wiązania są dla nich dużo silniejsze niż dla elektronów czy dziur, ale model tego nie uściśla.

W modelu, który podał w swej pracy Womes, nie został również uwzględniony wpływ fazy amorficznej, która jak wynika z rozważań o przyczynach zjawiska piezoelektrycznego w PVDF (rozdział 2.1), powinna być wzięta pod uwagę. Potwierdziły to eksperymenty, jakie przeprowadził Becker, Stein i Jungnickel [89], badając PVDF i jego kompozycje z PMMA. Na podstawie otrzymanych wyników wysunęli oni ważne wnioski, potwierdzające:

- wielkość i stabilność polaryzacji jest uwarunkowana przez strukturę i dynamikę fazy amorficznej, której zawartość może być zmieniana przez różne procesy technologiczne, jak wybór odpowiedniej metody polaryzacji i jej parametrów,
- płaszczyzna rozdziału faz amorficznej i krystalicznej charakteryzuje się bardzo dużą i stabilną polaryzacją, która musi być wzięta pod uwagę przy opisie ferroelektrycznych właściwości PVDF i innych związanych z nimi,
- działanie fazy amorficznej odzwierciedla działanie ładunku wstrzykniętego tzn., stabilność całkowitej polaryzacji jest określona przez miejsce, rodzaj, liczbę wstrzykniętych ładunków oraz przez głębokość stanów spulapkowych.

2.4.2. Wpływ struktury na stabilność polimeru

Struktura polimeru ma decydujący wpływ na jego stabilność. Trwałe właściwości w czasie wykazują poliolefiny, do której należą polimery, zawierające jako podstawniki chlorowce, grupy alkilowe oraz aromatyczne. Wśród nich wymienić można polietylen (PE), politetrafluoroetylen (PTFE), polipropylen (PP) czy polifluorek winylidenu (PVDF). Do najbardziej stabilnych poliolefin należą te, które cechuje duża symetria budowy – obecność takich samych atomów przy łańcuchach węglowych, jak w przypadku PE czy PTFE. Nieco mniejszą stabilnością cechują się polimery, w których wprowadzono dwa takie same podstawniki, jak np. atomy fluoru w przypadku PVDF [54, 90]. Najmniej trwałe są elektrety, w których występuje największe zaburzenie symetrii przez zastąpienie tylko jednego atomu wodoru w PE albo fluoru w PTFE.

Na stabilność elektretów polimerowych wpływa również stopień rozgałęzienia polimeru - im bardziej rozgałęziony polimer, tym mniejsza jest jego stabilność oraz wielkość krystalitów.

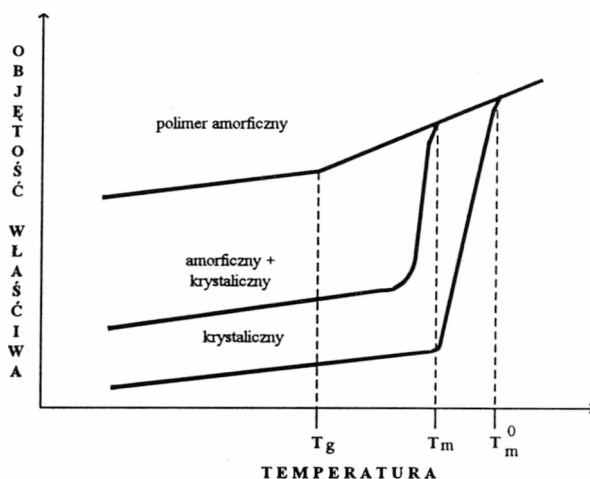
Budowa polimerów szczególnie silnie wpływa na ich zachowanie w niskich temperaturach. Inaczej kształtują się właściwości polimerów krystalicznych, amorficznych, czy najbardziej rozpowszechnionych – częściowo krystalicznych. W przypadku tych ostatnich ważny jest stosunek objętościowy fazy krystalicznej i amorficznej, bowiem w bardzo niskich temperaturach dużą rolę zaczyna odgrywać mechanizm rozpraszania fononowego, którego źródłem jest niedopasowanie akustyczne na przejściu między fazą krystaliczną i amorficzną [91].

2.4.3. Wpływ niskiej temperatury na stabilność elektretów polimerowych

Z punktu widzenia stabilności piezopolimerów niezwykle ważne jest określenie ich zachowania w zależności od zmian temperatury.

Jednym z ważniejszych parametrów, który należy wziąć pod uwagę charakteryzując właściwości polimerów w zależności od temperatury, jest **temperatura zeszklenia T_g** . W obszarze bliskim tej temperatury zachodzi zmiana właściwości mechanicznych materiału. Polimer przechodzi od kruchej postaci, charakterystycznej dla struktur podobnych do szkła, do formy elastycznej, właściwej np. gumom. Zmiana tych właściwości jest zewnętrzną miarą efektów zachodzących wewnątrz materiału. W niskich temperaturach większość łańcuchów pozostaje w stanie „zamrożonym”, bez możliwości zmiany swego położenia. Zwiększenie temperatury prowadzi do przejścia materiału do fazy ciekłej, zbliżonej do lepkiej cieczy na skutek ruchów segmentów łańcuchów.

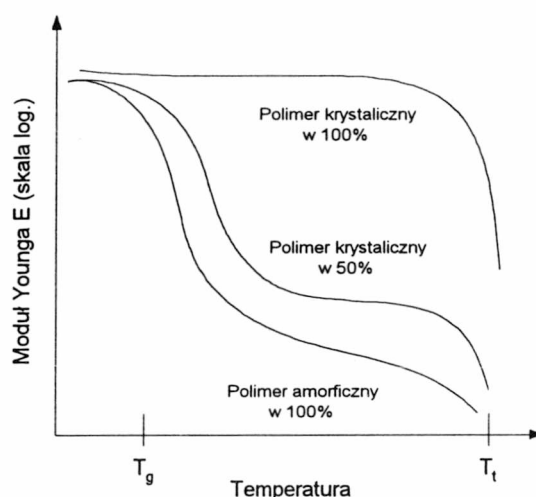
Sposób, w jaki zachodzi przejście od stanu sztywnego do elastycznego uwarunkowany jest budową polimeru. Na rys. 2.4.2 przedstawiono zależność objętości właściwej polimeru od temperatury dla polimerów o różnej strukturze.



Rys. 2.4.2. Zależność objętości właściwej od temperatury dla polimeru amorficznego, krystalicznego i mieszanego [54]

Jeżeli łańcuchy w próbce są rozłożone w sposób całkowicie przypadkowy (polimer amorficzny) to w temperaturze T_g (rys. 2.4.2) próbka przechodzi do stanu elastycznego. Dalsze podwyższanie temperatury prowadzi do powolnego stopienia i wreszcie do rozkładu polimeru. W przypadku, gdy łańcuchy polimeru tworzą sieć przestrzenną (stan krystaliczny), podczas podgrzewania nie obserwuje się przejścia do stanu wysokoelastycznego i dopiero w temperaturze T_m^0 następuje stopienie polimeru. W praktyce jednak nie spotyka się polimerów całkowicie krystalicznych. Na ogół mamy do czynienia z próbkami, w których część objętości jest przestrzennie uporządkowana, natomiast pozostała część jest amorficzna (polimer częściowo krystaliczny). Takie polimery przechodzą w temperaturze T_g do stanu elastycznego, natomiast topią się w temperaturze $T_m < T_m^0$.

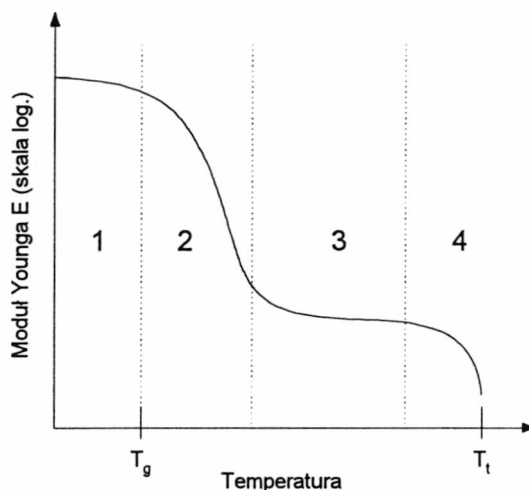
Struktura nie całkowicie krystaliczna jest bardzo rozpowszechniona. Jest ona właściwa wielu polimerom, m.in. charakteryzuje się nią PVDF. Zawartość fazy krystalicznej zawiera się zwykle w granicach 30-90%. Udział tej fazy w stosunku do fazy amorficznej wpływa w istotny sposób na właściwości mechaniczne polimeru, szczególnie w pobliżu temperatury zeszklenia T_g , co przedstawiono na rys. 2.4.3 [92].



Rys. 2.4.3. Zależność modułu Younga polimeru plastycznego od zawartości fazy krystalicznej; T_g – temperatura zeszklenia, T_t – temperatura topnienia [92]

Ponadto zawartość i właściwości faz niekrystalicznych w obszarach bliskich temperatur zeszklenia wpływają na wielkość deformacji i związaną z nią odpowiedź elektryczną polimerów. Tak więc, chociaż polaryzacja odpowiedzialna za wystąpienie efektu piezo- i pyroelektrycznego jest związana z obszarami krystalicznymi, ważną rolę spełniają również fazy amorficzne.

Dokładne badania zmian właściwości mechanicznych polimerów częściowo krystalicznych przeprowadził Davis, który wyróżnił kilka charakterystycznych obszarów zmienności cech modułu sprężystości z temperaturą (rys. 2.4.4). Z punktu widzenia zastosowań niskotemperaturowych szczególnie istotne jest zachowanie polimeru w pobliżu temperatury zeszklenia, która w przypadku PVDF wynosi około -50°C .

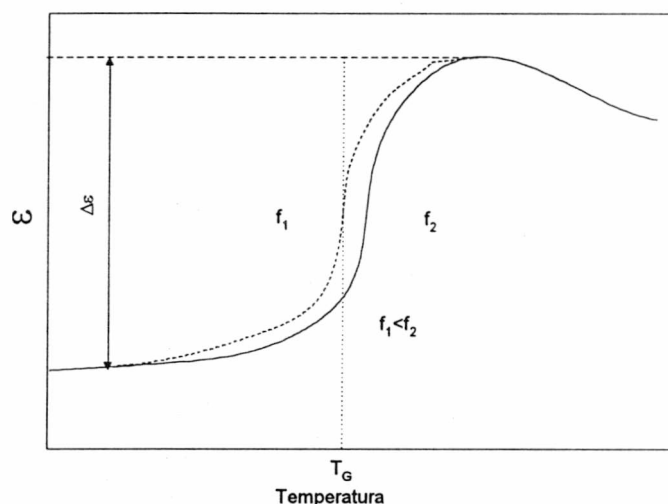


Rys. 2.4.4. Zmiana modułu Younga z temperaturą dla polimeru semikrystalicznego (około 50% fazy krystalicznej); T_g – temperatura zeszklenia, T_t – temperatura topnienia. Charakterystyczne zakresy krzywej: 1 – sztywny (szklisty), 2 – lepkosprężysty, 3 – wysokoelastyczny, 4 – lepkopłynny [93]

Analizując przebieg wykresu z rys. 2.4.4 można zauważyć, że poniżej temperatury zeszklenia wartość modułu sprężystości nie zmienia się już w sposób istotny z temperaturą. Polimer powinien zachowywać się więc stabilnie w tym zakresie (obszar 1 na rys. 2.4.4). Największa niestabilność właściwości mechanicznych cechuje obszar

lepkosprężysty (zakres 2 na rys.2.4.4), występujący powyżej T_g i lepkopłynny (zakres 4 na rys.2.4.4) – w pobliżu temperatury topnienia.

Zmianom właściwości mechanicznych w niskich temperaturach towarzyszą również zmiany innych właściwości: elektrycznych, cieplnych itp. Poniżej temperatury zeszklenia znacznemu zmniejszeniu ulega wartość przenikalności elektrycznej ϵ (rys. 2.4.5), gdyż stałe dipole nie mogą swobodnie orientować się w polu, tak jak jest to możliwe w temperaturach powyżej T_g .



Rys. 2.4.5. Wpływ temperatury na wartość względną przenikalności elektrycznej polimeru, T_g – temperatura zeszklenia [93]

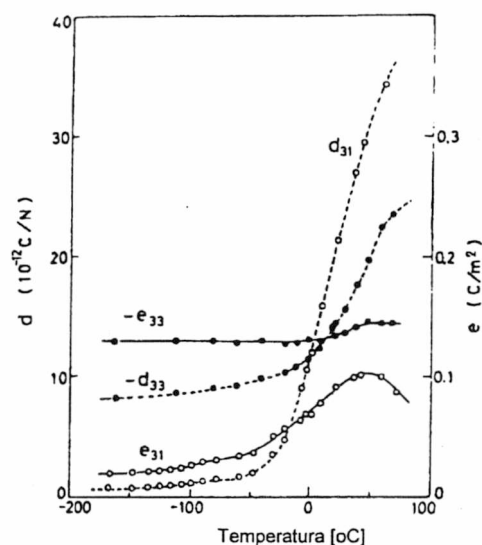
Szybkość reorientacji dipoli w polu elektrycznym uwarunkowana jest między innymi lepkością ośrodka. W niskiej temperaturze, kiedy lepkość wzrasta, potrzebny jest dłuższy czas na ukierunkowanie dipoli dlatego wartość ϵ jest większa przy niższej częstotliwości. Przy większej częstotliwości udział polaryzacji dipolowej w tej samej temperaturze $T < T_g$ jest mały, stąd i mniejsza wartość przenikalności elektrycznej.

Zmiana względnej przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon$ (między wartościami związanymi ze stanem szklistym i elastycznym) jest istotnym parametrem, który powinien być wzięty pod uwagę w procesie kształtowania polimerów o dużych właściwościach piezo- i pyroelektrycznych.

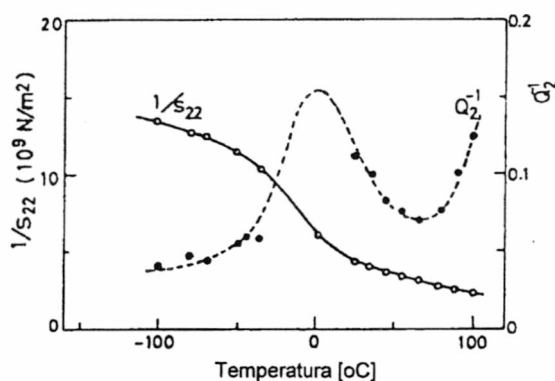
2.5. Wpływ niskiej temperatury na właściwości piezoelektryczne

Z punktu widzenia zastosowania PVDF w niskich temperaturach ważne jest określenie w jakim stopniu efekt ten występuje w środowisku kriogenicznym.

Jedne z pierwszych badań właściwości piezoelektrycznych w zależności od temperatury wykonał Ohigashi [68]. Zastosował on metodę pomiaru częstotliwości rezonansowej i antyrezonansowej do pomiaru piezoelektrycznych współczynników i elektromechanicznych współczynników. Pomiarzy wykonał w zakresie częstotliwości 20 kHz – 30 MHz, w temperaturze od -170°C do 100°C . Niektóre z rezultatów jego prac prezentują wykresy przedstawione na rys. 2.5.1 i 2.5.2.



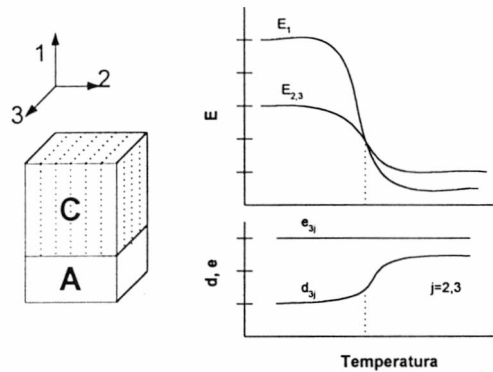
Rys. 2.5.1. Zależność współczynników piezoelektrycznych od temperatury dla jednoosiowo rozciąganej folii PVDF [94]



Rys. 2.5.2. Zależność modułu sprężystości $1/s_{22}$ i związanego z nim współczynnika strat mechanicznych od temperatury dla jednoosiowo rozciąganej folii PVDF (polaryzowanej przy natężeniu 110 MV/m w temperaturze 115°C przez 2 h) [94]

Otrzymane wyniki wskazały na istotne różnice w zachowaniu współczynników piezoelektrycznych ze zmianą temperatury (rys. 2.5.1.). Niektóre z nich, jak e_{31} , d_{31} zmniejszyły się gwałtownie pod wpływem obniżenia temperatury, inne - jak e_{33} i d_{33} pozostały prawie nie zmienione w niskiej temperaturze. Podobne zależności otrzymał Ohigashi dla współczynników sprężenia elektromechanicznego. Te, które związane były z grubościowym typem drgań (k_{33}) pozostawały stałe w całym zakresie mierzonej temperatury, natomiast związane z długościowym typem drgań (k_{31}) zmniejszały się przy obniżaniu temperatury, do wartości kilkukrotnie mniejszej od wyznaczonej dla k_{33} . Moduł sprężystości zmniejszał się ze wzrostem temperatury (rys. 2.5.2).

Charakterystyczne cechy zależności piezoelektrycznych współczynników e_{33} , d_{33} , e_{32} , d_{32} jak również anizotropia temperaturowej zależności współczynnika sprężystości jednoosiowo rozciąganej folii PVDF była interpretowana przez Ohigashi za pomocą kompozytowego modelu, który schematycznie pokazano na rys. 2.5.3. Model ten został po raz pierwszy wprowadzony przez Takayanagi [95], aby wyjaśnić anizotropię i temperaturową zależność współczynników sprężystości rozciąganych krystalicznych polimerów.



Rys. 2.5.3. Kompozytowy model PVDF (C- faza krystaliczna, A- faza amorficzna) i schematyczne przedstawienie w oparciu o ten model zależności od temperatury współczynników piezoelektrycznych d i e oraz modułów sprężystości E [94]

Temperaturowa zależność piezoelektrycznych współczynników i modułów sprężystości sugerowała, że efekt piezoelektryczny w PVDF pochodzi od wewnętrznej piezoelektryczności, prawdopodobnie związanej z zależną od naprężenia polaryzacją spontaniczną fazy I, która jest połączona z fazą amorficzną szeregowo wzdłuż osi rozciągania (oś 1 na rys. 2.5.3) i równolegle w kierunkach prostopadłych do naprężenia (oś 2 i 3 na rys. 2.5.3). Stosując ten model Ohigashi uzyskał dobre wyjaśnienie temperaturowej zależności współczynników piezoelektrycznych d_{33} , d_{32} , e_{33} oraz e_{32} . Za pomocą modelu AC wykazał on także, że piezoelektryczny efekt PVDF może być przypisywany wewnętrznej piezoelektryczności mikrokryształitów fazy I polifluorku winylidenu. Jednak szybki wzrost d_{31} i e_{31} w wyższych temperaturach nie może być wyjaśniony przez model dwufazowy lub inne modele, w których mikrokryształy są zanurzone w niepiezoelektrycznym środowisku. Gwałtowny wzrost d_{31} przy podwyższaniu temperatury może być związany z gwałtowną zmianą współczynnika orientacji cząstek w fazie krystalicznej, ale nie zostało to potwierdzone.

Ważne spostrzeżenie Ohigashi, że wewnętrzny efekt piezoelektryczny staje się istotny poniżej temperatury zeszklenia T_G , znalazło potwierdzenie w pracy Tashiro [96]. W oparciu o teorię sieci dynamicznej zinterpretował on piezoelektryczność z poziomu struktury cząsteczkowej i wyprowadził równanie w celu obliczenia trójwymiarowego tensora współczynników piezoelektrycznych.

Wykorzystanie tych obliczonych trójwymiarowych współczynników piezoelektrycznych pozwoliło Tashiro na obliczenie makroskopowych piezoelektrycznych współczynników PVDF na podstawie złożonego modelu, zawierającego krystaliczne i amorficzne obszary.

Makroskopowy efekt piezoelektryczny został wyrażony jako:

$$e_{3j}^M = P_s^M [(\epsilon^c/2\epsilon^a + \epsilon^c)(k_{3j}^a/\epsilon^a) + m_{3j}^M + \sum \beta_i^c c_{ij}^M] + (3\epsilon^a/2\epsilon^a + \epsilon^c)\phi\chi \sum d_{3i}^c c_{ij}^M \quad (13)$$

gdzie: ϵ^a , ϵ^c – przenikalność obszaru amorficznego i krystalicznego, P_s^M – makroskopowa polaryzacja próbki, k – współczynnik elektrostrykcji, m_{3j}^M – masowy współczynnik Poisson'a, β_i^c – liniowa ściśliwość krystalitu, c_{ij}^M – funkcja współczynników sprężystości, ϕ – objętościowy udział fazy krystalicznej, χ – miara stopnia orientacji wektora polaryzacji kryształu.

Równanie (13) wyprowadzone przez Tashiro uwzględnia wszystkie ważne czynniki piezoelektrycznego efektu w PVDF, zawierającym fazę I (β).

W tab. 2.5.1. zestawiono wartości najważniejszych współczynników piezoelektrycznych obliczonych na podstawie równania (13) i zmierzonych w temperaturze pokojowej oraz poniżej temperatury zeszklenia (około -50°C) polifluorku winylidenu.

Tabela. 2.5.1. Zależność makroskopowych współczynników piezoelektrycznych od temperatury [96]

Makroskopowy współczynnik piezoelektryczny	Temperatura pokojowa		Temperatura poniżej T_G	
	Wartość zmierzona	Wartość obliczona	Wartość zmierzona	Wartość obliczona
d_{31}^M pC/N	20	25.3	1	2.8
d_{32}^M pC/N	2	7.0	1	0.8
d_{33}^M pC/N	-30	-35.4	-8	-6.5
e_{31}^M mC/m ²	40	28.7	10	11.0
e_{32}^M mC/m ²	3	7.2	6	3.6
e_{33}^M mC/m ²	-48	-40.7	-40	-41.6

T_G - temperatura zeszklenia

Ważnym wnioskiem z prac Tashiro było stwierdzenie, że wewnętrzny efekt piezoelektryczny staje się istotny poniżej temperatury zeszklenia T_G . Potwierdzenie tego spostrzeżenia można znaleźć w pracach Omote i Ohigashi [97], którzy przeprowadzili bardzo szczegółowe badania współczynników piezoelektrycznych i współczynników sprzężenia elektromechanicznego folii PVDF w zakresie temperatur 10-400 K.

Zależność makroskopowych współczynników piezoelektrycznych w częściowo krystalicznym materiale PVDF od temperatury jest według nich odzwierciedleniem dwóch efektów:

- temperaturowej zależności fazy krystalicznej (efekt 1),
- elastycznych oraz dielektrycznych relaksacji fazy amorficznej (efekt 2).

W celu oceny parametrów lokalnego pola polimeru zostały rozważone przez nich dwa proste modele. Pierwszy zakładał, że sferyczne piezoelektryczne krystality są zanurzone w fazie amorficznej. Drugi, że faza krystaliczna jest połączona szeregowo do fazy amorficznej w kierunku rozciągania i równolegle w kierunku prostopadłym do niego. Zaznaczono, że w próbkach silnie anizotropowych bardziej prawdopodobny jest drugi model.

Stwierdzono, że przejście do fazy szklistej zachodzi dla fazy amorficznej w temperaturze około 260 K. Sądzone, że w pobliżu tej temperatury współczynniki piezoelektryczne fazy krystalicznej są niezależne od niej. Badania przeprowadzone na monokrystalach kopolimeru PVDF i trófluoroetyleny TrFE wykazały, że również w tym przypadku istnieje temperaturowa zależność współczynników piezoelektrycznych. Nie jest jednak jasne dlaczego tak jest. Autorzy nie podali jasnej interpretacji tego faktu. Prawdopodobnie faza krystaliczna przechodzi zmiany albo w niskiej temperaturze zachodzi rozluźnienie struktury polimeru w wyniku ruchów cząsteczek łańcuchów.

3. TEZY I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

3.1. Geneza i cel pracy

Istotą pracy jest wytworzenie i zastosowanie materiałów piezopolimerowych z polifluorku winylidenu do detekcji sygnałów emisji akustycznej w niskich temperaturach. Proponowany temat ma wiele uzasadnień zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Jak dotąd nie badano właściwości polimerów piezoelektrycznych w niskich temperaturach pod kątem zastosowań do detekcji sygnałów emisji akustycznej. Jest to więc nowe zagadnienie, a uzyskane pozytywne rezultaty badań wniosą dużo cennych informacji w zakresie szeroko pojętej techniki niskotemperaturowej, która stosowana jest na coraz większą skalę, zarówno w badaniach naukowych jak i konkretnych rozwiązaniach przemysłowych.

W większości opisywanych aplikacjach PVDF wykorzystywany jest w postaci folii. Przedstawiona praca obejmuje zastosowanie w niskich temperaturach polifluorku winylidenu otrzymanego różnymi metodami, formowanego w postaci płaskiej lub cylindrycznej. W przeciwieństwie do technologii wykonywania folii piezopolimerowych, która jest dość szeroko rozpowszechniona, wytwarzaniem przewodów piezoelektrycznych zajmuje się bardzo niewielu producentów i nieliczne są wzmianki w literaturze na temat ich kształtowania i właściwości [42, 55]. Dlatego jest to obecnie oprócz elektretów komórkowych bardzo aktualne zagadnienie i wzbudza szczególnie duże zainteresowanie.

Wytworzenie piezopolimeru w formie przewodu stwarza nowe możliwości detekcji sygnałów. Grubsza, niż w przypadku folii, warstwa materiału piezoelektrycznego w przewodzie powinna wpływać na czułość przetwornika, co będzie szczególnie istotne w przypadku badań niskotemperaturowych. Poza tym właściwości dielektryczne i mechaniczne piezokabli i piezofolii również mogą się znacznie różnić między sobą, zarówno w temperaturze pokojowej jak i kriogenicznej.

Z analizy literaturowej efektu piezoelektrycznego w PVDF, przyczyn jego powstawania, czynników wpływających na jego wartość i stabilność wynika, że wszystkie te czynniki mają związek z technologią wytwarzania materiału, która jak już wspomniano, opisana jest w licznych pracach, ale dotyczących folii PVDF. W przypadku przewodów brak jest właściwie takich informacji. Również wzmianki o zastosowaniach niskotemperaturowych PVDF, jak i innych piezopolimerów, są wielką rzadkością. Wyjątkiem jest tu praca Aravinda i Funga [98]. Opisano w niej wykorzystanie efektu piroelektrycznego folii PVDF do detekcji przejścia ze stanu nadprzewodzącego do normalnego w nadprzewodniku wysokotemperaturowym $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Temat realizowanej pracy, łączący technologię polimerów z techniką niskich temperatur, powstał w wyniku prac prowadzonych w Zakładzie Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, gdzie od lat prowadzone są badania dotyczące nadprzewodnictwa, szczególnie wysokotemperaturowego i metod ich badania za pomocą emisji akustycznej [29-31, 99-102]. Z drugiej strony jest on rezultatem poczynań podjętych w Instytucie Elektrotechniki Oddział Wrocław nad opracowaniem technologii wytwarzania piezoelektrycznych przewodów z polifluorku winylidenu [103-105].

Wyniki badań wstępnych przeprowadzonych przez autorkę jak i rezultaty opracowań teoretycznych pozwoliły na sformułowanie następujących tez pracy:

1. **Możliwe jest wykorzystanie polifluorku winylidenu (PVDF) do detekcji sygnałów emisji akustycznej w niskich temperaturach w szerokim zakresie częstotliwości. Czulość przetworników wykonanych z PVDF jest większa w temperaturze kriogenicznej w porównaniu z temperaturą pokojową. Związane jest to głównie ze zmianą parametrów materiałowych.**
2. **Właściwości piezoelektrycznych polimerów z PVDF zależą od sposobu ich formowania: w postaci płaskiej (folie) lub cylindrycznej (przewody). Różnice te mogą się bardziej uwidocznić w niskich temperaturach.**

3.2. Program badań

W celu realizacji postawionych tez przyjęto następujący program badań:

1. Wytworzenie piezoelektrycznych folii i przewodów z polifluorku winylidenu.

Zadanie to obejmowało przygotowanie stanowisk pomiarowych, opracowanie wstępnych warunków wytwarzania piezopolimerów, a następnie optymalizację technologii formowania PVDF. W pracy skoncentrowano się głównie na opracowaniu wytwarzania przewodów piezoelektrycznych, gdyż jak wspomniano, produkcja ich jest mało rozpowszechniona, a taka forma ukształtowania jest bardzo korzystna w wielu zastosowaniach. Wytworzono jednak także próbki folii PVDF w celu porównania właściwości polimerów o różnej formie ukształtowania.

Optymalizacja technologii wytwarzania przewodów przeprowadzona była poprzez:

- 1.1. wybór odpowiednich metod polaryzacji: koronowa, przebiciowa, plazmowa,
 - 1.2. określenie optymalnych parametrów polaryzacji: czas trwania procesu, wartość i biegunowość napięcia polaryzacji.
- #### 2. Zbadanie właściwości piezoelektrycznych wytworzonych próbek piezopolimerów.

W celu określenia piezoelektrycznych parametrów PVDF opracowano układy do pomiaru współczynników piezoelektrycznych: d_{31} , d_{33} , d_{3h} oraz wykorzystano istniejący już układ w celu pomiaru rozkładu ładunku przestrzennego próbek PVDF.

3. Pomiary właściwości materiałowych folii i przewodów PVDF w pokojowej i w niskiej temperaturze.

3.1. wyznaczenie podstawowych właściwości dielektrycznych:

- rezystywność skrośna i powierzchniowa,
- względna przenikalność dielektryczna,
- współczynnik strat dielektrycznych,

3.2. pomiary właściwości mechanicznych (moduł sprężystości Younga).

4. Zbadanie wpływu niskiej temperatury na stabilność struktury polimeru.

Ponieważ wytworzone próbki PVDF miały być zastosowane jako detektory emisji akustycznej w niskiej temperaturze, ważne było określenie nie tylko ich parametrów materiałowych, ale również stwierdzenie, czy praca w środowisku kriogenicznym nie powoduje zmian strukturalnych PVDF. W tym celu przeprowadzono:

- 4.1. badania rentgenograficzne,
- 4.2. badania mikroskopowe.

5. **Wyznaczenie charakterystyk częstotliwościowych czujników z PVDF w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu.**
6. **Wykorzystanie wytworzonych czujników z PVDF w postaci folii i przewodów do detekcji sygnałów emisji akustycznej w środowisku kriogenicznym.**

Źródłem generowanych sygnałów były nadprzewodniki wysokotemperaturowe.

Na podstawie wcześniejszych badań, wykonanych za pomocą detektorów ceramicznych PZT, stwierdzono, że sygnały te są związane z przejściem materiału ze stanu nadprzewodzącego do normalnego. Wykorzystanie również piezopolimerów do detekcji sygnałów EA z nadprzewodników pozwoliłoby rozszerzyć przydatność tej metody do diagnozowania stanu pracy urządzeń nadprzewodnikowych, gdzie ceramiczne detektory nie są stosowane ze względu na ich kruchość jak również z powodu wymiarów zaburzających rozkład pola.

4. METODY I UKŁADY POMIAROWE

4.1. Techniki wytwarzania PVDF

Istnieje wiele metod wytwarzania polifluorku winylidenu, zmierzających do otrzymania najbardziej optymalnej struktury, tzw. β fazy PVDF, pozwalającej na otrzymanie po procesie jej polaryzacji dobrych właściwości piezoelektrycznych.

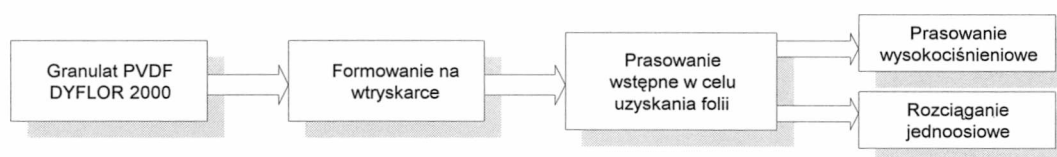
W zależności od sposobu ukształtowania polimeru metody formowania różnią się nieco między sobą, dlatego wyodrębniono metody otrzymywania folii i przewodów PVDF. O ile techniki wytwarzania folii PVDF są bardziej znane i rozpowszechnione, to technologia otrzymywania przewodów piezoelektrycznych jest mniej znana i brak jest tak szczegółowych doniesień na ten temat. Nieliczne firmy na świecie zajmują się ich produkcją [42, 55], stąd więcej uwagi poświęcono opisowi kształtowania przewodów z polifluorku winylidenu i sposobom optymalizacji tego procesu.

4.1.1. Technologia otrzymywania folii PVDF

Jednym ze sposobów otrzymywania polarnej fazy β -PVDF jest wygrzewanie pod ciśnieniem otrzymanej ze stopionego materiału niepolarniej fazy α [106]. Najpowszechniej stosowaną obecnie metodą indukowania fazy β w foliach PVDF jest ich jedno- lub dwuosiowe rozciąganie [107-108]. Folię rozciąga się zwykle w temperaturach od 50 °C do 100 °C, stwierdzono jednak, że objętość fazy β maleje ze wzrostem temperatury rozciągania [109]. Systematyczne badania tej przemiany fazowej metodą spektroskopii w dalekiej podczerwieni wykonał Siesler [110], który stwierdził, że proces rozciągania przestaje być jednorodny powyżej 75 °C.

Stwierdzono również, że przemianę fazy α do fazy β -PVDF można wywołać przez przyłożenie ciśnienia jednoosiowego ~ 500 MPa w temperaturze 125°C [66, 111]. Fazę β poli(fluorku winylidenu) można wytworzyć także przez przyłożenie silnego pola elektrycznego ≥ 530 MV/m [112].

Proces wytworzenia folii PVDF, zastosowany w pracy, przedstawiono poglądowo na rys. 4.1.1.



Rys. 4.1.1. Schemat procesu wytwarzania folii PVDF

Materiałem wyjściowym do produkcji folii PVDF był granulat DYFLOR 2000 firmy Hüls. Poprzez formowanie na wtryskarce wytworzono z niego wypraski o średnicy około 100 mm i grubości 1÷2 mm, które prasowano wstępnie w temperaturze 180÷190 °C, pod naciskiem 40 T przez około 2h. Po tym procesie otrzymano folie o średnicy 110 mm i grubości 0.05 mm.

Kolejnym ważnym etapem było wyindukowanie w folii fazy β . Proces ten przeprowadzono poprzez działanie wysokim ciśnieniem lub jednoosiowe rozciąganie [113].

W celu prasowania wysokim ciśnieniem wycinano z wstępnie prasowanej folii próbki i poddawano je naciskowi ~ 60 T w różnych temperaturach. W tab. 4.1.1. przedstawiono parametry technologiczne i oznaczenie próbek otrzymanych metodą prasowania.

Tabela 4.1.1. Zestawienie parametrów technologicznych próbek prasowanych

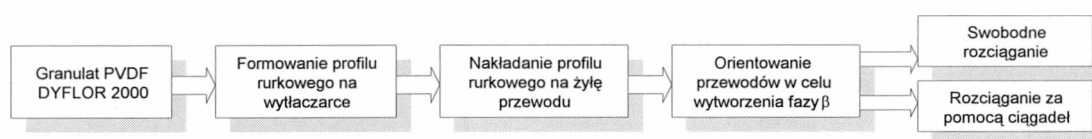
Nr	Parametry prasowania	
	T [°C]	P [MPa]
P1	100	667
P2	120	667
P3	140	667
P4	100	490
P5	120	490
P6	140	490
P7	120	375
P8	140	375

Próbki przeznaczone do rozciągania wycinano również ze wstępnie prasowanych folii. Miały one postać pasków o szerokości od 15 do 25 mm, które następnie były rozciągane na zrywarcie w temperaturze 70-80°C. Wydłużenie względne próbek wynosiło 400%.

Po wyindukowaniu fazy β próbki płukano w alkoholu etylowym za pomocą płuczki ultradźwiękowej w celu odłuszczenia i usunięcia powierzchniowych zanieczyszczeń. Następnie metodą naparowywania w próżni jednostronnie nanoszono elektrody z aluminium lub srebra. Średnica nanoszonych elektrod uzależniona była od rozmiarów próbek i wynosiła od 7 do 20 mm.

4.1.2. Formowanie przewodów z PVDF

Ilustrację ogólnego procesu wytwarzania przewodów z polifluorku winylidenu stanowi rysunek 4.1.2.



Rys. 4.1.2. Schemat blokowy wytwarzania przewodów PVDF [103, 104, 105]

Podobnie, jak w przypadku otrzymywania folii, produktem wyjściowym procesu był granulat PVDF. Pierwszym etapem wytwarzania przewodów było otrzymanie z niego odpowiedniego profilu rurkowego. Do wykonania profilu rurkowego wykorzystano konwencjonalną linię technologiczną składającą się z wylączarki, wanny kalibrująco-chłodzącej, odciaгу gąsienicowego i nawijarki [103-104].

Kolejny etap technologii związany był z wyborem materiału na żyłę przewodu PVDF. Wykonano próbki z żyłą miedzianą, ze stopu niskotopliwego i z polimeru półprzewodzącego.

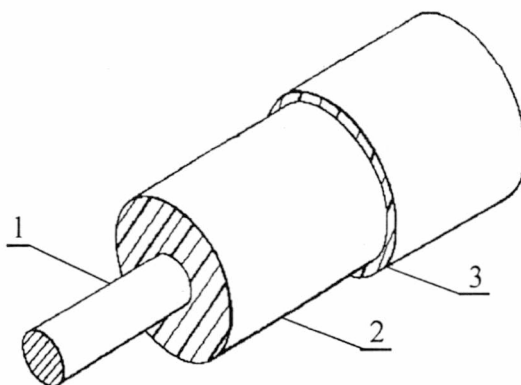
Bardzo ważnym etapem formowania przewodów PVDF była ich orientacja. Polegała ona na wytworzeniu w nich struktury fazy β (tzw. forma I), która po procesie polaryzacji materiału powoduje wystąpienie efektu piezoelektrycznego. Otrzymanie

właśnie takiej fazy w przewodach PVDF przeprowadzono, tak jak w przypadku folii, poprzez rozciąganie.

W przypadku przewodów proces orientowania przebiegał w dwóch wariantach. Było to swobodne rozciąganiu lub przeciąganie przez odpowiedni układ ciągadeł. Orientowanie „naturalne” polegało na odkształcaniu wzdłużnym przewodu w wyniku działania naprężeń leżących poza granicą plastyczności PVDF. Odpowiedni stopień orientacji, czyli stosunek długości końcowej do początkowej przewodu, powinien wynosić około 4. Aby zapewnić takie wydłużenie proces rozciągania przebiegał w podwyższonej temperaturze, jednak nie większej niż 70°C , gdyż poza tym zakresem rozciąganie przebiega w sposób niejednorodny.

Innym sposobem orientacji przewodów było rozciąganie za pomocą ciągadeł - metody stosowanej w metalurgii do produkcji drutów. Również w tym przypadku rozciąganie przebiegało w podwyższonej temperaturze. Po fazie rozciągania, przeprowadzonej wg pierwszego bądź drugiego sposobu, polimer szybko schładzano w celu utrwalenia wytworzonej struktury krystalicznej w temperaturze 0°C lub -30°C [119].

Na rys. 4.1.3 pokazano uformowany przewód z PVDF [103-104, 114].



Rys. 4.1.3. Schematyczny wygląd przewodu PVDF: 1 – rdzeń z polimeru półprzewodzącego, 2 - warstwa PVDF, 3 - elektroda zewnętrzna (z polimeru półprzewodzącego lub grafitu koloidalnego)

4.2. Metody polaryzacji polifluorku winylidenu

Przed procesem polaryzacji ferroelektryczne polimery nie wykazują właściwości piezo- i piroelektrycznych. Związane jest to z faktem, że w nie spolaryzowanym stanie semikrystaliczne materiały posiadają przypadkowo zorientowane obszary krystalitów. Proces polaryzacji prowadzi do orientacji momentów dipolowych krystalitów poprzez ich obrót wokół osi łańcucha. Jest to bardzo ważny etap wytwarzania piezopolimerów.

W przypadku formowania piezoelektrycznych właściwości PVDF proces polaryzacji przeprowadzany jest na próbkach, które zawierają polarną fazę β , ale możliwe jest również, jak wykazał w swych pracach Ohigashi, polaryzowanie polimeru z polarną fazą α . Wymaga to jednak zastosowanie bardzo silnych pól elektrycznych, powyżej 1100 MV/m. W takich warunkach dochodzi do konwersji fazy $\alpha \rightarrow \beta$ i do uporządkowania momentów dipolowych fazy krystalicznej zgodnie z kierunkiem działania pola elektrycznego.

Metody polaryzacji mogą być różnorodne: termoelektretowa [115], przebiciowa [116–118], ładowania wiązką monoenergetycznych elektronów [119], plazmowa [120], koronowa [121–122], czy rozwijana od niedawna metoda elektryzacji za pomocą impulsów wysokiego napięcia [123–124], ale wszystkie one mają na celu w jak największym stopniu uporządkowanie w materiale momentów dipolowych. Czas potrzebny do całkowitego ukierunkowania dipoli zależy zarówno od natężenia pola polaryzującego E_p , jak i od temperatury polaryzowania T_p oraz od innych warunków charakteryzujących stosowaną metodę polaryzowania. Podwyższenie temperatury polaryzowania zwiększa stopień uporządkowania momentów dipolowych, a więc tym samym właściwości piezoelektryczne.

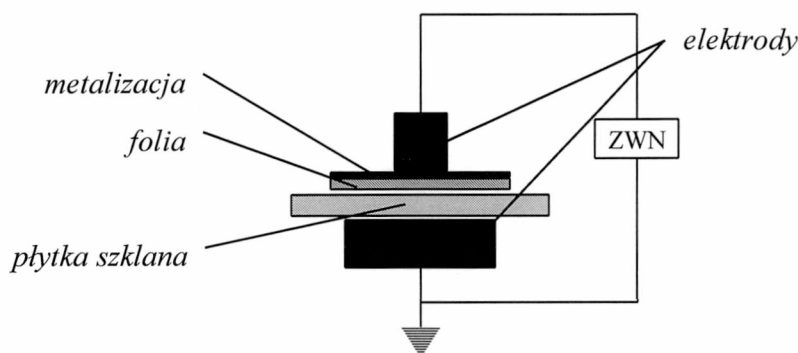
Z wielu możliwych sposobów polaryzacji polimerów wybrano następujące metody: koronową, plazmową i przebiciową.

Jako kryteria wyboru przyjęto:

- łatwość przeprowadzenia procesu polaryzacji,
- efektywność polaryzacji (otrzymanie jak największych wartości współczynników piezoelektrycznych),
- możliwość wytwarzania piezopolimerów na skalę przemysłową.

4.2.1. Polaryzacja metodą przebiciową

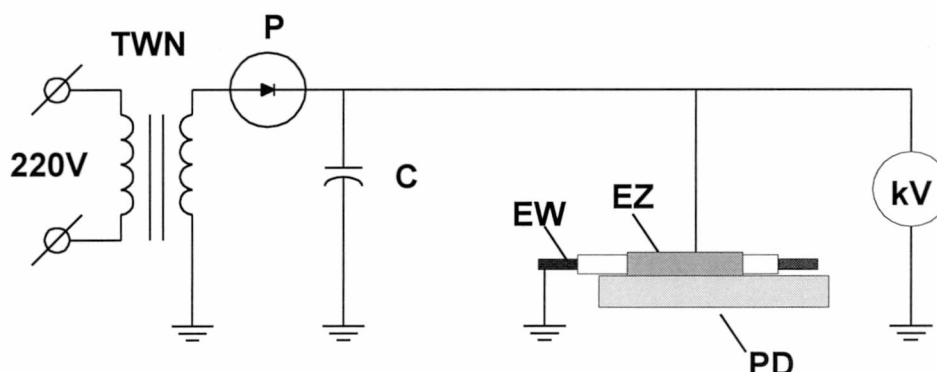
Jedną z metod wykorzystanych do polaryzacji PVDF była metoda przebiciowa. Wykorzystuje się w niej procesy przebiciowe w warstwie powietrza pomiędzy dielektrykiem a elektrodą. Schemat układu do polaryzowania folii metodą przebiciową pokazano na rys.4.2.1. Jest to prosty układ zaproponowany przez Sesslera i Westa [116–118]. Główną zaletą tej metody jest to, że folia może być polaryzowana przy bardzo dużym natężeniu pola elektrycznego, które w innym układzie (napięcie przykładane bezpośrednio do folii przez elektrody metalowe lub w metodzie koronowej) powodowałoby przebicie elektryczne polimeru. Wysokie natężenie pola elektrycznego można uzyskać dzięki umieszczeniu między metalowymi elektrodami przekładki dielektrycznej, która w znaczący sposób ogranicza prąd przepływający przez folię podczas lokalnych wyładowań. Aby przekładka dielektryczna (np. płytka szklana) mogła właściwie stabilizować proces wyładowania zachodzący w warstwie powietrza jej opór właściwy powinien być przynajmniej o rząd niższy niż polaryzowanej folii. Wówczas prawie cały spadek napięcia występuje na grubości próbki.



Rys. 4.2.1. Schemat układu do polaryzowania folii PVDF metodą przebieciową

W układzie jako przekładkę dielektryczną wykorzystano płytkę ze szkła sodowo-wapniowego o grubości 2 mm i średnicy 200 mm oraz rezystywności skrośnej $5.5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot m$. Miała ona rezystywność średnio o 2 rzędy mniejszą niż polaryzowana folia. Dzięki temu praktycznie cały spadek napięcia przyłożony był na grubości folii. Płytkę szklaną stabilizowała procesy przebieciowe i zapobiegała wyładowaniom elektrycznym na brzegach folii. Przy polaryzowaniu stosowano zakres napięć od 15 kV do 70 kV, czas polaryzowania zmieniano od 2 do 60 min.

Również w przypadku przewodów zastosowano metodę przebieciową do polaryzacji niektórych próbek. Schemat układu przedstawiono na rys.4.2.2.



Rys. 4.2.2. Schemat układu do polaryzacji przewodów piezoelektrycznych z PVDF metodą przebieciową: TWN – transformator wysokiego napięcia, P – prostownik, C – kondensator wysokonapięciowy, EZ – elektroda zewnętrzna przewodu PVDF, EW – elektroda wewnętrzna przewodu, PD – podstawka dielektryczna, kV- woltomierz elektrostatyczny

W skład układu wchodził transformator wysokiego napięcia (TWN), który poprzez prostownik (P) oraz kondensator (C), połączony był z zewnętrzną elektrodą przewodu (EZ), umieszczonego na dielektrycznej podstawce (PD). Żył przewodu (elektroda wewnętrzna) była uziemiona.

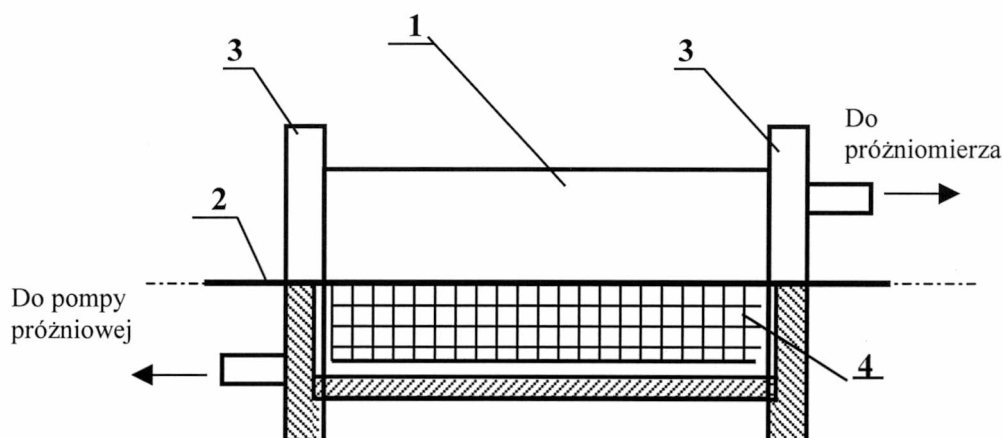
Proces polaryzacji odbywał się w temperaturze pokojowej. Podstawowymi parametrami procesu było napięcie polaryzacji (maksymalna wartość 25 kV) oraz czas polaryzacji, który zmieniany był w zakresie 1-10 min.

4.2.2. Metoda plazmowa

Wykorzystanie plazmy niskotemperaturowej jest jedną z metod, która umożliwia przeprowadzenie procesu polaryzacji metodą ciągłą, co jest szczególnie istotne w przypadku formowania przewodów piezoelektrycznych.

Zasadniczą częścią układu do polaryzacji metodą plazmową była komora wyładowań, której schemat przedstawiono na rys. 4.2.3. Wewnątrz komory w kształcie rury o długości 300 mm i średnicy 80 mm umieszczona była elektroda ze stalowej siatki. Do tej elektrody doprowadzane było wysokie napięcie z transformatora probierczego. Do pomiaru napięcia służył woltomierz elektrostatyczny. Potencjał ziemi przykładano do żyły przewodu.

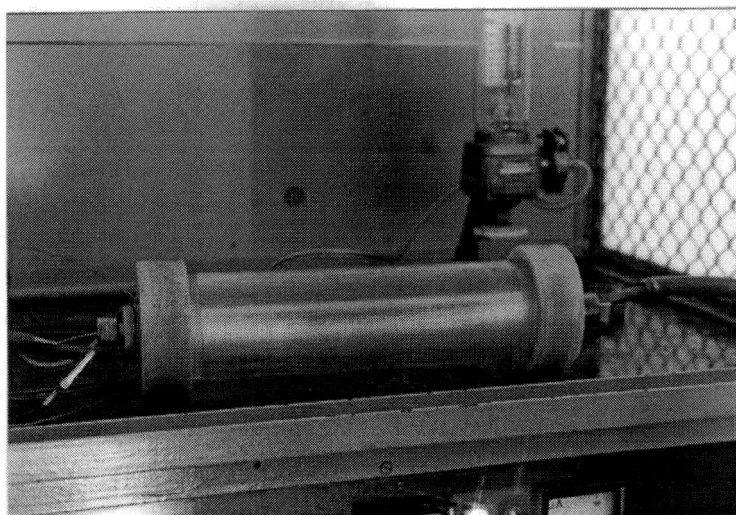
Z obu stron komora zamknięta była pokrywami, w których osadzone zostały miedziane przepusty. Do jednego przepustu podłączona była pompa próżniowa, do drugiego zaś próżniomierz McLeoda, za pomocą którego określano ciśnienie podczas procesu polaryzacji.



Rys. 4.2.3. Schemat komory wyładowczej: 1 – rura z PMMA, 2 – przewód PVDF, 3 – pokrywy, 4 – siatka

Podczas polaryzacji metodą plazmową stosowano napięcia z zakresu 5-30 kV. Czas polaryzacji wynosił 1-20 min.

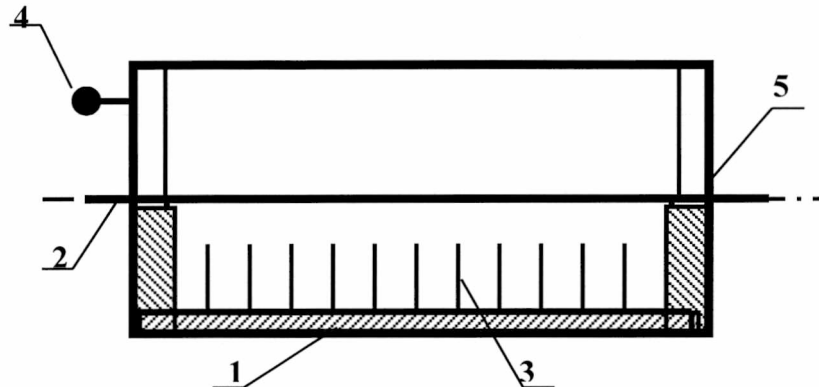
Na rys. 4.2.4 pokazano przebieg procesu wyładowania plazmowego podczas polaryzacji przewodów PVDF.



Rys. 4.2.4. Ogólny widok stanowiska do polaryzacji przewodów metodą plazmową

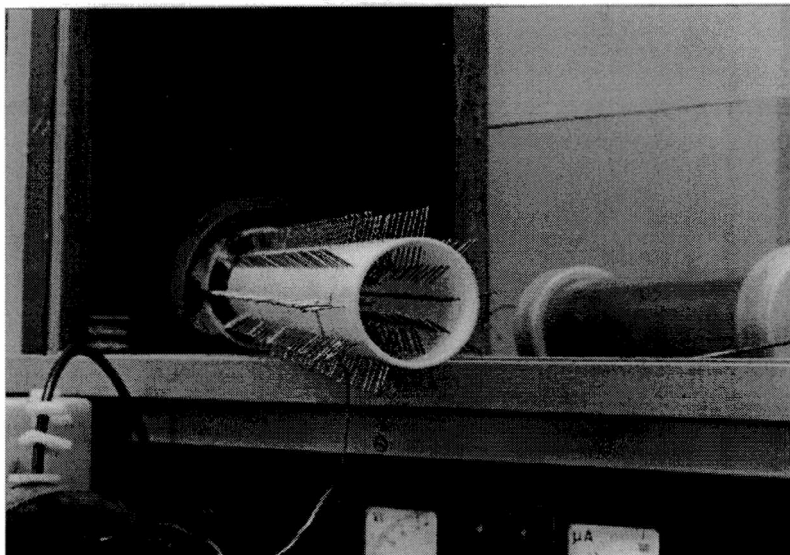
4.2.3. Wyładowanie koronowe

Innym sposobem elektryzacji było zastosowanie wyładowania koronowego wytworzonego w specjalnie zaprojektowanej komorze, której schemat pokazano na rys. 4.2.5.

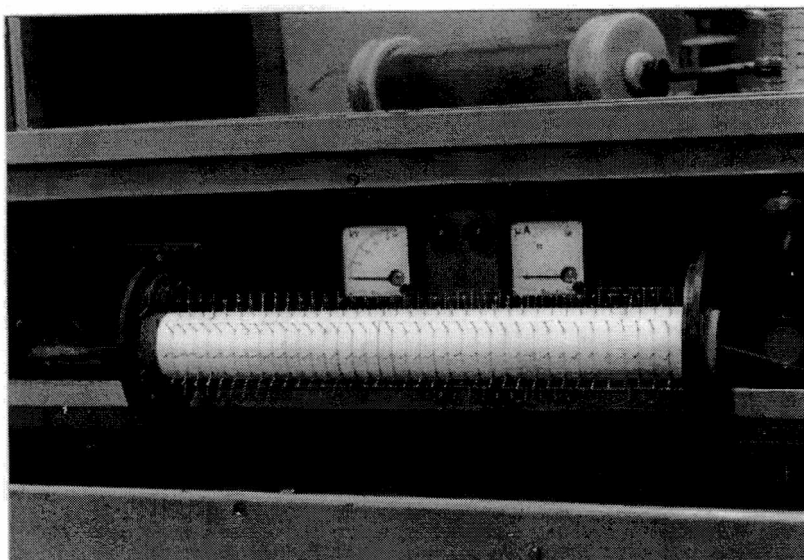


Rys. 4.2.5. Model komory do polaryzacji metodą koronową: 1 – rura polipropylenowa, 2 – polaryzowany przewód, 3 – elektrody ostrzowe W.N., 4 – doprowadzenie napięcia do elektrod, 5 – pokryw

Polaryzacja polegała na przeciągnięciu przewodu przez rurę polipropylenową o długości 125 mm i średnicy 50 mm. Na obwodzie rury zamocowano elektrody ostrzowe, wykonane ze szpilek o średnicy 0.8 mm, do których doprowadzone było wysokie napięcie. Znajdowały się one w odległości 14 mm od powierzchni przewodu. Na rys. 4.2.6 i 4.2.7 pokazano ogólny widok komory polaryzacyjnej i sposób rozmieszczenia elektrod ostrzowych.



Rys. 4.2.6. Widok komory polaryzacyjnej



Rys. 4.2.7. Sposób rozmieszczenia elektrod ostrzowych w komorze polaryzacyjnej

Przewód przesuwano za pomocą odpowiedniego systemu napędowego. Prędkość przesuwu była stała podczas procesu i wynikała z przyjętego czasu polaryzacji.

Cały proces odbywał się w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego, w temperaturze pokojowej (293 K), przy wilgotności względnej około 45%. Parametrami procesu były czas polaryzacji (zakres 1.5-6 min.) i napięcie polaryzacji w zakresie od 10 kV do 35 kV. Pomiary wykonano dla dodatniej i ujemnej biegunowości elektrod wysokonapięciowych.

4.3. Metody badań strukturalnych PVDF

4.3.1. Dyfrakcja rentgenowska

Badania rentgenograficzne przewodów i folii PVDF wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-1 promieniowaniem Cu ($\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$) filtrowanym filtrem Ni. Zastosowano metodę rejestracji krokowej z przesuwem $\Delta 2\Theta=0.05$ w zakresie kątowym 10-54.

Pomiary w funkcji temperatury (od temperatury 23°C do -190°C) przeprowadzono przy wykorzystaniu przystawki niskotemperaturowej KPN-190.

Według klasyfikacji kartoteki CSD (Cambridge Structural Database) występuje pięć form polifluorku winylidenu. Do analizy dyfraktogramów wybrano dwie kartoteki PDF (Powder Diffraction Files) nr 42-1649 dla fazy β (forma I PVDF) i nr 42-1650 dla fazy α (forma II PVDF).

4.3.2. Badania spektrofotometryczne

Spektrometria w podczerwieni (IR), obok dyfrakcji rentgenowskiej, jest jednym z podstawowych metod stosowanych w badaniach struktury materiałów. Zakres częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego stosowanego w tej metodzie wynosi od 10^{11} do 10^{14} Hz. Odpowiada on częstotliwościom związanym z oscylacjami i rotacjami cząsteczek. Różnorodne drgania całych cząsteczek i drgania międzycząsteczkowe oddziałują z promieniowaniem długofalowym, mogą więc być rejestrowane w dalekiej podczerwieni [125].

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni (IR) badanych próbek wykonano metodą transmisyjną, na dwustrumieniowym spektrofotometrze UR-20 firmy Karl-Zeiss-Jena. Widma absorpcyjne IR zdjęto w zakresie długości fal od 400 - 700 cm^{-1} .

4.3.3. Badania mikroskopowe

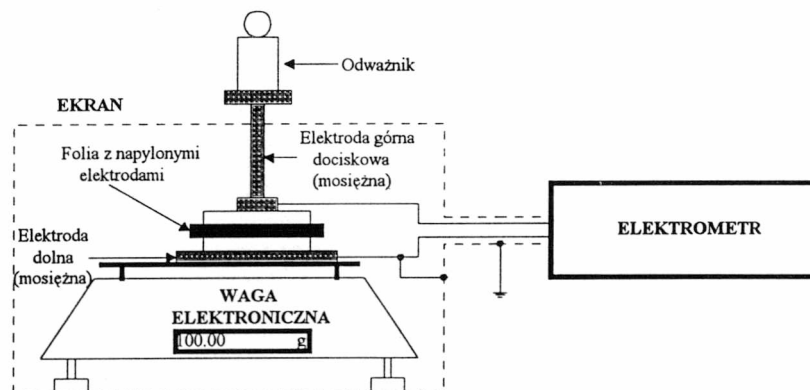
Badania mikroskopowe wykonano metodą skaningowej mikroskopii tunelowej za pomocą nowoczesnego mikroskopu firmy JOEL typu JMS-5800LV Scanning Microscope. W porównaniu z metodami dyfrakcyjnymi jest to metoda badań bezpośrednich. Umożliwia ona obserwację struktury materiału po odpowiednim przygotowaniu próbek przez naparowanie na badaną powierzchnię warstwy złota. Zaletą metody jest przede wszystkim wysoka rozdzielczość.

4.4. Układy do określenia elektretowych właściwości PVDF

4.4.1. Pomiary współczynników piezoelektrycznych

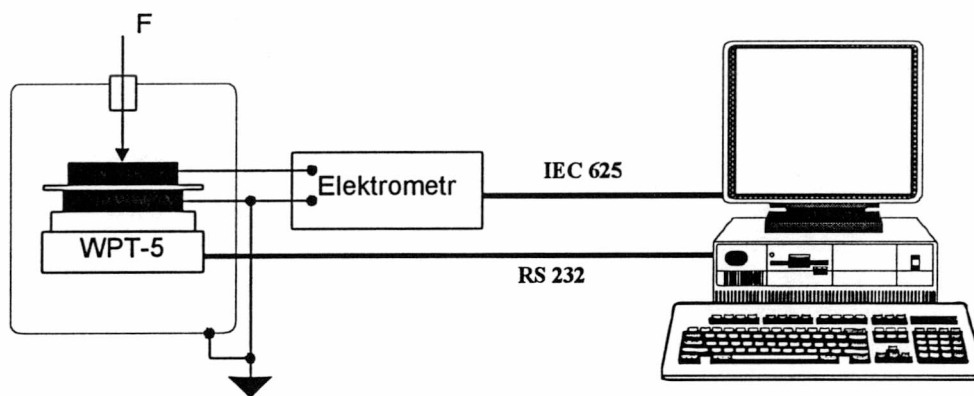
Pomiary współczynnika d_{33} , określającego piezoelektryczne właściwości folii PVDF, wykonano po naniesieniu na próbki drugiej elektrody. Wykorzystano tu układ pomiarowy, opierający się na metodzie zaproponowanej przez Łyszczajkina [126]. Pierwszy z nich przedstawiono na rys. 4.4.1.

a)



Rys. 4.4.1. Schemat układu do pomiaru współczynnika piezoelektrycznego d_{33}

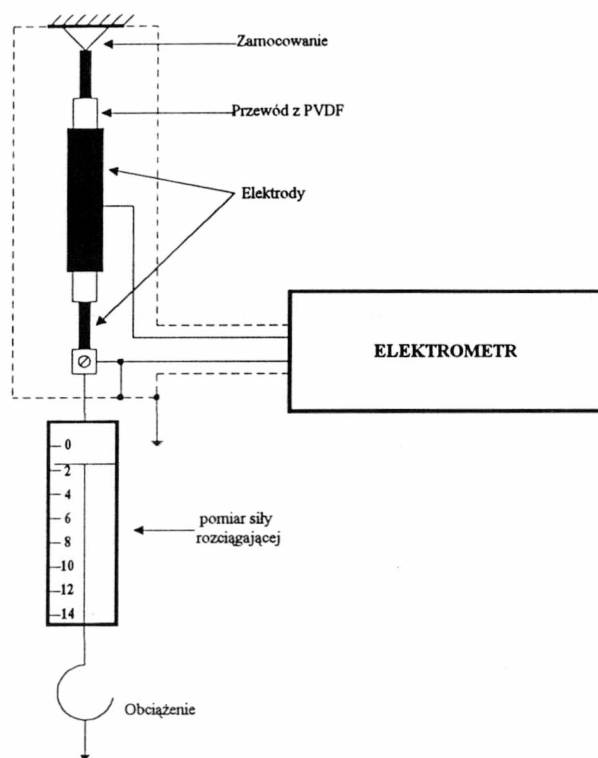
W układzie tym nacisk (do 20 N) był wymuszany za pomocą odważników umieszczanych na górnej elektrodzie. Wartość nacisku odczytywano z wagi umieszczonej wraz z mosiężnymi elektrodami i próbką w klatce pomiarowej. Wartość indukowanego pod wpływem nacisku ładunku odczytywano z elektrometru.



Rys. 4.4.2. Schemat stanowiska do pomiarów d_{33} z wykorzystaniem komputera

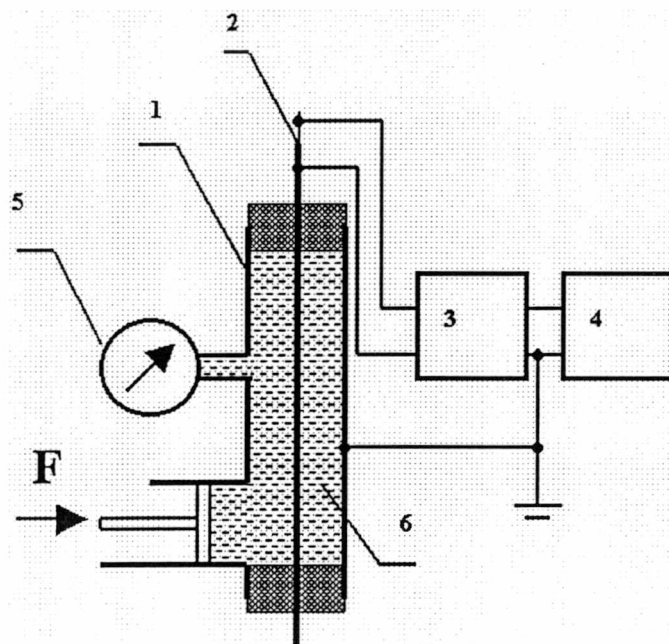
W celu zautomatyzowania pomiarów zaprojektowano drugie stanowisko pomiarowe przedstawione na rys. 4.4.2. W układzie tym wykorzystano możliwość zdalnego sterowania i odczytu z wagi elektronicznej WPT-5 oraz elektrometru KEITHLEY 617. Wagę połączono z komputerem poprzez interfejs RS 232, natomiast komunikacja z elektrometrem odbywała się poprzez interfejs IEC 625 (GPIB).

W układzie przedstawionym na rys. 4.4.3 zmierzono współczynnik piezoelektryczny d_{31} . Wyraża on wielkość ładunku wyindukowanego na powierzchni przewodu pod wpływem siły rozciągającej, przyłożonej wzdłuż osi przewodu. Ładunek elektryczny zmierzono elektrometrem. Do pomiaru siły wykorzystano niutonometr.



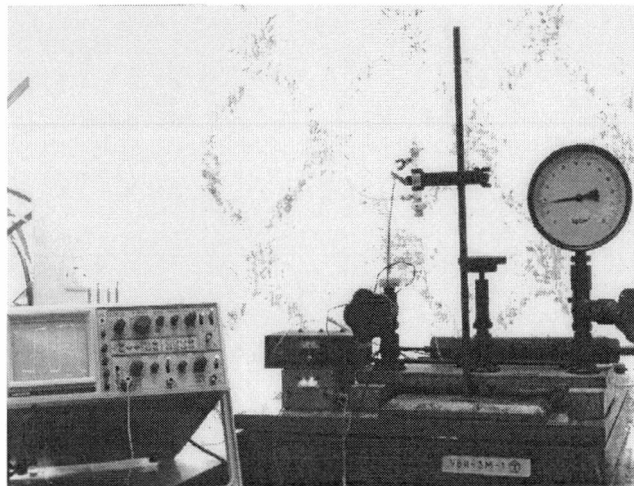
Rys. 4.4.3. Układ do pomiaru współczynnika piezoelektrycznego d_{31} przewodów PVDF

Parametrem, na podstawie którego określano jakość wykonanych przewodów, był hydrostatyczny współczynnik piezoelektryczny d_{3h} , który określa wielkość ładunku wyindukowanego na powierzchni próbki pod wpływem przyłożonego do niej zmiennego ciśnienia hydrostatycznego. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na rys. 4.4.4.



Rys. 4.4.4. Schemat układu do pomiaru hydrostatycznego współczynnika piezoelektrycznego d_{3h} :
1 – komora ciśnieniowa, 2 – przewód PVDF, 3 – integrator, 4 – oscyloskop cyfrowy, 5 – manometr, 6 – woda

Podczas pomiaru woda w zbiorniku (1) była cyklicznie ściskana za pomocą tłoka. Ciśnienie mierzone za pomocą manometru (5) zmieniano w zakresie 0.5–1 MPa. Przebieg napięcia wytworzonego na próbce pod wpływem zmian ciśnienia hydrostatycznego mierzono za pomocą oscyloskopu cyfrowego (4) po uprzednim przetworzeniu przez układ elektroniczny (3).



Rys. 4.4.5. Ogólny widok układu do pomiaru hydrostatycznego piezoelektrycznego współczynnika d_{3h}

Na rys. 4.4.5 pokazano budowę komory ciśnieniowej i sposób zamocowania w niej przewodu. Widoczny jest również sposób podłączenia elektrod z przewodem pomiarowym.

Hydrostatyczny współczynnik piezoelektryczny d_{3h} obliczony został według następującego wzoru:

$$d_{3h} = \frac{Q}{S_p \cdot \Delta p} \quad (14)$$

gdzie: Q – ładunek wyindukowany, $S_p = 2\pi r l$ – powierzchnia zewnętrznej elektrody próbki (l – długość elektrody, r – średnica zewnętrzna przewodu), Δp – zmiana ciśnienia hydrostatycznego wynosząca 0.5 MPa.

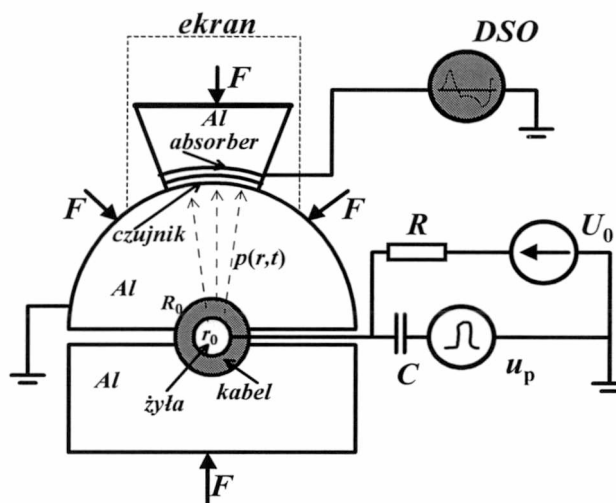
Opisany sposób pomiaru współczynnika d_{3h} stanowi oryginalne rozwiązanie. W znanych metodach pomiaru tego parametru medium roboczym jest zwykle olej lub powietrze [127-129].

4.4.2. Układ do pomiaru rozkładu polaryzacji w PVDF

Pomiary współczynników piezoelektrycznych dostarczają ważnych informacji na temat elektretowych właściwości wytworzonych próbek. Jednak ze względu na źródło efektu piezoelektrycznego w polimerach (rozdz. 2.1), stabilność ich parametrów w czasie (rozdz. 2.3.), a także charakter odpowiedzi piezo- i piroelektrycznej, istotne jest również zbadanie rozkładu aktywności piezoelektrycznej w materiale.

Istnieje wiele metod pomiaru rozkładu polaryzacji w dielektrykach, które najogólniej można podzielić na niszczące i nieniszczące [130-132]. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano jedną z coraz intensywniej ostatnio rozwijanych metod – metodę elektrycznie stymulowanej fali akustycznej (ESAW- Electrically Stimulated Acoustic Wave) [132, 133]. Technika ta pozwala w sposób niedestrukcyjny określić rozkład ładunku w próbce, natężenia pola elektrycznego lub polaryzacji. Stanowi ona modyfikację wcześniej wprowadzonych technik badawczych, opartych na propagacji zaburzeń termicznych i akustycznych w materiale [134, 135]. W porównaniu z nimi cechuje się większą rozdzielczością.

Można wyróżnić dwie wersje metody ESAW: impulsową i progową (skoku napięcia). W metodzie impulsowej fala akustyczna jest odpowiedzią naładowanej elektrycznie próbki na przyłożony impuls napięciowy, a w metodzie skokowej – na skok napięcia [136]. Pomiary wybranych próbek PVDF wykonano przy wykorzystaniu obu wariantów. Schemat zastosowanego układu przedstawiono na rys.4.4.6.



Rys. 4.4.6. Schemat ideowy układu do pomiaru rozkładu polaryzacji w kablach PVDF za pomocą metody elektrycznie stymulowanej fali akustycznej (ESAW) [102]

Próbki kabli piezopolimerowych mocowane były w uchwycie z aluminium, którego górna część stanowiła jednocześnie akustyczną linię opóźniającą. Pozwalała ona na wykonanie pomiarów z opóźnieniem czasowym, po ustąpieniu zakłóceń elektromagnetycznych, spowodowanych podaniem impulsowego napięcia u_p o długości nanosekundowej. Impulsy napięciowe doprowadzane były do próbki poprzez wysokonapięciowy kondensator sprzęgający w celu odseparowania generatora impulsowego od źródła napięcia stałego, gdyż próbki mogły być również badane pod działaniem dodatkowego stałego napięcia polaryzującego U_0 . Umożliwił to kondensator sprzęgający C i opornik R . Pod wpływem napięcia impulsowego w kablu generowane było naprężenie mechaniczne, które było z kolei źródłem fali ciśnienia $p(r,t)$, podążającej w kierunku czujnika. Rolę czujnika pełniła cienka folia PVDF (9 μm)

zamocowana na powierzchni walcowej, koncentrycznej w stosunku do badanych przewodów. Z drugiej strony czujnika umieszczony była warstwa absorbująca, zapewniająca dopasowanie akustyczne czujnika.

Sygnał mierzono za pomocą pamięciowego oscyloskopu cyfrowego DSO firmy Hewlett Packard (pasmo przenoszenia 0.5 GHz, częstotliwość próbkowania 2 GSa/s).

4.5. Układy do wyznaczenia podstawowych właściwości dielektrycznych polifluorku winylidenu

Do podstawowych parametrów dielektrycznych, zmierzonych lub wyznaczonych z pomiarów należy rezystywność skrośna ρ_v i powierzchniowa ρ_s , współczynnik strat dielektrycznych $\tan\delta$ oraz przenikalność dielektryczna ϵ . Znajomość tych właściwości jest istotna nie tylko dla oceny jakości samego materiału (próbki PVDF otrzymane różnymi technologiami mogą się różnić znacznie między sobą), ale również pozwala na wnioskowanie o możliwości zastosowania go w warunkach szczególnych narażeń, np. w temperaturach kriogenicznych. Poza tym w przypadku elektretów wartość tych parametrów określa stabilność i czułość przetworników z nich wykonanych.

4.5.1. Pomiar rezystancji skrośnej R_v i powierzchniowej R_s

Pomiary rezystancji skrośnej i powierzchniowej wykonano zgodnie z normą PN-88/E-04405 „Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiary rezystancji.”[137]. W celu przeprowadzenia pomiarów parametrów folii z PVDF, na próbkach zostały naparowane elektrody aluminiowe w układzie trójelektrodowym. Wymiary próbek i elektrod były zgodne z normą PN-88/E-04400 „Materiały elektroizolacyjne stałe. Przygotowanie i badanie próbek. Znormalizowane warunki otoczenia”[138].

Na próbki przewodów naniesiono elektrody z grafitu koloidalnego, również w układzie z elektrodą ochronną. Każdy pomiar wykonywano na przynajmniej trzech próbkach tego samego rodzaju.

Badania rezystancji wykonano dla warunków otoczenia: temperatura 295-297 K wilgotność względna 45-47% oraz w temperaturze wrzenia ciekłego azotu -77 K. Pomiary wykonano za pomocą elektrometru firmy Keithley i teraometru EK 6-7. W czasie pomiarów próbki umieszczone były w klatce ekranującej. W temperaturze kriogenicznej rolę tę spełniał metalowy kriostat.

Wartości rezystywności skrośnej i powierzchniowej obliczono wg wzorów zawartych w powyższej normie, na podstawie otrzymanych wyników pomiarów rezystancji i wymiarów geometrycznych próbek.

4.5.2. Pomiar współczynnika strat dielektrycznych $\tan\delta$ i wyznaczenie względnej przenikalności elektrycznej ϵ

Pomiar współczynnika strat dielektrycznych i wyznaczenie przenikalności elektrycznej wykonano zgodnie z normą PN-86/E-04403 „Materiały elektroizolacyjne stałe. Metody pomiaru przenikalności elektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych” [139].

Badania wykonano za pomocą mostka firmy HEWLETT PACKARD typu 4284A Precision LCR meter w zakresie częstotliwości 0.07 kHz- 10 kHz. Pomiary przeprowadzono w warunkach otoczenia: temperatura 292-295 K, wilgotność względna 43-47% oraz w temperaturze wrzenia ciekłego azotu -77 K.

Podobnie jak w przypadku pomiarów rezystancji badania zostały przeprowadzone na kilku próbkach, w układzie trójelektrodowym. Na foliach PVDF naparowano elektrody aluminiowe, a na przewodach naniesiono koloidalny grafit.

Przenikalność dielektryczna została obliczona na podstawie wzorów podanych w normie i wyników pomiarów pojemności. W obliczeniach uwzględniono wymiary geometryczne próbek.

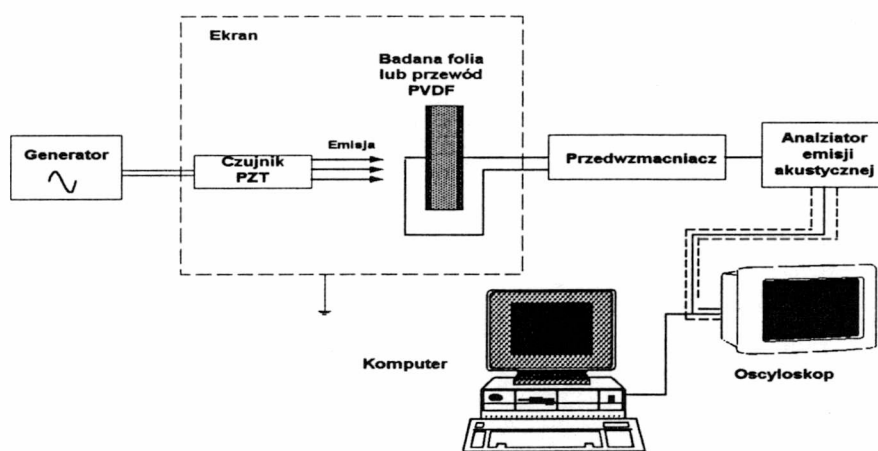
4.6. Pomiary właściwości mechanicznych PVDF

Pomiary właściwości mechanicznych przeprowadzono na urządzeniu Instron typu 6025/M-2584, współpracującym z komputerem. Zachowanie polimeru pod wpływem obciążenia badano na podstawie statycznej próby rozciągania, w czasie której jednocześnie rejestrowana była zmiana długości pomiarowej próbki i wartość przykładanego obciążenia. Sposób przeprowadzenia pomiarów był zgodny z normą PN-81/C-89034 [140]. Próbki o długości 50 mm i 100 mm rozciągane były w zakresie temperatur $+27^{\circ}\text{C}$ do -70°C z prędkością 1 mm/min, 10 mm/min i 50 mm/min.

Bezpośrednim rezultatem badań były wykreślone krzywe siły rozciągającej w funkcji wydłużenia. Na podstawie tych zależności i wymiarów geometrycznych próbek obliczono inne ważne parametry mechaniczne: wytrzymałość na zerwanie, wydłużalność względną i bezwzględną oraz szczególnie istotny – moduł sprężystości Younga. Obliczenia wykonano wg wzorów zawartych w normie PN-82/C-89051 [141].

4.7. Wyznaczanie charakterystyk częstotliwościowych czujników z PVDF

W celu określenia dokładności, z jaką przenoszone są przez czujnik PVDF sygnały o określonej częstotliwości i amplitudzie wykonano badania charakterystyk częstotliwościowych folii i przewodów z PVDF w układzie przedstawionym na rys.4.7.1.



Rys. 4.7.1. Schemat ideowy układu do badania charakterystyk częstotliwościowych czujników z PVDF

W układzie tym generator firmy HEWLETT PACKARD typu 33120A był źródłem wymuszenia sinusoidalnego o regulowanej amplitudzie i okresie przebiegu T. Czujniki PZT (piezoceramiczne; o częstotliwościach rezonansowych: 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1 MHz) - pobudzone wzorcowym sygnałem elektrycznym z generatora - były źródłem fali mechanicznej, odbieranej przez badaną piezoelektryczną folię lub przewód PVDF. Sygnał zarejestrowany przez czujnik piezopolimerowy był następnie wstępnie wzmacniany w przedwzmacniaczu o małym poziomie szumów. Ważnym zadaniem tego elementu układu było przede wszystkim zapewnienie dopasowania pomiędzy przetwornikiem i kablem przesyłowym do wzmacniacza (o regulowanym wzmocnieniu sygnału) w analizatorze emisji akustycznej DEMA-20.

Zastosowanie oscyloskopu TEKTRONIX 620 (częstość próbkowania 2 GS/s, max zakres częstotliwości 500 MHz) umożliwiło rejestrowanie i zapamiętywanie

sygnałów odbieranych przez czujniki, a następnie wykonanie dla nich transformaty Fouriera (FFT), która określała rozkład częstotliwościowy mierzonych sygnałów.

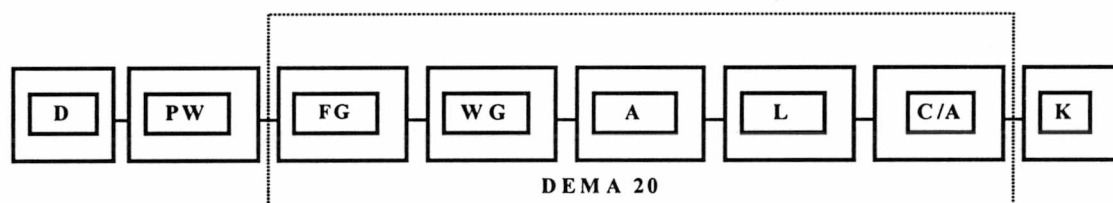
W celu wyeliminowania zakłóceń, źródło emisji - czujnik PZT i detektor emisji - piezoelektryczna folia lub przewód PVDF-umieszczone były w klatce ekranującej. Badania charakterystyk częstotliwościowych wykonano w temperaturze pokojowej (293 K) i w temperaturze wrzenia ciekłego azotu (77 K).

4.8. Rejestracja sygnałów emisji akustycznej w środowisku kriogenicznym za pomocą piezopolimerowych detektorów z PVDF

Z powodu pracy w niskich temperaturach największe wymagania stawiane są detektorowi i układowi detektor-próbka. Przede wszystkim detektor musi posiadać stabilne własności piezoelektryczne w niskich temperaturach, co związane jest między innymi z dobrymi właściwościami dielektrycznymi i mechanicznymi czujnika.

Aby detektor mógł odbierać sygnały emisji akustycznej (EA) z próbki powinna ona bardzo dobrze przylegać do detektora. Dlatego powierzchnia próbki musi być dokładnie wygładzona, aby zapewniony był dobry docisk próbki do detektora. W celu uniknąć tłumienia fali ultradźwiękowej na przerwach w styku detektor-próbka zastosowano sprzęgacz akustyczny - smar silikonowy. Smar silikonowy charakteryzuje się odpornością mechaniczną przy zmianach temperatury, w przeciwnym przypadku sam stałby się źródłem emisji akustycznej.

Rysunek 4.8.1 przedstawia ogólny schemat blokowy układu do pomiaru emisji akustycznej, a rys. 4.8.2 - zastosowany do pomiarów sygnałów EA generowanych podczas przejścia temperaturowego nadprzewodnika.



Rys. 4.8.1. Schemat blokowy do pomiaru EA: D - detektor piezoelektryczny, P.W. - przedwzmacniacz, F.G. - filtrowanie główne, W.G.- wzmocnienie główne A - analizator sygnału, L - licznik impulsów, C/A - przetwornik cyfrowo-analogowy, K – komputer [16]

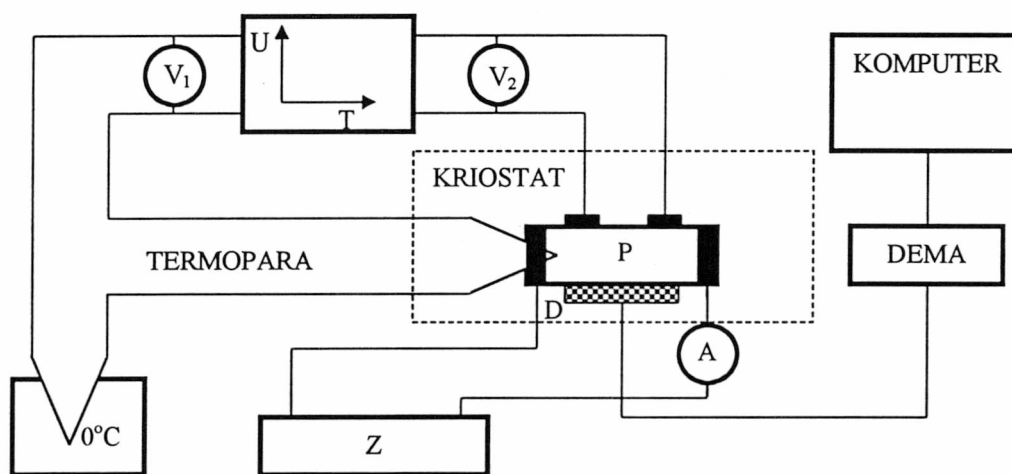
Pomiary EA wykonywano za pomocą sondy, do której zamocowywana była próbka nadprzewodnika i detektor polimerowy.

Podczas pomiaru sonda ogrzewana była stopniowo, aż do przekroczenia temperatury krytycznej nadprzewodnika. Przy wzroście temperatury, zachodzące na skutek przejść fazowych zmiany objętości nadprzewodnika, powodowały generowanie drgań mechanicznych, odbieranych przez czujnik.

Przedwzmacniacz o małym poziomie szumów zapewniał wzmocnienie wstępne i dopasowanie pomiędzy przetwornikiem i kablem przesyłowym do wzmacniacza. Sygnał dochodził następnie do filtra górnoprzepustowego o wybranej częstotliwości granicznej. Obcięcie pasma przenoszenia od dołu zapewniało eliminację znacznej części obecnych w sygnale szumów i zakłóceń. Po filtracji następowało dalsze wzmocnienie. Sygnał, wychodzący ze wzmacniacza, składał się z paczek gasnących sinusoid z zawartością nie odfiltrowanych szumów i zakłóceń o widmie leżącym w przedziale od częstotliwości granicznej przenoszenia filtru do górnej granicy pasma wzmacniacza.

Następnie sygnał przechodził do dyskryminatora amplitudy, w którym ustawiana była wartość dolnego progu amplitudy. Powyżej napięcia progowego pojawiały się na wyjściu impulsy szpilkowe, które były zliczane w liczniku. Napięcie progowe było tak ustawione, aby dyskryminator nie ucinął impulsów istotnych, ale eliminował szumy i zakłócenia wewnętrzne. Zliczenia impulsów podawane były na analizator analogowy lub cyfrowy. Okres próbkowania w analizatorze wynosił 1 s, 0.1 s albo 0.01 s.

W pomiarach wykorzystano analizator emisji akustycznej typu DEMA-20. Urządzenie to służy nie tylko do detekcji emisji akustycznej, ale umożliwia również wyznaczanie różnych jej parametrów tj. maksymalnej mocy szczytowej czy energii sygnału w określonym okresie. Urządzenie to przystosowane jest do pracy z komputerem, dlatego obróbka danych otrzymanych z analizatora odbywała się poprzez odpowiedni program obliczeniowy.



Rys. 4.8.2. Układ do rejestracji emisji akustycznej. Z – zasilacz prądu stałego, A – amperomierz kontrolujący wartość prądu pomiarowego, V₁ – miliwoltomierz mierzący temperaturę, V₂ – mikrowoltomierz mierzący spadek napięcia na próbce, P – próbka, D – detektor, DEMA – analizator emisji akustycznej

Po każdym pomiarze sondę i próbkę dokładnie suszono, ale wykonano również pomiary kiedy próbkę nie suszono, w celu zbadania wpływu wchłanianej wilgoci przez próbkę i detektor na emisję akustyczną

Pomiar temperatury wykonywano za pomocą termopary miedź-konstantan. Błąd termopary wynosił $\pm 1\text{K}$.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Badania strukturalne PVDF

5.1.1. Wpływ procesu technologicznego na strukturę polimeru

W zależności od działania takich czynników jak ciśnienie, naprężenie mechaniczne, temperatura, natężenie pola elektrycznego zachodzą przemiany fazowe PVDF prowadzące do uformowania odmian (faz) α , β , γ i δ [39]. Najbardziej interesująca ze względu na zastosowania jest faza β , która po spolaryzowaniu wykazuje właściwości piezoelektryczne. Fazę tę można otrzymać przez mechaniczne rozciąganie, ściskanie lub polaryzowanie w bardzo silnych polach elektrycznych niepolarniej fazy α , co szczegółowo opisano w rozdz. 4.1 [106-112, 142].

Właściwości PVDF są ściśle związane z jego strukturą. Ważna jest jednak nie tylko znajomość zawartości fazy β , która wpływa na wzrost efektu piezoelektrycznego [143]. Istotną rolę w powstaniu zjawiska piezoelektrycznego odgrywa również faza amorficzna (rozdz. 2.1) oraz jej rozkład w objętości polimeru.

Identyfikację i określenie zawartości faz PVDF wykonano na podstawie badań strukturalnych prowadzonych metodami spektralnymi w podczerwieni, rentgenograficznymi. W celu oceny wpływu metody kształtowania polimeru na jego strukturę wykonano również badania mikroskopowe. Sposób przeprowadzenia badań opisano w rozdz. 4.3. Informacje otrzymane w ten sposób pozwalają ocenić, czy proces technologiczny przeprowadzony był prawidłowo.

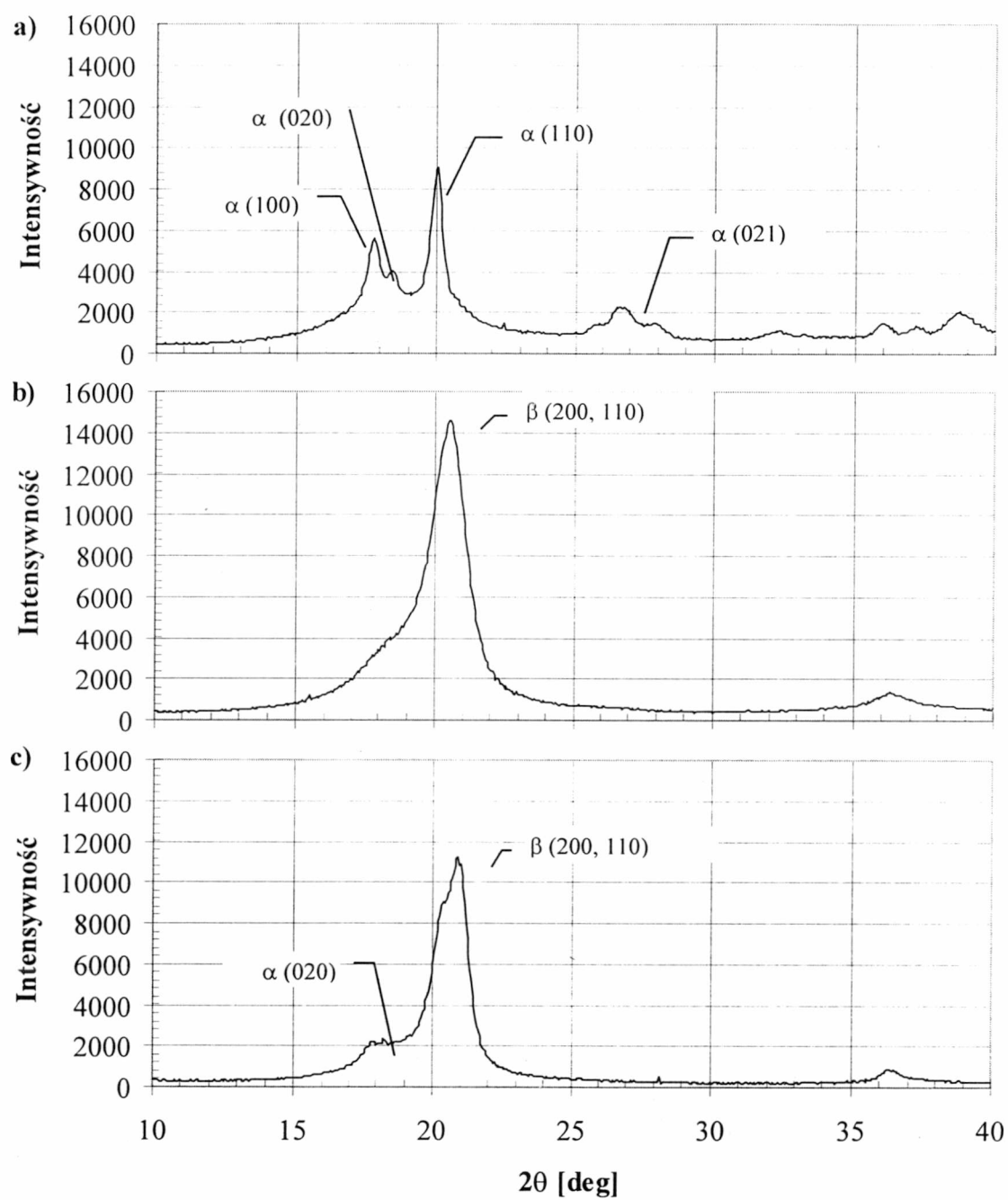
Na rys. 5.1.1 przedstawiono wyniki badań otrzymane metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla folii PVDF prasowanej wysokim ciśnieniem (667 MPa), folii rozciąganej w stosunku 4:1 oraz dla porównania-komercyjnej folii firmy Solvay. Na widmach oznaczono stałe sieciowe refleksów charakterystycznych dla krystalicznej fazy α (forma II) oraz polarnej fazy β (forma I) [59, 79, 111].

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że w widmie próbki prasowanej widoczne są jedynie piki odpowiadające niepolarniej fazie α w płaszczyznach (020) i (110). W przypadku próbki rozciąganej (rys. 5.1.1.b) można zaobserwować odmienny przebieg widma. Nastąpił zanik większości refleksów związanych z fazą α , pojawił się natomiast złożony pik [(110) + (200)] - charakterystyczny dla fazy β PVDF. Powstanie tego refleksu interpretowane jest jako przejście fazowe z niepolarniej fazy α do polarnej fazy β [56]. Intensywność refleksu świadczy o zawartości polarnej fazy β .

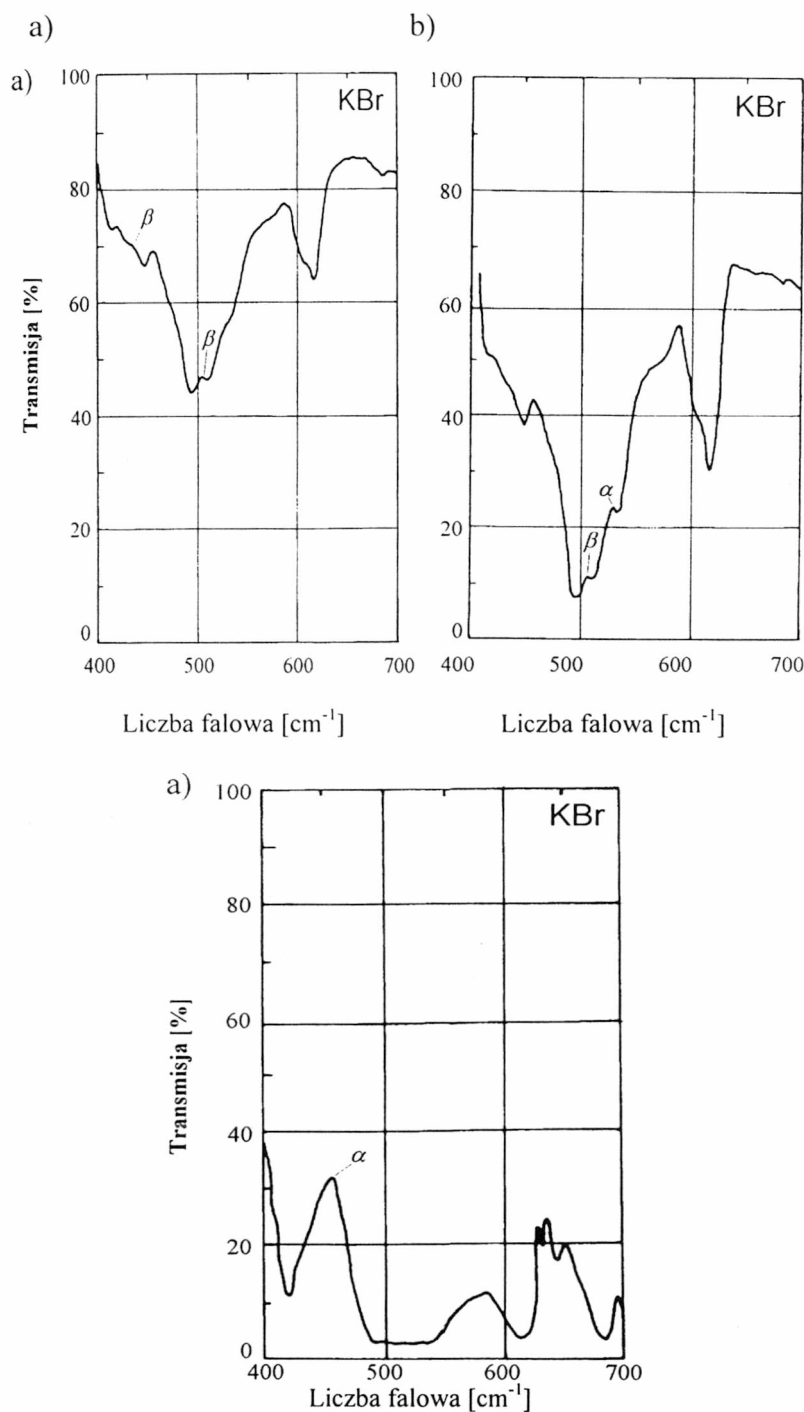
Można zauważyć, przebieg widma rentgenowskiego dla próbki rozciągniętej jest bardzo zbliżony do otrzymanego dla folii produkcyjnej (rys. 5.1.1c).

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni (IR) wykonano metodą transmisyjną, na dwustrumieniowym spektrofotometrze UR-20 firmy Karl-Zeiss-Jena. Widma transmisyjne IR zmierzono w zakresie długości fal od 400 - 700 cm^{-1} .

Na rys. 5.1.2 przedstawiono spektrofotogramy próbki prasowanej wysokim ciśnieniem, próbki rozciąganej jednoosiowo i próbki folii komercyjnej. Na widmach transmisyjnych folii PVDF oznaczono maksima charakterystyczne dla fazy α lub β polimeru.



Rys. 5.1.1. Dyfraktogram rentgenowski (długość fali promieniowania X $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) dla folii PVDF: a) prasowanej wysokim ciśnieniem, b) rozciąganej jednoosiowo, c) komercyjnej folii firmy SOLVAY



Rys. 5.1.2. Widmo transmisyjne IR folii: a) produkcji firmy SOLVAY, b) folii własnej, rozciąganej jednoosiowo, c) prasowanej wysokim ciśnieniem (667 MPa)

Porównując otrzymane widma IR można zauważyć znaczące różnice w przebiegu pasm transmisyjnych próbek rozciąganych (rys. 5.1.2 a i 5.1.2. b) w stosunku do widma zmierzonego dla próbki prasowanej (rys. 5.1.2 c).

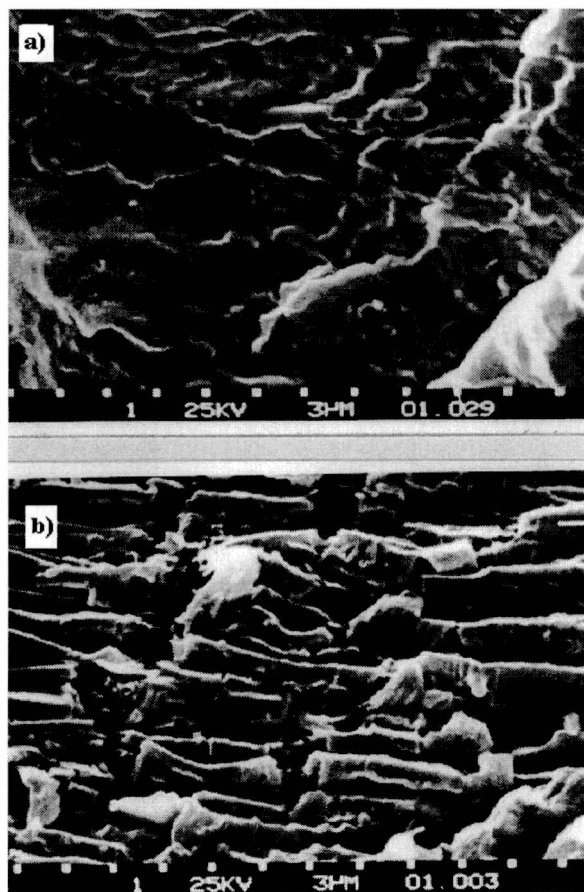
W widmach transmisyjnych próbek otrzymanych w wyniku rozciągania (próbka własna i firmy SOLVAY) można zauważyć duże podobieństwo przebiegu charakterystycznych pasm. Widoczne są dobrze wykształcone refleksy przy długości $\lambda=510\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające występowaniu fazy β . Wysokość tego maksimum jest wprost proporcjonalna do zawartości zorientowanej fazy krystalicznej β w próbce [144].

W rozciągniętych foliach PVDF stwierdzono również obecność fazy α i fazy amorficznej. Świadczą o tym maksima charakterystyczne dla tych faz (przy $\lambda=530\text{ cm}^{-1}$ dla fazy α i $\lambda=630\text{ cm}^{-1}$ dla fazy amorficznej).

W próbce prasowanej występują głównie refleksy związane z fazą α . Brak wykształconych pików w pobliżu długości fali 500 cm^{-1} świadczy o występowaniu również obszarów amorficznych.

Uzupełnieniem badań rentgenowskich i spektrofotometrycznych były badania mikroskopowe. Wykonano je przy użyciu mikroskopu skaningowego typu Cambridge. Przedstawione na rys. 5.1.3b zdjęcie ukazuje strukturę materiału w warstwie poddanej mechanicznym naprężeniom i dla porównania, obok zdjęcia warstwy rozciągniętej, przedstawiono w tym samym powiększeniu zdjęcie przełomu próbki przed rozciąganiem (rys.5.1.3 a).

Przed procesem rozciągania polimer zawierał jedynie nieuporządkowane, amorficzne obszary. Rozciąganie spowodowało przejście w stan krystaliczny. Łańcuchy polimerowe ułożyły się wzdłuż kierunku działania siły rozciągającej. Niektóre z nich uległy przerwaniu, stąd widoczne różnice w ich długości.



Rys. 5.1.3. Zdjęcie mikroskopowe przełomu poprzecznego folii PVDF (powiększenie x3000) z warstwy: a) nie rozciągniętej, b) rozciągniętej

Przedstawione wyniki badań strukturalnych dotyczą folii PVDF wytworzonych w różnych warunkach technologicznych. Formowanie materiału przeprowadzono stosując różne sposoby indukowania fazy β (prasowanie wysokociśnieniowe lub jednoosiowe rozciąganie). Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych stwierdzono, że otrzymane w wyniku tych procesów próbki cechuje odmienna struktura. Zarówno widma transmisyjne IR, jak i rentgenowskie wykazują istnienie fazy β głównie w

foliach rozciąganych. Natomiast w przypadku próbek prasowanych wysokim ciśnieniem przebieg widm transmisyjnych i rentgenowskich wskazywał na obecność przede wszystkim niepolarnej fazy α i śladową zawartość fazy β (odpowiedzialnej za występowanie piezoelektryczności).

O odmiennej budowie folii prasowanych i rozciąganych świadczą również uzyskane zdjęcia z mikroskopu skaningowego. Próbkę rozciągane charakteryzowały się uporządkowaną strukturą, natomiast prasowane zawierały głównie amorficzne, nieuporządkowane obszary.

5.1.2. Wpływ niskiej temperatury na stabilność struktury PVDF

Ze względu na planowane zastosowanie polifluorku winylidenu do detekcji sygnałów emisji akustycznej w niskich temperaturach ważne było określenie w jaki sposób wpływa ona na strukturę polimeru.

Zachowanie PVDF w środowisku kriogenicznym zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, w sposób opisany w rozdziale 4.3. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym DRON-1, wyposażonym w specjalną przystawkę niskotemperaturową KPN-190. Umożliwiła ona zarejestrowanie widm rentgenowskich w temperaturze do -190°C .

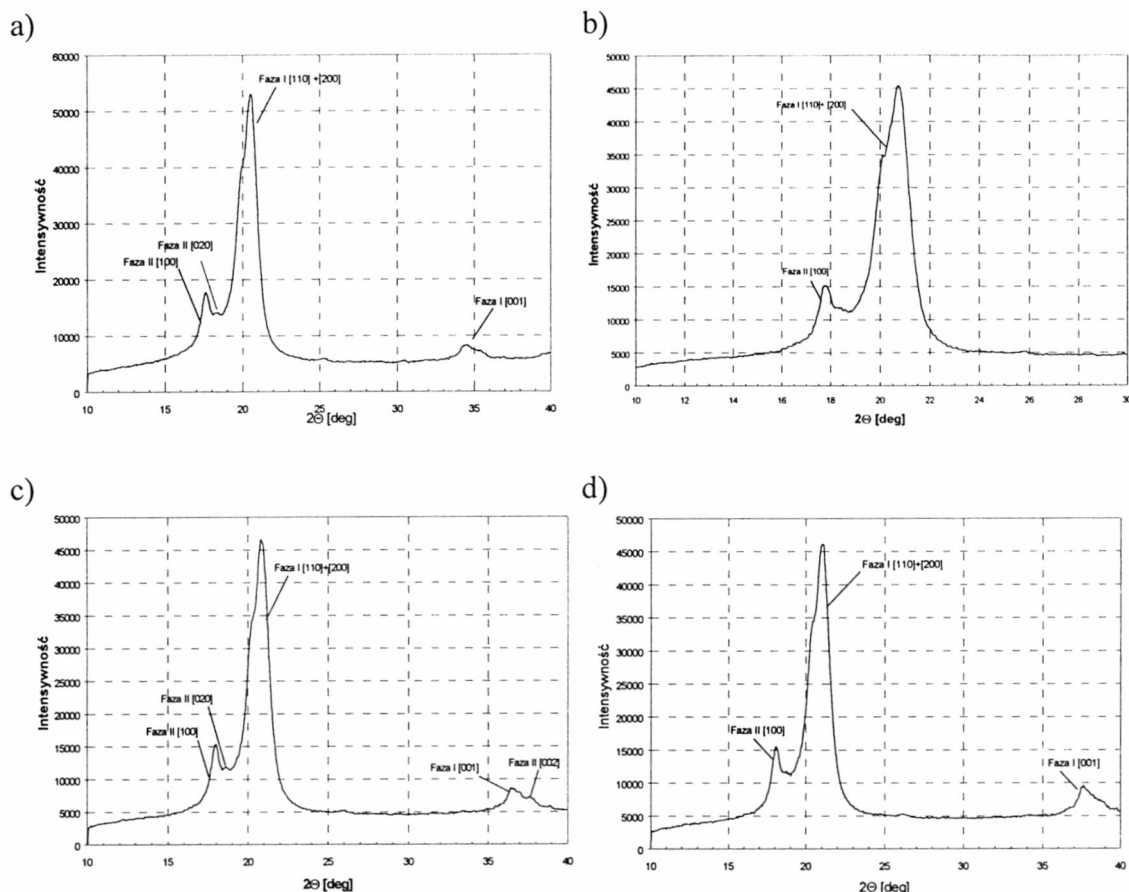
Badanymi materiałami były następujące próbki:

- 13a –przewód PVDF spolaryzowany metodą koronową: $U_p=+30\text{ kV}$, $t_p=2.8\text{ min}$, $d_{31}=25\text{ pC/N}$, $d=250\text{ }\mu\text{m}$,
- 13b – niespolaryzowana część przewodu 13a,
- 4a – przewód PVDF spolaryzowany metodą koronową: $U_p=+15\text{ kV}$, $t_p=2.8\text{ min}$, $d_{31}=0.4\text{ pC/N}$, $d=250\text{ }\mu\text{m}$,
- folia PVDF, $d_{33}=20\text{ pC/N}$ $d=25\text{ }\mu\text{m}$.

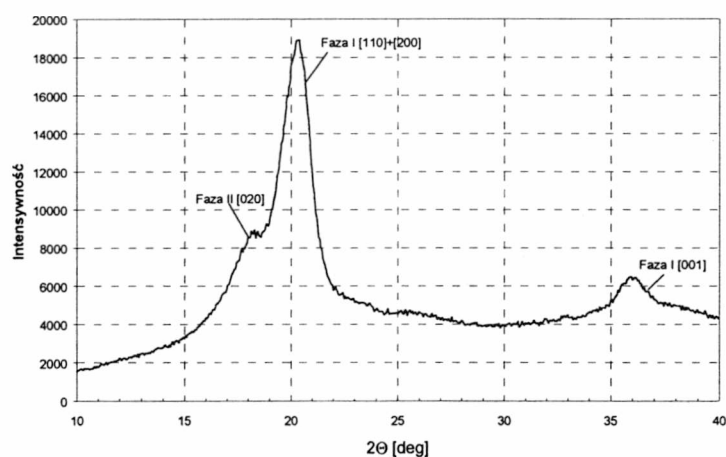
Do pomiarów rentgenowskich próbki rozcinano i prasowano w celu uzyskania płaskiego preparatu wymaganego w geometrii Brag-Brentano dyfraktometru rentgenowskiego.

Na rys. 5.1.4 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla próbek folii polifluorku winylidenu. W temperaturze pokojowej (rys.5.1.4a) widoczne są głównie refleksy związane z niepolarną fazą II (α), występującą w płaszczyznach [100] i [020] oraz odpowiadające polarnej fazie I (β) w płaszczyźnie [110] i [200]. W miarę obniżania temperatury intensywność refleksów zmienia się, a niektóre z nich, jak związane z odmianą α [020] i [002], zanikają w temperaturze -170°C (rys.5.1.4d). Równocześnie widoczny jest niewielki wzrost intensywności refleksu fazy β w płaszczyźnie [001].

Na kolejnych rysunkach (5.1.5-5.1.8) przedstawiono wyniki badań wybranych przewodów z PVDF (próbki nr 13 i nr 4). Widmo rentgenograficzne przewodu 13a zmierzone w temperaturze pokojowej pokazano na rys. 5.1.5, natomiast na rys. 5.1.6 a w temperaturze -170°C . Rentgenogram po cyklu temperaturowym przedstawiono na rys. 5.1.6 b. Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że w temperaturze pokojowej widoczne są refleksy charakterystyczne dla fazy β w płaszczyźnie [110] oraz [200] i [001], a także związany z fazą α - w płaszczyźnie [020]. Przy schłodzeniu próbki do temperatury bliskiej temperaturze ciekłego azotu (rys. 5.1.6 a) zaobserwowano wzrost fazy β (refleks [001]) i obniżenie intensywności fazy α (refleks [020]).

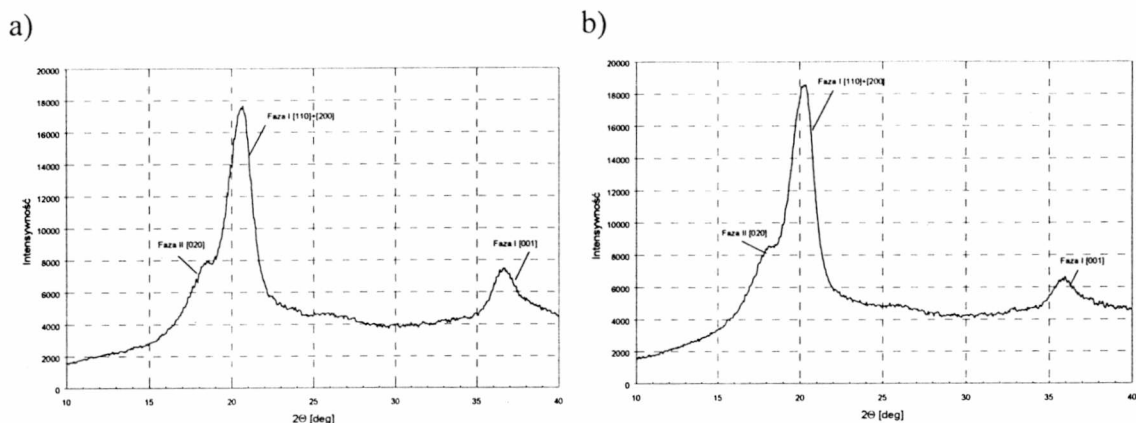


Rys. 5.1.4. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki folii PVDF w temperaturze: a) +23°C, b) -40°C, c) -100°C, d) -170°C długość fali promieniowania $X\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$



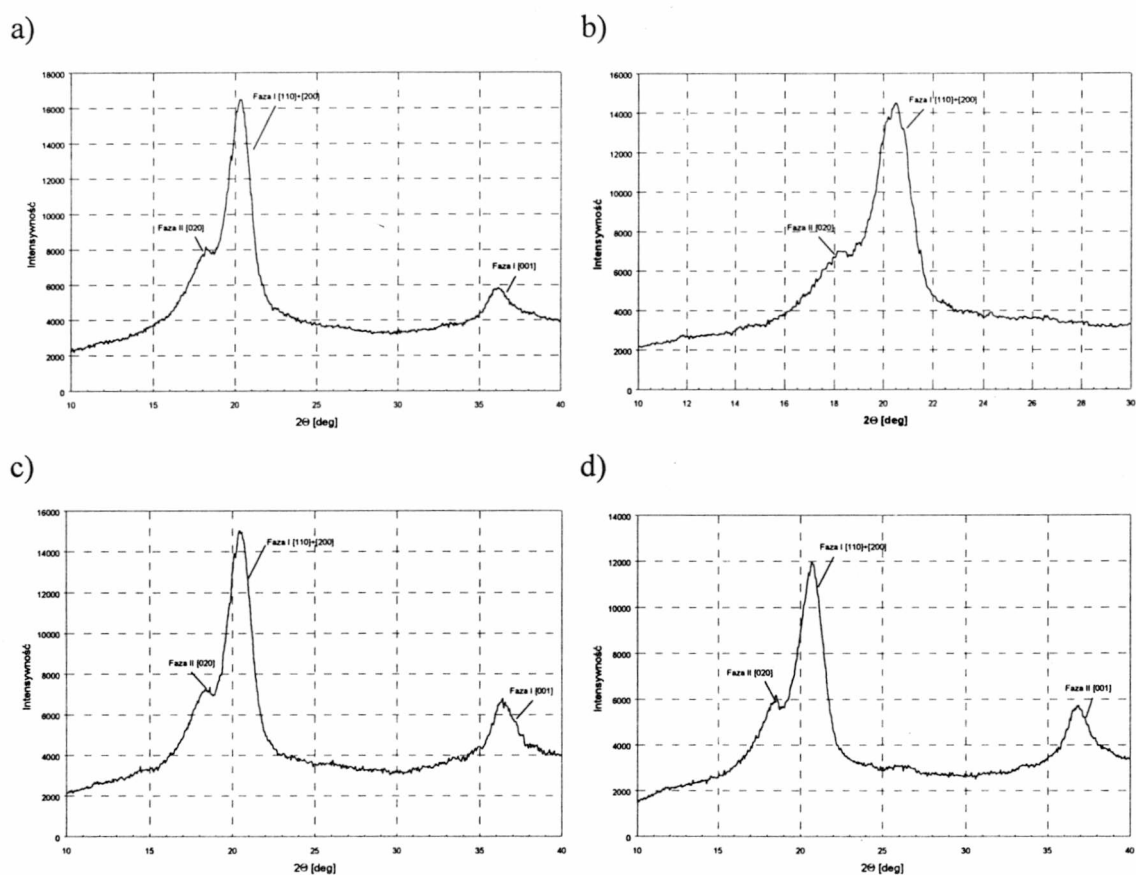
Rys. 5.1.5. Dyfraktogram rentgenowski próbki nr 13a przewodu PVDF w temperaturze +23°C, długość fali promieniowania $X\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$

Przebieg widm rentgenowskich jest podobny dla folii i przewodów PVDF, z tym, że w przypadku folii można zauważyć wyraźnie większe intensywności refleksów zarejestrowanych dla charakterystycznych faz krystalicznych polimeru. Związane jest to z większym poziomem krystaliczności folii.



Rys. 5.1.6. Dyfraktogram rentgenowski próbki nr 13a przewodu PVDF w temperaturze: a) -170°C, b) +20°C (po cyklu niskotemperaturowym), długość fali promieniowania $X\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$

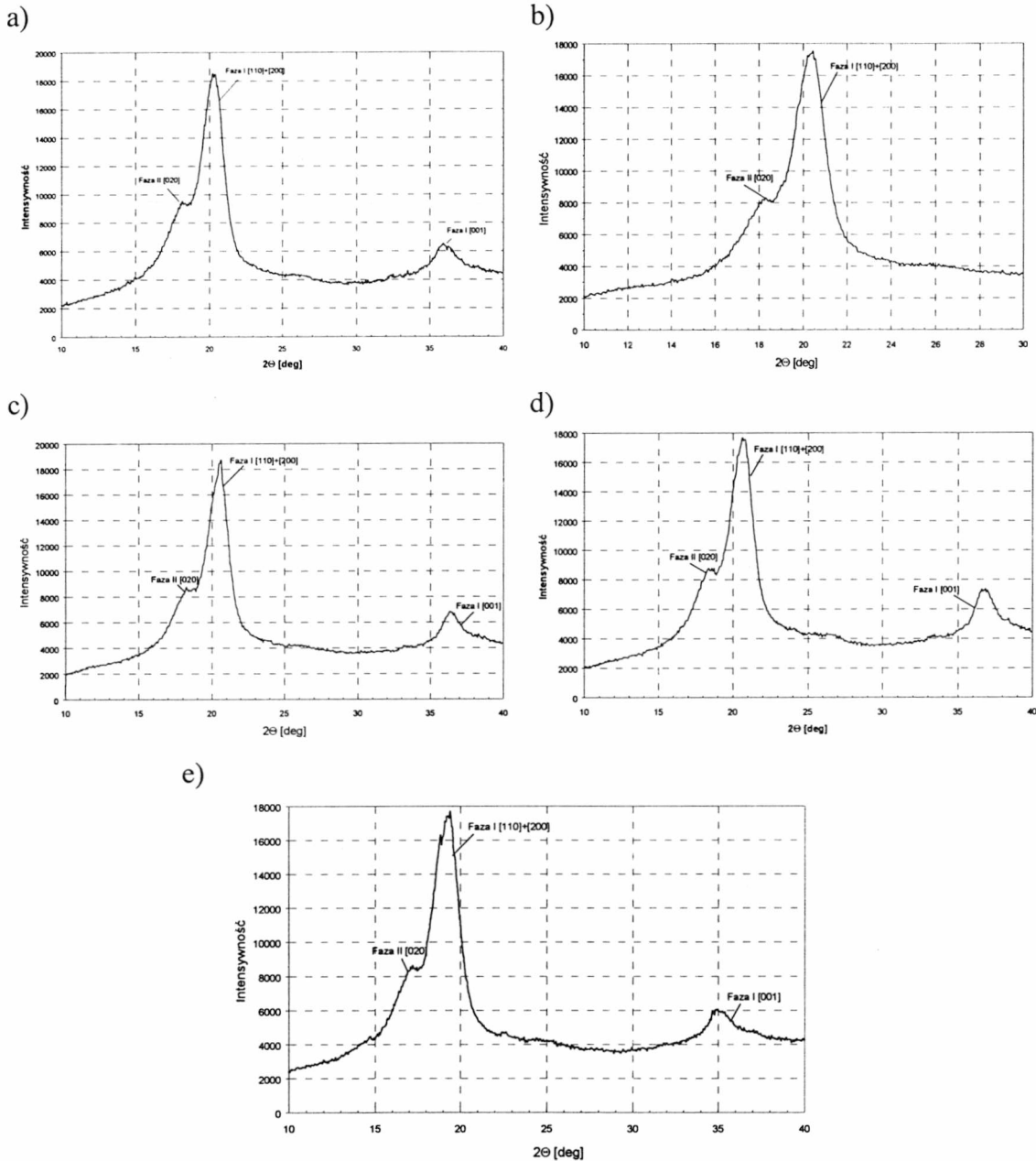
Przedstawione poniżej (rys. 5.4) widma rentgenowskie próbki przewodu 13b nie różnią się właściwie w temperaturze pokojowej od widma otrzymanego dla przewodu 13a (rys.5.1.5). W temperaturze kriogenicznej także można zauważyć obniżenie intensywności refleksów fazy α . Jest ono istotne już w temperaturze -40°C.



Rys. 5.1.7. Dyfraktogram rentgenowski próbki nr 13b przewodu PVDF w temperaturze: a) +23°C, b) -40°C, c) -80°C, d) -190°C; długość fali promieniowania $X\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$

Analizując rentgenogramy próbki 4a pokazane na rys.5.1.8 można zauważyć, że już w temperaturze -40°C znacznie obniżył się refleks [020] fazy α (rys. 5.1.8 b) w stosunku do wartości intensywności zarejestrowanej w temperaturze pokojowej (rys.5.1.8 a). Zmniejszenie temperatury spowodowało wyraźniejsze zarysowanie piku

[001] fazy β , który najwyższą wartość osiągnął w temperaturze -190°C (rys.5.1.8d). Może to świadczyć o zwiększeniu zawartości tej fazy w materiale.



Rys. 5.1.8. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki nr 4a przewodu PVDF w temperaturze: a) $+23^{\circ}\text{C}$, b) -40°C , c) -80°C , d) -190°C , e) $+23^{\circ}\text{C}$ – po cyklu temperaturowym; długość fali promieniowania $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$

W przypadku wszystkich zmierzonych próbek można zaobserwować, że obniżanie temperatury powoduje zmianę intensywności refleksów, a także przesunięcie niektórych z nich w stronę większych wartości kąta 2θ .

Zmiana intensywności pików w niższych temperaturach jest bardziej widoczna dla przewodów niż w przypadku folii.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów, określających położenia katowe i intensywności charakterystycznych refleksów faz PVDF, przeprowadzono również dokładną analizę zawartości faz α i β PVDF za pomocą programu DHN PDS (Powder

Diffraction System). Umożliwił on rozdział nakładających się na siebie pików związanych z płaszczyznami (110) fazy α i [(110)+(002)] fazy β . Wyniki obliczeń zestawiono w tabelach. 5.1 – 5.3.

Tabela 5.1. Charakterystyczne parametry folii PVDF

Temperatura	faza α			faza β			β/α
$^{\circ}\text{C}$	2Θ [deg]	d [Å]	I	2Θ [deg]	d [Å]	I	
+23	19.89	4.466	21.7	20.59	4.316	44.0	2.02
-167	20.35	4.362	13.5	21.10	4.210	43.7	3.23
-100	20.19	4.396	12.6	20.91	4.250	43.3	3.43
-40	20.07	4.422	15.8	20.78	4.275	40.3	2.55

2Θ - kąt Bragga (położenie katowe), d – odległość międzypłaszczyznowa, I- intensywność refleksów

Tabela 5.2. Charakterystyczne parametry przewodu 13a PVDF

Temperatura	faza α			faza β			β/α
$^{\circ}\text{C}$	2Θ [deg]	d [Å]	I	2Θ [deg]	d [Å]	I	
+23	19.97	4.444	12.2	20.54	4.324	15.6	1.28
-167	20.19	4.396	11.1	20.81	4.270	17.7	1.59
+22	19.87	4.466	12.0	20.47	4.341	14.5	1.20

2Θ - kąt Bragga (położenie katowe), d – odległość międzypłaszczyznowa, I- intensywność refleksów

Uwaga: temperatura +22 $^{\circ}\text{C}$ – po cyklu pomiarowym

Tabela 5.3. Charakterystyczne parametry przewodu 13b PVDF

Temperatura	faza α			faza β			β/α
$^{\circ}\text{C}$	2Θ [deg]	d [Å]	I	2Θ [deg]	d [Å]	I	
+23	19.99	4.359	4.5	20.82	4.359	13.4	2.97
-190	20.30	4.293	9.0	20.83	4.293	9.3	1.00
-80	20.00	4.345	9.7	20.66	4.345	15.8	1.63
-40	20.10	4.330	8.4	20.73	4.330	9.3	1.10

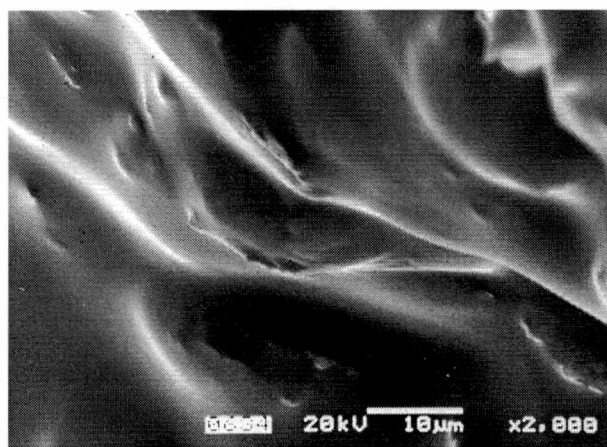
Widma rentgenograficzne próbek folii i przewodów PVDF zarejestrowane dla różnych temperatur wskazują na pewne zmiany strukturalne zachodzące podczas oziębiania materiału od temperatury pokojowej do około -190 $^{\circ}\text{C}$. W wyniku spadku temperatury zmniejszają się odległości międzypłaszczyznowe i zmieniają się intensywności głównych refleksów związanych z fazami α i β PVDF, świadczące o zmianach zawartości tych faz.

Badania spolaryzowanych próbek folii i przewodów (próbka 13a) wykazują pewne zmiany fazy w zawartości charakterystycznych dla PVDF faz krystalicznych. Intensywność fazy β zwiększa się w przypadku niektórych niskich temperatur, najwięcej w okolicy -170 $^{\circ}\text{C}$. Równocześnie można zauważyć obniżenie zawartości fazy α , które również zależy od wartości temperatury. W przypadku próbki niespolaryzowanej (13 b) największy przyrost fazy β jest widoczny w temperaturze -80 $^{\circ}\text{C}$.

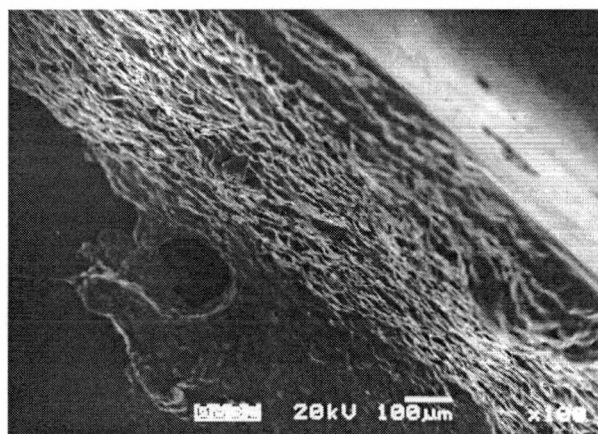
Przeprowadzone w niskich temperaturach badania rentgenograficzne PVDF wykazały, że struktura polimeru nie ulega większym zmianom pod wpływem oziębiania do temperatury bliskiej wrzenia ciekłego azotu. Zawartość polarnej fazy β (forma I PVDF) zwiększa się nawet w niektórych przypadkach pod wpływem spadku temperatury.

Otrzymane wyniki świadczą o stabilności struktury PVDF w niskich temperaturach i są jednym z dowodów, potwierdzających tezę o możliwości wykorzystania tego polimeru w budowie czujników pracujących w środowisku kriogenicznym.

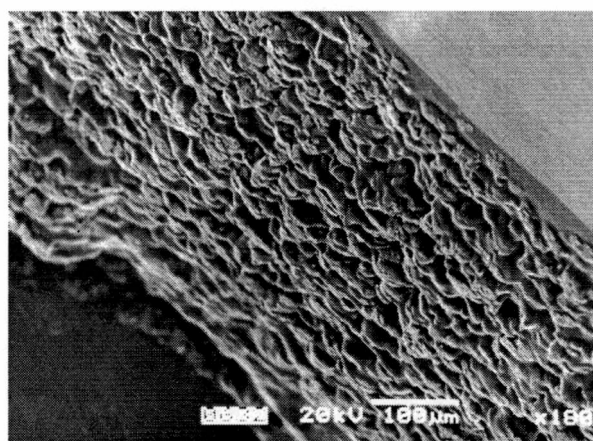
Uzupełnieniem badań rentgenograficznych były badania mikroskopowe. Na rys. 5.1.9–5.1.19 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe próbek folii i przewodów PVDF po badaniach niskotemperaturowych.



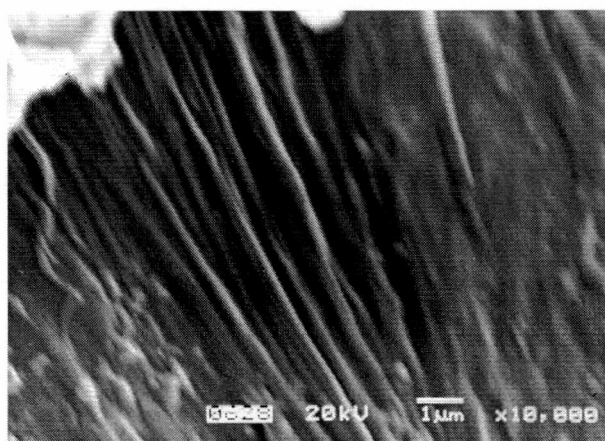
Rys. 5.1.9. Widok powierzchni folii PVDF; powiększenie x2000



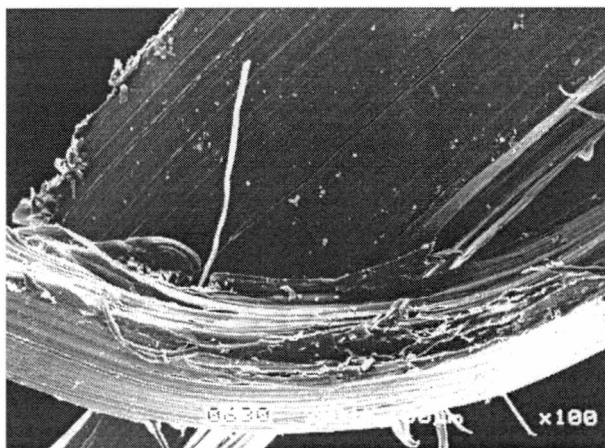
Rys. 5.1.10. Krawędź folii PVDF; powiększenie x100



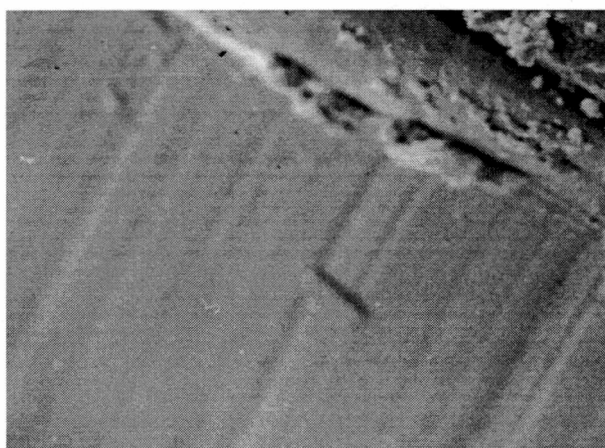
Rys. 5.1.11. Krawędź folii PVDF; powiększenie x180



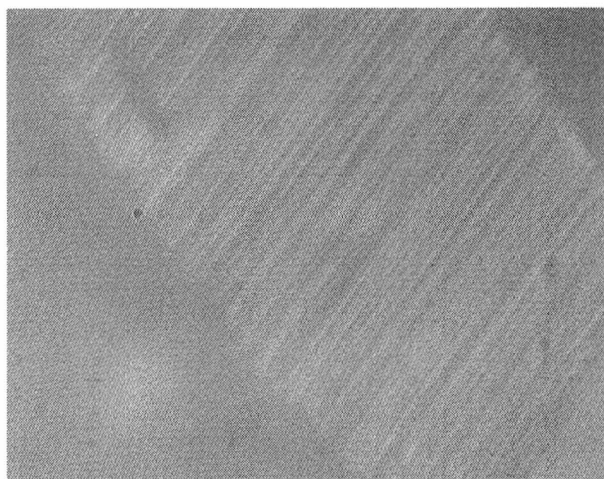
Rys. 5.1.12 Mikrostruktura powierzchni przewodu PVDF; powiększenie x10000



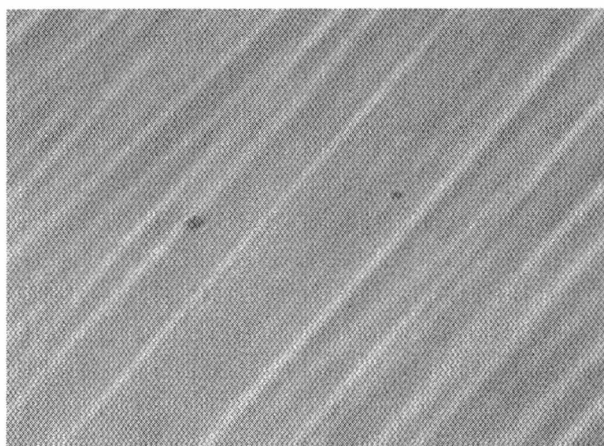
Rys. 5.1.13. Widok krawędzi przewodu PVDF; powiększenie x100



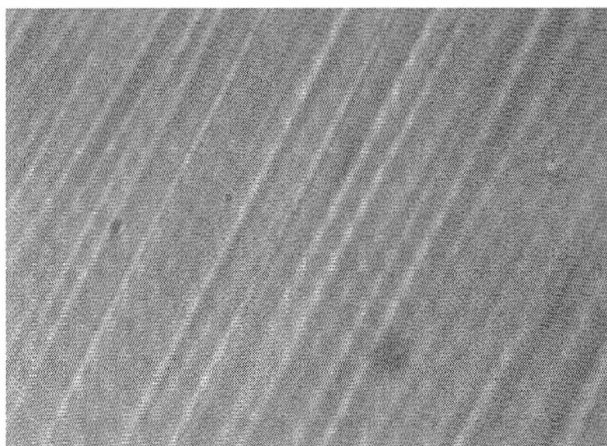
Rys. 5.1.14. Fragment krawędzi przewodu PVDF z rys. 5.1.13; powiększenie około x250



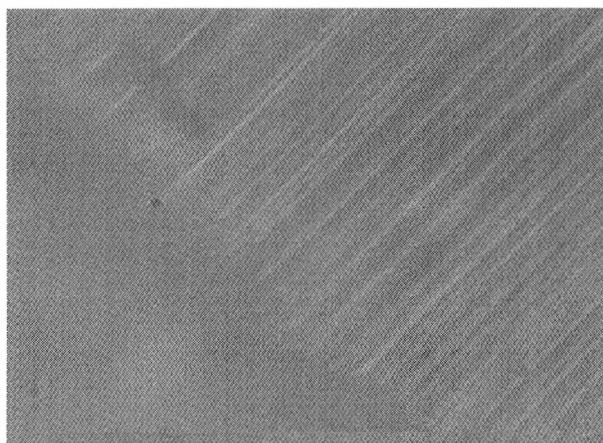
Rys. 5.1.15. Fragment przekroju poprzecznego przewodu PVDF powiększenie około x200



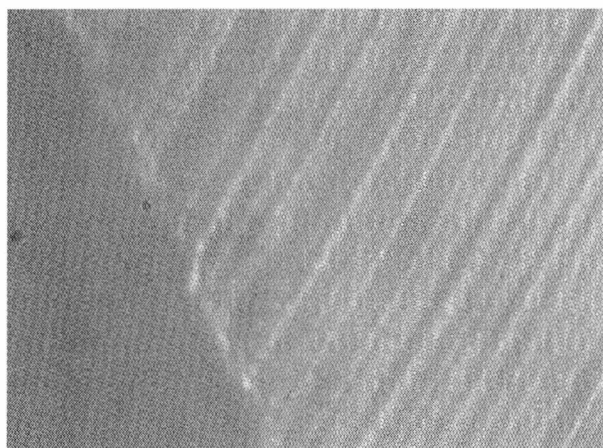
Rys. 5.1.16. Fragment przekroju przewodu PVDF z rys. 5.1.15 powiększenie około x250



Rys. 5.1.17. Widok przekroju przewodu PVDF wykonany w innym miejscu próbki, widoczna jest taka sama struktura jak na rys. 5.1.16; powiększenie około x250



Rys. 5.1.18. Krawędź przewodu PVDF z rys. 5.1.15; powiększenie około x250



Rys. 5.1.19. Krawędź przewodu PVDF z rys. 5.1.15; powiększenie około x280

Zdjęcia powierzchni i przekroju próbek PVDF w postaci folii oraz przewodów po badaniach niskotemperaturowych nie wskazują na wystąpienie zmian pod wpływem działania niskiej temperatury, chociaż poddane one były wielogodzinnym badaniom w temperaturze wrzenia ciekłego azotu (77 K). Jak widać na przedstawionych zdjęciach struktura próbek nie została naruszona przez rozwarstwienia czy pęknięcia, jakie mogłyby wystąpić np. na skutek szoku temperaturowego.

Wyniki badań mikroskopowych i rentgenograficznych również potwierdzają tezę, że możliwe jest wykorzystanie PVDF w środowisku kriogenicznym.

5.2. Badania parametrów elektrostatycznych

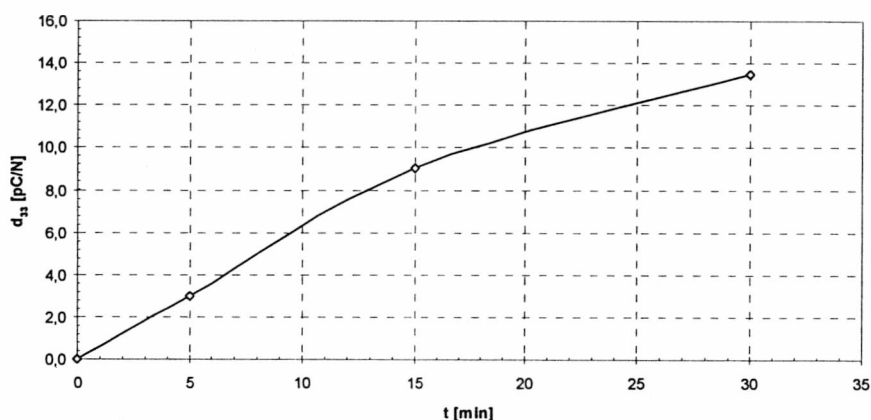
5.2.1. Wpływ warunków formowania PVDF na wartość współczynników piezoelektrycznych

Piezoelektryczne właściwości materiału najlepiej opisują współczynniki piezoelektryczne, które wyrażają zależność pomiędzy indukowaną polaryzacją oraz zewnętrznymi naprężeniami mechanicznymi. W zależności od kierunku przyłożonego naprężenia mechanicznego w stosunku do płaszczyzny, z której mierzony jest wyindukowany ładunek elektryczny, można wyróżnić kilkanaście składowych modułu piezoelektrycznego. W pracy scharakteryzowano materiał przez pomiar trzech współczynników: d_{31} , d_{33} i d_{3h} w sposób opisany w rozdz. 4.4.1.

Dla folii PVDF zmierzono współczynniki d_{33} , które wyrażają wielkość ładunku wyindukowanego na powierzchni polimeru pod wpływem nacisku przyłożonego prostopadle do niej. W przypadku przewodów PVDF podstawowym mierzonym parametrem był hydrostatyczny współczynnik piezoelektryczny d_{3h} , określający wartość ładunku powierzchniowego powstałego na skutek działania na próbkę ciśnienia hydrostatycznego. Dla niektórych przewodów wyznaczono dodatkowo naprężeniowy współczynnik piezoelektryczny d_{31} . Opisuje on wartość ładunku wygenerowanego na powierzchni przewodu pod wpływem siły działającej w kierunku osi przewodu.

Wartość wszystkich współczynników piezoelektrycznych zależy w sposób istotny od metody i parametrów procesu polaryzacji. Oczywiście ważna jest również sama struktura polimeru (udział fazy β w PVDF), ukształtowana podczas procesu wytwarzania folii lub przewodów, ale jak wskazują przeprowadzone badania [112, 145], ona także może ulec zmianie podczas polaryzacji.

Dla metod elektryzacji opisanych szczegółowo w rozdz. 4.2 podstawowymi parametrami były: wartość i biegunowość napięcia polaryzacji oraz czas polaryzacji. Na rys. 5.2.1 i 5.2.2 przedstawiono zależności d_{33} od czasu polaryzacji i natężenia pola elektrycznego dla próbek folii PVDF otrzymanych w wyniku polaryzacji metodą przebiciową. Wartość natężenia pola elektrycznego jest wartością napięcia polaryzacji przeliczoną na grubość próbki.

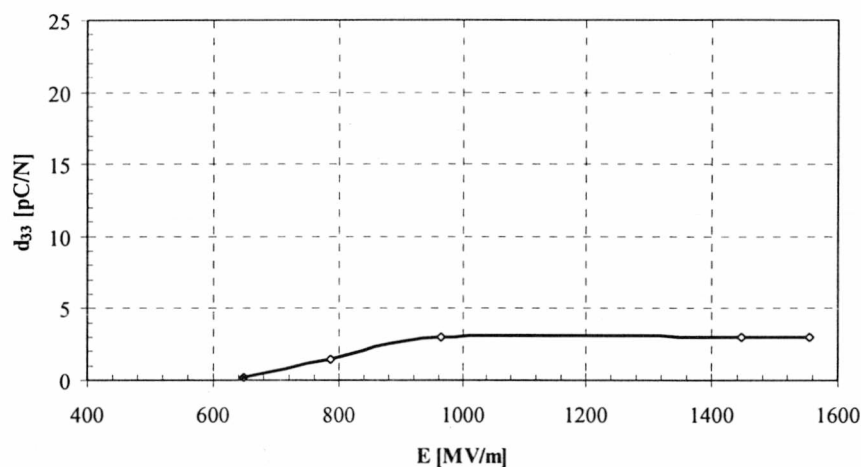


Rys. 5.2.1. Zależność piezoelektrycznego współczynnika d_{33} od czasu polaryzacji dla próbek folii PVDF, polaryzowanych metodą przebiciową ($E=1300$ MV/m)

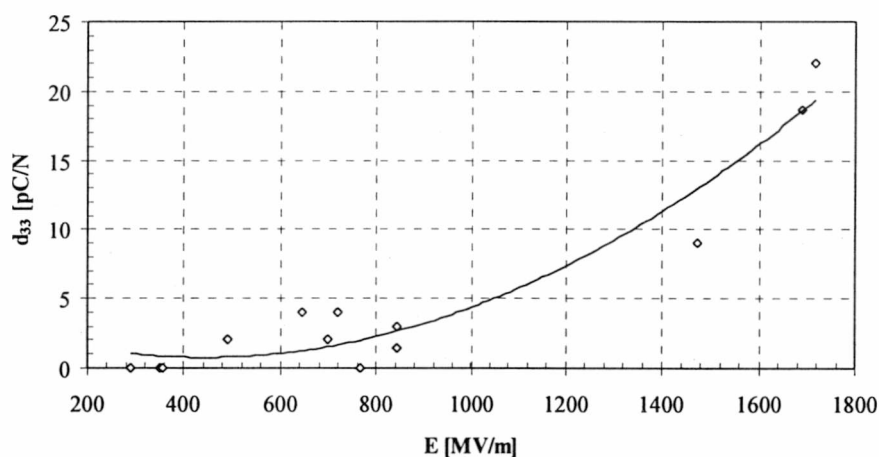
Z wykresu pokazanego na rys. 5.2.1 widać, że przy podanym natężeniu pola elektrycznego następuje powolny wzrost polaryzacji nawet przy znacznym wydłużeniu czasu polaryzacji.

Na rys. 5.2.2 przedstawiono zależność współczynników d_{33} od natężenia pola elektrycznego dla zmiennych czasów polaryzacji.

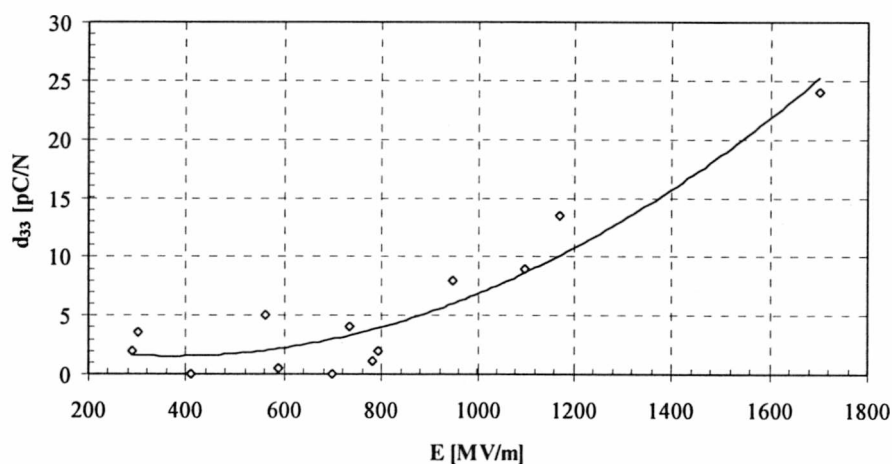
a)



b)



c)



Rys.5.2.2. Zależność współczynnika d_{33} od natężenia pola elektrycznego dla próbek w postaci folii, polaryzowanych metodą przebiciową przez: a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min

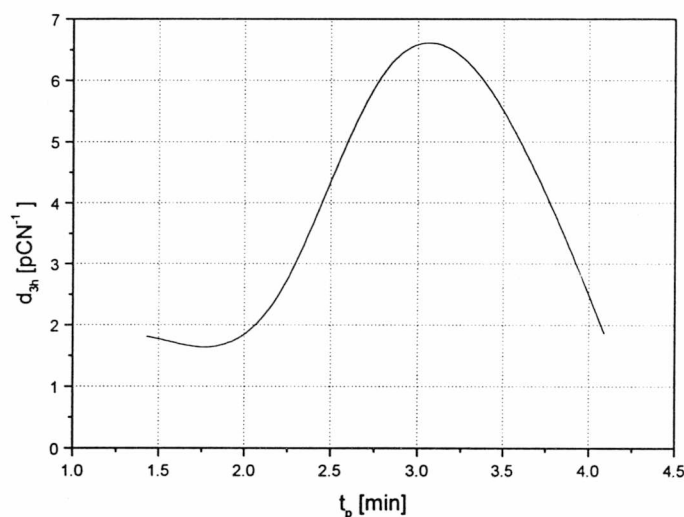
Jak widać z przedstawionych na wykresach zależności, natężenie pola elektrycznego poniżej 800 MV/m nie spowodowało powstania znaczącej polaryzacji folii, nawet przy wydłużeniu czasu polaryzacji do 15 min. Z drugiej strony można zauważyć, że zwiększenie natężenia pola elektrycznego do około 1600 MV/m, w

przypadku, gdy proces elektryzacji trwał 5 min., również nie dało znaczących efektów piezoelektrycznych ($d_{33} < 5$ pC/N).

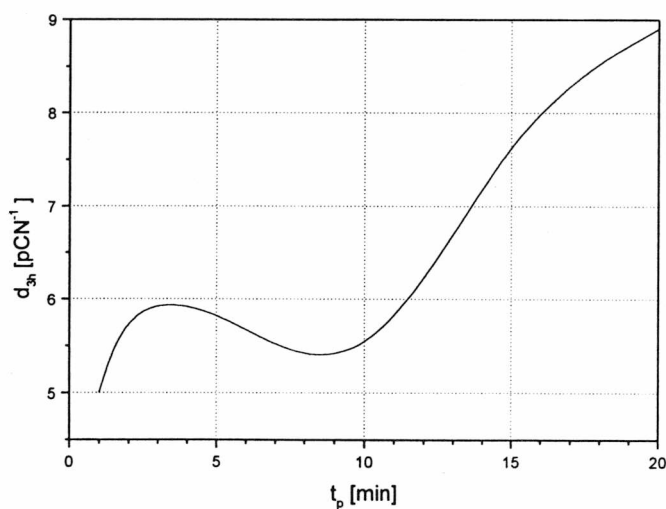
Równoczesne wydłużenie czasu trwania procesu i natężenia pola elektrycznego spowodowało powstanie silniejszej polaryzacji. Próbki polaryzowane przy tym samym natężeniu pola elektrycznego, ale przez 30 min. wykazywały wyższe współczynniki piezoelektryczne niż te elektryzowane w ciągu 15 min. Maksymalna wartość d_{33} wyniosła dla nich około 25 pC/N.

Dla folii PVDF przedstawiono tylko wyniki dotyczące polaryzacji metodą przebieciową, gdyż pozostałe zastosowane metody (elektronowiązkowa i plazmowa) nie przyniosły dobrych rezultatów.

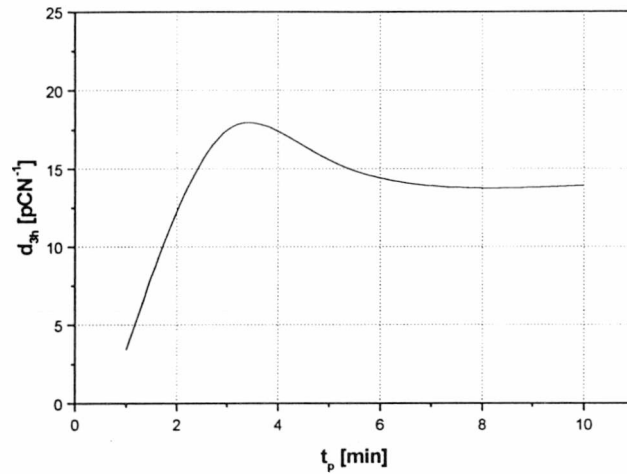
Na rys. 5.2.3–5.2.10 przedstawiono wyniki pomiarów współczynników piezoelektrycznych przewodów PVDF polaryzowanych metodą plazmową, koronową i przebieciową w zależności od czasu i napięcia polaryzacji. Pomiary wykonano w sposób opisany w rozdz. 4.2, gdzie zdefiniowano geometrię układów do polaryzacji próbek. Grubość warstwy dielektrycznej PVDF wynosiła od 225 μm do 275 μm .



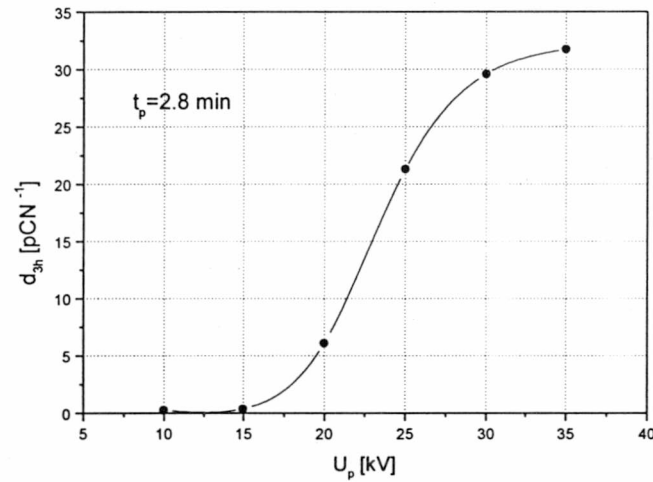
Rys. 5.2.3. Zależność współczynnika d_{3h} od czasu polaryzacji dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą koronową przy napięciu +20 kV



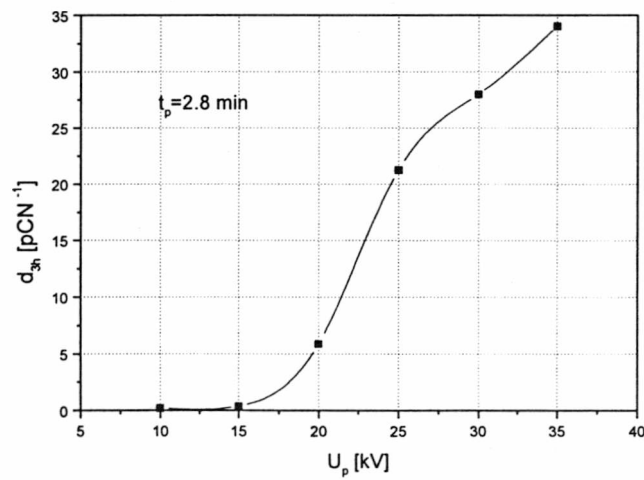
Rys. 5.2.4. Zależność współczynnika d_{3h} od czasu polaryzacji dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą plazmową przy napięciu +20 kV



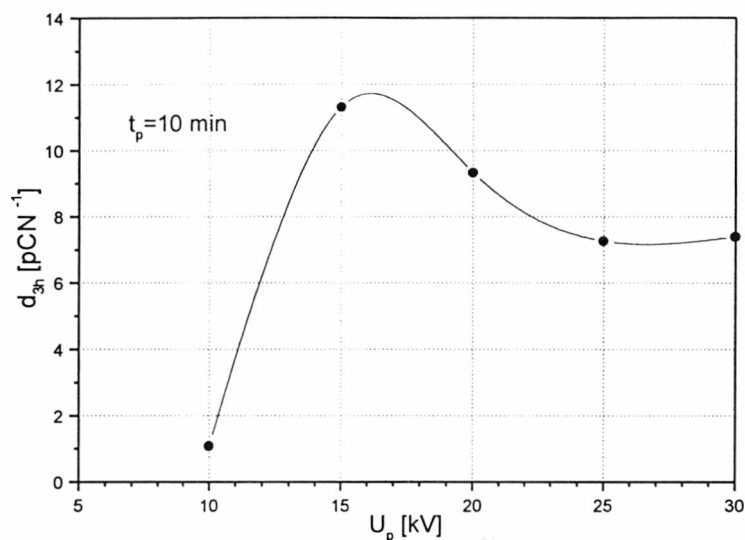
Rys. 5.2.5. Zależność współczynnika d_{3h} od czasu polaryzacji dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą przebiciową ($U_p=20$ kV)



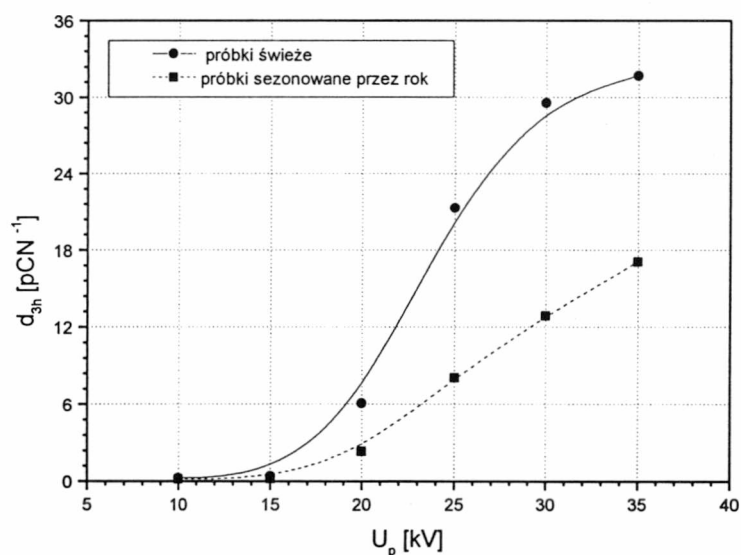
Rys. 5.2.6. Zależność współczynnika d_{3h} od napięcia polaryzacji (biegunowość dodatnia) dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą koronową



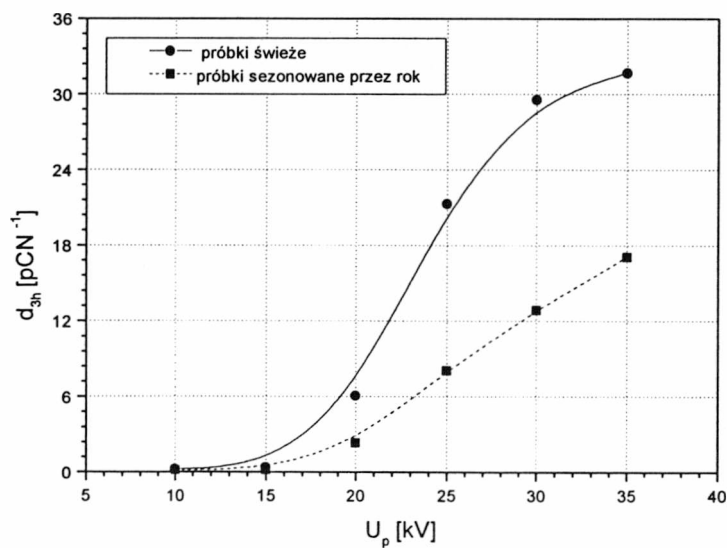
Rys. 5.2.7. Zależność współczynnika d_{3h} od napięcia polaryzacji (biegunowość ujemna) dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą koronową



Rys. 5.2.8. Zależność współczynnika d_{3h} od napięcia polaryzacji dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą plazmową



Rys. 5.2.9. Zależność współczynnika d_{3h} od napięcia polaryzacji (biegunowość dodatnia) dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą koronową



Rys. 5.2.10. Zależność współczynnika d_{3h} od napięcia polaryzacji (biegunowość ujemna) dla próbek przewodów PVDF polaryzowanych metodą koronową

Rysunki 5.2.6–5.2.7 przedstawiają zależność współczynnika piezoelektrycznego d_{3h} od wartości napięcia polaryzującego przy wykorzystaniu metody koronowej. Widoczne jest, że próbki polaryzowane napięciem poniżej wartości 15 kV nie wykazują żadnych właściwości piezoelektrycznych. Działające w tym wypadku natężenie pola elektrycznego jest zbyt małe, by wywołać obrót momentów dipolowych w PVDF, a tym samym wystąpienie efektu piezoelektrycznego.

Niewielki wzrost współczynników piezoelektrycznych jest obserwowany dla próbek polaryzowanych napięciem 20 kV. Polaryzacja przeprowadzona napięciem wyższym od tej wartości powoduje znaczny wzrost efektu piezoelektrycznego.

Największy skok wartości d_{3h} od 5 pC/N do 25 pC/N można zauważyć w przedziale napięć 20–25 kV. Dalszy wzrost napięcia polaryzacji nie powoduje już tak wielkich przyrostów wartości d_{3h} , bowiem większość istniejących w materiale dipoli elektrycznych została już ukierunkowana zgodnie z kierunkiem działającego pola elektrycznego.

Zależność hydrostatycznego współczynnika piezoelektrycznego d_{3h} od napięcia polaryzacji przebiega w sposób podobny zarówno w przypadku dodatniej jak i ujemnej biegu-nowości napięcia wyładowania koronowego. Również uzyskane wartości d_{3h} dla odpowiednich napięć polaryzacji są podobne dla obu polarność napięć.

W odmienny sposób przebiega zależność $d_{3h}=f(U_p)$ w przypadku zastosowania metody plazmowej. Wykres pokazany na rys. 5.2.8 wykonano dla próbek polaryzowanych w zakresie napięć jak w metodzie koronowej, ale przez dłuższy czas (10 min). Otrzymane wyniki charakteryzuje duży rozrzut wartości współczynników piezoelektrycznych wyznaczonych dla próbek formowanych w tych samych warunkach. Ten brak powtarzalności wyników może być związany z niestabilnością wyładowania plazmowego podczas procesu polaryzacji. Może to mieć miejsce podczas chwilowej zmiany ciśnienia wewnątrz komory w czasie przesuwania przez nią przewodu.

Analizując wykres z rys. 5.2.8 można również zauważyć, że współczynniki piezoelektryczne w plazmowej metodzie polaryzacji nie osiągają wysokich wartości, nawet przy zastosowaniu napięcia 30 kV. Wartość d_{3h} w tym przypadku wynosiła 14 pC/N, a dla porównania w metodzie koronowej, przy tym samym napięciu polaryzacji, była ponad dwukrotnie większa.

W przeprowadzonych badaniach analizowano również zależność współczynnika piezoelektrycznego od czasu polaryzacji. Rezultaty tych badań, otrzymane dla różnych metod polaryzacji, przedstawiono na rys. 5.2.3–5.2.5. Przebieg zależności $d_{3h}=f(t_p)$ wskazuje, że wydłużenie czasu polaryzacji w przypadku metody koronowej i plazmowej nie prowadzi do polepszenia właściwości piezoelektrycznych przewodów. Prawdopodobnie zastosowane natężenie pola elektrycznego miało zbyt małą wartość i nawet długotrwałe jego działanie (do 20 min. w przypadku metody plazmowej) nie spowodowało wzrostu ukierunkowania momentów dipolowych polarnej fazy β i związanej z tym większej polaryzacji, a więc i silniejszego efektu piezoelektrycznego.

W przypadku próbek polaryzowanych metodą przebiciową ($U_p=20$ kV) nastąpił wzrost wartości d_{3h} od około 3 pC/N do 17 pC/N przy wydłużeniu czasu polaryzacji od 1 min do 5 min. Przy dalszym wzroście czasu polaryzacji nastąpiło ustalenie się wartości współczynnika piezoelektrycznego, wskazujące na osiągnięcie stanu nasycenia w materiale (rys. 5.2.5).

Ze względu na możliwe zastosowania przewodów piezoelektrycznych istotna jest stałość parametrów piezoelektrycznych w czasie. W celu określenia stabilności próbek wykonano pomiary współczynników piezoelektrycznych próbek bezpośrednio po polaryzacji i sezonowanych przez okres jednego roku. Wyniki przedstawiono na rys. 5.2.9–5.2.10. Dotyczą one przewodów polaryzowanych metodą koronową przy

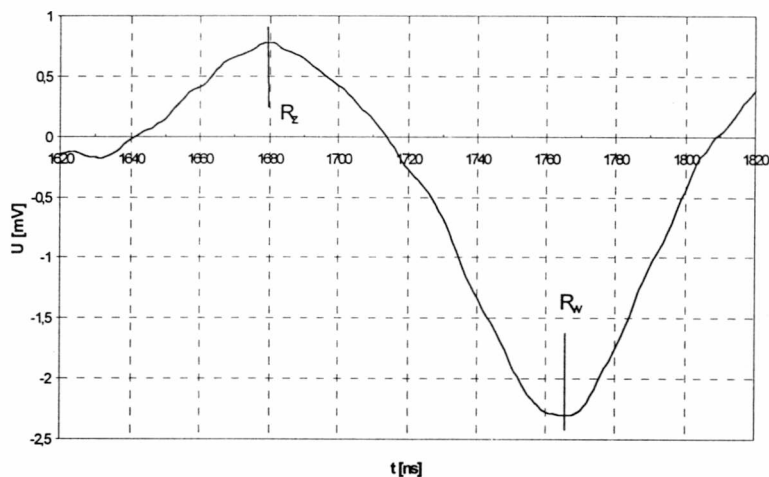
dotatniej i ujemnej biegunowości napięcia. Można zauważyć, że dla obu przypadków zmiana d_{3h} w czasie przebiega podobnie. Największy spadek wartości współczynnika piezoelektrycznego występuje dla próbek polaryzowanych przy największych napięciach (w przybliżeniu o 40%). Mniejsze różnice między wartościami d_{3h} próbek „świeżych” i sezonowanych widoczne są dla przewodów polaryzowanych niższym napięciem. Fakt zaniku ładunku elektrycznego w czasie w zależności od zastosowanego napięcia formowania materiału związany jest najprawdopodobniej ze sposobem spulapkowania wstrzykniętego podczas polaryzacji ładunku elektrycznego. Na efekt piezoelektryczny wpływ ma nie tylko działanie pola elektrycznego, które uporządkowuje momenty dipolowe krystalicznej fazy β PVDF, ale również wstrzyknięty ładunek elektryczny (jego wielkość i głębokość spulapkowania).

Podsumowując wyniki badań właściwości piezoelektrycznych można stwierdzić, że najlepsze właściwości piezoelektryczne wykazały próbki polaryzowane metodą przebieciową i wyładowania koronowego. Dlatego do dalszych badań zostały wykorzystane próbki formowane w ten właśnie sposób.

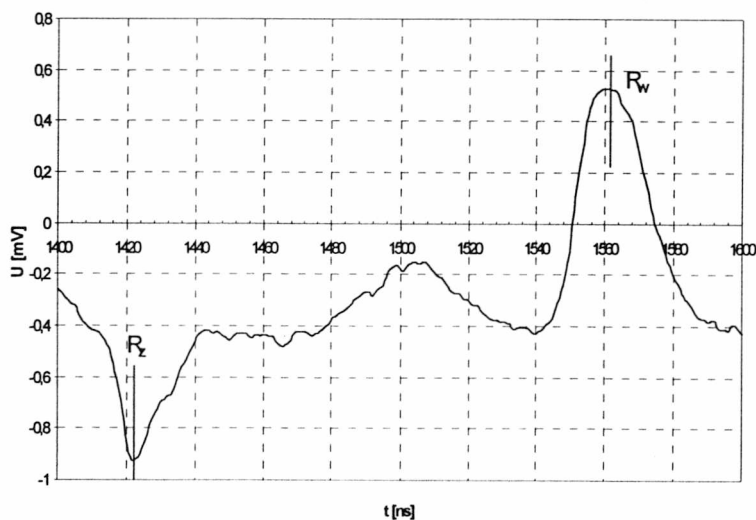
5.2.2. Wyznaczenie rozkładu polaryzacji i ładunku przestrzennego

Rozkład polaryzacji w PVDF określono za pomocą metody elektrycznie stymulowanej fali akustycznej (ESAW), w sposób opisany w rozdz. 4.4.2. Pomiary wykonano dla dwóch wersji tej metody: progowej (skoku napięcia) i impulsowej (elektroakustycznej). Badania wykonano dla próbek przewodów polaryzowanych metodą koronową i przebiciową.

Na rys. 5.2.11-5.2.18 pokazano wyniki pomiarów metodą impulsową dla wybranych próbek przewodów PVDF. Obrazują one rozkład ładunku przestrzennego przy zastosowaniu impulsu napięcia o czasie trwania 5 ns i wartości -3 kV. Rysunki 5.2.11-5.2.12 przedstawiają wyniki otrzymane dla próbek polaryzowanych metodą przebiciową. Na rys. 5.2.11 widoczne są dwa główne piki w odpowiedzi impulsowej. Pierwszy (o mniejszej amplitudzie) - związany jest z ładunkami zgromadzonymi na warstwie zewnętrznej (R_z - promień zewnętrzny przewodu); drugi-wyraźnie większy pochodzi od ładunków w pobliżu żyły przewodu (R_w - promień wewnętrzny przewodu). Odległość między pikami odpowiada 90 ns, a grubość warstwy piezoelektrycznej tej próbki wynosi 200 μm . Można więc obliczyć prędkość rozchodzenia się fali akustycznej w PVDF – jest to 2.2 km/s, co odpowiada wartościom podawanym w literaturze.



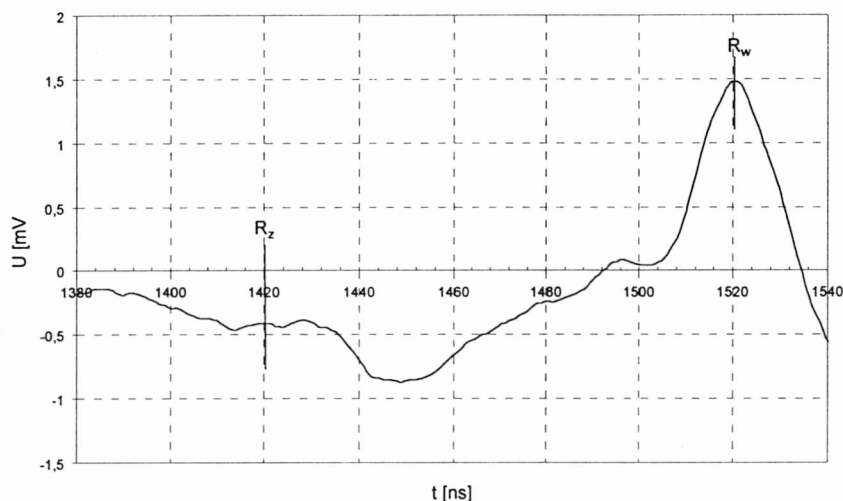
Rys. 5.2.11. Odpowiedź impulsowa przewodu PCC17 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p = +25$ kV, $t_p = 2$ min, grubość warstwy PVDF 200 μm) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego



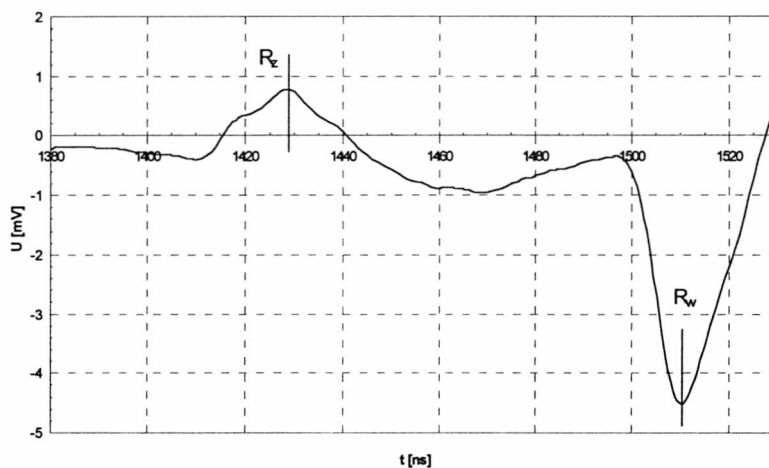
Rys. 5.2.12. Odpowiedź impulsowa przewodu PDA36 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p = -25$ kV, $t_p = 15$ min, grubość warstwy PVDF 275 μm) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego

Podobne rozkłady ładunku przestrzennego otrzymano dla próbek przewodów polaryzowanych metodą koronową. Pokazano je na wykresach 5.2.13-5.2.18. Przewody polaryzowane były napięciem z zakresu 25–35 kV, przy dodatniej i ujemnej biegunowości. Dla wszystkich próbek, przedstawionych dla metody wyładowania koronowego, czas polaryzacji wynosił 2.8 min. Grubość warstwy PVDF w tych próbkach wynosiła 250 μm .

Znając prędkość rozchodzenia się fali akustycznej w PVDF oraz grubość tej warstwy w przewodach oznaczono położenie wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni próbek na przedstawionych wykresach $U=f(t)$. Umożliwia to analizę rozkładu ładunku polaryzacyjnego lub polaryzacji na grubości powłoki PVDF.

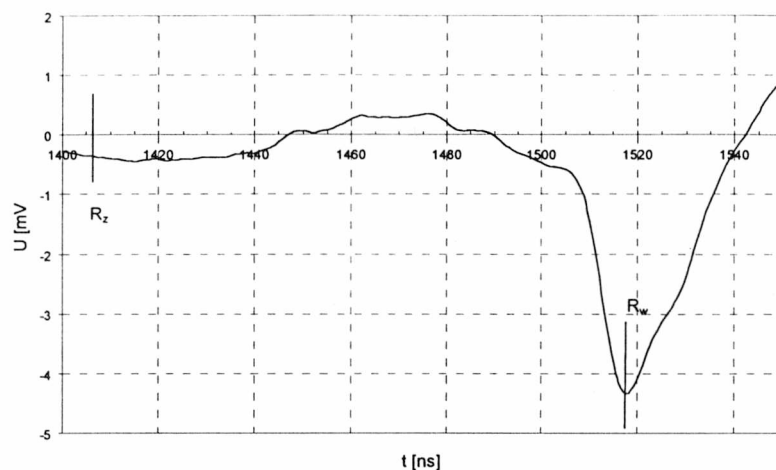


Rys. 5.2.13. Odpowiedź impulsowa przewodu p35 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = -35$ kV, $t_p = 2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego

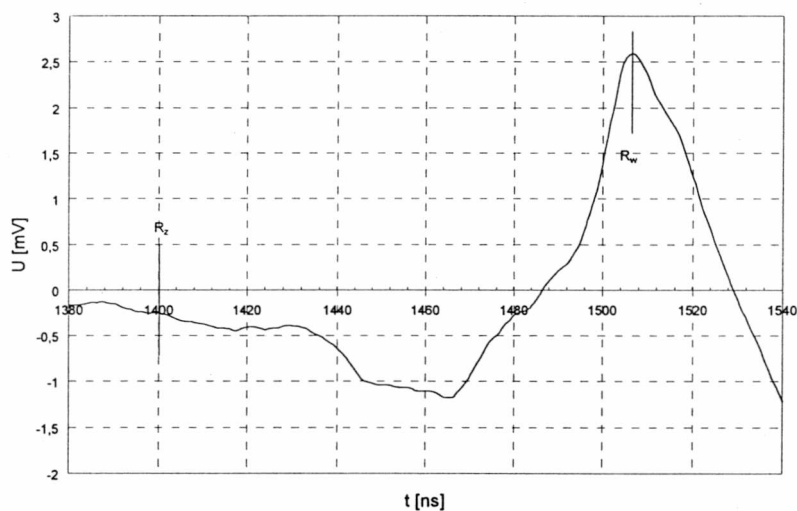


Rys. 5.2.14. Odpowiedź impulsowa przewodu p17 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = +35$ kV, $t_p = 2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego

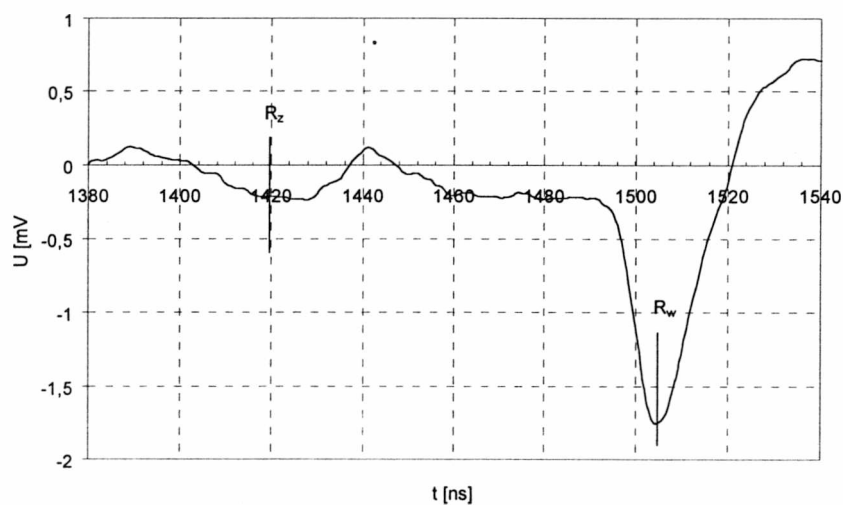
Podobnie jak w przypadku rozkładów ładunku przedstawionych dla próbek polaryzowanych metodą przebieciową, tak i dla przewodów polaryzowanych wyładowaniem koronowym, można zauważyć, że większy ładunek zgromadzony jest w pobliżu elektrody wewnętrznej. Od strony warstwy zewnętrznej aktywność piezoelektryczna warstwy PVDF jest dużo mniejsza.



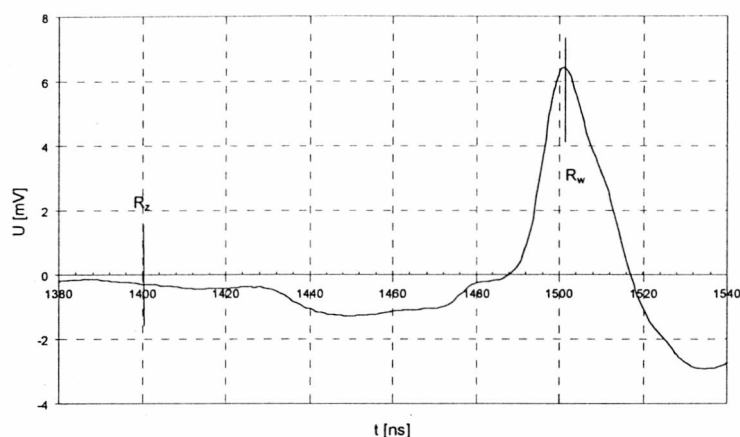
Rys. 5.2.15. Odpowiedź impulsowa przewodu p14 (polaryzowany metodą koronową, $U_p=+30$ kV, $t_p=2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego



Rys. 5.2.16. Odpowiedź impulsowa przewodu p33 (polaryzowany metodą koronową, $U_p=-30$ kV, $t_p=2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego

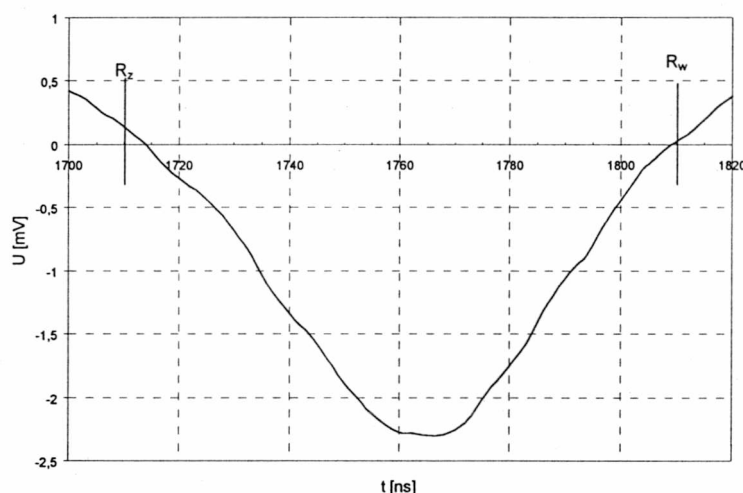


Rys. 5.2.17. Odpowiedź impulsowa przewodu p11 (polaryzowany metodą koronową, $U_p=+25$ kV, $t_p=2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego



Rys. 5.2.18. Odpowiedź impulsowa przewodu p30 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = -25$ kV, $t_p = 2.8$ min) - odpowiadająca rozkładowi ładunku polaryzującego

Na rys. 5.2.19-5.2.23 przedstawiono odpowiedzi wybranych próbek przewodów PVDF na skok napięcia o wartości -1 kV. Metoda progowa (skoku napięcia) pozwala na wyznaczenie rozkładu polaryzacji w materiale.

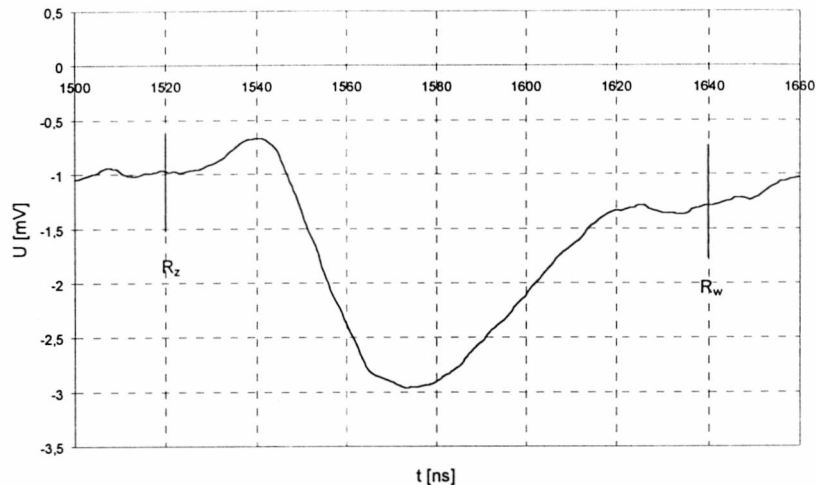


Rys. 5.2.19. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu PCC17 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p = 25$ kV, $t_p = 2$ min., grubość warstwy PVDF $200 \mu\text{m}$) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce

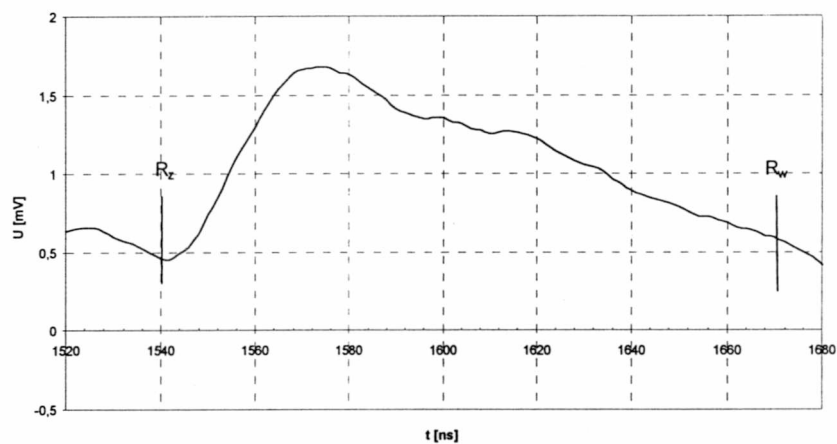
Na rys. 5.2.19-5.2.22 pokazano przykładowe rozkłady polaryzacji w próbkach polaryzowanych metodą przebiciową. Można zauważyć, że maksimum potencjału występuje w środkowej części próbek, a jego wartość zależy od napięcia polaryzującego i czasu jego działania. Przewód PVDF polaryzowany napięciem 25 kV przez 5 min (rys. 5.2.20) wykazał większą wartość potencjału w stosunku do próbki polaryzowanej tym samym napięciem, ale przez czas 2 min. (rys. 5.2.19). Istotnych zmian w polaryzacji nie można natomiast zaobserwować dla próbek polaryzowanych napięciem 20 kV przez czas 5 min. (rys. 5.2.21) i 3 min. (rys. 5.2.22).

Większą różnicę wartości polaryzacji widać przy porównaniu przewodów elektryzowanych różnym napięciem. Dla próbki polaryzowanej napięciem 20 kV (rys. 5.2.21) zaobserwowano ponad dwukrotnie mniejszą wartość potencjału niż w przypadku próbki, która formowana była napięciem 25 kV (rys. 5.2.19).

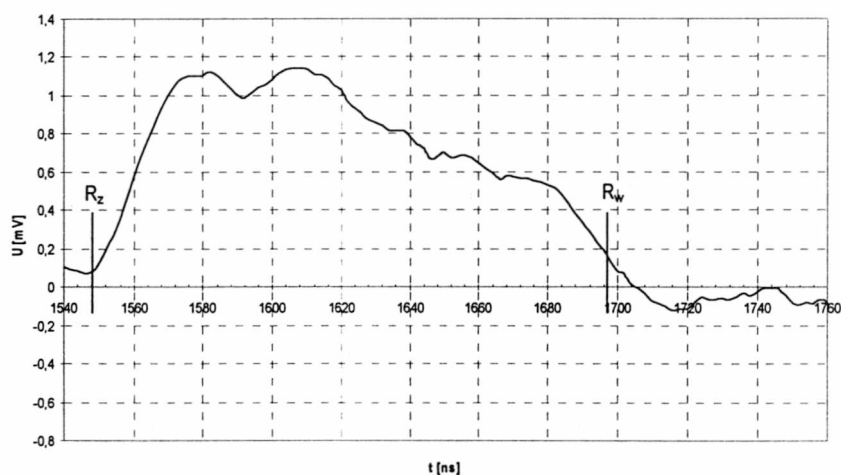
Dla wszystkich próbek można zaobserwować obniżenie polaryzacji przy powierzchniach.



Rys. 5.2.20. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu PDA16 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p=25$ kV, $t_p=5$ min, grubość warstwy PVDF $275\text{ }\mu\text{m}$) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce

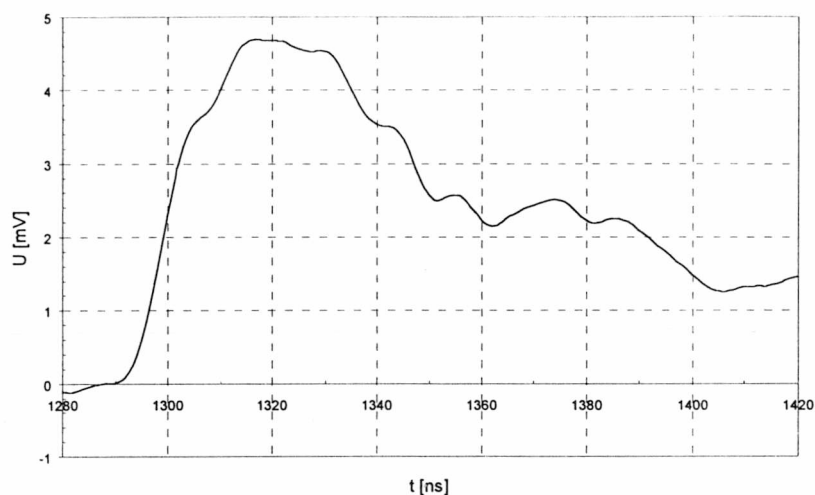


Rys. 5.2.21. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu PDA13 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p=-20$ kV, $t_p=5$ min) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce

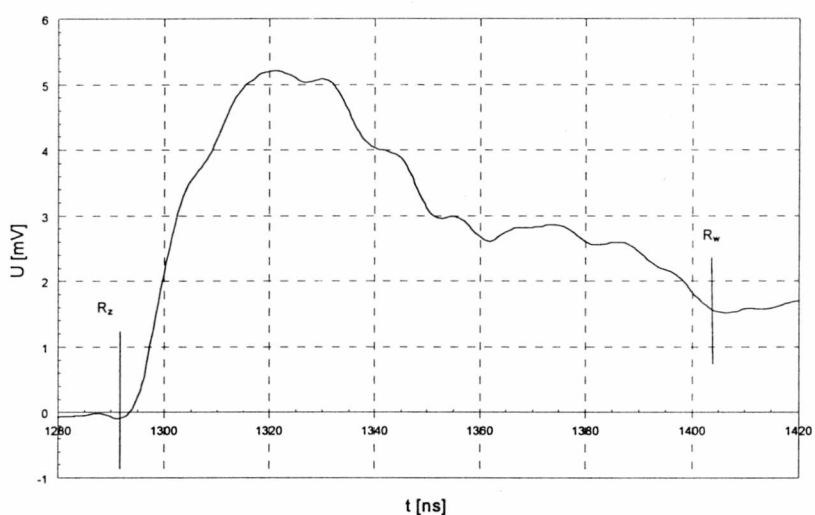


Rys. 5.2.22. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu PDA14 (polaryzowanego metodą przebiciową, $U_p=-20$ kV, $t_p=3$ min, grubość warstwy PVDF $350\text{ }\mu\text{m}$), odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce

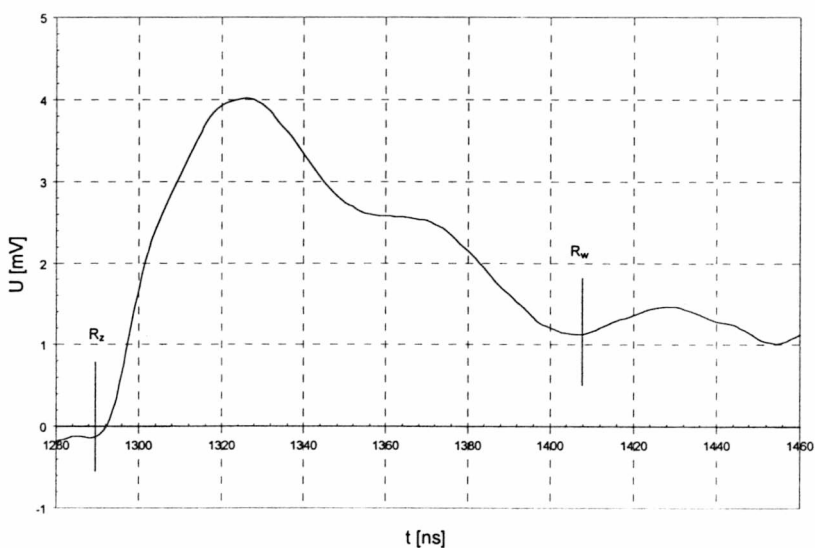
Rozkłady polaryzacji w próbkach polaryzowanych metodą koronową ilustrują rysunki 5.2.23-5.2.25. Wybrano przykładowe odpowiedzi skokowe dla przewodów polaryzowanych różnym napięciem (25-35 kV), ale przez ten sam czas (2.8 min.).



Rys. 5.2.23. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu p35 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = -35$ kV, $t_p = 2.8$ min.) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce



Rys. 5.2.24. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu p33 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = -30$ kV, $t_p = 2.8$ min.) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce



Rys. 5.2.25. Odpowiedź skokowa piezoelektrycznego przewodu p30 (polaryzowanego metodą koronową, $U_p = -25$ kV, $t_p = 2.8$ min.) - odpowiadająca rozkładowi polaryzacji w próbce

Dla wszystkich próbek zmierzony rozkład potencjału wykazuje bardzo podobny przebieg. Maksimum polaryzacji zbliżone jest do zewnętrznej powierzchni przewodów, a jego wartość praktycznie nie różni się dla próbek polaryzowanych napięciem 30 kV i 35 kV (rys. 5.2.22-5.2.23). Spowodowane jest to pewnie tym, że dla tych wartości napięć polaryzacja w próbkach przewodów PVDF jest bliska stanowi nasycenia, tzn. większość domen ferroelektrycznych w materiale została już ukierunkowana zgodnie z działającym polem elektrycznym. Mniejszą wartość polaryzacji można natomiast zaobserwować dla przewodu polaryzowanego napięciem 25 kV (rys. 5.2.24).

Podsumowując wyniki pomiarów odpowiedzi impulsowych i skokowych otrzymane metodą ESAW dla próbek PVDF można stwierdzić, że przebieg procesu polaryzacji miał istotny wpływ na rozkład ładunku i polaryzacji w tym materiale. Zarówno w przypadku metody przebiciowej jak i wyładowania koronowego uzyskano powtarzalne rozkłady polaryzacji dla próbek formowanych w tych samych warunkach, co świadczy o prawidłowym przebiegu procesu polaryzacji. Ważne jest również, że rozkład polaryzacji występuje wzdłuż całej grubości warstwy PVDF, a więc natężenie pola elektrycznego podczas procesu polaryzacji miało wystarczającą wartość. Według danych podawanych w literaturze [146] powinno ono wynosić co najmniej 100 MV/m, a w przypadku grubszych warstw polimeru nawet więcej. Oczywiście odpowiedni czas polaryzacji również jest istotny. Biorąc pod uwagę warunki formowania przewodów w skali produkcyjnej nie powinien on być nadmiernie wydłużany. Wyniki otrzymane dla badanych próbek wskazują, że przy odpowiednio wysokim napięciu polaryzującym (powyżej 20 kV) możliwe jest otrzymanie przewodów z PVDF o dobrym rozkładzie aktywności piezoelektrycznej. Potwierdzają to również przeprowadzone pomiary właściwości piezoelektrycznych (rozdz. 5.2).

Bardzo istotne jest również to, że wartość i rozkład polaryzacji jest bardzo stabilny w czasie. Próbkę, które zbadano po upływie roku nie wykazywały większych zmian.

Zbadanie rozkładu polaryzacji próbek PVDF stanowiło, oprócz pomiaru współczynników piezoelektrycznych, ważny parametr oceny wytworzonych piezopolimerów i potwierdziło efektywność metod zastosowanych do polaryzacji tego materiału.

5.3. Wpływ temperatury kriogenicznej na podstawowe właściwości dielektryczne PVDF

5.3.1. Rezystywność skrośna ρ_v i powierzchniowa ρ_s folii i przewodów z PVDF

Pomiar rezystancji skrośnej i powierzchniowej polifluorku winylidenu wykonano zgodnie z PN-88/E-04405 [137, 138], w sposób opisany w rozdziale 4.5. Wyniki pomiarów rezystancji i obliczone na ich podstawie wartości rezystywności wybranych próbek folii i przewodów z PVDF przedstawiono w tab.1 i tab. 2. Podane wartości są uśrednionymi wielkościami z kilku pomiarów. W tabelach podano wartości ρ_v i ρ_s wyznaczone dla temperatury wrzenia ciekłego azotu (77 K) oraz dla porównania w temperaturze otoczenia (293 K).

Tabela. 1. Rezystywność folii PVDF w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu

PRÓBKA NR 4							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
R_v	R_s	ρ_v	ρ_s	R_v	R_s	ρ_v	ρ_s
$10^{10} [\Omega]$	$10^{10} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
6.00	7.70	2.9	9.4	1.20	1.50	5.7	1.8
PRÓBKA NR 5							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
R_v	R_s	ρ_v	ρ_s	R_v	R_s	ρ_v	ρ_s
$10^{10} [\Omega]$	$10^{10} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
6.20	7.90	3.0	9.7	1.42	1.55	6.8	1.9
PRÓBKA NR 6							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
R_v	R_s	ρ_v	ρ_s	R_v	R_s	ρ_v	ρ_s
$10^{10} [\Omega]$	$10^{10} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
5.70	7.70	2.7	9.4	1.15	1.25	5.5	1.5
PRÓBKA NR 7							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
R_v	R_s	ρ_v	ρ_s	R_v	R_s	ρ_v	ρ_s
$10^{10} [\Omega]$	$10^{10} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{11} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
6.20	8.00	3.0	9.8	1.40	1.50	6.7	1.8

R_s - rezystancja powierzchniowa, ρ_s - rezystywność powierzchniowa, R_v - rezystancja skrośna, ρ_v - rezystywność skrośna

Można zauważyć, że wartości rezystywności skrośnej próbek nr 4, 5, 6 i 7 (folie) nie różnią się znacząco między sobą, podobnie jak próbek nr 3, 19 i 21 (przewody). Widoczne są natomiast różnice między wartościami rezystywności w zależności od postaci polifluorku winylidenu, ukształtowanego w formie folii lub przewodu. Wynika to prawdopodobnie z nieco odmiennej budowy morfologicznej polimeru.

Tabela. 2. Rezystywność przewodów PVDF w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu

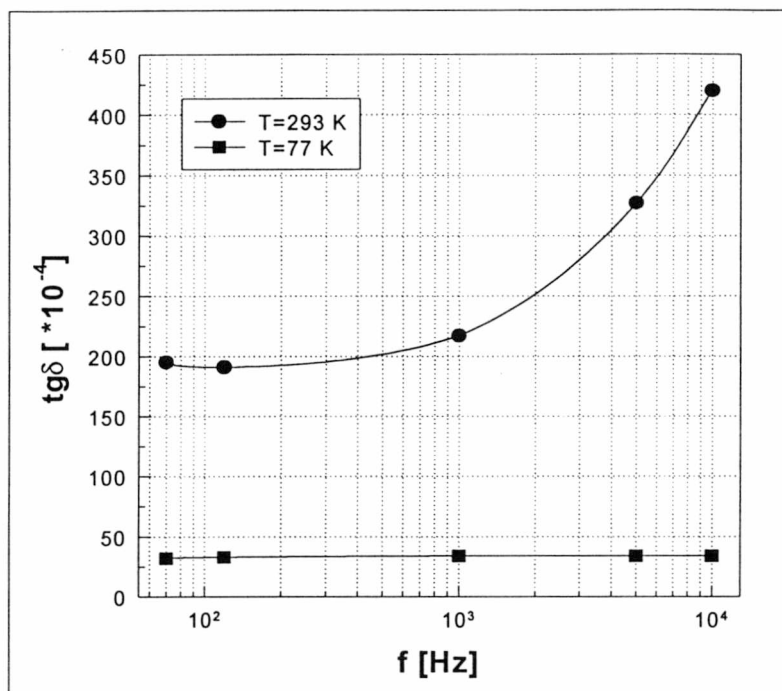
PRÓBKA NR 3							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
Rv	Rs	ρ_v	ρ_s	Rv	Rs	ρ_v	ρ_s
$10^{12} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{14} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
8.6	1.2	2.2	5.5	7.2	2.3	1.8	10.4
PRÓBKA NR 21							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
Rv	Rs	ρ_v	ρ_s	Rv	Rs	ρ_v	ρ_s
$10^{13} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{14} [\Omega m]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{14} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{14} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
6.7	2.4	1.9	8.3	1.3	2.4	3.6	1.7
PRÓBKA NR 19							
TEMPERATURA POKOJOWA				TEMPERATURA CIEKŁEGO AZOTU			
Rv	Rs	ρ_v	ρ_s	Rv	Rs	ρ_v	ρ_s
$10^{12} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{13} [\Omega]$	$10^{12} [\Omega]$	$10^{14} [\Omega m]$	$10^{13} [\Omega]$
3.9	2.4	2.2	1.0	7.0	4.1	2.5	1.9

5.3.2. Współczynnik strat dielektrycznych $tg\delta$

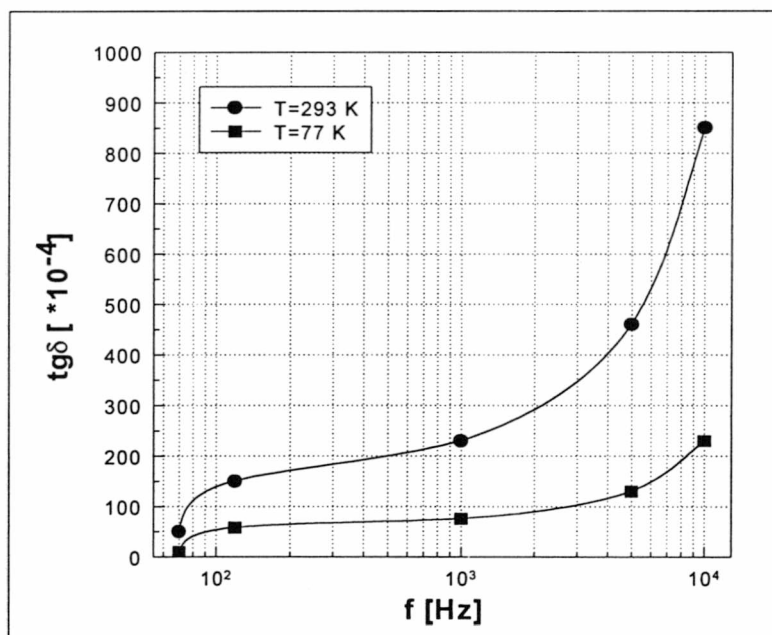
Współczynnik strat dielektrycznych jest ważną cechą materiałową. Jego wartość związana jest bezpośrednio z czułością przetworników. Wykazał to w swych badaniach Ohigashi [147]. Wyodrębnił on trzy rodzaje strat wewnętrznych w przypadku polimero-wych materiałów przetwornikowych. Są to: straty związane z dopasowaniem ML (matching losses), straty związane z konwersją CL (conversion losses) oraz straty przetwornikowe TL (transducer losses), które są sumą strat na konwersję i dopasowanie ($TL=CL+ML$). Analiza zależności strat od współczynnika strat dielektrycznych wykazała, że ze wzrostem $tg\delta$ wyraźnie zwiększają się straty na konwersję (zamianę energii mechanicznej na elektryczną i odwrotnie). Tak więc mniejsze straty dielektryczne związane są ze wzrostem efektywności przetworników. Ponieważ $tg\delta$ zależy m.in. od struktury materiału, częstotliwości i temperatury zbadano wpływ tych czynników na jego wartość.

Na rys. 5.3.1-5.3.2 przedstawiono zależności $tg\delta$ od częstotliwości dla folii i przewodu PVDF w temperaturze pokojowej, traktowanej jako poziom odniesienia, oraz w temperaturze wrzenia ciekłego azotu (77 K). Natomiast na rys. 5.3.3 i 5.3.4 pokazano charakterystyki porównawcze $tg\delta$ dla folii i przewodu PVDF. Można zauważyć, że w obu przypadkach nastąpił znaczny spadek wartości $tg\delta$ w niskiej temperaturze, przy czym dla folii jest on większy. W temperaturze pokojowej maksymalna wartość $tg\delta$ wynosiła dla niej około 0.04 ($f=10000$ Hz), a w temperaturze ciekłego azotu zmniejszyła się o rząd. Ciekawe jest to, że o ile w temperaturze pokojowej wartość $tg\delta$ wykazywała wyraźną tendencję rosnącą ze wzrostem częstotliwości, to w temperaturze kriogenicznej pozostała na stałym poziomie.

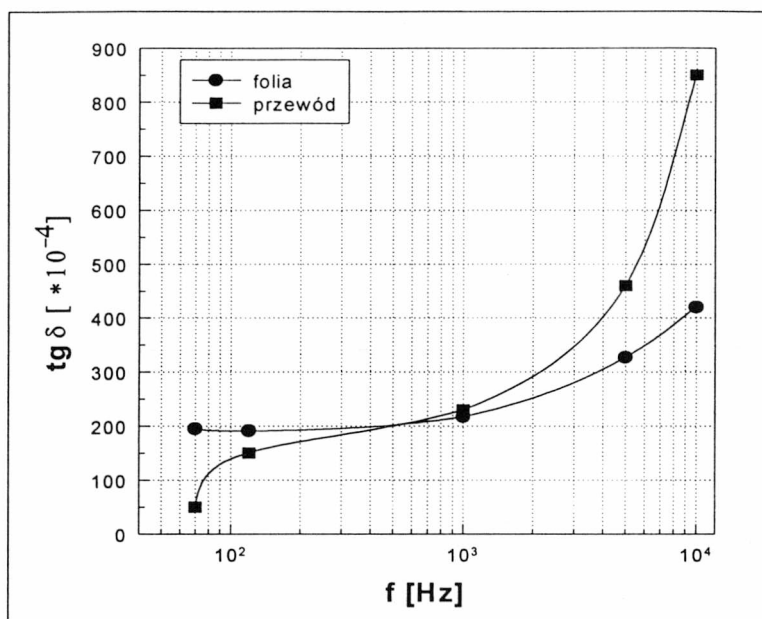
Nieco odmiennie wyglądają charakterystyki $tg\delta$ otrzymane dla przewodów PVDF (rys. 5.3.2). Można zaobserwować, że chociaż w temperaturze 77 K nastąpił spadek wartości współczynnika strat dielektrycznych, to nie zmieniła się jego zależność od częstotliwości pomiarowej – rosnący charakter przebiegu. Dla niskich częstotliwości wartość $tg\delta$ zmienia się nieznacznie z obniżeniem temperatury, ale dla wyższych f wpływ jej jest bardziej widoczny – zanotowano około czterokrotny spadek $tg\delta$ przy $f=10000$ Hz.



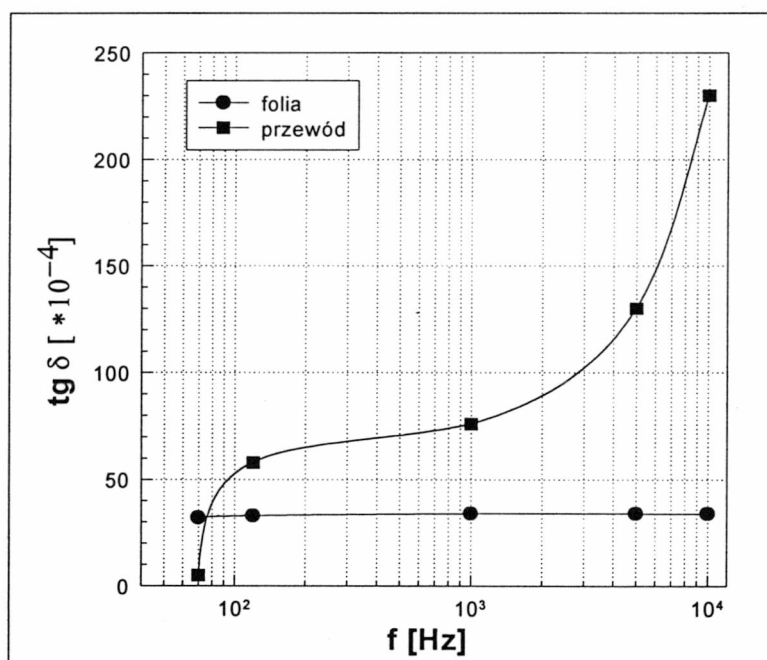
Rys. 5.3.1. Zależność współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) od częstotliwości dla próbek folii z PVDF w temperaturze pokojowej (293 K) i wrzenia ciekłego azotu (77 K)



Rys. 5.3.2. Zależność współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) od częstotliwości dla próbek przewodu z PVDF w temperaturze pokojowej (293 K) i wrzenia ciekłego azotu (77 K)



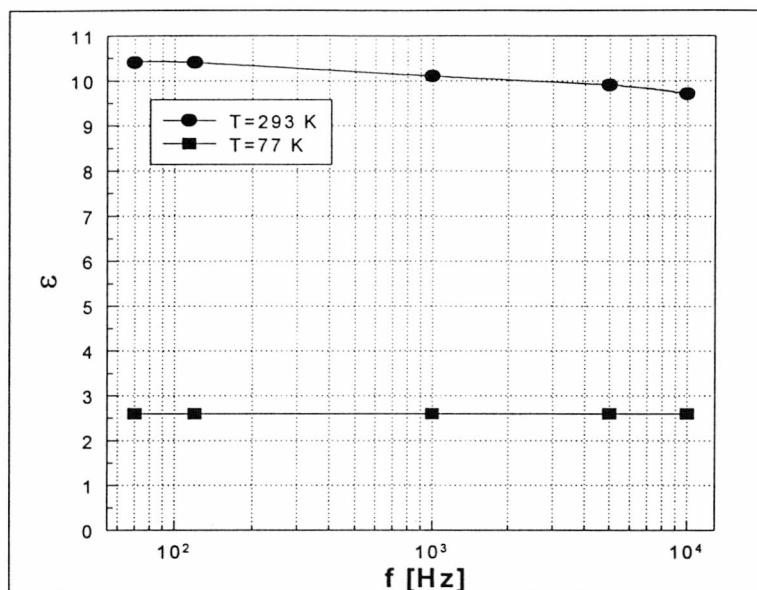
Rys. 5.3.3. Zależność współczynnika strat dielektrycznych od częstotliwości dla próbki folii i przewodu PVDF w temperaturze pokojowej



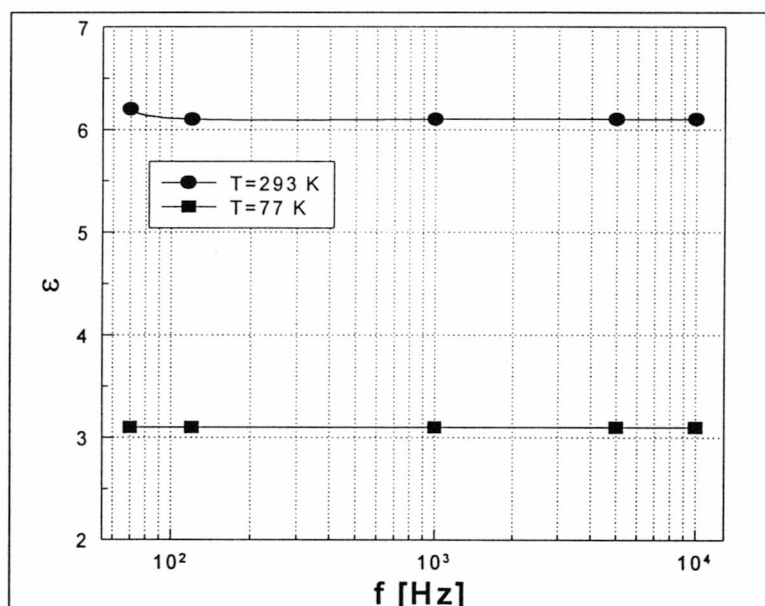
Rys. 5.3.4. Zależność współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) od częstotliwości dla próbki folii i przewodu z PVDF w temperaturze wrzenia ciekłego azotu (77 K)

5.3.3. Względna przenikalność elektryczna ϵ

Względną przenikalność elektryczną ϵ obliczono dla folii i przewodów poli-fluorku winylidenu na podstawie pomiarów pojemności i pomiarów geometrycznych próbek, w sposób opisany w rozdz.4.5.2. Na rys. 5.3.5 i 5.3.6 przedstawiono wpływ temperatury kriogenicznej (77 K) na wartość ϵ wyznaczonej w zakresie częstotliwości 0.07 – 10 kHz.



Rys.5.3.5. Zależność przenikalności elektrycznej (ϵ) od częstotliwości dla próbki folii z PVDF w temperaturze pokojowej (293 K) i wrzenia ciekłego azotu (77 K)



Rys.5.3.6. Zależność przenikalności elektrycznej (ϵ) od częstotliwości dla próbki przewodu z PVDF w temperaturze pokojowej (293 K) i wrzenia ciekłego azotu (77 K)

Przedstawione zależności wskazują na istotne zmniejszenie wartości przenikalności elektrycznej w niskiej temperaturze, które spowodowane jest przede wszystkim przejściem materiału do stanu szklanego. Poniżej temperatury zeszklenia, zeszklenia (T_g), która dla PVDF wynosi około -40°C , znacznemu ograniczeniu ulega szybkość reorientacji dipoli, na skutek wzrostu lepkości ośrodka. Jak widać w przypadku folii zmiana $\Delta\epsilon$ jest prawie dwukrotnie większa w stosunku do otrzymanej dla przewodów. Może to wynikać z większego udziału polaryzacji dipolowej w stosunku do całkowitej wartości polaryzacji, istniejącej w spolaryzowanych foliach PVDF.

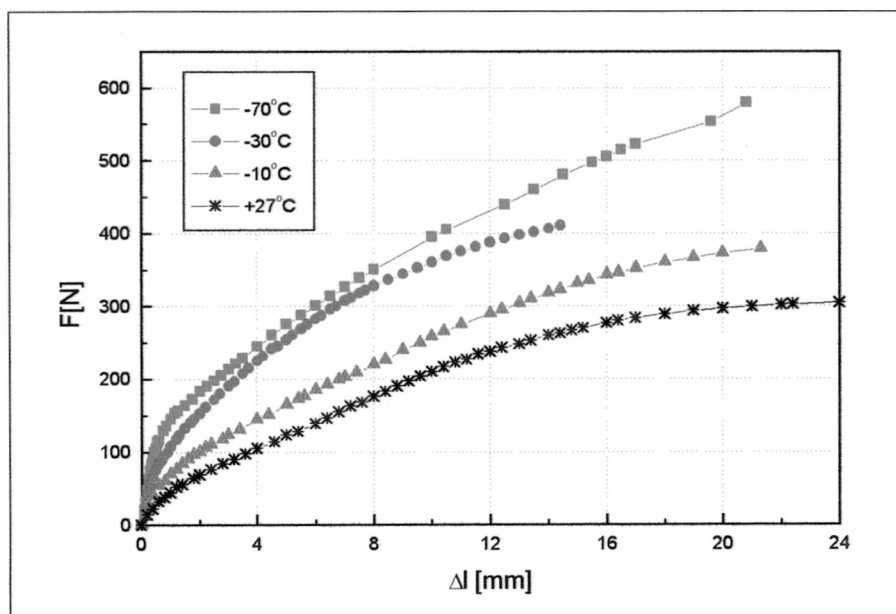
Otrzymane wyniki badań podstawowych właściwości dielektrycznych PVDF w niskiej temperaturze potwierdzają tezę, że wpływ na te parametry ma sposób ukształtowania materiału. Zarówno folie jak i przewody wykazują bardzo dobre właściwości w niskich temperaturach.

5.4. Właściwości mechaniczne polifluorku winylidenu w warunkach obniżonej temperatury

Wytrzymałość mechaniczna jest jednym z ważniejszych parametrów materiałowych. Jej wartość zależy od struktury uformowanego materiału, dlatego jest ona między innymi wykładnikiem jakości przeprowadzonych procesów technologicznych. Informacje otrzymane na podstawie badań mechanicznych stanowią również podstawę oceny możliwości pracy w warunkach znacznych naprężeń.

W przypadku przedstawionej pracy szczególnie istotne było określenie zachowania się PVDF w niskich temperaturach. Badania właściwości mechanicznych PVDF wykonano w sposób opisany w rozdz. 4.6, wg normy PN-81/C-89034 [140], na urządzeniu Instron typu 6025/M-2584 w zakresie temperatur $+27^{\circ}\text{C}$ do -70°C . Wprawdzie konstrukcja urządzenia nie pozwalała na pomiar w jeszcze niższych temperaturach (jak np. w przypadku pomiarów właściwości dielektrycznych), ale istotne jest to, że ta dolna granica była poniżej temperatury zeszklenia materiału ($T_g = -40^{\circ}\text{C}$). Temperatura ta w przypadku polimerów określa przejście między dwoma różnymi stanami: szklistym (dla $T < T_g$) i elastycznym ($T > T_g$), dlatego ich właściwości, nie tylko mechaniczne, znacznie różnią się w tych obszarach.

W tabeli 5.4.1 przedstawiono wymiary geometryczne próbek i parametry mechaniczne odczytane bezpośrednio na podstawie zmierzonych zależności siły w funkcji wydłużenia dla różnych temperatur rozciągania (rys. 5.4.1). Podano w niej także wartości modułów sprężystości Younga, wytrzymałości na zerwanie i wydłużalności względnej - obliczone na podstawie pomiarów i wzorów zawartych w normie nr PN-82/C-89051 [141].



Rys. 5.4.1. Zależność obciążenia od wydłużenia dla próbek przewodów z PVDF

Z przedstawionych na rys. 5.4.1 i w tab. 5.4.1 wyników widać, że przy obniżeniu temperatury od $+23^{\circ}\text{C}$ do -10°C wytrzymałość na rozciąganie zmienia się w niewielkim stopniu (w granicach 111-118 MPa). Wyraźny wzrost wytrzymałości mechanicznej (do 157 MPa) zanotowano dla niższych temperatur $T = -30^{\circ}\text{C}$ i $T = -70^{\circ}\text{C}$.

Tabela. 5.4.1. Zestawienie wymiarów próbek i wyników pomiarów parametrów mechanicznych próbek przewodów PVDF, u - prędkość rozciągania, $F_{\max}$ - siła zrywająca, Δl - wydłużalność bezwzględna, ε - wydłużalność względna, $F_1=3\%F_{\max}$, Δl_1 , ε_1 - wydłużenie bezwzględne i względne dla siły F_1 , $F_2=10\%F_1$, Δl_2 , ε_2 - wydłużenie bezwzględne i względne dla siły F_2 , W - wytrzymałość na rozciąganie, E - moduł Younga, A_0 - pole przekroju poprzecznego próbki, d - średnica próbki, l_0 - długość początkowa próbki, T - temperatura

Lp	T	u	$F_{\max}$	Δl	ε	W	E	Wymiary próbki			$F_2=10\%F_{\max}$			$F_1=3\%F_{\max}$		
								l_0	d	A_0	F_2	Δl_2	ε_2	F_1	Δl_1	ε_1
	°C	mm/min	N	mm	%	MPa	MPa	mm	mm	mm ²	N	mm	%	N	mm	%
1	+23	1	312	85.0	85.0	97	794	100	2.03	3.23	31.2	1.10	1.10	9.4	0.25	0.25
2	+23	10	350	54.8	54.8	108	842	100	2.03	3.23	35.0	1.20	1.20	10.5	0.30	0.30
3	+23	50	358	51.4	51.4	111	816	100	2.03	3.23	35.8	1.25	1.25	10.7	0.30	0.30
4	+27	10	327	34.8	69.6	100	587	50	2.03	3.23	32.7	0.80	1.60	9.8	0.20	0.40
5	-10	10	378	21.2	42.4	117	1325	50	2.03	3.23	37.8	0.40	0.80	11.3	0.10	0.20
6	-30	10	379	20.4	40.8	118	2159	50	2.03	3.23	37.9	0.25	0.50	11.4	0.06	0.12
7	-70	1	501	16.4	32.7	155	4025	50	2.03	3.23	50.1	0.18	0.35	15.0	0.04	0.08
8	-70	10	509	18.6	37.2	157	4082	50	2.03	3.23	50.9	0.19	0.38	15.3	0.06	0.11

Parametry mechaniczne podane w tab. 5.4.1 obliczono wg następujących wzorów [141]:

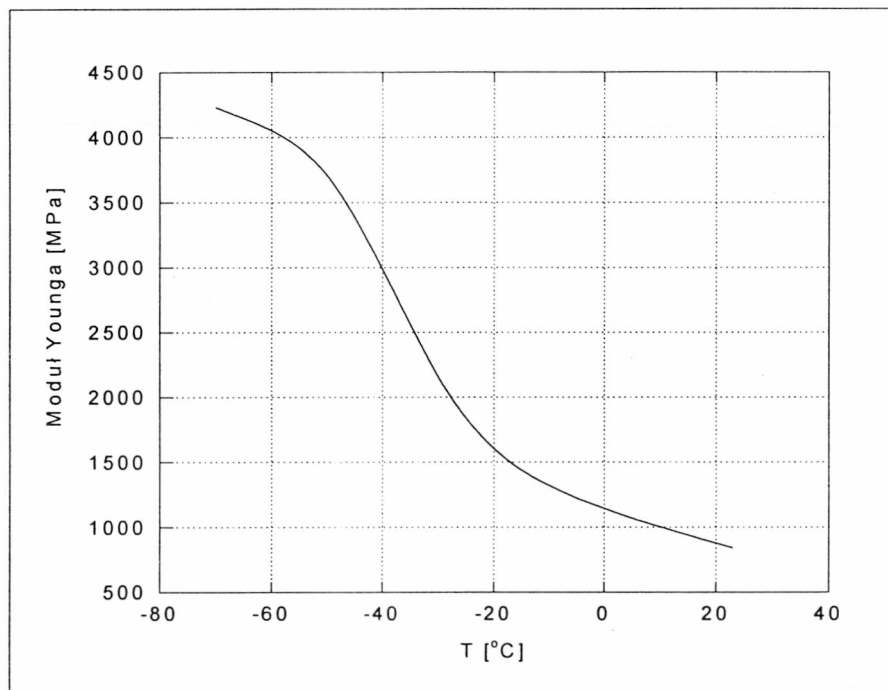
- wydłużenie względne: $\varepsilon=\Delta l/l_0$, $\varepsilon_1=\Delta l_1/l_0$, $\varepsilon_2=\Delta l_2/l_0$

- wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie: $W=F_{\max}/A_0$

- moduł sprężystości Younga: $E = \frac{(F_2 - F_1) \cdot 100}{A_0 \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$

Analiza odkształceń zaobserwowanych przed i po osiągnięciu przez materiał temperatury T_g wskazuje, że w niskich temperaturach odkształcenie próbki wynosi około 37%, w temperaturze pokojowej zaś prawie dwukrotnie więcej (około 70%).

Na rys. 5.4.2. przedstawiono zależność modułu Younga (obliczonego na podstawie danych zawartych w tabeli 5.4.1) od temperatury rozciągania.



Rys.5.4.2. Zależność modułu Younga od temperatury dla przewodu z PVDF

Otrzymany wykres ma przebieg charakterystyczny dla semikrystalicznych polimerów, do tej grupy należy bowiem polifluorek winylidenu. Można zauważyć charakterystyczne dla tej grupy przegięcie krzywej w pobliżu temperatury zeszklenia, wynoszącej -40°C dla PVDF. Niewielkie zmiany temperatury w tym obszarze powodują istotne zmiany wartości modułu sprężystości, jest to więc zakres bardzo niestabilnego zachowania polimeru. Jednak w temperaturach dużo niższych od T_g (jak widać z wykresu już poniżej około -70°C) moduł Younga osiąga wysoką wartość, która ze spadkiem temperatury zmienia się już nieznacznie.

Znaczny wzrost modułu sprężystości w niskiej temperaturze oraz wysoka wytrzymałość na rozciąganie świadczy o dobrych właściwościach mechanicznych PVDF w niskiej temperaturze i potwierdza tezę o możliwości wykorzystania go w środowisku kriogenicznym.

5.5. Określenie wpływu niskiej temperatury na charakterystyki częstotliwościowe czujników z PVDF

W celu zbadania charakterystyk częstotliwościowych czujników z PVDF w postaci płaskiej (folie) i cylindrycznej (przewody) przeprowadzono modelowe badania dla wybranych czujników. W tabeli 5.5.1 i 5.5.2 podano charakterystyczne parametry polaryzacji (metodą przebiciową) i wartości współczynników piezoelektrycznych dla próbek wykorzystanych w pomiarach częstotliwościowych lub do detekcji sygnałów emisji akustycznej.

Naprężeniowe współczynniki piezoelektryczne d_{31} i hydrostatyczne współczynniki d_{3h} zmierzono w sposób opisany w rozdz. 4.4. Wartości napięciowych współczynników piezoelektrycznych g_{ij} obliczono wg zależności podanych w rozdz. 2.2 (wzór 10).

Tab. 5.5.1. Charakterystyczne właściwości czujników z przewodów PVDF

Oznaczenie czujnika	Parametry polaryzacji		Parametry piezoelektryczne			
	t_p [min]	U_p [kV]	d_{31} [pC/N]	g_{31} [(mV*m)/N]	d_{3h} [pC/N]	g_{3h} [(mV*m)/N]
PCC13	10	20	5	94	13	245
PCC17	2	25	11	207	20	377
PCC18	10	15	14	264	14	264
PDA16	5	25	12	226	22	414

Próbki przewodów oznaczone symbolami PCC13, PCC17 i PCC18 posiadały elektrody zewnętrzne i wewnętrzne wykonane z polimeru półprzewodzącego. Grubość warstwy dielektrycznej PVDF wynosiła dla nich około 200 μm .

W przewodzie PDA16 elektroda wewnętrzna (żyła przewodu) wykonana była z polimeru półprzewodzącego, zaś elektroda zewnętrzna z grafitu koloidalnego. Grubość warstwy aktywnej z PVDF wynosiła 275 μm .

Przedstawione w tab. 5.5.2 dane dotyczą czujników z komercyjnej folii PVDF oraz własnej produkcji.

Tab. 5.5.2. Charakterystyczne właściwości czujników z folii PVDF

Oznaczenie czujnika	Parametry polaryzacji		Parametry piezoelektryczne		
	t_p [min]	U_p [kV]	d_{33} [pC/N]	d_{31} [pC/N]	g_{31} [(mV*m)/N]
PP2	15	35	20	13	146
Solef	-	-	22	14	144

Próbka oznaczona symbolem PP2 była jedną z folii otrzymanych w wyniku procesu rozciągania (w sposób opisany w rozdz. 4.1) i polaryzacji metodą przebiciową (rozdz. 4.2). Grubość tej folii wynosiła 20 μm . Folia Solef (grubość 25 μm) była wyprodukowana przez belgijską firmę SOLVAY. Elektrody czujników foliowych wykonane były poprzez naparowanie w próżni warstwy aluminium.

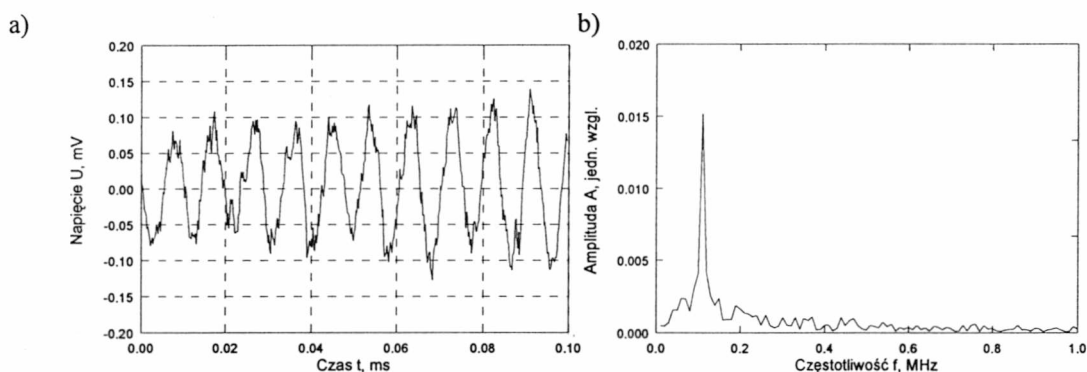
Charakterystyki częstotliwościowe czujników z PVDF w postaci płaskiej (folie) i cylindrycznej (przewody) przeprowadzono w układzie opisanym w rozdz. 4.7. Badano odpowiedzi czujników PVDF na sygnał wymuszenia sinusoidalnego o amplitudzie 5 V lub 10 V, przekazywany poprzez detektory PZT (źródła drgań mechanicznych) o częstotliwościach rezonansowych z zakresu 0.1-1 MHz.

Na rys. 5.5.1–5.5.47 pokazano przykładowe charakterystyki odpowiedzi detektorów PVDF. Zawierają one zarejestrowane oscylogramy, przy których zaznaczono wartość podwójnej amplitudy (ΔU) sygnałów, i ich widma częstotliwościowe (z podaną częstotliwością podstawową przebiegu f_0) - powstałe po przekształceniu sygnałów za pomocą szybkiej transformaty Fouriera (FFT)

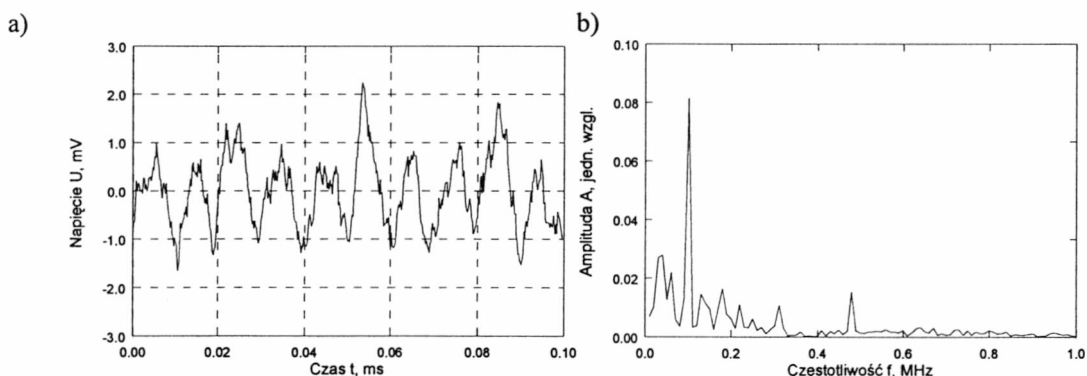
Przedstawione charakterystyki zmierzono w temperaturze ciekłego azotu (77 K) i w temperaturze pokojowej (293 K), która stanowiła poziom odniesienia.

5.5.1. Odpowiedzi częstotliwościowe czujników foliowych

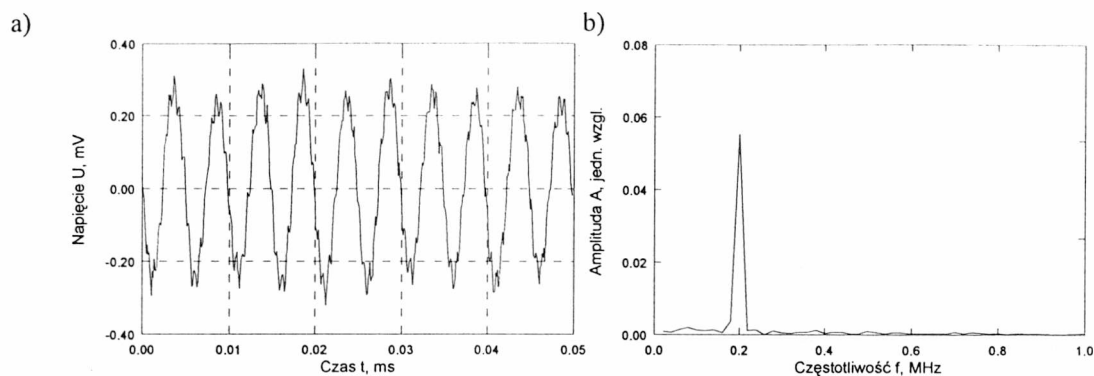
Na rys. 5.5.1–5.5.10 przedstawiono wyniki badań czujnika z folii PVDF własnej produkcji (próbka PP2). Odpowiedzi czujnika PP2 przedstawione na rys. 5.5.1-5.5.8 zarejestrowano przy amplitudzie 5 V na generatorze przebiegu sinusoidalnego, a kolejne charakterystyki pokazane na rys. 5.5.9-5.5.10 obrazują odpowiedzi detektora PVDF na sygnał o amplitudzie 10 V.



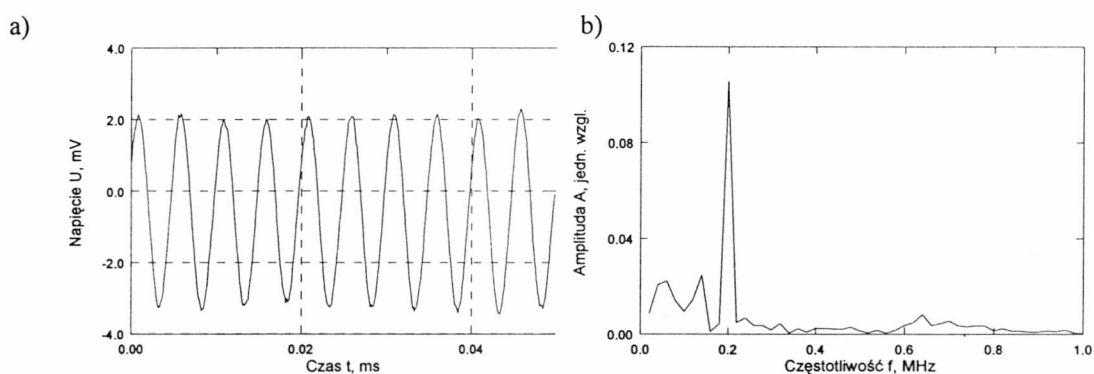
Rys. 5.5.1. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=0.2$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=109$ kHz)



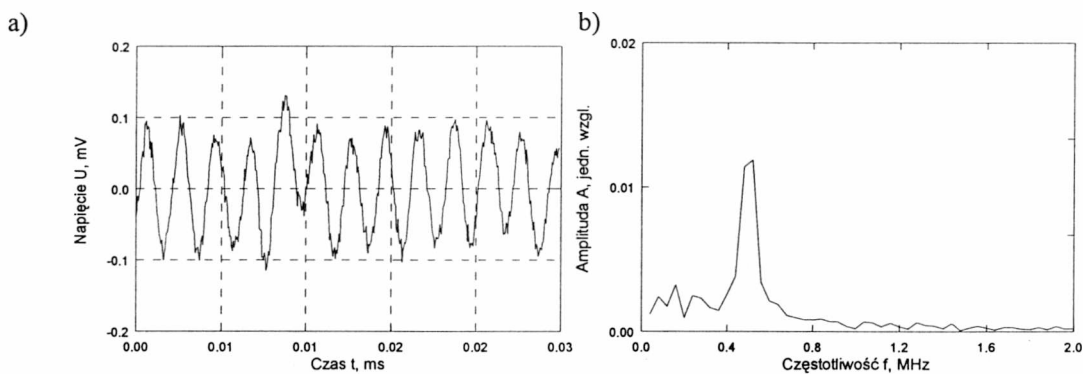
Rys. 5.5.2. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu;
a) oscylogram ($\Delta U=2.1$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=100$ kHz)



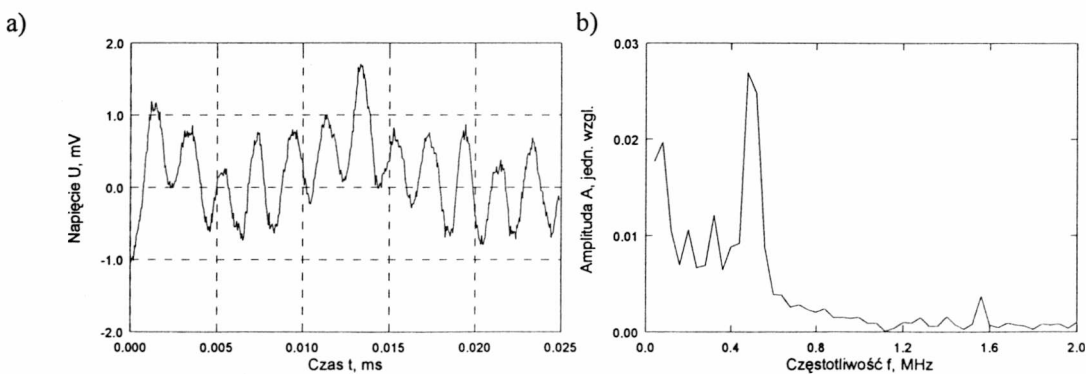
Rys. 5.5.3. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 0.2 MHz, temperatura pokojowa;
a) oscylogram ($\Delta U=0.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=200$ kHz)



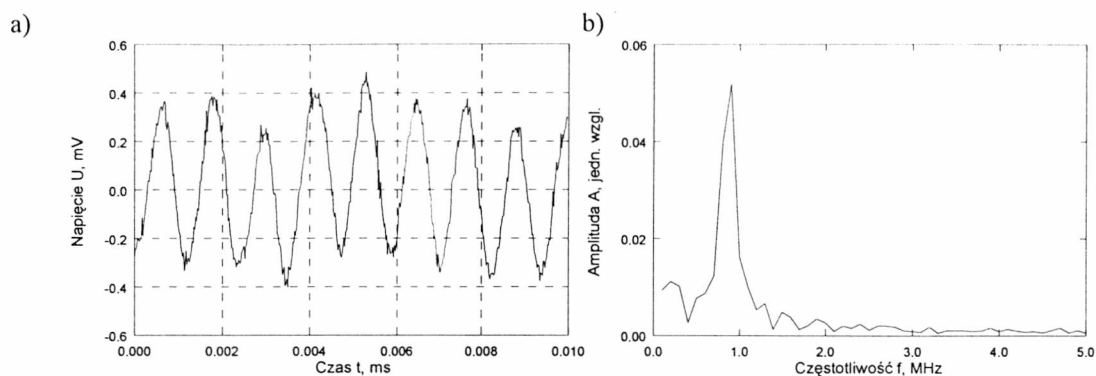
Rys. 5.5.4. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik PZT 0.2 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=2.0$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=200$ kHz)



Rys. 5.5.5. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 0.5 MHz, temperatura pokojowa;
a) oscylogram ($\Delta U=0.2$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=500$ kHz)

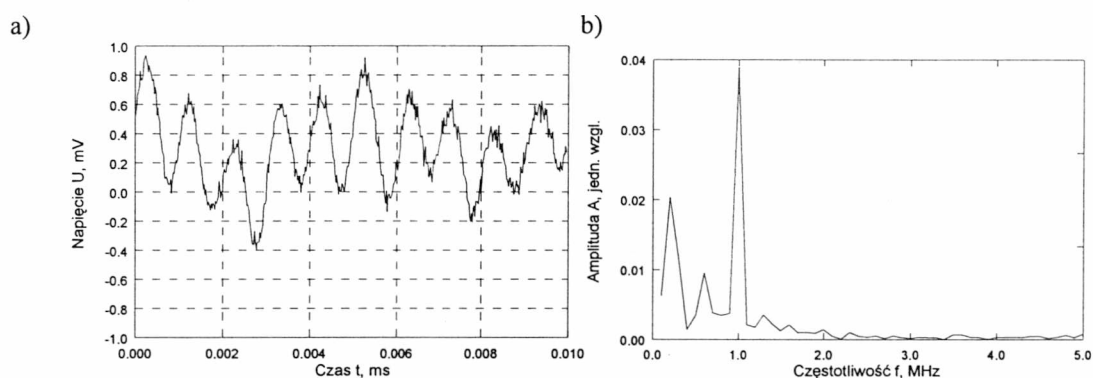


Rys. 5.5.6. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 0.5 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=1.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=500$ kHz)



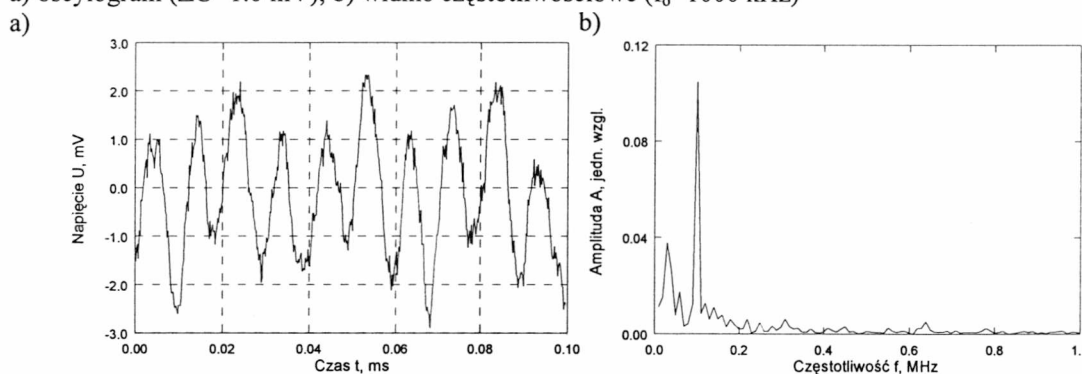
Rys. 5.5.7. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura pokojowa

a) oscylogram ($\Delta U=0.7$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=862$ kHz)



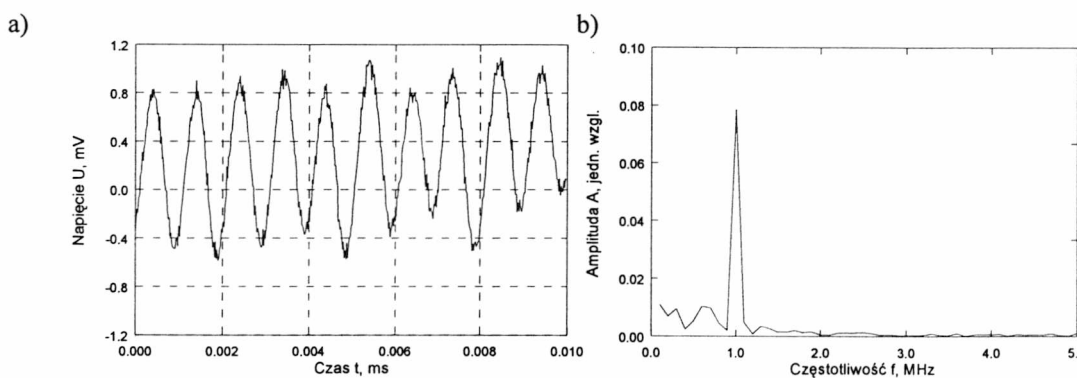
Rys. 5.5.8. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu;

a) oscylogram ($\Delta U=1.0$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



Rys. 5.5.9. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu

a) oscylogram ($\Delta U=4.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=100$ kHz)



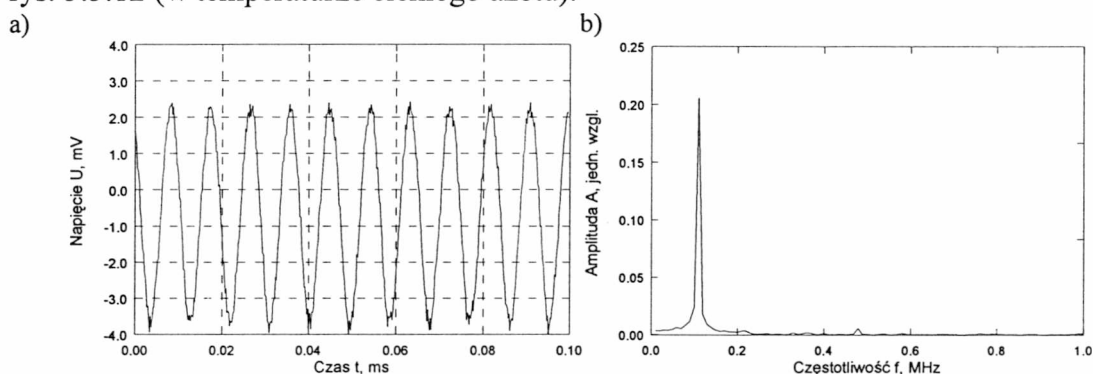
Rys. 5.5.10. Charakterystyki dla folii PP/2, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu

a) oscylogram ($\Delta U=1.3$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)

Otrzymane oscylogramy przebiegów sygnałów sinusoidalnych zarejestrowane przez folię PVDF (PP2) wskazują, że może być ona wykorzystana w środowisku kriogenicznym. Zmierzone w temperaturze ciekłego azotu amplitudy odpowiedzi czujnika wynoszą około kilku mV. Ze wzrostem amplitudy sygnału pobudzającego (rys. 5.5.9-5.5.10) można zauważyć proporcjonalny wzrost amplitudy zarejestrowanego przez czujnik sygnału.

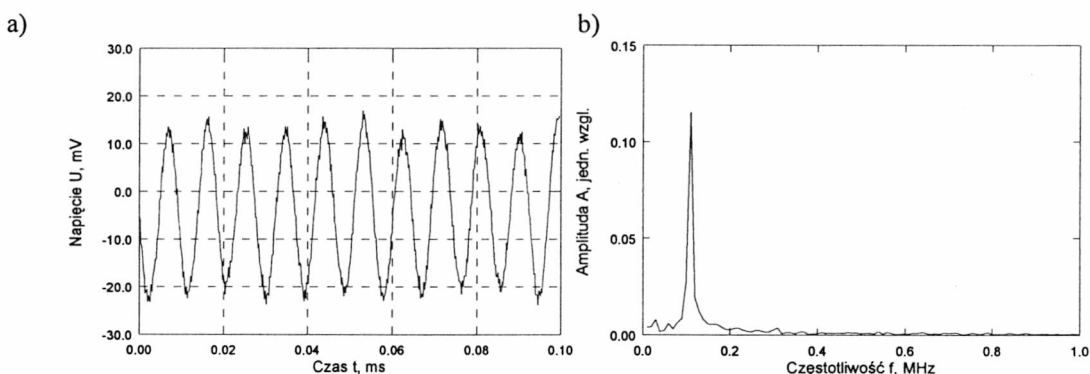
Widma częstotliwościowe otrzymane po zastosowaniu transformaty Fouriera wskazują, że sygnał wzorcowy odbierany przez czujnik zawiera przede wszystkim częstotliwość sygnału pobudzającego, a więc detekcja sygnałów odbywa się bez większych zniekształceń.

Na kolejnych rysunkach 5.5.11-5.5.15 pokazano wybrane charakterystyki odpowiedzi czujnika z komercyjnej folii PVDF (Solef). Oscylogramy i widma częstotliwościowe otrzymane dla tego detektora przy częstotliwości sygnału pobudzającego równej 0.1 MHz i amplitudzie 5 V pokazano na rys. 5.5.11 (w temperaturze pokojowej) oraz na rys. 5.5.12 (w temperaturze ciekłego azotu).



Rys. 5.5.11. Charakterystyki dla folii SOLEF, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa:

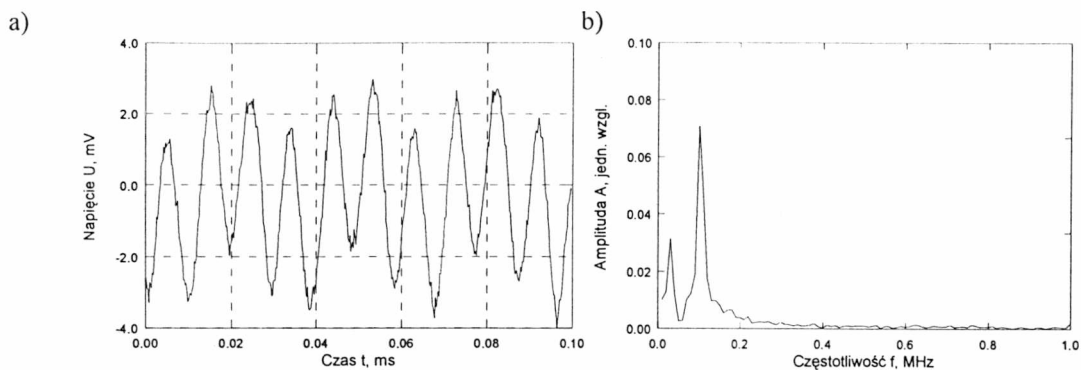
a) oscylogram ($\Delta U = 6.4$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0 = 108.7$ kHz)



Rys. 5.5.12. Charakterystyki dla folii SOLEF, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu:

a) oscylogram ($\Delta U = 35$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0 = 108.6$ kHz)

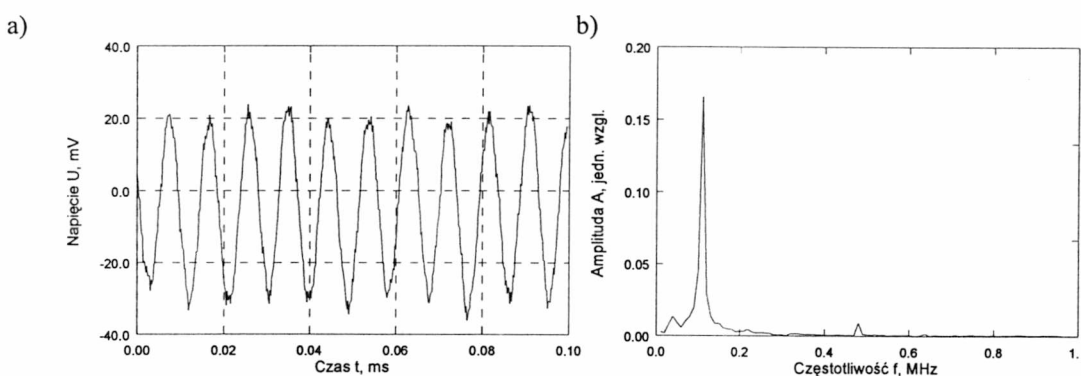
Większość przedstawionych wyników otrzymano dla przypadku, gdy badany detektor polimerowy znajdował się bezpośrednio przy czujniku PZT, który był źródłem drgań. Część pomiarów wykonano także w innej konfiguracji - oba czujniki znajdowały się w odległości około 1 cm od siebie. Badania te przeprowadzono, aby przekonać się w jaki sposób warstwa ciekłego azotu wpływa na charakter sygnałów, odbieranych przez czujnik polimerowy. Wiadomo, że PVDF wykazuje bardzo dobre sprzężenie akustyczne z wodą [153, 154], natomiast brak jest danych dla przypadku, gdy środowiskiem pracy czujnika jest ciekły azot. Stąd wyniki badań, jak te pokazane na rys. 5.5.13 i 5.5.15, dają pewne informacje na ten temat, pozwalają oszacować wielkość tłumienia sygnałów.



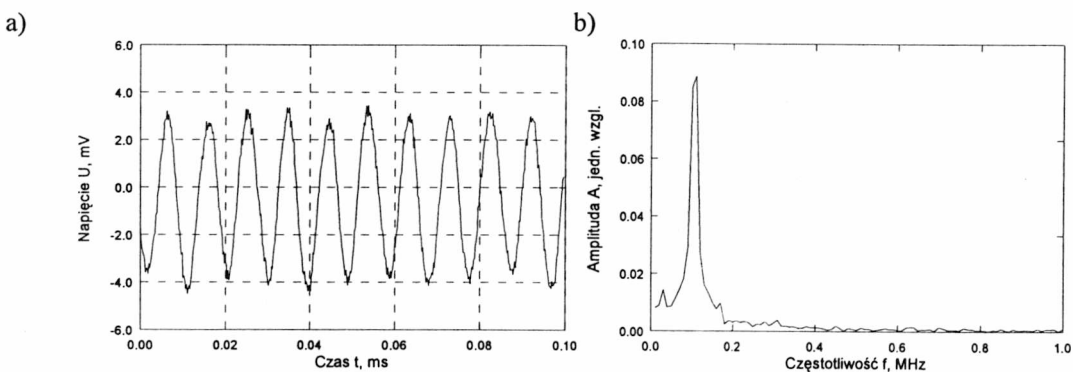
Rys. 5.5.13. Charakterystyki dla folii SOLEF, nadajnik - PZT 0.1 MHz w odległości 1 cm od folii, temperatura ciekłego azotu: a) oscylogram ($\Delta U=4.8$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=104$ kHz)

Z rys. 5.5.12 i 5.5.13 widać, że po odsunięciu czujnika PVDF od źródła drgań (przetwornika PZT) nastąpiło zmniejszenie amplitudy odbieranego sygnału (około siedmiokrotne) w porównaniu do tej wartości, gdy folia PVDF znajdowała się bezpośrednio przy czujniku PZT. Jednak tłumienie spowodowane warstwą azotu nie wpłynęło znacząco na kształt i częstotliwość zarejestrowanego przebiegu.

Na rys. 5.5.14 - 5.5.15 przedstawiono wyniki pomiarów w temperaturze ciekłego azotu otrzymane również dla częstotliwości sygnału pobudzającego 0.1 MHz, ale o amplitudzie na generatorze przebiegu sinusoidalnego równej 10 V. Zwiększenie amplitudy sygnału pobudzającego spowodowało proporcjonalny wzrost amplitudy sygnału zarejestrowanego przez folię PVDF z 35 mV (rys. 5.5.12) do 54 mV (rys. 5.5.14).



Rys. 5.5.14. Charakterystyki dla folii SOLEF, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu: a) oscylogram ($\Delta U=54$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=109$ kHz)



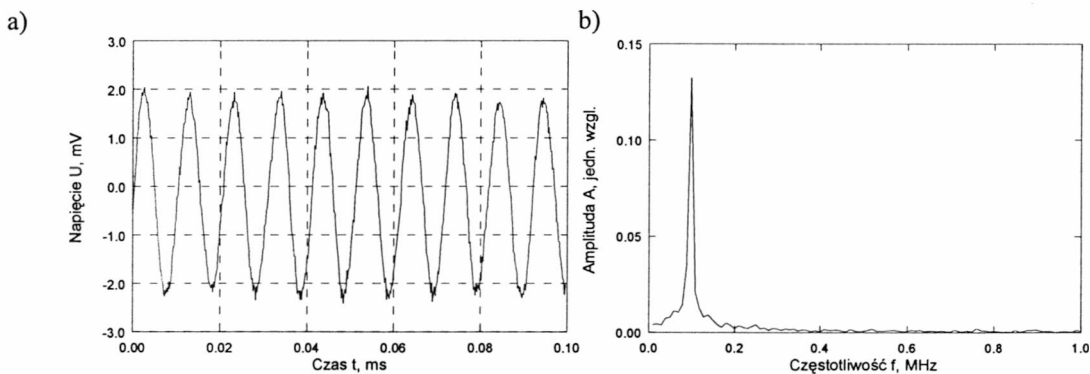
Rys. 5.5.15. Charakterystyki dla folii SOLEF, nadajnik- PZT 0.1 MHz w odległości 1 cm od folii PVDF, temperatura ciekłego azotu: a) oscylogram ($\Delta U=7.1$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=104$ kHz)

Charakterystyki zarejestrowane przy umieszczeniu czujnika PVDF w odległości 1 cm od przetwornika PZT, generującego drgania, pokazano na rys. 5.5.15. Podobnie jak w przypadku przedstawionym na rys. 5.5.13, zmierzona amplituda odpowiedzi folii PVDF zmniejszyła się kilkukrotnie w stosunku do amplitudy sygnału odbieranego bezpośrednio przy przetworniku PZT. Jednak przy większej amplitudzie sygnału wymuszającego (10 V na generatorze przebiegu sinusoidalnego) zniekształcenie odbieranego sygnału jest mniejsze.

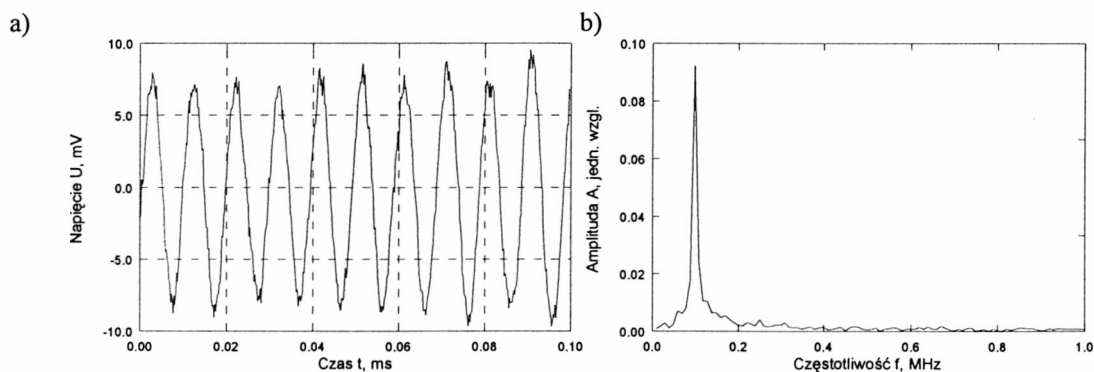
5.5.2. Odpowiedzi częstotliwościowe czujników z przewodów piezoelektrycznych

Na rys. 5.5.16 - 5.5.21 zaprezentowano wyniki wybranych odpowiedzi częstotliwościowych czujnika PCC13. Kolejne rysunki zawierają przykładowe charakterystyki czujnika PCC17 (rys. 5.5.22 - 5.5.28) i PCC18 (rys. 5.5.30 - 5.5.35). Charakterystyki czujników otrzymano przy amplitudzie na generatorze przebiegu sinusoidalnego wynoszącej 5 V, dla czujników PZT o częstotliwościach od 0.1 MHz do 1 MHz. Dla każdej z badanych częstotliwości wykonano pomiary w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu.

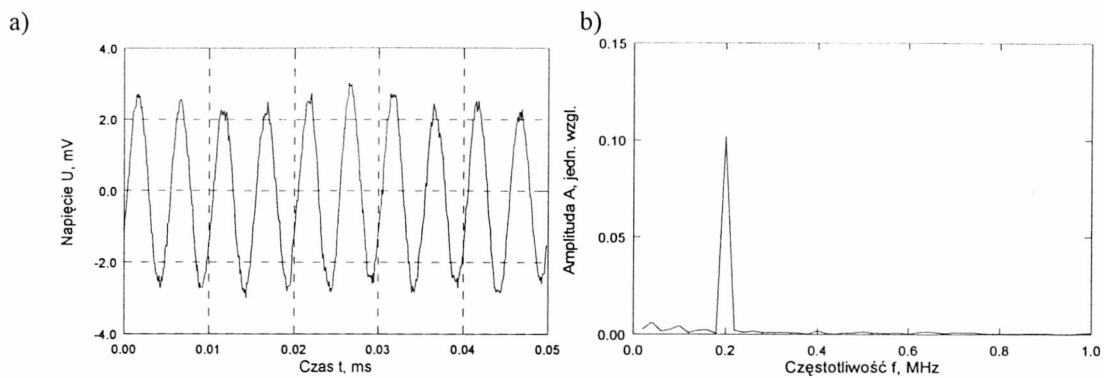
Otrzymane oscylogramy odpowiedzi napięciowej czujników wskazują, że zarejestrowane w temperaturze ciekłego azotu wzorcowe sygnały sinusoidalne są mniej zniekształcone w porównaniu z przebiegami uzyskanymi w temperaturze pokojowej. Można to zauważyć w przypadku wszystkich zastosowanych czujników. Szczególnie duży wpływ niskiej temperatury na jakość odbieranych sygnałów można zauważyć w przypadku oscylogramów zarejestrowanych dla wyższych częstotliwości, jak pokazano na przykład dla czujnika PCC17 na rys. 5.5.26-5.5.27 dla częstotliwości 0.8 MHz i na rys. 5.5.28 - 5.5.29 dla częstotliwości 1 MHz.



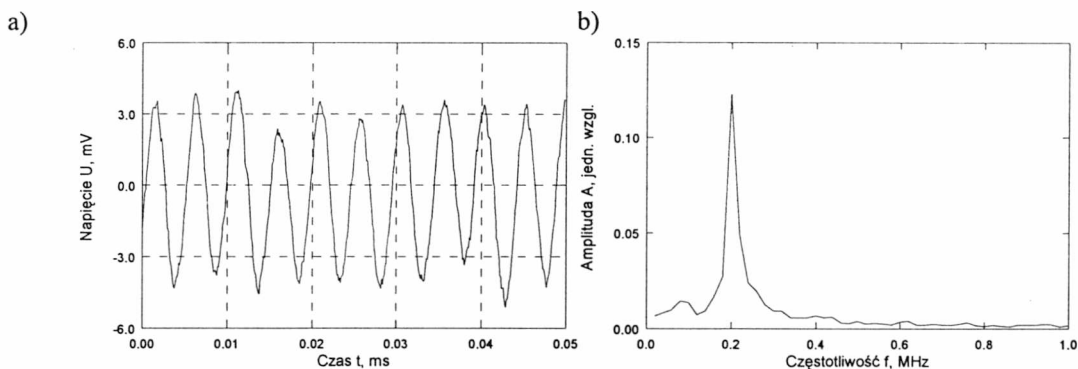
Rys. 5.5.16. Charakterystyki dla kabla PCC13, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=4.2$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=98$ kHz)



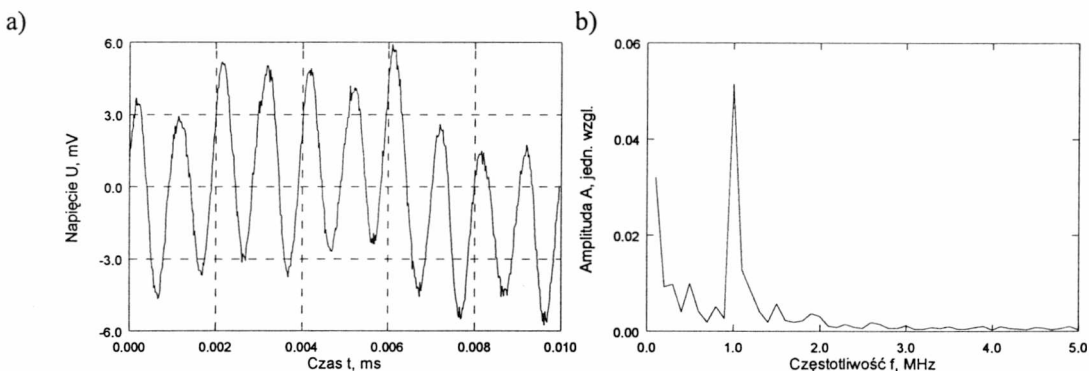
Rys. 5.5.17. Charakterystyki dla kabla PCC13, czujnik PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu;
a) oscylogram ($\Delta U=17.2$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=102$ kHz)



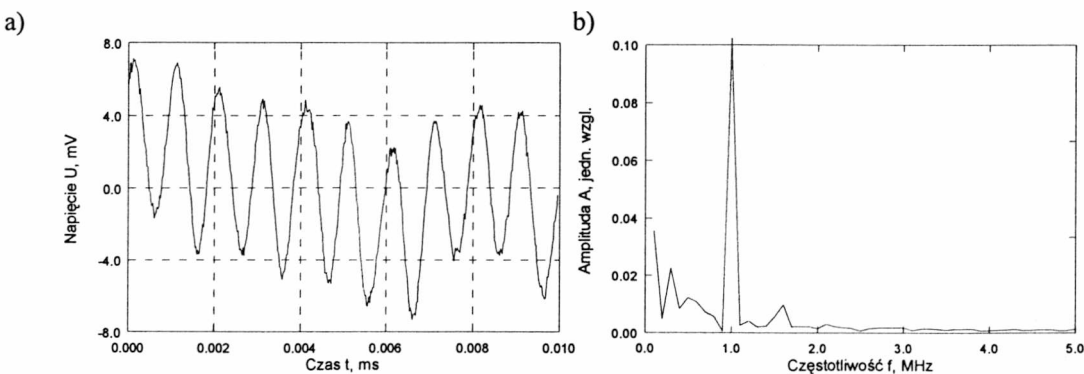
Rys. 5.5.18. Charakterystyki dla kabla PCC13, nadajnik PZT 0.2 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=5.4$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=200$ kHz)



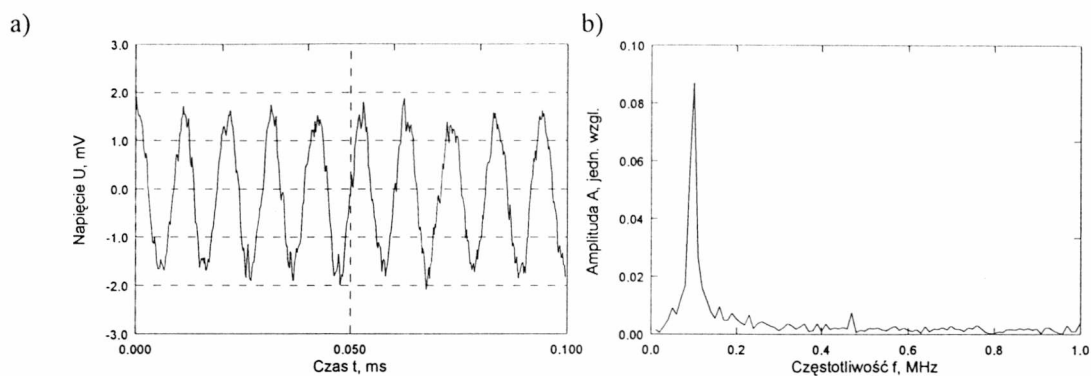
Rys. 5.5.19. Charakterystyki dla kabla PCC13, nadajnik - PZT 0.2 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=7.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=204$ kHz)



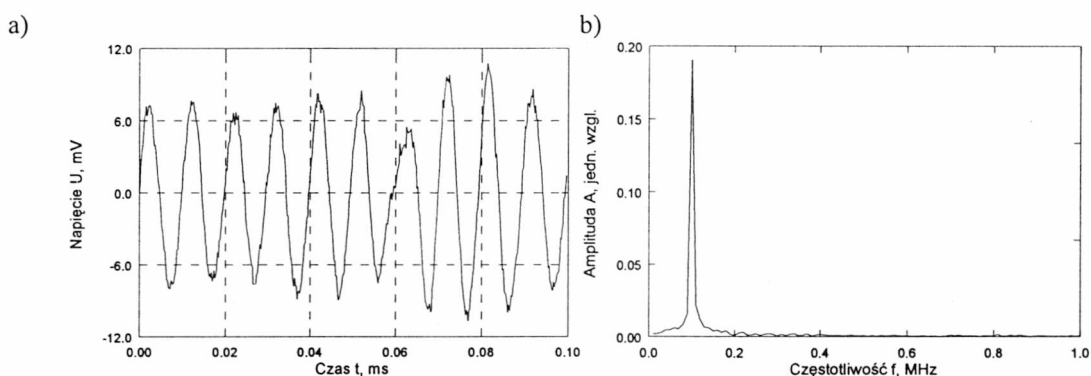
Rys. 5.5.20. Charakterystyki dla kabla PCC13, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura pokojowa;
a) oscylogram ($\Delta U=1.0$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1020$ kHz)



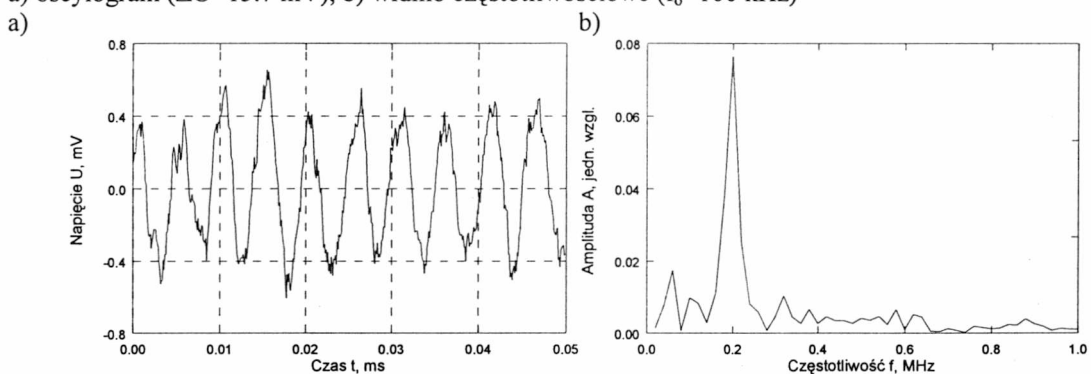
Rys. 5.5.21. Charakterystyki dla kabla PCC13, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=9.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



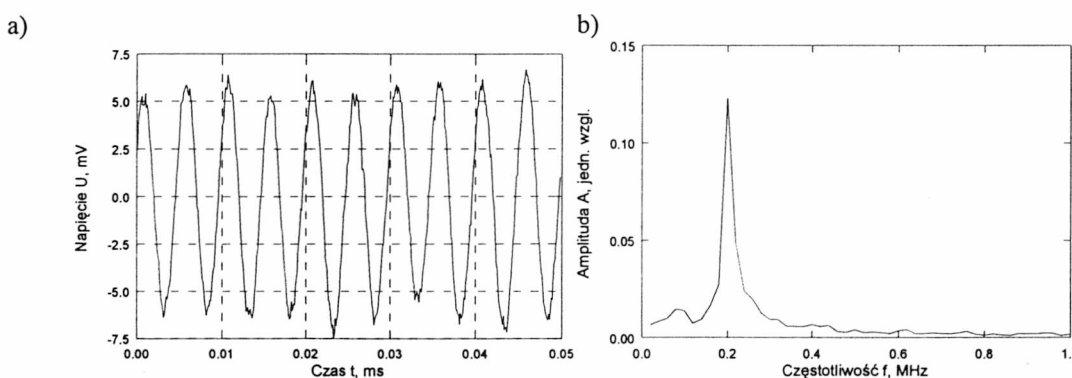
Rys. 5.5.22. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=3.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=96$ kHz)



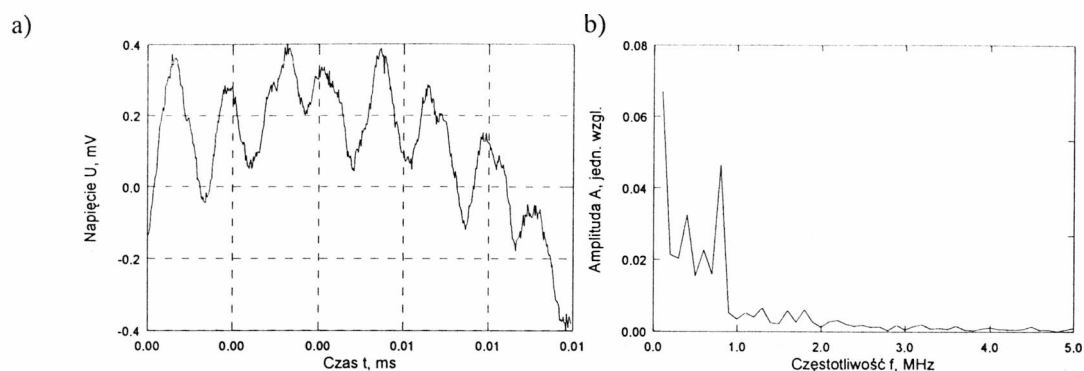
Rys. 5.5.23. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=15.7$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=100$ kHz)



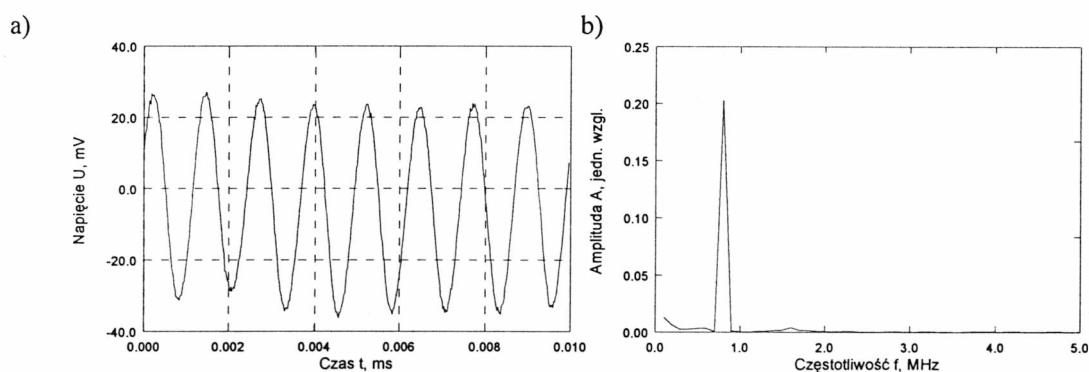
Rys. 5.5.24. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik PZT 0.2 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=1$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=196$ kHz)



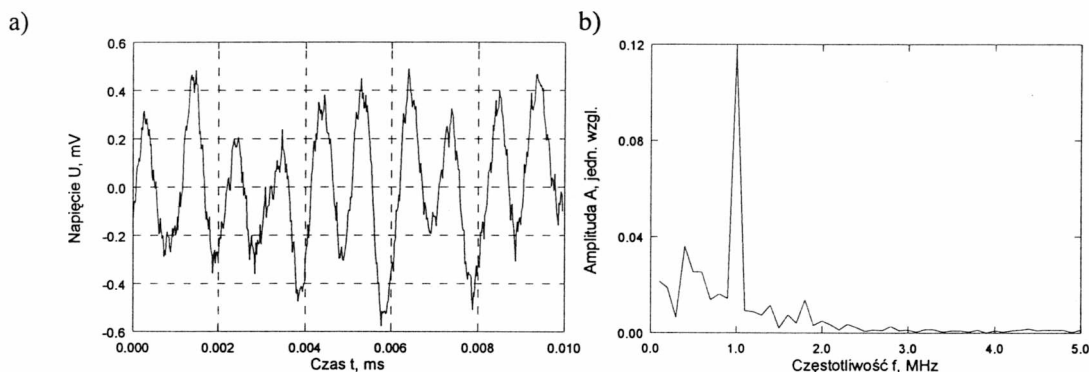
Rys. 5.5.25. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik PZT 0.2 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=12.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=200$ kHz)



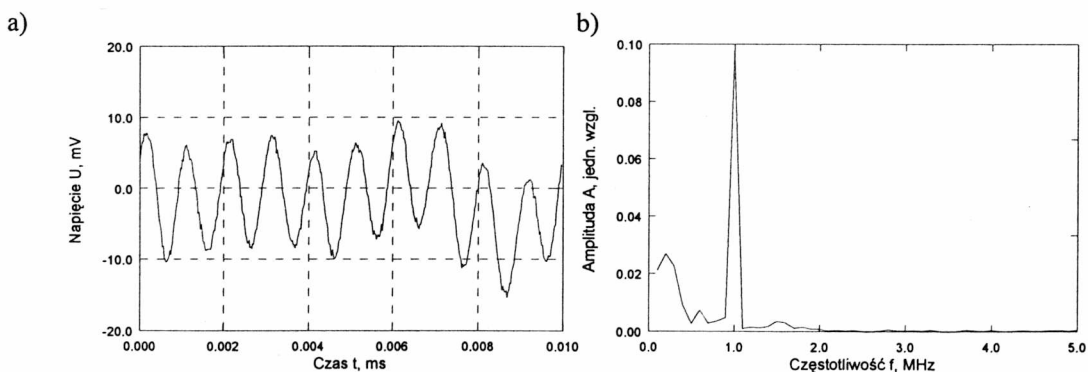
Rys. 5.5.26. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik PZT 0.8 MHz, temperatura pokojowa; a) oscylogram ($\Delta U=0.3$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=806$ kHz)



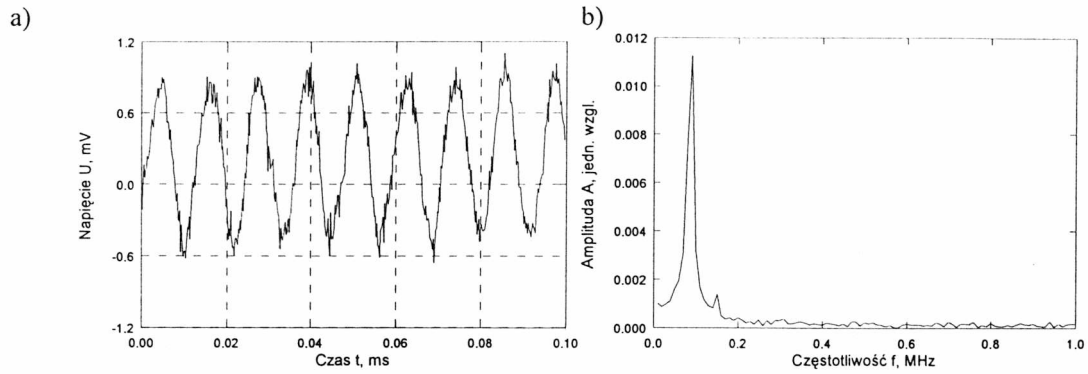
Rys. 5.5.27. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura ciekłego azotu a) oscylogram ($\Delta U=60$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=794$ kHz)



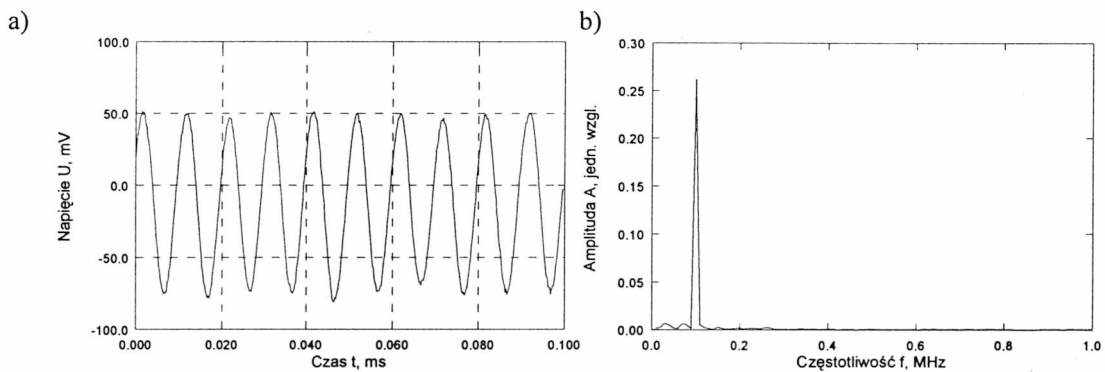
Rys. 5.5.28.. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura pokojowa a) oscylogram ($\Delta U=0.7$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



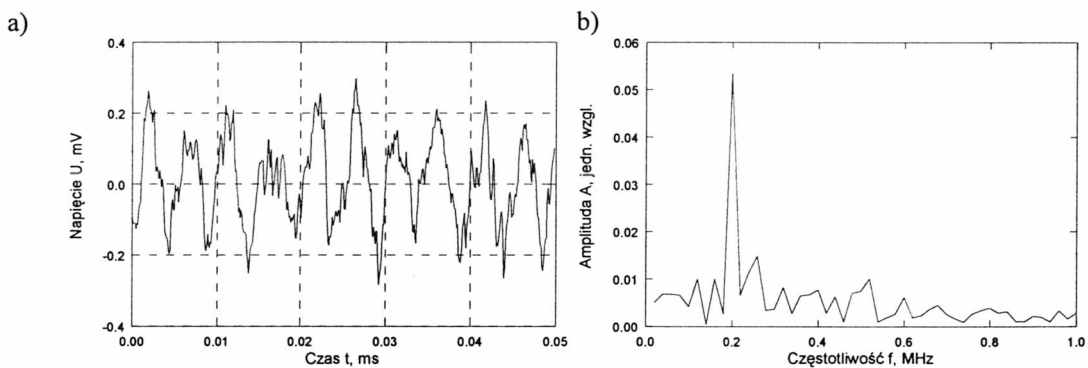
Rys. 5.5.29.. Charakterystyki dla kabla PCC17, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu a) oscylogram ($\Delta U=15.6$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



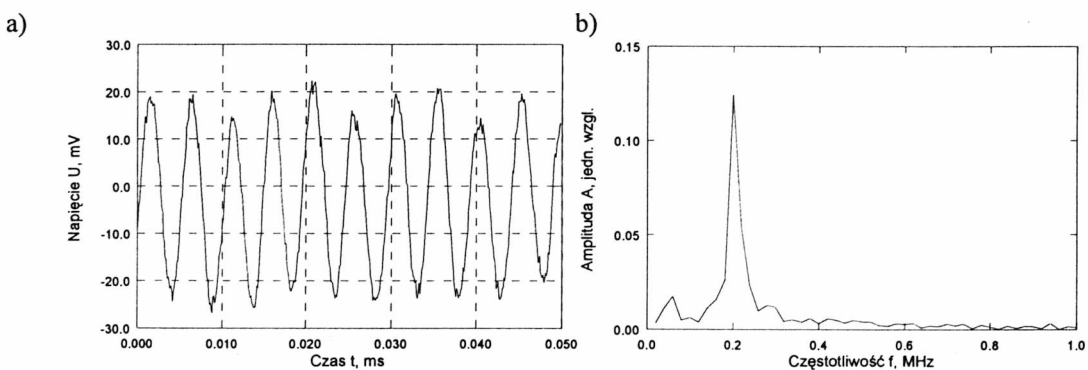
Rys. 5.5.30. Charakterystyki dla kabla PCC18, nadajnik PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=1.6$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=86$ kHz)



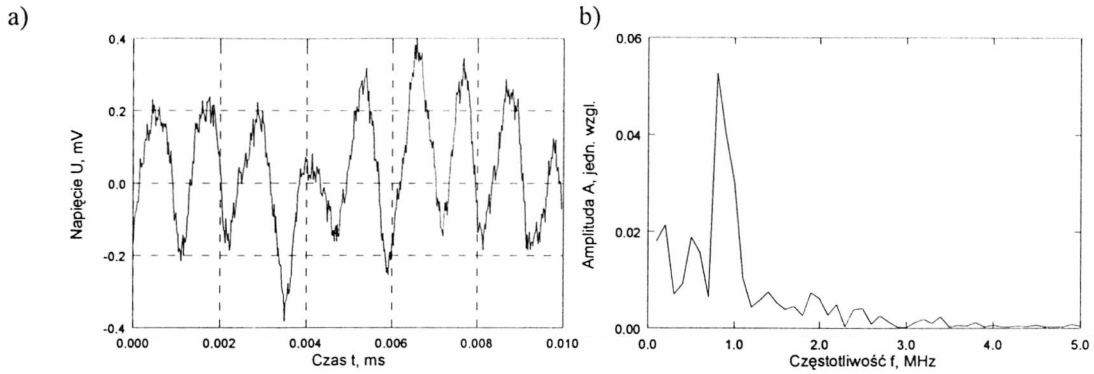
Rys. 5.5.31. Charakterystyki dla kabla PCC18, nadajnik PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=118$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=100$ kHz)



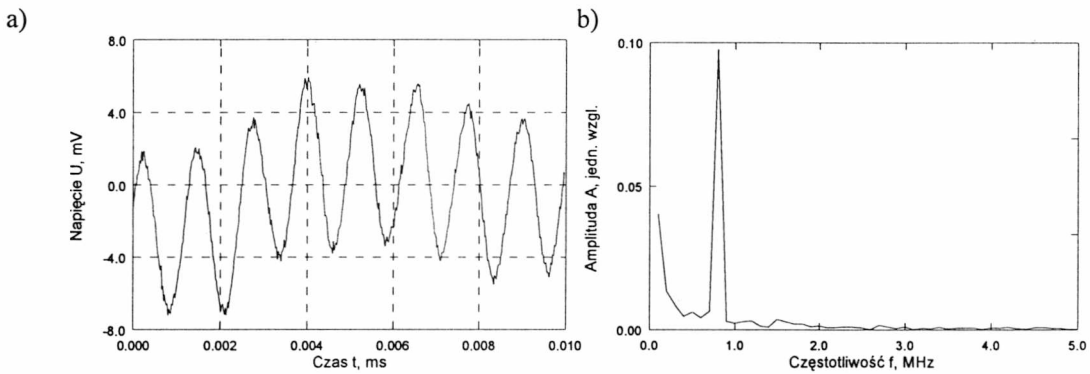
Rys. 5.5.32. Charakterystyki dla kabla PCC18, nadajnik - PZT 0.2 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=0.4$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=204$ kHz)



Rys. 5.5.33. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik - PZT 0.2 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=42$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=204$ kHz)



Rys. 5.5.34.. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=0.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=819$ kHz)

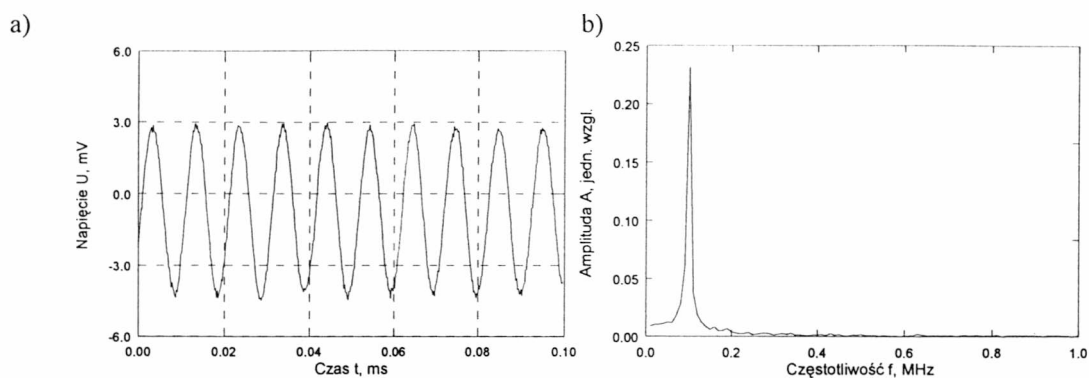


Rys. 5.5.35.. Charakterystyki dla kabla PCC 18, czujnik PZT 0.8 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=10$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=794$ kHz)

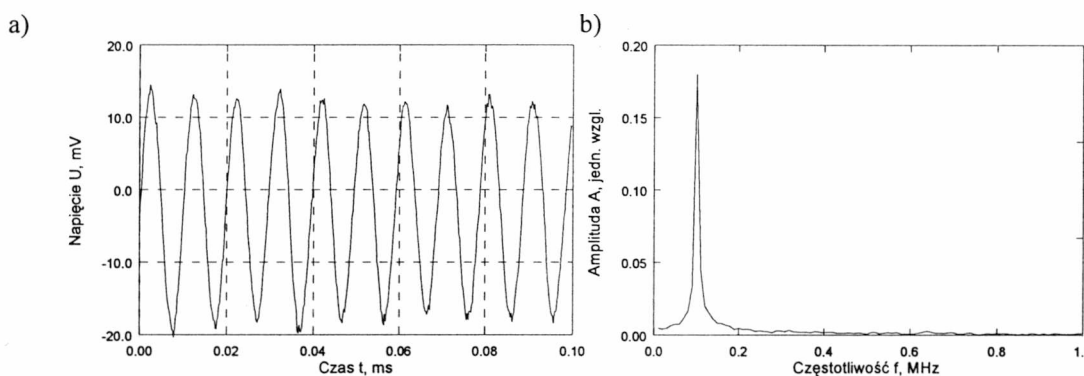
Charakterystyki pokazane na rys. 5.5.36 – 5.5.47 przedstawiają wybrane oscylogramy i widma częstotliwościowe sygnałów zarejestrowane przez czujniki PCC13 (rys. 5.5.36 – 5.5.39), PCC17 (rys. 5.5.40 – 5.5.42) i PCC18 (rys. 5.5.44 – 5.5.47) przy amplitudzie na generatorze wymuszenia sinusoidalnego 10 V.

Podobnie jak w przypadku czujników foliowych można zauważyć wzrost amplitudy odbieranych sygnałów, zarówno w temperaturze pokojowej jak i ciekłego azotu, w porównaniu do wartości otrzymanych dla amplitudy wymuszenia równej 5 V (rys. 5.5.16 – 5.5.35).

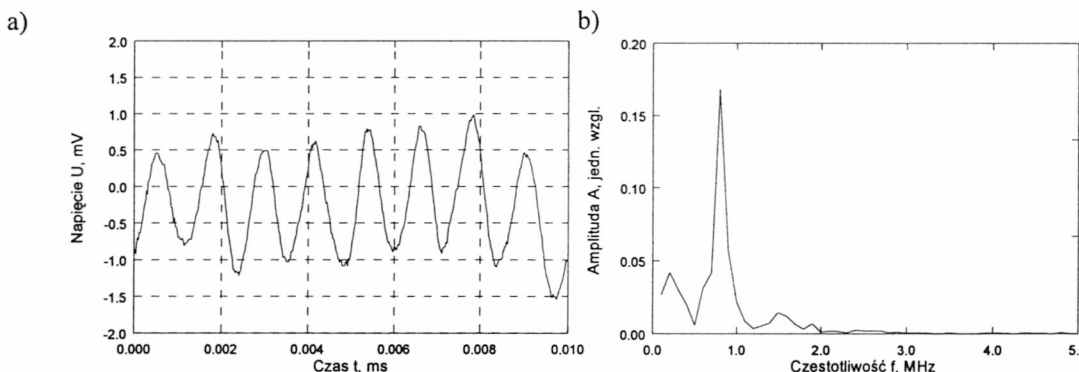
Przy większej wartości sygnału pobudzającego występuje również mniejszy udział częstotliwości różnych od podstawowej, co jest widoczne na podstawie analizy widm częstotliwościowych (FFT).



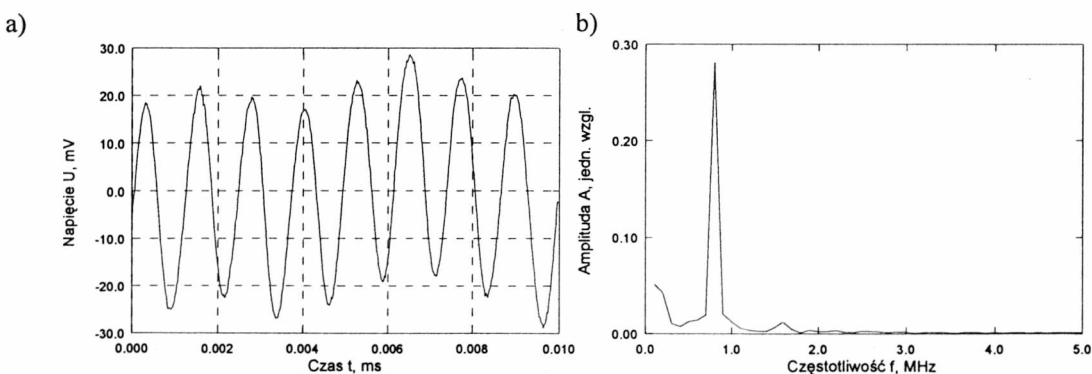
Rys. 5.5.36. Charakterystyki dla kabla PCC 13, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=7.0$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=98$ kHz)



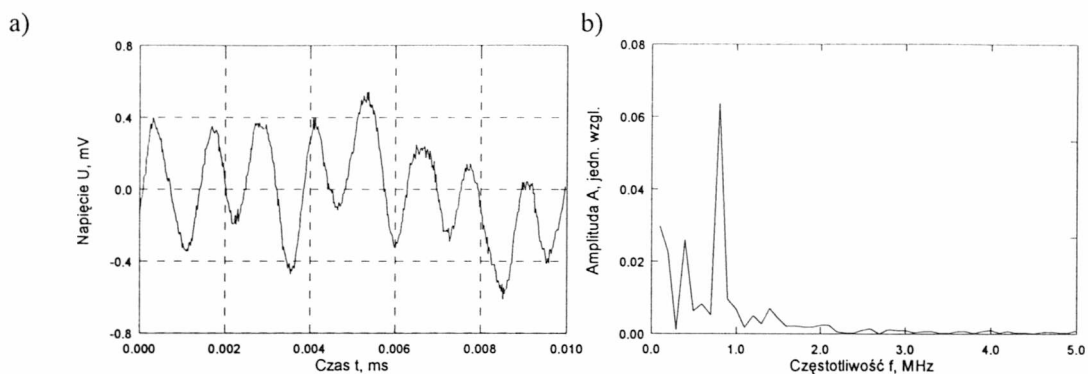
Rys. 5.5.37. Charakterystyki dla kabla PCC 13, nadajnik - PZT 0.1 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=31.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=102$ kHz)



Rys. 5.5.38. Charakterystyki dla kabla PCC 13, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=1.6$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=833$ kHz)

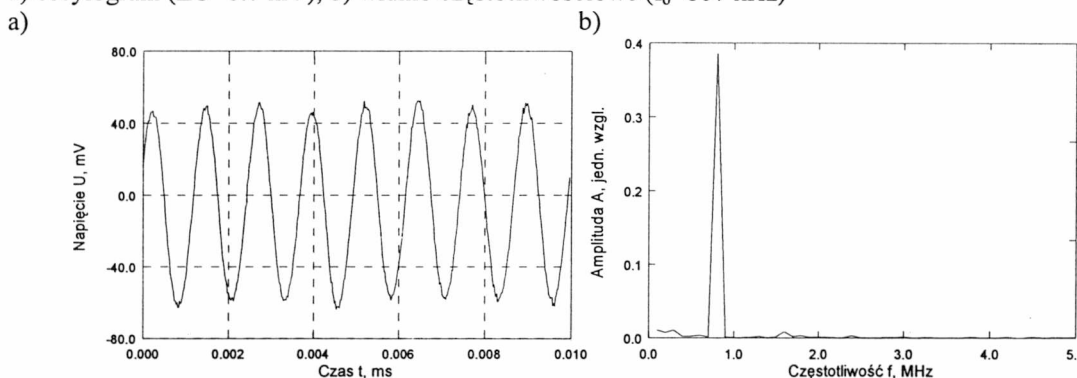


Rys. 5.5.39. Charakterystyki dla kabla PCC 13, czujnik PZT 0.8 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=40.6$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=807$ kHz)



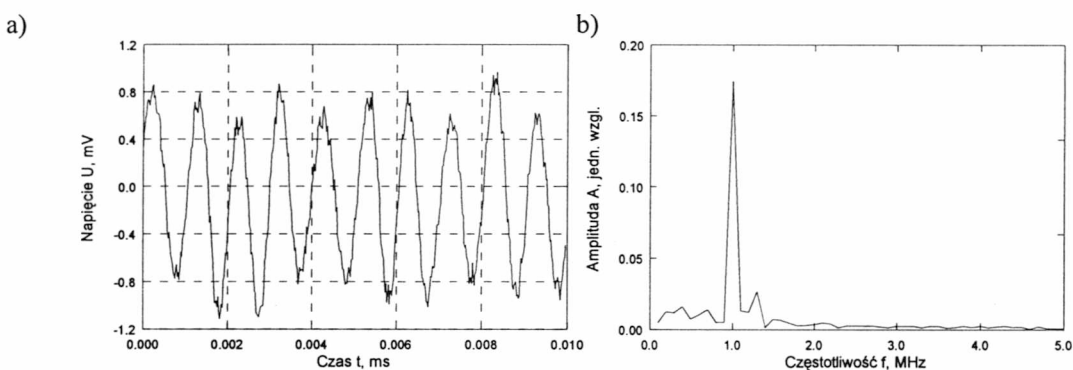
Rys. 5.5.40. Charakterystyki dla kabla PCC 17, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura pokojowa

a) oscylogram ($\Delta U=0.7$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=807$ kHz)



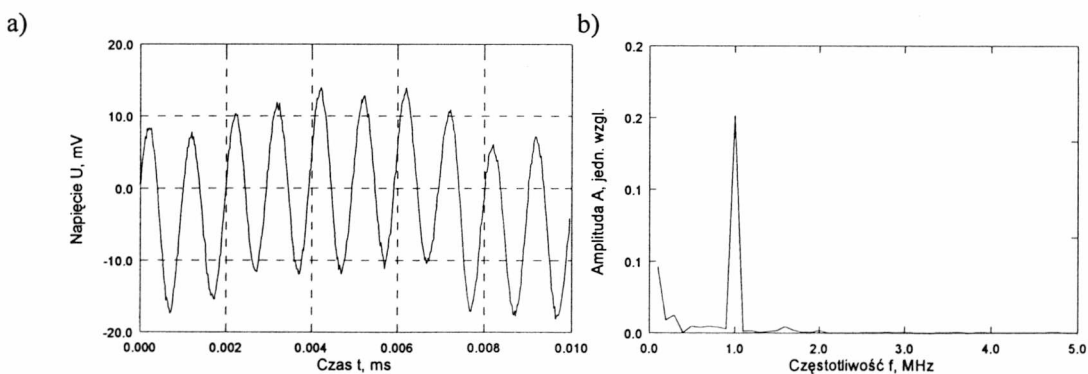
Rys. 5.5.41. Charakterystyki dla kabla PCC 17, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura ciekłego azotu

a) oscylogram ($\Delta U=100$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=794$ kHz)



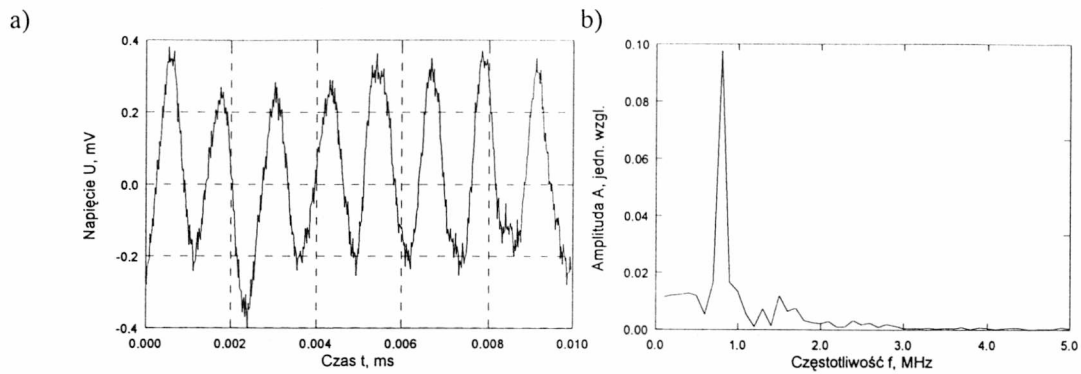
Rys. 5.5.42. Charakterystyki dla kabla PCC 17, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura pokojowa

a) oscylogram ($\Delta U=1.6$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)

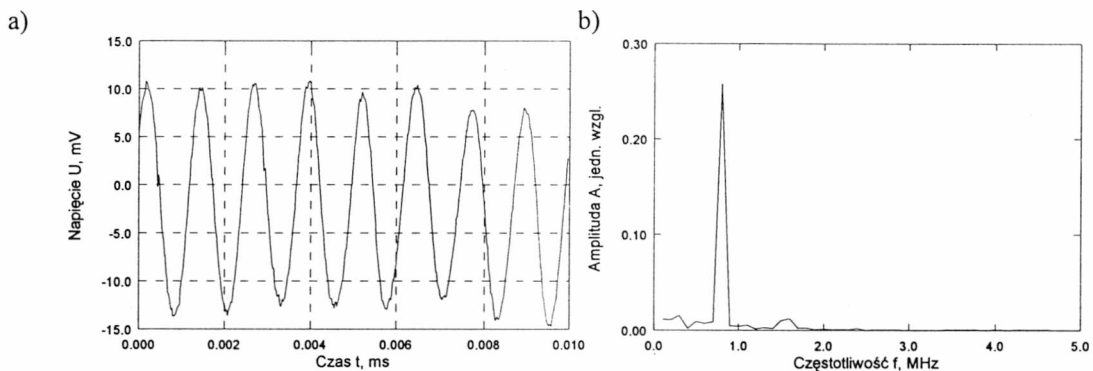


Rys. 5.5.43. Charakterystyki dla kabla PCC 17, nadajnik -PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu

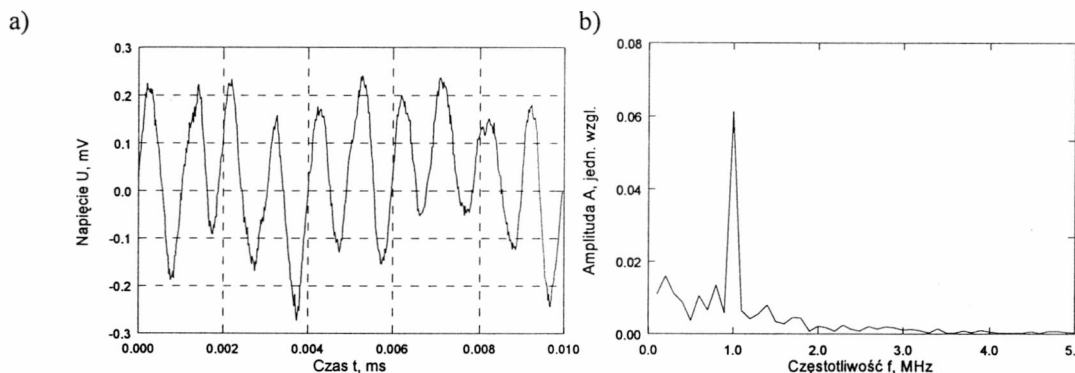
a) oscylogram ($\Delta U=23.3$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



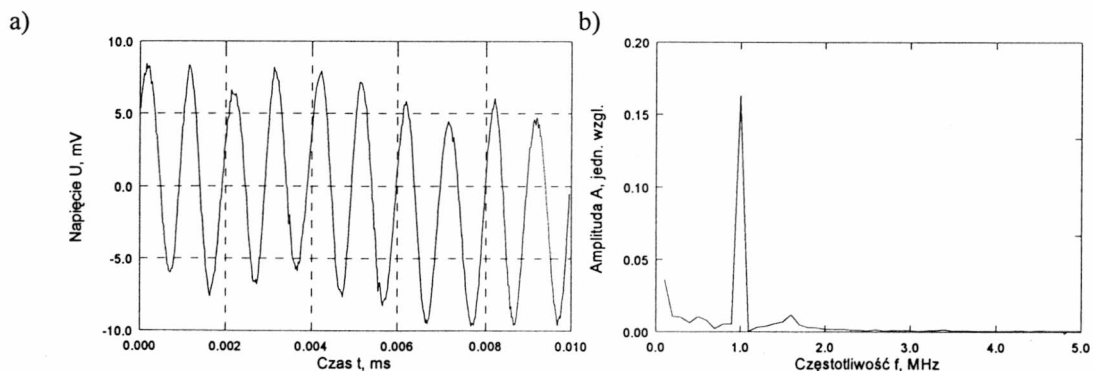
Rys. 5.5.44. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=0.9$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=819$ kHz)



Rys. 5.5.45. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik - PZT 0.8 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=23.8$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=794$ kHz)



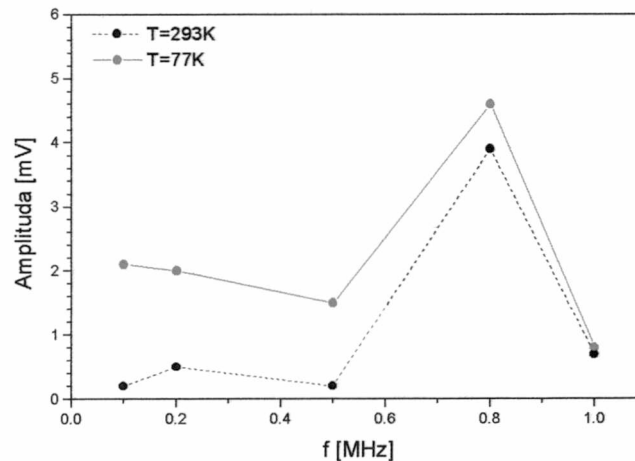
Rys. 5.5.46. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik PZT 1 MHz, temperatura pokojowa
a) oscylogram ($\Delta U=0.5$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)



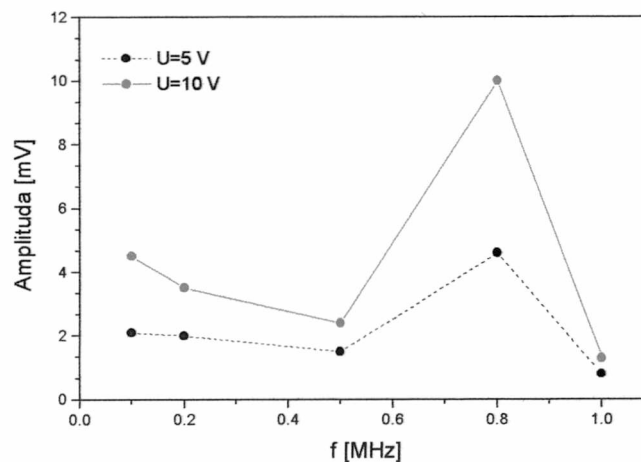
Rys. 5.5.47. Charakterystyki dla kabla PCC 18, nadajnik - PZT 1 MHz, temperatura ciekłego azotu
a) oscylogram ($\Delta U=14.4$ mV), b) widmo częstotliwościowe ($f_0=1000$ kHz)

Na rysunkach 5.5.48–5.5.55 przedstawiono charakterystyki częstotliwościowe czujników foliowych i przewodów PVDF otrzymane na podstawie zarejestrowanych oscylogramów odpowiedzi detektorów polimerowych na sygnał z generatora przebiegu sinusoidalnego przekazywany poprzez przetworniki PZT o różnych częstotliwościach.

Na rys. 5.5.48 pokazano zależność amplitudy sygnału zarejestrowanego przez foliowy czujnik PP2 dla różnych częstotliwości pomiarowych w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu. Nie jest możliwe jednoznaczne stwierdzenie przy jakiej częstotliwości czujnik wykazuje największą czułość, gdyż źródłem wzorcowych drgań były przetworniki rezonansowe, ale porównując amplitudy sygnałów dla pięciu badanych częstotliwości można zauważyć, że różnią się one między sobą. W przypadku czujnika foliowego (rys. 5.5.48 i 5.5.49) największa wartość amplitudy odbieranego sygnału odpowiada częstotliwości 800 kHz, zarówno w temperaturze pokojowej jak i ciekłego azotu. W zakresie częstotliwości do 500 kHz występują niewielkie zmiany wartości amplitud sygnałów dla poszczególnych częstotliwości, ale widoczna jest największa różnica między poziomem sygnałów zarejestrowanych w temperaturze ciekłego azotu i pokojowej.



Rys. 5.5.48. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik foliowy PP2 od częstotliwości w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu przy wymuszeniu 5V

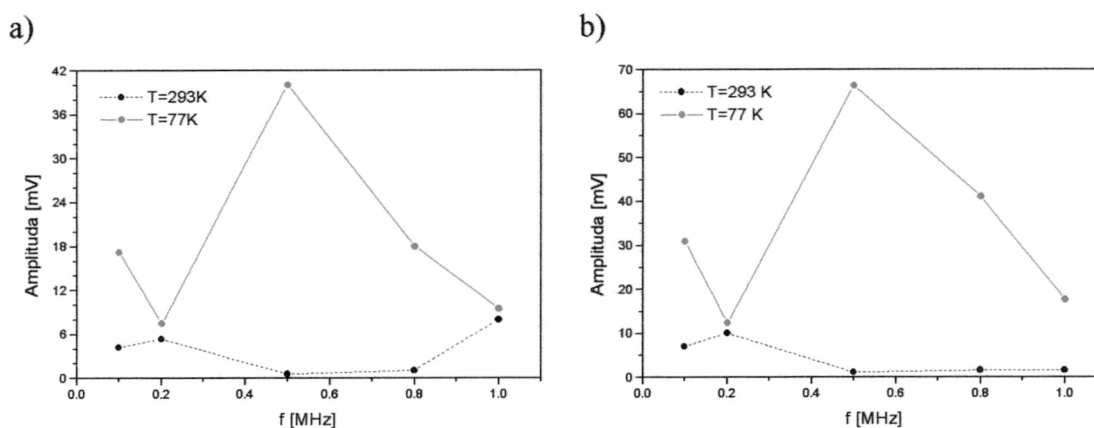


Rys. 5.5.49. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik foliowy PP2 od częstotliwości przy wymuszeniu: 5V i 10V w temperaturze ciekłego azotu

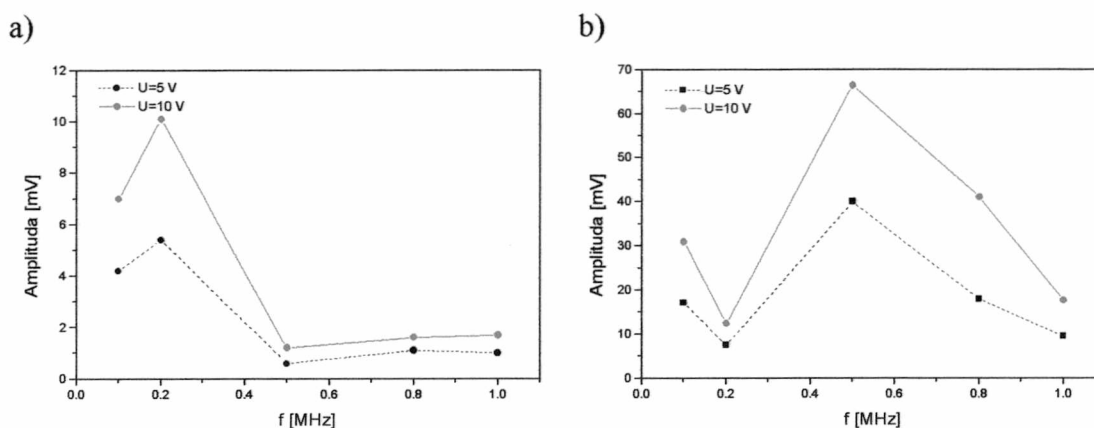
Na rys. 5.5.49 pokazano zmianę amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik przy zwiększeniu amplitudy wymuszenia sinusoidalnego z 5 V do 10 V. Widoczny jest wzrost wartości sygnału, szczególnie przy częstotliwości 800 kHz.

Charakterystyki czujników z przewodów PVDF przedstawiono na rys. 5.5.50 – 5.5.55. W większości przypadków amplitudy sygnałów zarejestrowanych przez nie są dużo większe niż zmierzone dla czujnika foliowego PP2, dla którego maksymalne wartości sygnałów nie przekraczały kilkunastu mV. Detektory z przewodów PVDF wykazują maksymalne wartości amplitud ponad kilkaset mV.

W przypadku czujnika PCC13 (rys. 5.5.50 i 5.5.51) największa wartość sygnału w temperaturze ciekłego azotu odpowiada 500 kHz, natomiast w temperaturze pokojowej maksimum amplitudy występuje dla 200 kHz. Przebieg zależności amplitudy odbieranego sygnału od częstotliwości jest podobny dla obu wartości amplitudy wymuszenia sinusoidalnego na generatorze (5V i 10V), co pokazano na rys. 5.5.51. Tak jak w przypadku folii PVDF, również dla czujnika PCC13 zmiana amplitudy sygnału wymuszającego spowodowała wzrost poziomu odbieranego sygnału.



Rys. 5.5.50. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC13 od częstotliwości w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu przy wymuszeniu: a) 5 V, b) 10 V

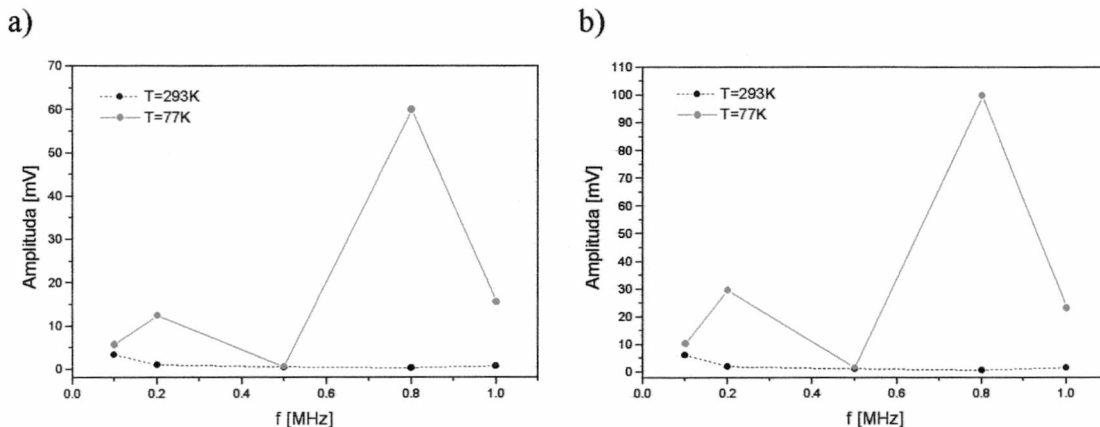


Rys. 5.5.51. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC13 od częstotliwości przy wymuszeniu: 5 V i 10 V w temperaturze: a) 293 K, b) 77 K

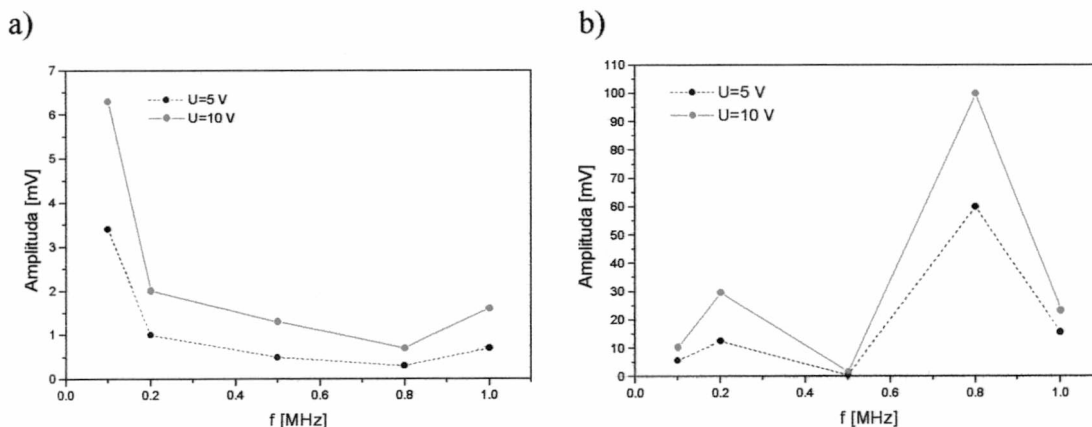
Kolejne charakterystyki przedstawione na rys. 5.5.52 – 5.5.55 otrzymano dla czujników PCC17 i PCC18. Maksymalne wartości amplitud zmierzone dla tych przetworników są rzędu kilkuset mV. Dla czujnika PCC17 częstotliwość, przy której występuje największa wartości sygnału, podobnie jak w przypadku detektora foliowego

PP2, wynosi 800 kHz. Niewielkie maksimum obserwowane jest również dla częstotliwości 200 KHz.

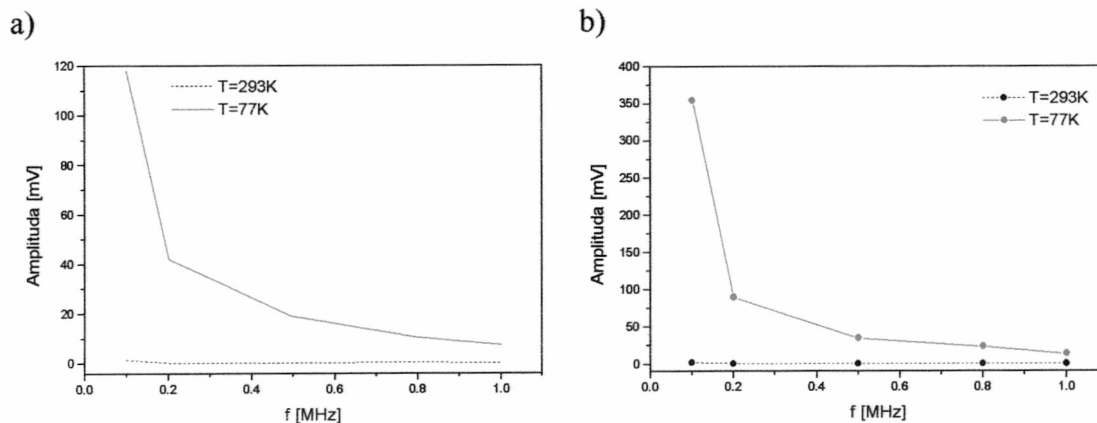
Detektor PCC18, w przeciwieństwie do innych czujników, wykazuje największą czułość dla częstotliwości 100 kHz i 200 kHz (rys. 5.5.54 – 5.55).



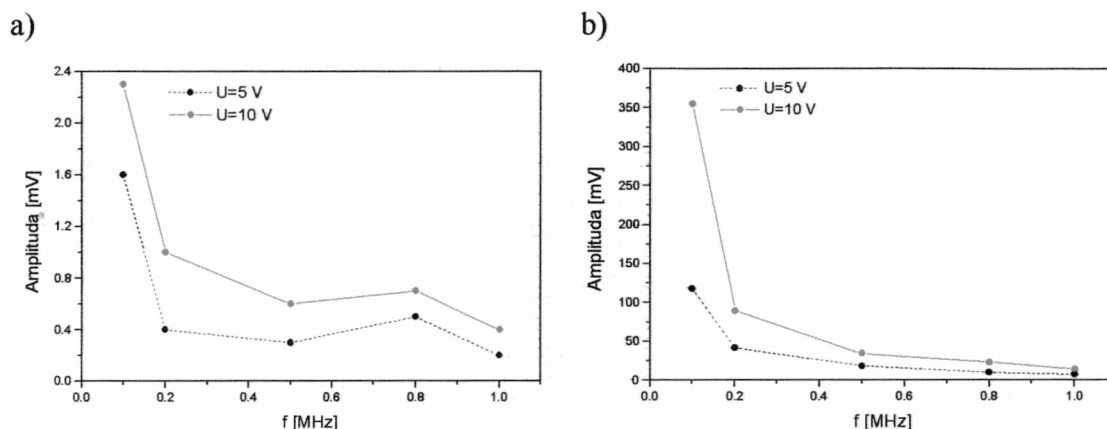
Rys. 5.5.52. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC17 od częstotliwości w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu przy wymuszeniu: a) 5 V, b) 10 V



Rys. 5.5.53. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC17 od częstotliwości przy wymuszeniu: 5 V i 10 V w temperaturze: a) 293 K, b) 77 K



Rys. 5.5.54. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC18 od częstotliwości w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu przy wymuszeniu: a) 5 V, b) 10 V



Rys. 5.555. Zależność amplitudy sygnału odbieranego przez czujnik PCC18 od częstotliwości przy wymuszeniu: 5 V i 10 V w temperaturze: a) 293 K, b) 77 K

Dla wszystkich badanych czujników widoczna jest wyraźna różnica między poziomem sygnału w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. Zmierzone w niskiej temperaturze napięciowe amplitudy odpowiedzi czujników są od kilku do kilkudziesięciu razy większe w tym przypadku. Wprawdzie nie wiadomo dokładnie jak niska temperatura wpływa na zachowanie czujników PZT, będących źródłem drgań, ale wstępne badania wykazały, że powoduje ona osłabienie emitowanego sygnału. Można więc stwierdzić, że wzrost wartości sygnałów odbieranych przez czujniki polimerowe jest związany ze wzrostem ich czułości w temperaturze ciekłego azotu.

Najistotniejszym wnioskiem z przeprowadzonych badań jest to, że przetworniki polimerowe z PVDF mogą odbierać sygnały w niskich temperaturach, w szerokim zakresie częstotliwości. Ponadto, jak wykazują oscylogramy odpowiedzi na sygnał wymuszenia sinusoidalnego oraz widma częstotliwościowe, sygnały zarejestrowane przez czujniki w ciekłym azocie są mniej zniekształcone niż te zmierzone w temperaturze pokojowej.

Wyniki pomiarów potwierdzają tezę, że PVDF może być wykorzystany do detekcji sygnałów w niskich temperaturach.

5.6. Wykorzystanie polifluorku winylidenu do detekcji sygnałów emisji akustycznej (EA) w niskich temperaturach

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania czujników z polifluorku winylidenu w temperaturach kriogenicznych przeprowadzono badania, w których wybrane próbki piezoelektrycznych przewodów i folii PVDF (o parametrach podanych w rozdz. 5.5) wykorzystano do detekcji sygnałów emisji akustycznej generowanej z materiałów nadprzewodzących.

5.6.1. Metoda emisji akustycznej

Technika emisji akustycznej (EA) jest powszechnie stosowana do badań różnorodnych materiałów i zjawisk w nich zachodzących. Znalazła ona również wykorzystanie w badaniach niskotemperaturowych jako narzędzie diagnostyki materiałów nadprzewodzących. Wyniki wielu doświadczeń przeprowadzonych na nadprzewodnikach klasycznych i wysokotemperaturowych wskazują jednoznacznie, że podczas osiągania przez nie stanu krytycznego, związanego z przekroczeniem parametrów krytycznych, takich jak temperatura, pole magnetyczne czy wartość prądu, następuje generowanie impulsów akustycznych [23, 29, 30, 99, 102]. Charakter emisji akustycznej jest ponadto powiązany z parametrami nadprzewodzącymi próbek i w zależności od ich wartości ma specyficzny rozkład.

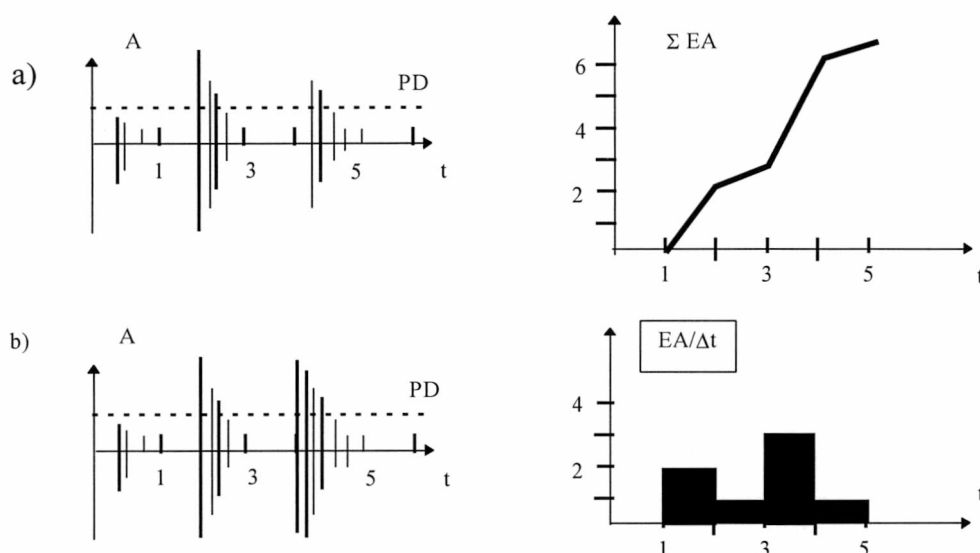
Technika emisji akustycznej (EA), jako niekonwencjonalny sposób badania, może stanowić doskonałe uzupełnienie tradycyjnych metody pomiarowych właściwości nadprzewodników. Dostarczyć ona może także dodatkowych argumentów w dyskusji mechanizmu nadprzewodnictwa, szczególnie w ceramicznych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych.

Do najczęściej stosowanych materiałów na czujniki wykorzystywane w technice emisji akustycznej należą piezoelektryki typu PZT - tytaniano-cyrkoniany ołowiowe z różnymi domieszkami, charakteryzujące się wysokim współczynnikiem piezoelektrycznym d_{33} około 300-400 pC/N [32]. Wadami takich detektorów są stosunkowo duże rozmiary, mała wytrzymałość mechaniczna (kruchłość) i brak odporności na szok termiczny. Kłopotliwe jest także zbudowanie detektorów szerokopasmowych, co jest szczególnie ważne przy badaniach nadprzewodników. Wad tych pozbawione są piezoelektryki polimerowe, takie jak polifluorek winylidenu.

5.6.2. Parametry emisji akustycznej

Emisja akustyczna jest metodą badań nieniszczących. Nie jest konieczne doprowadzenie energii z zewnątrz do badanego układu. Polega ona na rejestracji sygnałów akustycznych, docierających ze źródła emisji do przetwornika akustoelektrycznego. Impulsy te są potem kształtowane elektronicznie, aby odciąć szumy tła i wzmocnić sygnały istotne. Mierzonymi parametrami emisji akustycznej były tempo i suma impulsów EA.

Sumę EA (ΣN) definiuje się jako zliczanie w przyjętym przedziale czasowym kolejnych sygnałów, których amplituda przekracza ustalony poziom dyskryminacji PD. Tempo (gęstość) emisji akustycznej ($N/\Delta t$) określone jest przez liczbę zliczeń sygnałów o amplitudach przekraczających poziom dyskryminacji w przyjętej jednostce czasu, najczęściej od 0.01 do 10 s. Na rys. 5.6.1. przedstawiono w sposób poglądowy definicje sumy i tempa emisji akustycznej.



Rys. 5.6.1. Poglądowy sposób określenia: a) sumy, b) tempa EA; A-amplituda sygnału, PD- poziom dyskryminacji, ΣEA –suma emisji akustycznej, $EA/\Delta t$ - tempo emisji akustycznej [105]

5.6.3. Badany materiał

Do pomiarów emisji akustycznej wykorzystano ceramiczny nadprzewodnik wysokotemperaturowy $YBa_2Cu_3O_x$ z 20% wag. zawartością srebra [148]. Charakterystyczne dla tej próbki parametry nadprzewodzące, zmierzone w temperaturze 77 K i w zerowym polu magnetycznym wynosiły:

- temperatura krytyczna $T_c=90$ K,
- szerokość przejścia temperaturowego $\Delta T_c=2.5$ K,
- krytyczna gęstość prądu $j_c=20$ Acm⁻².

Znajomość tych parametrów umożliwia powiązanie otrzymanych wyników emisji akustycznej ze stanem nadprzewodnika podczas przechodzenia z obszaru nadprzewodzącego do normalnego (przy przekraczaniu parametrów krytycznych).

W doświadczeniu sygnały emisji akustycznej mierzono przy wykorzystaniu czujnika z przewodu PVDF (próbka PCC17 i PDA16) oraz piezoelektrycznej folii PVDF.

Detektory piezopolimerowe mocowano do powierzchni próbki nadprzewodnika, starając się zapewnić dobry docisk. W celu wyeliminowania tłumienia sygnałów na styku pomiędzy czujnikiem a badanym materiałem zastosowano smar silikonowy, który spełniał rolę sprzęgacza akustycznego.

Pomiar emisji akustycznej polegał na rejestrowaniu sygnałów akustycznych w funkcji czasu podczas wzrostu temperatury nadprzewodnika od temperatury ciekłego azotu do wartości powyżej temperatury krytycznej (przejście temperaturowe nadprzewodnika).

Wszystkie pomiary emisji akustycznej wykonano dla okresu próbkowania 0.1 s, przy wzmocnieniu sygnału 20-55 dB.

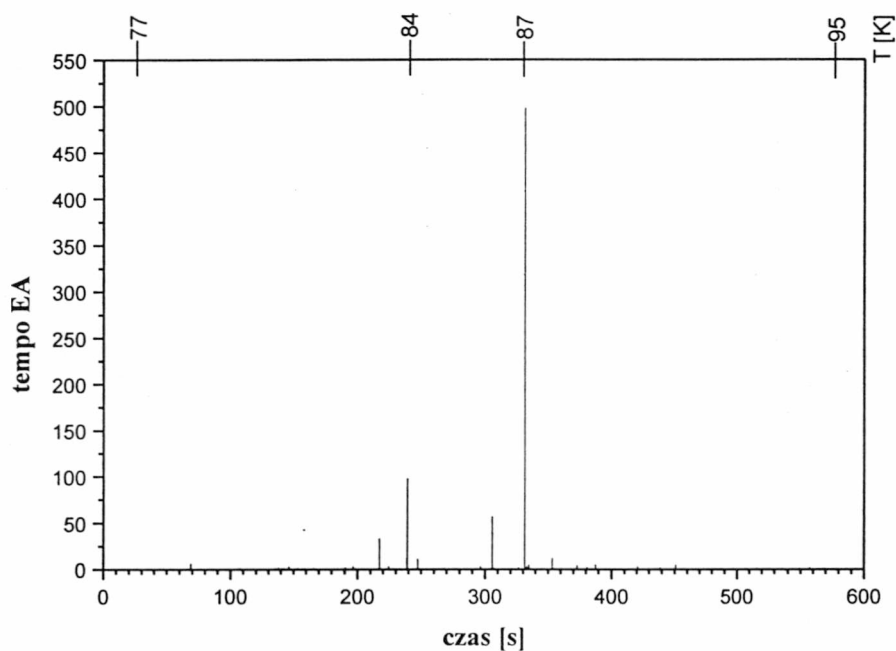
W eksperymencie EA mierzona była w stanie bezprądowym i dla przypadku, w którym przez próbkę przepływał prąd o niewielkiej wartości, dużo mniejszej od krytycznej.

Wyniki pomiarów EA przy wykorzystaniu detektora PCC17 przedstawiono na rys.5.6.2 – 5.6.20.

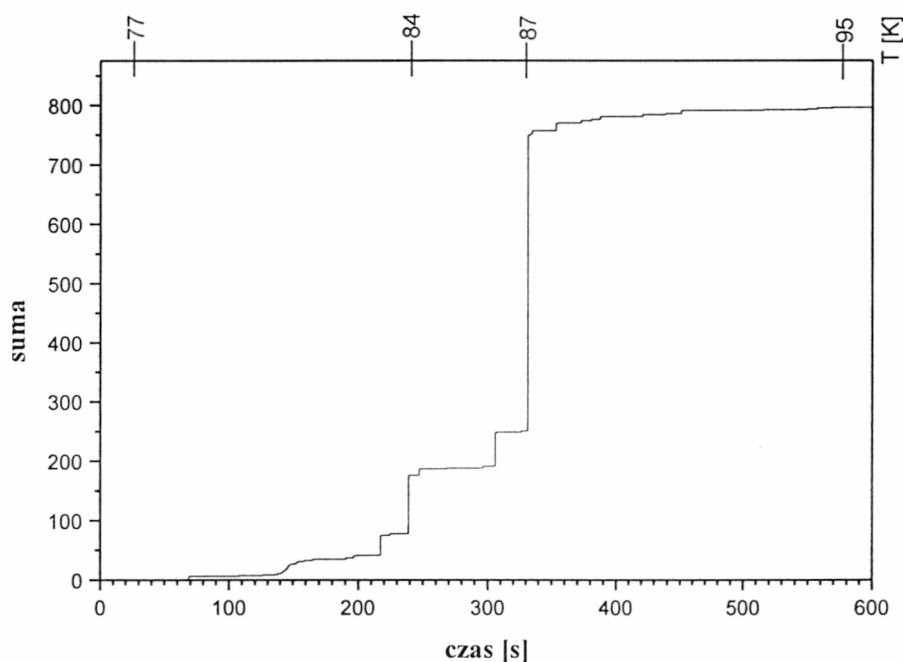
5.6.4. Wyniki pomiarów emisji akustycznej za pomocą piezopolimerowych detektorów z PVDF

Na rys. 5.6.2 - 5.6.6 przedstawiono EA zarejestrowaną przez czujnik z przewodu PVDF (typ PCC17) podczas ogrzewania nadprzewodnika od temperatury wrzenia ciekłego azotu do temperatury powyżej jego temperatury krytycznej. Zachodzi wtedy przejście temperaturowe nadprzewodnika ze stanu nadprzewodnictwa do stanu normalnego. Na rys. 5.6.2 i 5.6.3 pokazano tempo i sumę EA zmierzoną przy różnym umieszczeniu czujnika na próbce (z boku i w środku nadprzewodnika).

a)

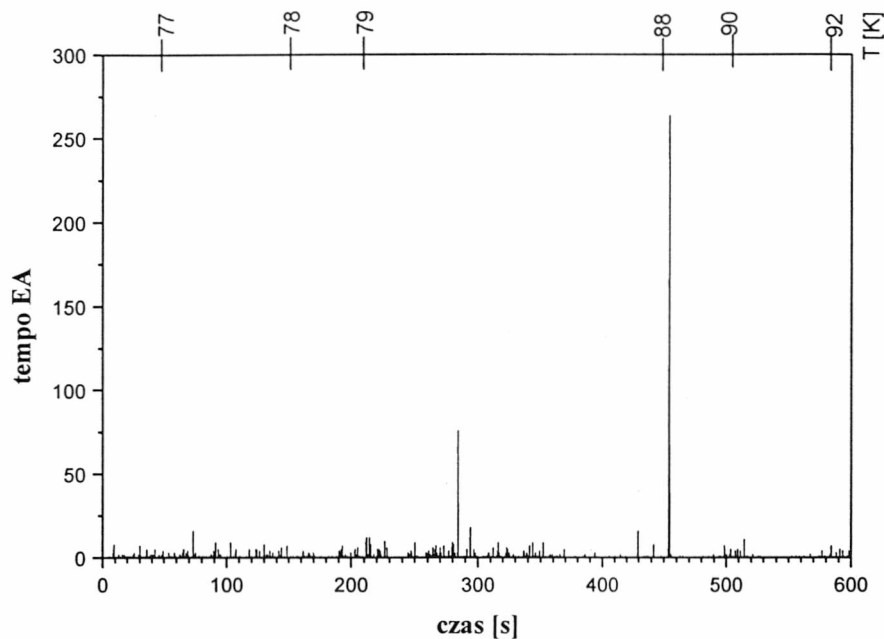


b)

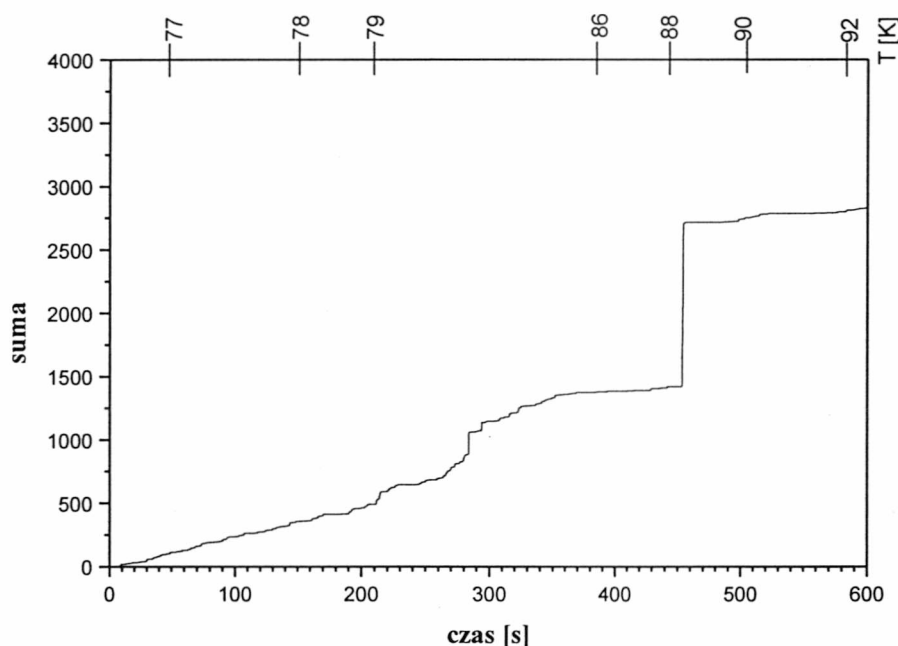


Rys. 5.6.2. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor – przewód PVDF PCC17 umieszczony z boku próbki. Próg dyskryminacji 2.0 V, wzmocnienie 20 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.

a)



b)

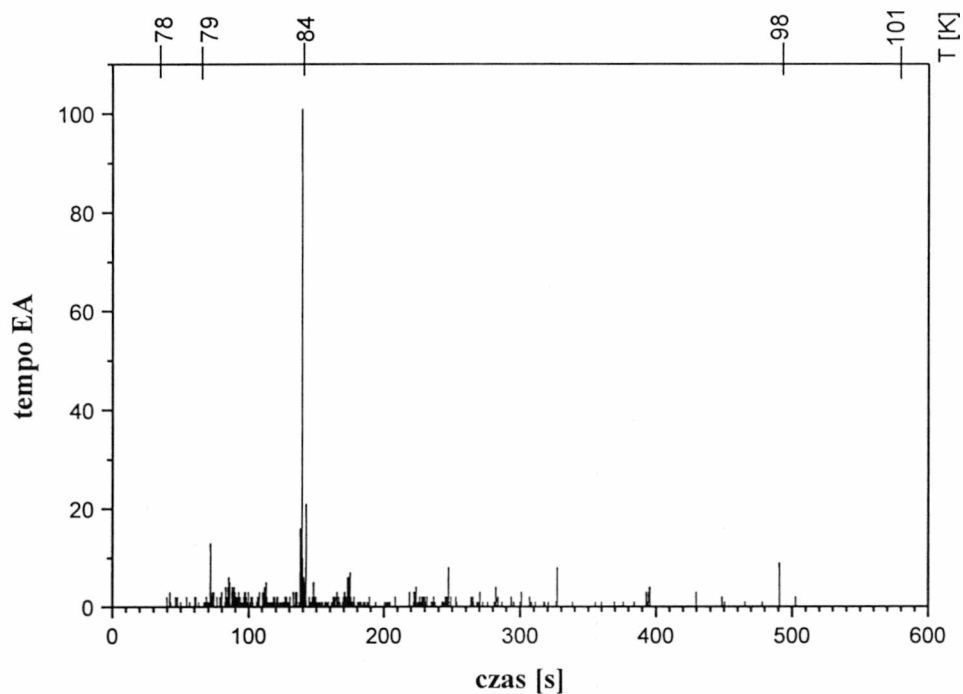


Rys. 5.6.3. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor – przewód PVDF PCC17 umieszczony w środku próbki. Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmacnienie 30 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.

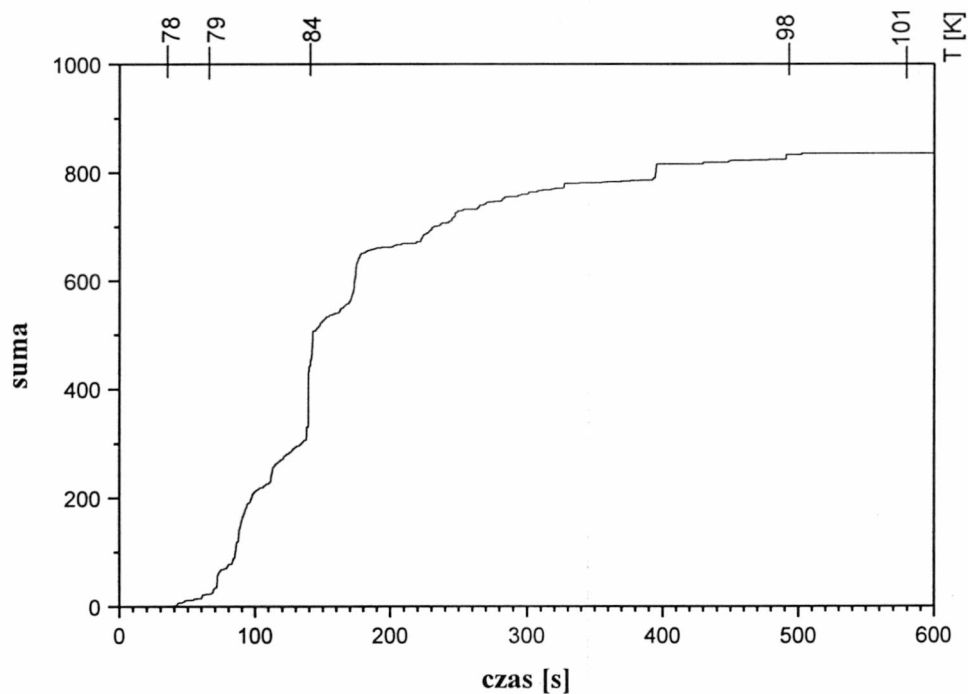
Przedstawione powyżej rysunki dotyczyły pomiarów emisji akustycznej zanotowanej w stanie bezprądowym. Na rys. 5.6.4-5.6.5 pokazano przykładowe wyniki zmierzonej emisji akustycznej, gdy przez badaną próbkę nadprzewodnika przepływał prąd $I=100$ mA (wartość prądu była dużo mniejsza od krytycznego prądu próbki). Rozkład tempa i sumy EA na rys. 5.6.4 zmierzono bez osuszania detektora i próbki po wcześniejszym pomiarze. Można zauważyć, że tempo i suma EA są mniejsze niż w stanie bezprądowym (rys. 5.6.3). Wynika to prawdopodobnie z faktu, że przepływ prądu może powodować pojawienie się początkowo stanu normalnego w obszarach o najgorszych właściwościach nadprzewodzących, skąd następuje jego rozbudowywanie wokół słabych miejsc, jakimi są np. styki międzyziarnowe. Ten powolny przestrzenny

rozwój stanu normalnego nie powoduje tak gwałtownej relaksacji sieci krystalicznej materiału nadprzewodzącego jak podczas przejścia temperaturowego bez przepływu prądu, a tym samym nie generuje tak wielu sygnałów emisji akustycznej.

a)

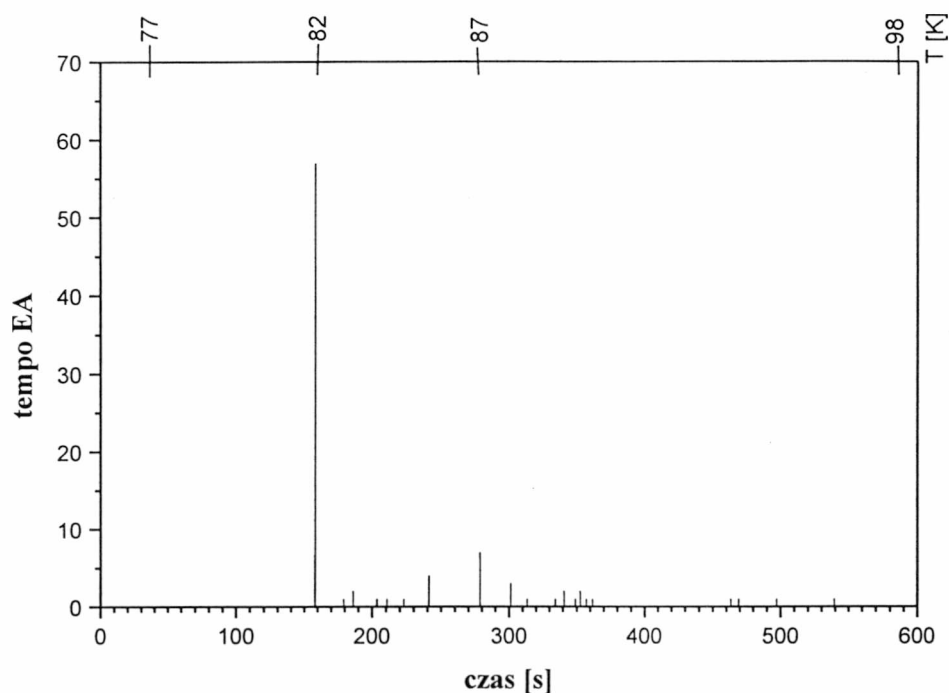


b)

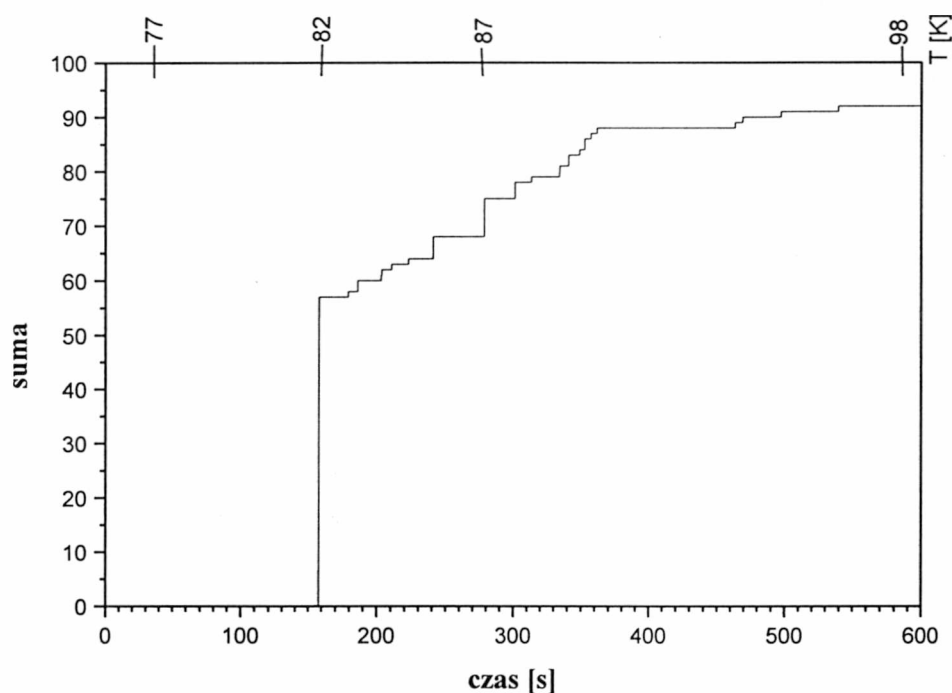


Rys. 5.6.4. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor – przewód PVDF PCC17 umieszczony w środku próbki. Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmacnienie 40 dB, III cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=100$ mA.

a)



b)

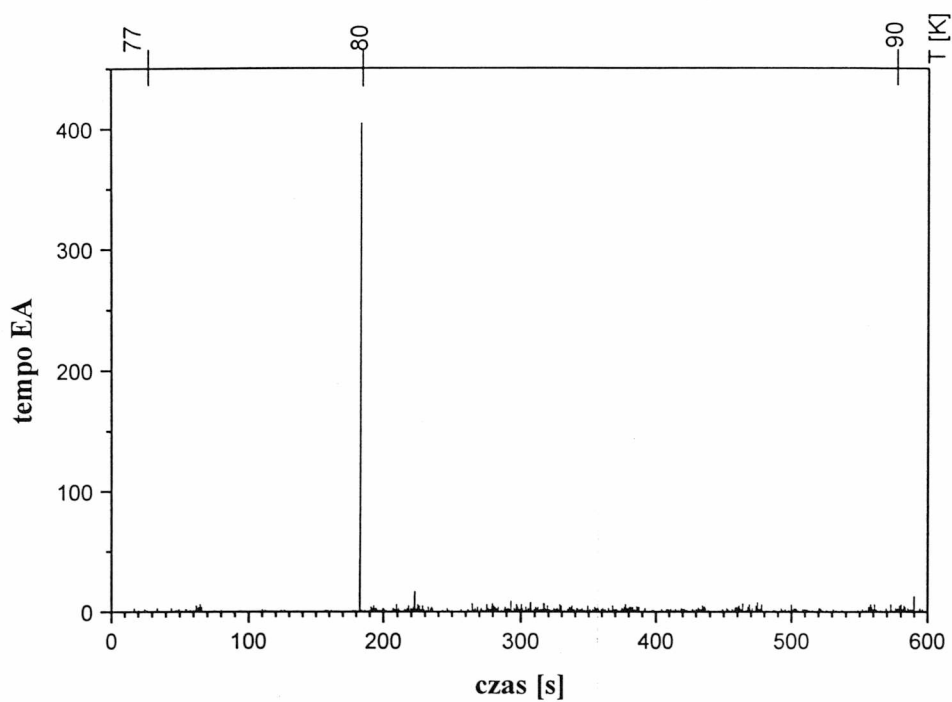


Rys. 5.6.5. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma.

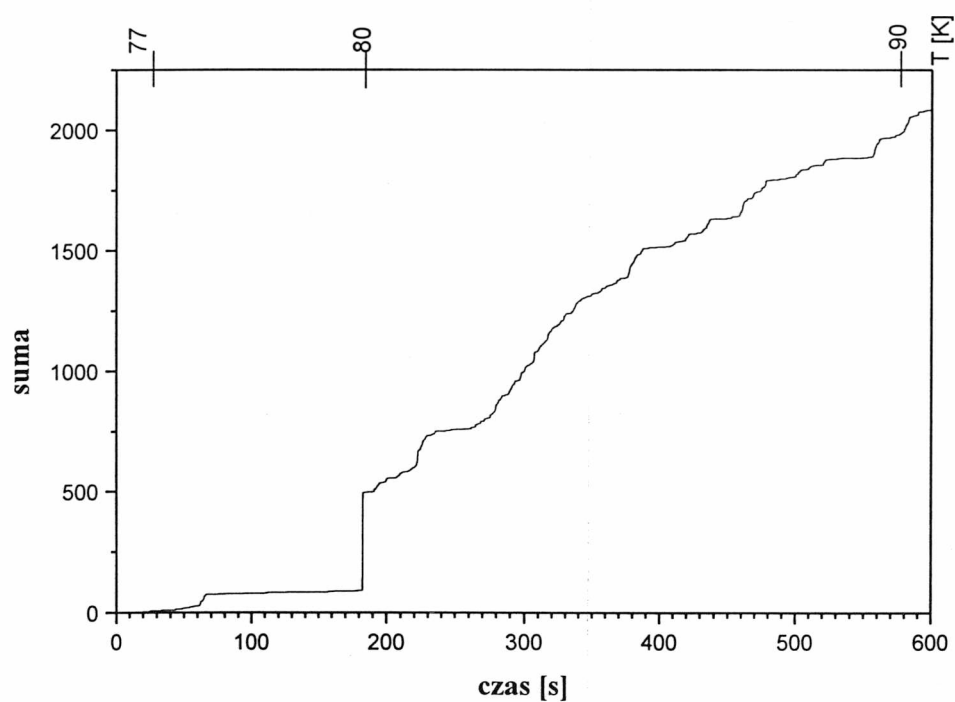
Detektor – przewód PVDF PCC17 umieszczony w środku próbki. Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmocnienie 45 dB, III cykl pomiarowy, 2 pomiar, $I=100$ mA.

Na rys. 5.6.6 przedstawiono emisję akustyczną zmierzoną podczas przepływu przez próbkę prądu o wartości 200 mA. W stosunku do pomiarów otrzymanych dla przepływu prądu 100 mA widoczne jest przesunięcie pojawienia się sygnałów EA w stronę niższej temperatury (80 K), co jest zgodne z wynikami badań EA za pomocą detektorów ceramicznych PZT [23, 29, 30, 99, 102].

a)



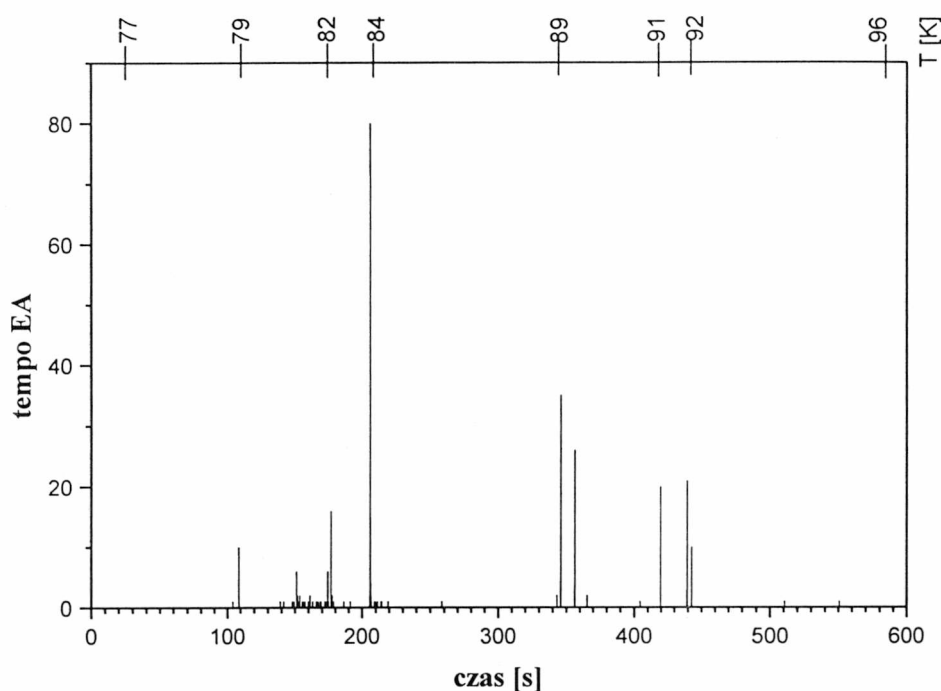
b)



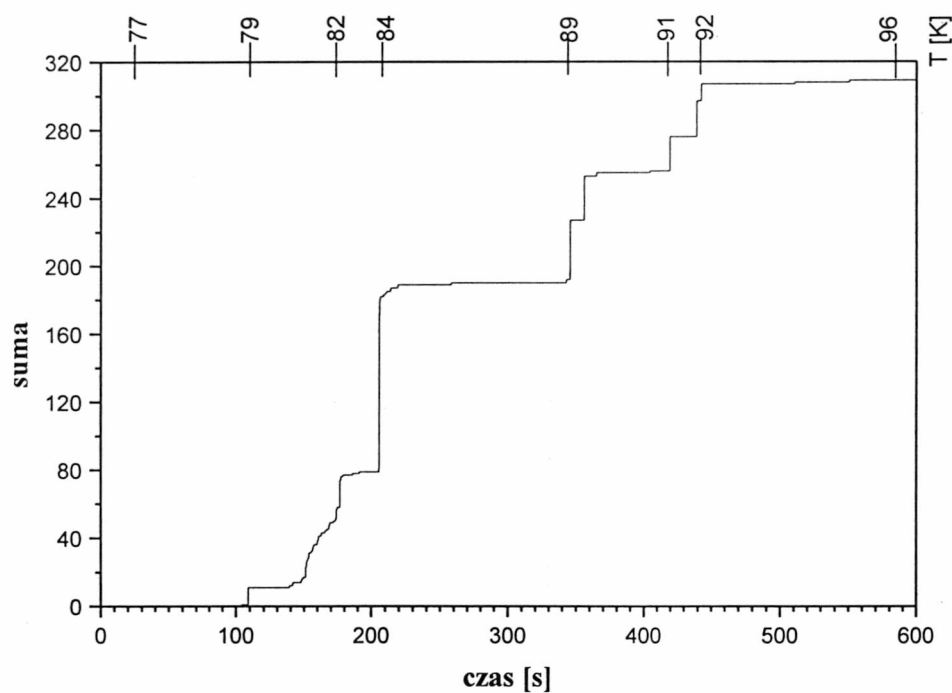
Rys. 5.6.6. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\% \text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor – przewód PVDF PCC17 umieszczony w środku próbki. Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmacnienie 45 dB, II cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=200 \text{ mA}$.

Na kolejnych wykresach 5.6.7-5.6.9 przedstawiono pomiary EA przy wykorzystaniu detektora z przewodu PDA16.

a)



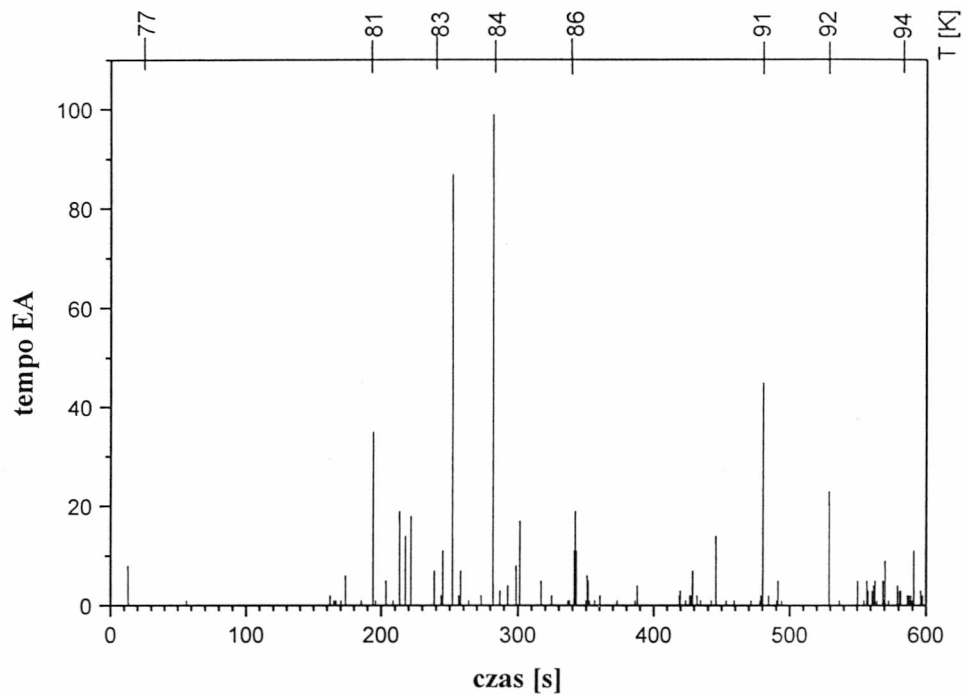
b)



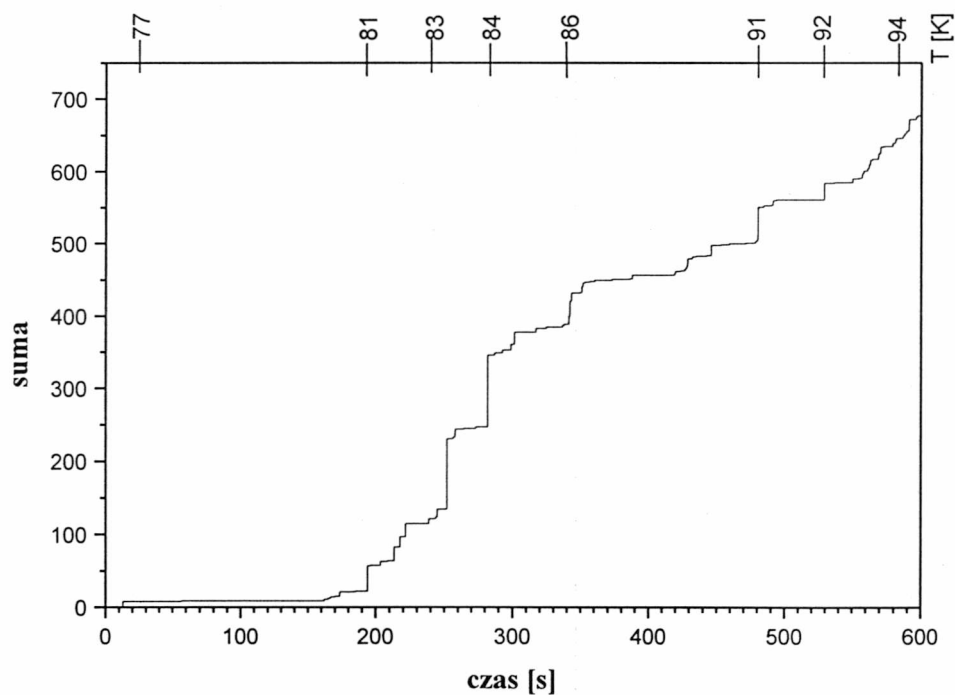
Rys. 5.6.7. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+20\%\text{Ag}}$: a) tempo, b) suma.
 Detektor - przewód PVDF PDA16. Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmacnienie 30 dB, I cykl pomiarowy,
 1 pomiar, $I=0$ mA.

Emisja akustyczna przedstawiona na wykresie 5.6.7 zarejestrowana przez detektor PDA16, wykazuje podobny charakter jak zarejestrowana przez czujnik PCC17 (rys. 5.6.2-5.6.6). W obu przypadkach najbardziej znaczące sygnały akustyczne obserwowane są bezpośrednio przed przejściem nadprzewodzącym ($T_c=90$ K), z tym że intensywność EA jest większa dla czujnika PCC17.

a)



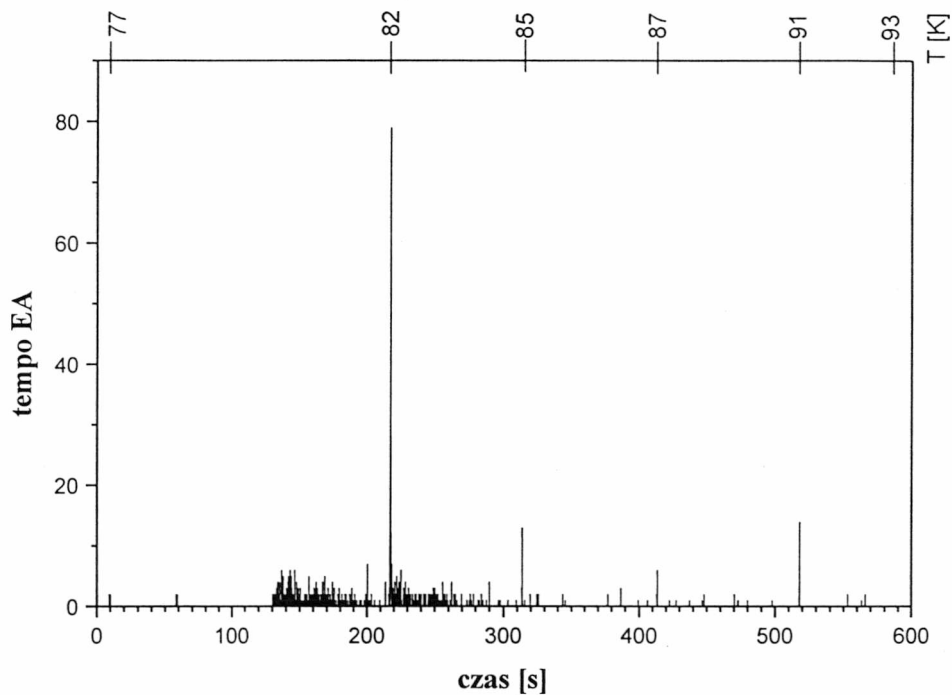
b)



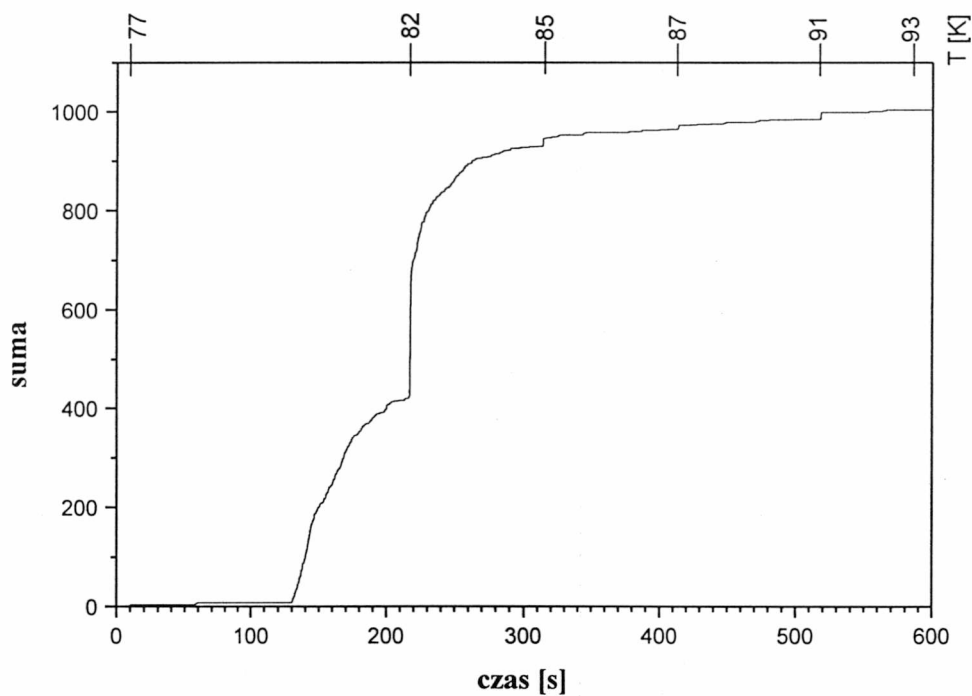
Rys. 5.6.8. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma.
 Detektor - przewód PVDF PDA16. Próg dyskryminacji 0.9 V, wzmacnienie 45 dB, 1 cykl pomiarowy,
 2 pomiar, $I=0$ mA.

Wykresy przedstawione na rys. 5.6.8 otrzymano z pomiarów w tym samym cyklu, co zaprezentowane na rys. 5.6.7, ale próbka w przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, nie była suszona przed pomiarem. Mimo to rozkład EA jest bardzo powtarzalny, co może świadczyć o niewielkim wpływie wilgoci, powstałej przy ponownym zanurzeniu detektora po pierwszym pomiarze (rys. 5.6.7), na czułość czujnika.

a)



b)

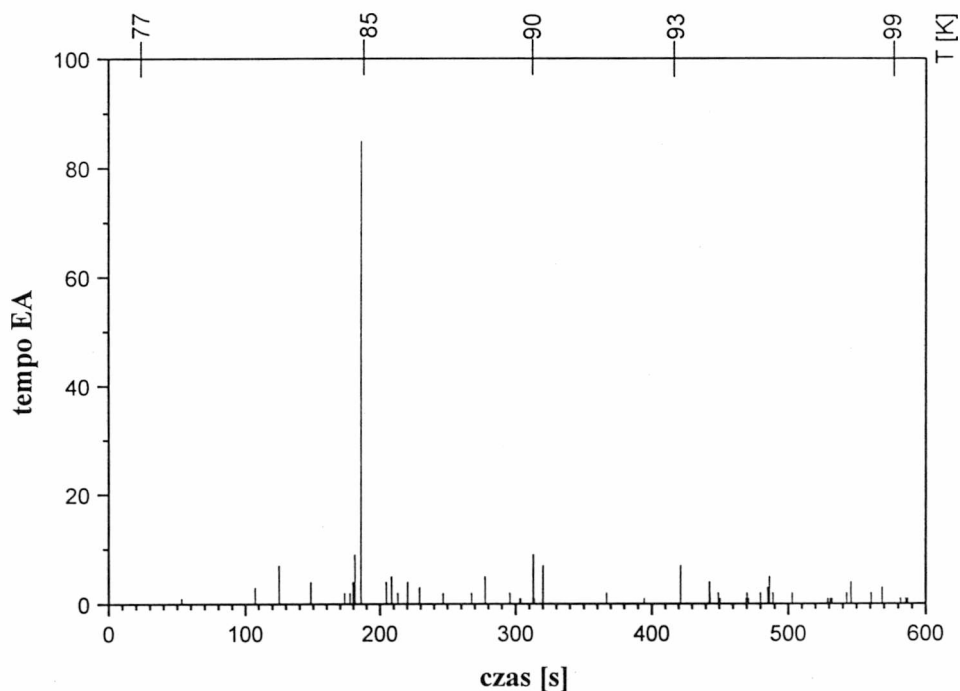


Rys. 5.6.9. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor - przewód PVDF PDA16. Próg dyskryminacji 1.5 V, wzmocnienie 40 dB, II cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=100$ mA.

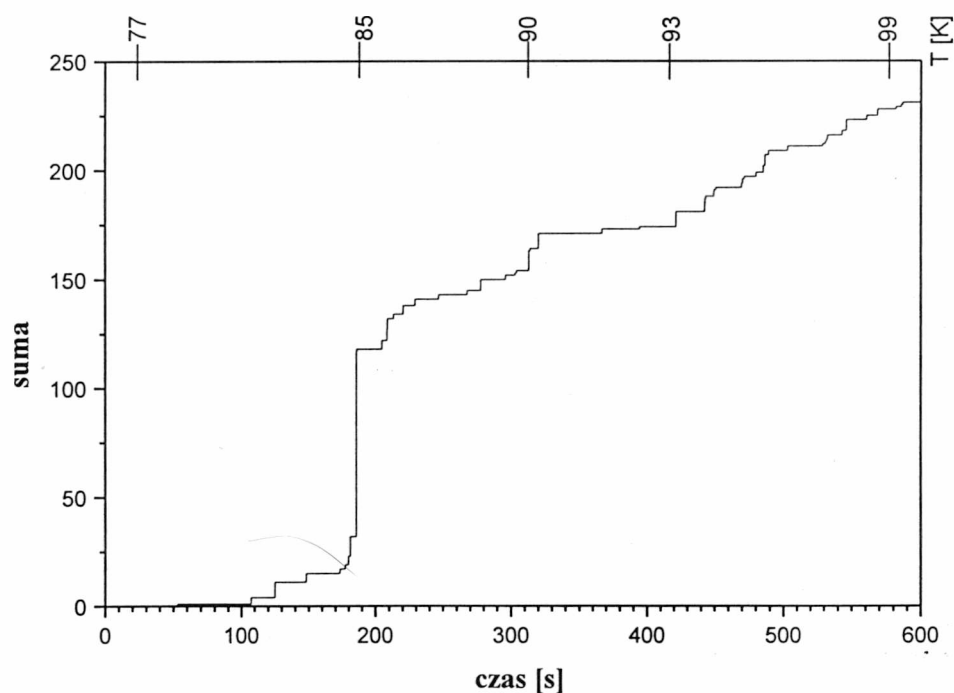
Na rys. 5.6.9 przedstawiono emisję akustyczną zarejestrowaną przez detektor PDA16 podczas przejścia temperaturowego próbki nadprzewodnika, przez który przepływał prąd 100 mA. W porównaniu ze stanem bezprądowym (rys. 5.6.7–5.6.8) największe impulsy EA wystąpiły w nieco niższej temperaturze. Wyraźny wzrost sumy zliczanych impulsów akustycznych można zaobserwować w pobliżu temperatury 80 K.

Przykładowe rozkłady tempa i sumy EA zaobserwowane przy zastosowaniu czujnika z folii PVDF (nr PP2) pokazano na rys. 5.6.10–5.6.11.

a)



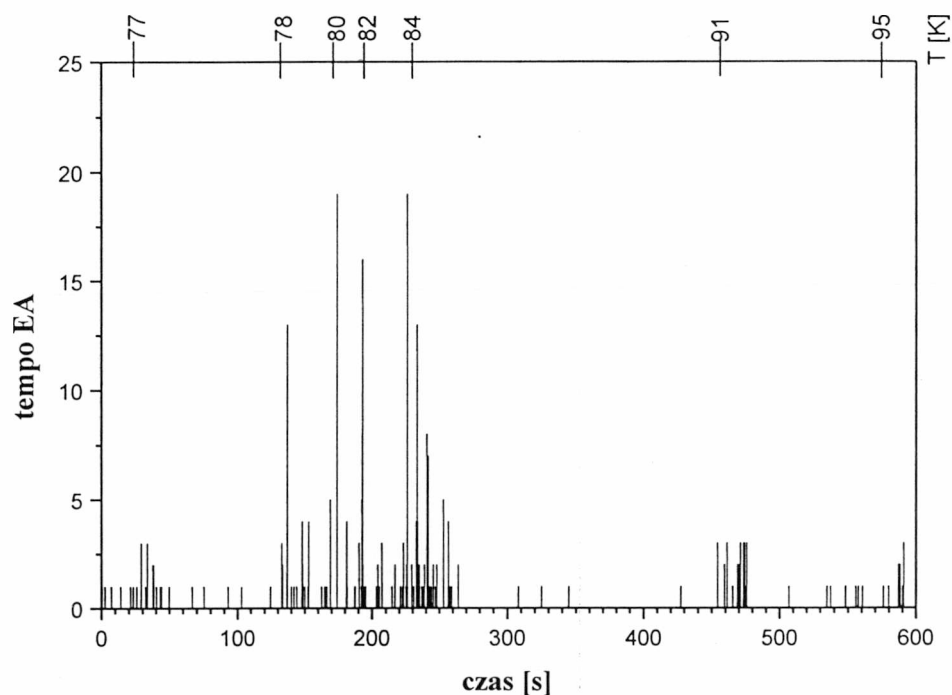
b)



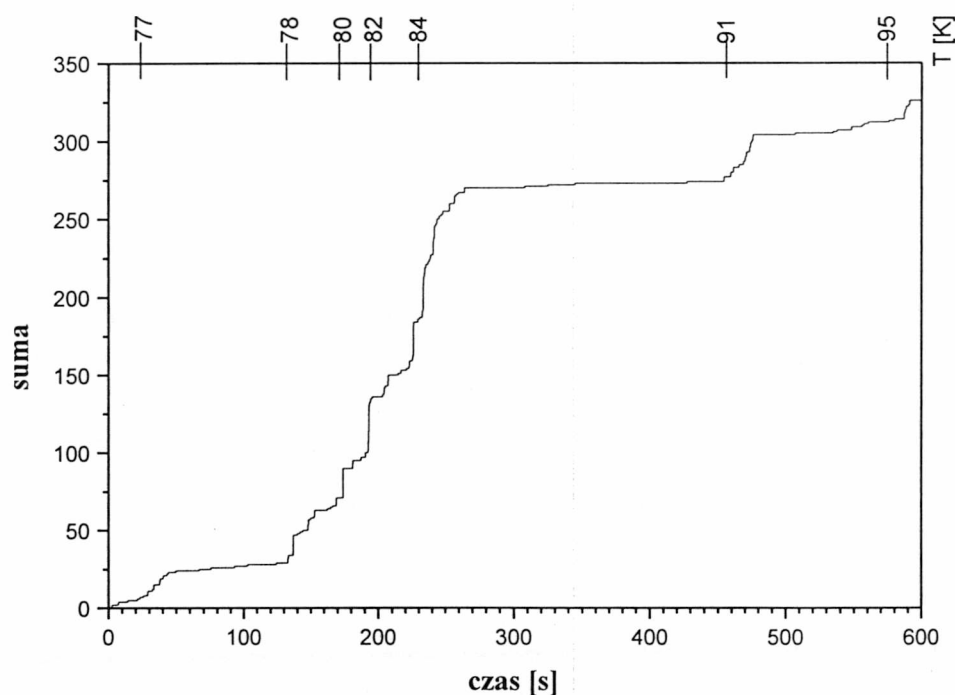
Rys. 5.6.10. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor - folia PVDF (PP2). Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmacnienie 55dB, I cykl pomiarowy, I pomiar, $I=0$ mA.

Występujący na rys. 5.6.10 rozkład temperaturowy EA jest podobny do zarejestrowanego przez czujniki z przewodu PVDF (PCC17 i PDA16), ale intensywność emisji jest mniejsza, mimo że zastosowano większe wzmacnienie sygnałów.

a)



b)

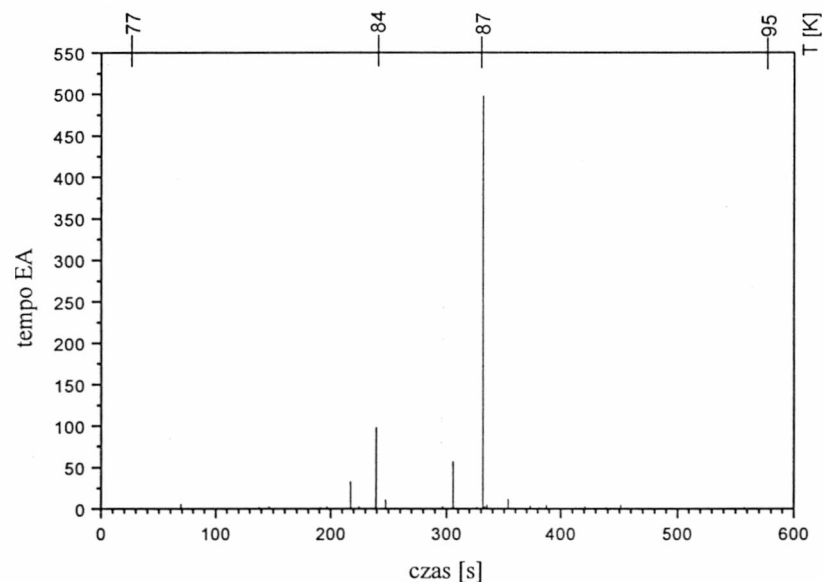


Rys. 5.6.11. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) tempo, b) suma. Detektor - folia PVDF (PP2). Próg dyskryminacji 1.0 V, wzmocnienie 55dB, II cykl pomiarowy, 2 pomiar, $I=0$ mA.

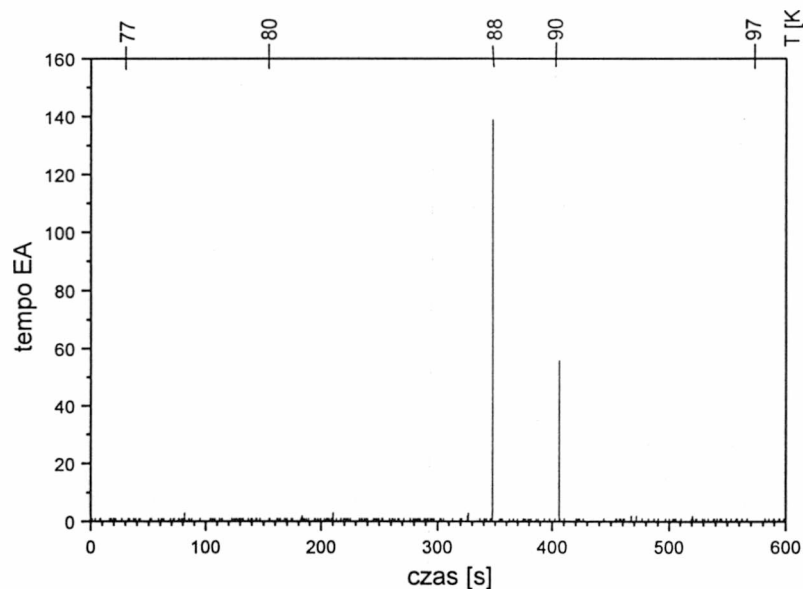
Rys. 5.6.11 ilustruje wyniki otrzymane dla próbki nadprzewodnika i detektora nie osuszonego przed pomiarem, dlatego w stosunku do EA przedstawionej na rys. 5.6.10 (próbka osuszona przed pomiarem), tempo emisji akustycznej jest mniejsze. Widoczna jest jednak powtarzalność rozkładu temperaturowego. Duża grupa zliczeń impulsów występuje przed osiągnięciem przez nadprzewodnik temperatury krytycznej, mniejsza – w czasie przejścia temperaturowego.

W celu pełniejszej oceny otrzymanych wyników emisji akustycznej, zarejestrowanej przez detektory piezopolimerowe podczas przejścia temperaturowego próbki nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+20\%}\text{Ag}$, odniesiono je do tych, jakie uzyskano przy użyciu standardowych ceramicznych przetworników. Na rys. 5.6.12–5.6.13 przedstawiono przykładowe przebiegi EA otrzymane z czujnika PZT i PVDF dla tej samej próbki nadprzewodnika, przy zachowaniu tych samych warunków pomiarowych (szybkość narostu temperatury, czas pomiaru, wartość przepływającego przez próbkę prądu).

a)



b)



Rys. 5.6.12. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x+20\%}\text{Ag}$: a) detektor – przewód PVDF (PCC17), próg dyskryminacji 2.0 V, wzmacnienie 20 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.

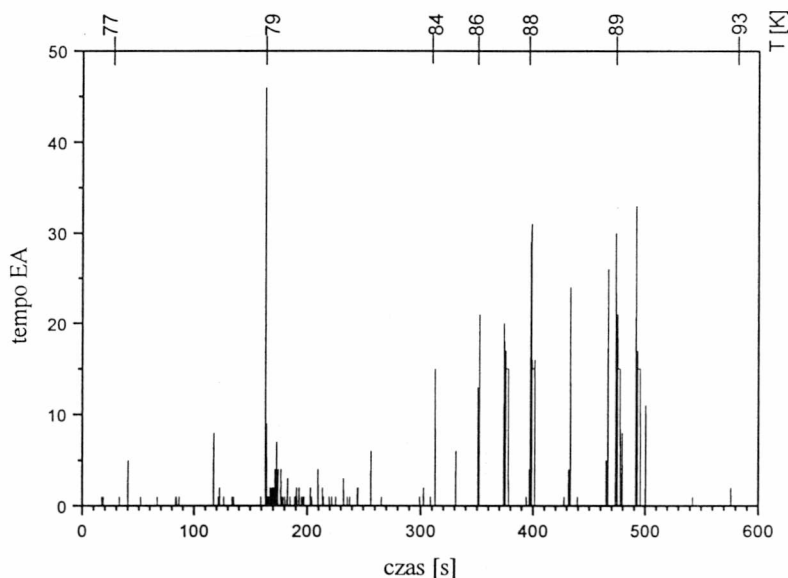
b) detektor – PZT 200 kHz, próg dyskryminacji 0.5 V, wzmacnienie 55 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.

Można zauważyć duże podobieństwo rozkładu EA zarejestrowanej przez detektor PZT i polimerowy. W obu przypadkach największe sygnały emisji akustycznej występują tuż przed osiągnięciem przez nadprzewodnik temperatury krytycznej ($T_c=90$ K).

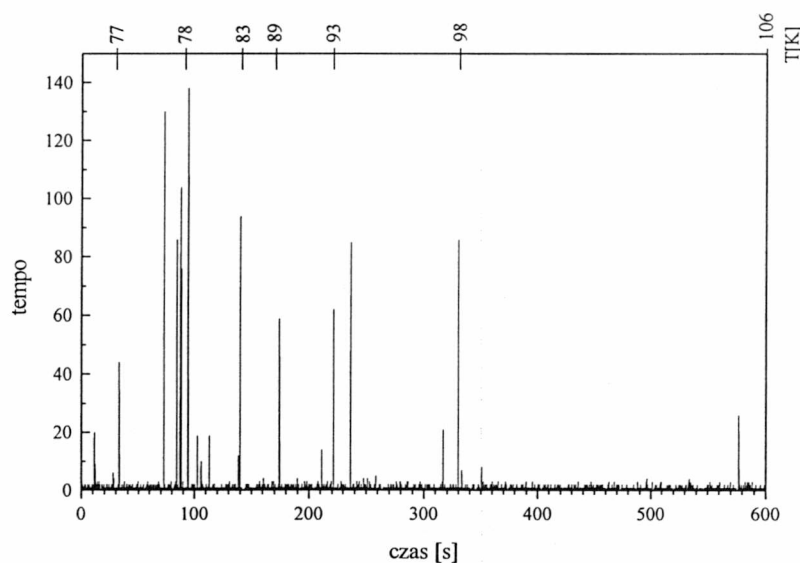
Jednak w widmie sygnałów otrzymanym z przetwornika z PVDF występuje więcej impulsów pomimo zastosowania czterokrotnie większego progu dyskryminacji (2 V) i ponad dwukrotnie mniejszej wartości wzmocnienia w stosunku do czujnika PZT.

Na rys. 5.6.14 przedstawiono tempo EA zarejestrowane przez detektor polimerowy (PDA16) i ceramiczny PZT (200 kHz). Również w tym przypadku można zauważyć podobieństwo tempa EA.

a)



b)



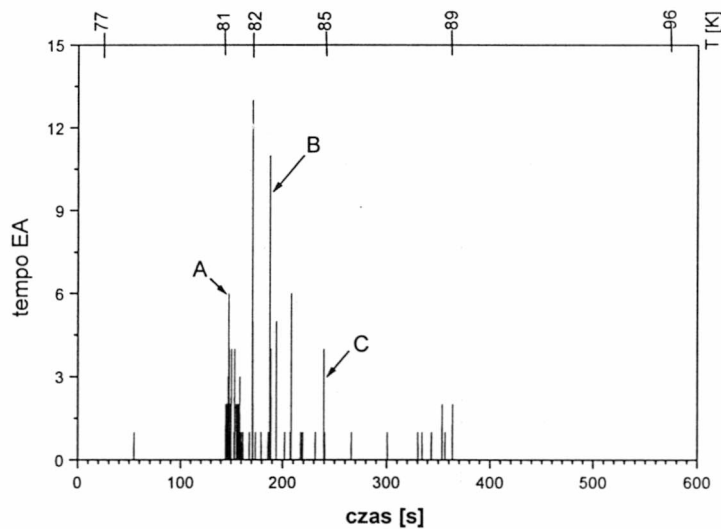
Rys. 5.6.13. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$: a) detektor – przewód PVDF (PCC17), próg dyskryminacji 1.0 V, wzmocnienie 30 dB, I cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=100$ mA.
b) detektor – PZT 200 kHz, próg dyskryminacji 0.8 V, wzmocnienie 50 dB, I cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=100$ mA.

Analizując wyniki pomiarów sygnałów emisji akustycznej (generowanej przez wybraną próbkę nadprzewodnika), można wnioskować, że wykorzystany do tego celu detektor piezopolimerowy (foliowy i z przewodu) może być zastosowany jako przetwornik niskotemperaturowy, co potwierdza postawioną tezę pracy, o możliwości zastosowania go w warunkach kriogenicznych. Czujnik z PVDF charakteryzuje się dobrą

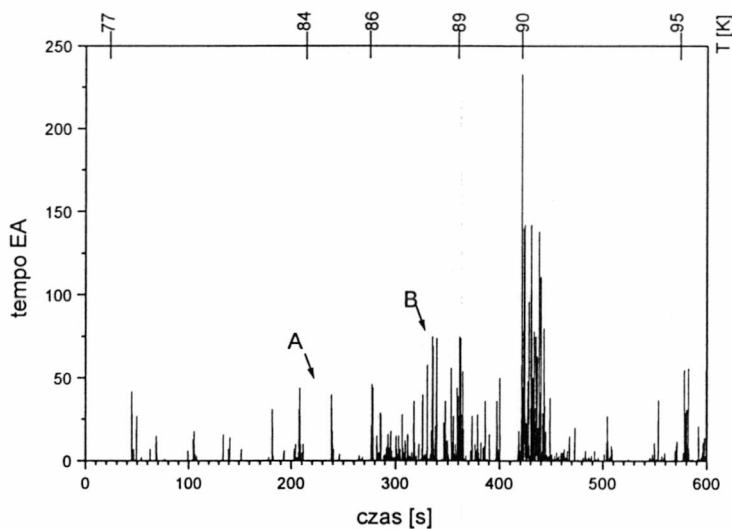
czułością, porównywalną z PZT, a w przypadku niektórych pomiarów zdecydowanie większą. Zależy to głównie od parametrów piezoelektrycznych czujnika, ale może również wynikać z lepszego dopasowania akustycznego czujnika PVDF.

Zastosowanie polifluorku winylidenu w badaniach niskotemperaturowych może wnieść nowe informacje związane np. ze źródłem EA generowanej w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, jej rozkładem częstotliwościowym w zależności od stanu nadprzewodnika (normalny, mieszany), dynamiki przejścia z obszaru nadprzewodzącego do normalnego i odwrotnie.

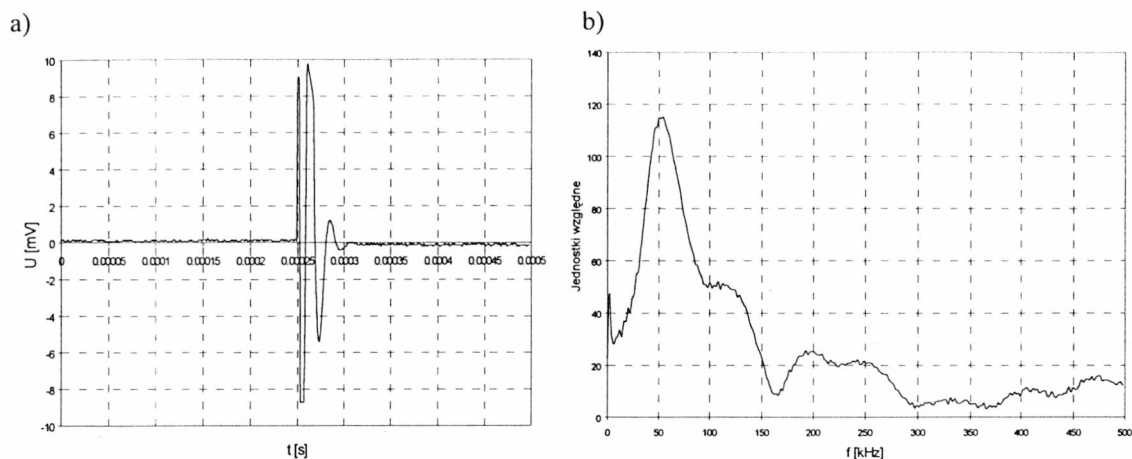
Celem pracy nie było dokładne przeprowadzenie takiej analizy, stąd nie wykonano systematycznych badań częstotliwości sygnałów generowanych przez próbkę nadprzewodnika, ale tylko dla wybranych impulsów EA (oznaczonych na rys. 5.6.14-5.6.15) zarejestrowano oscylogramy i przeprowadzono ich analizę Fourierską (rys.5.6.16-5.6.20).



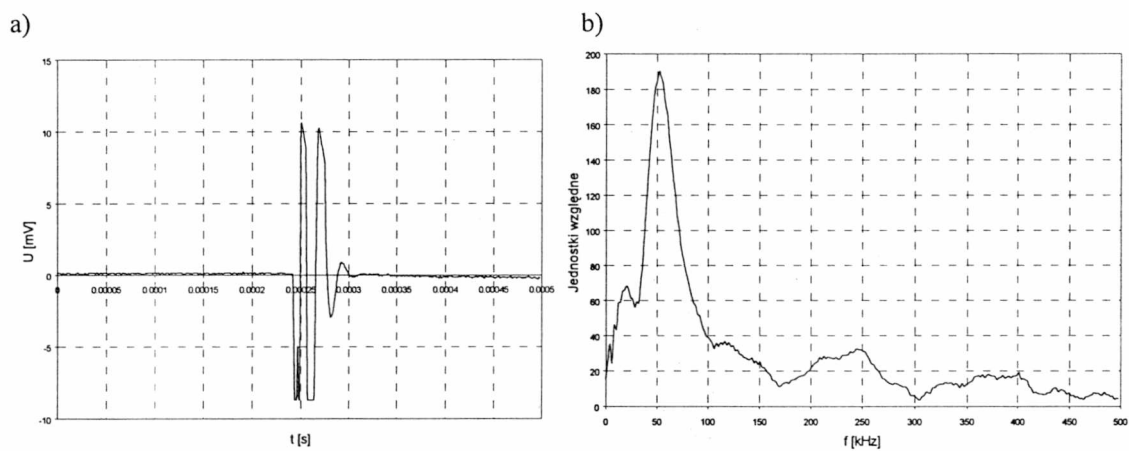
Rys. 5.6.14. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x+20\%\text{Ag}$: a) tempo, detektor – przewód PVDF PCC17, próg dyskryminacji 1.0 V, wzmocnienie 40 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.



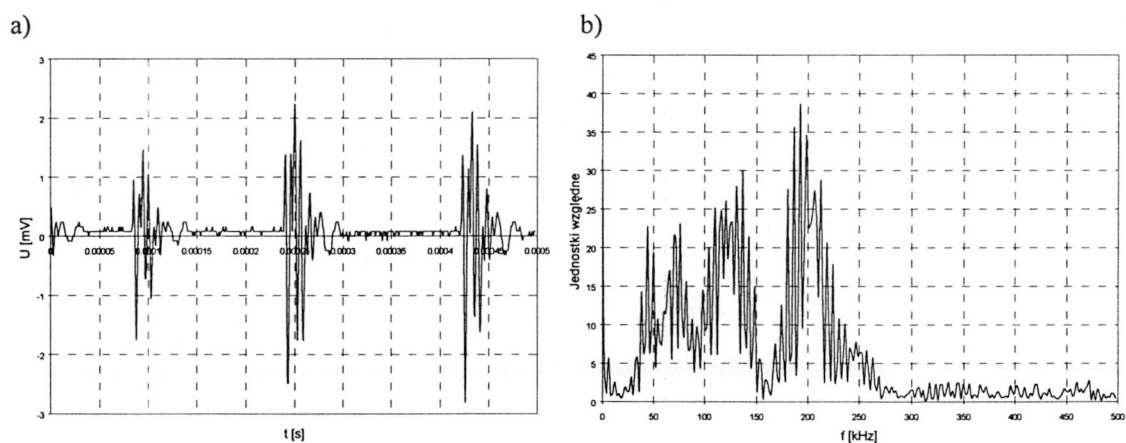
Rys. 5.6.15. Emisja akustyczna z próbki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x+20\%\text{Ag}$: a) tempo, detektor – przewód PVDF PCC17, próg dyskryminacji 1.0 V, wzmocnienie 30 dB, 1 cykl pomiarowy, 1 pomiar, $I=0$ mA.



Rys. 5.6.16. Przebieg czasowy (a) i widmo częstotliwościowe (b) impulsu A z rys.5.6.14

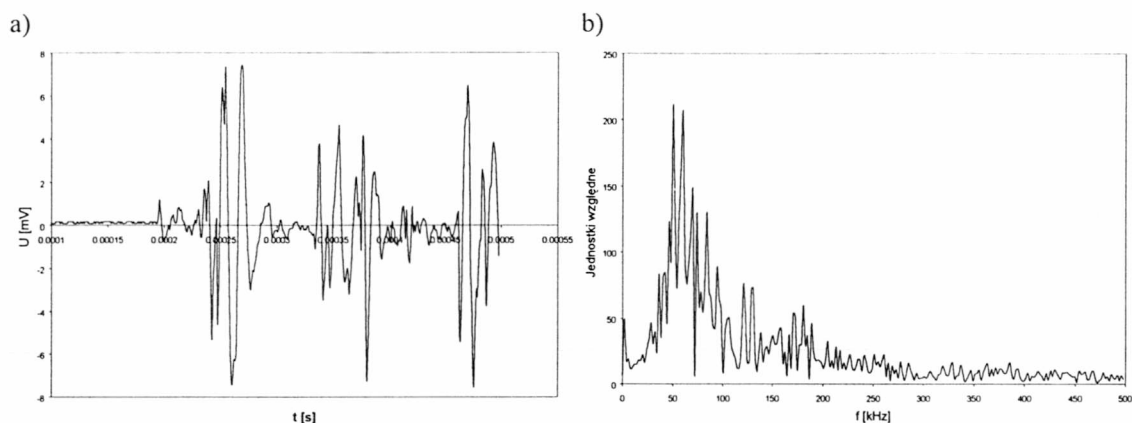


Rys. 5.6.17. Przebieg czasowy (a) i widmo częstotliwościowe (b) impulsu B z rys.5.6.14

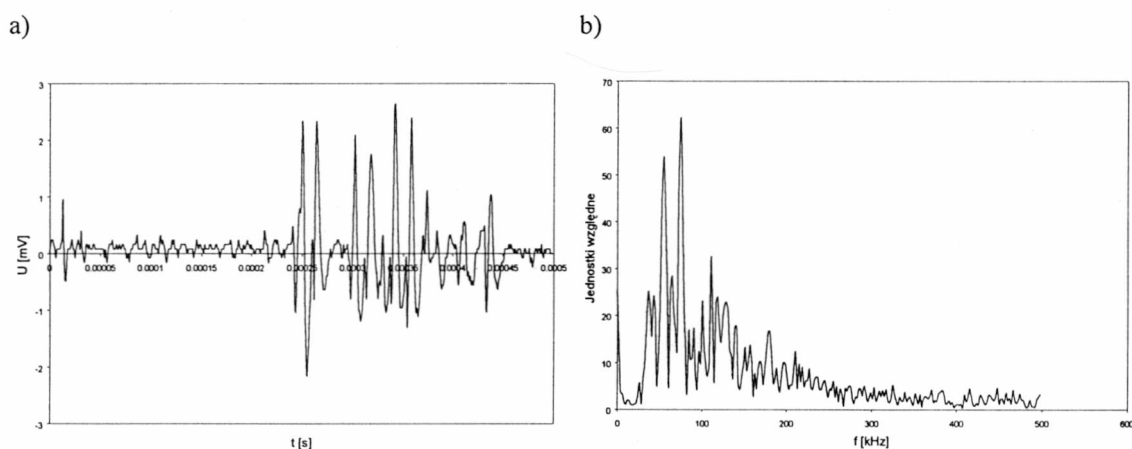


Rys. 5.6.18. Przebieg czasowy (a) i widmo częstotliwościowe (b) impulsu C z rys.5.6.14

Oscylogramy przykładowych impulsów EA i ich analiza częstotliwościowa przedstawiona na rys. 5.6.16–5.6.18 wskazuje, że generowane sygnały EA charakteryzują się zmienną częstotliwością. W przedstawionych pomiarach zawierają się one w granicach 50-250 kHz. Celowe jest więc stosowanie takich detektorów, jak PVDF, o szerokim pasmie przenoszenia.



Rys. 5.6.19. Przebieg czasowy (a) i widmo częstotliwościowe (b) impulsu A z rys.5.6.15.



Rys. 5.6.20. Przebieg czasowy (a) i widmo częstotliwościowe (b) impulsu B z rys.5.6.15.

Na rys. 5.6.19 i 5.6.20, tak jak na poprzednich widmach, widoczny jest różnorodny rozkład częstotliwości, który (podobnie jak maksima ich występowania) może być zależny od stanu nadprzewodnika.

Przeprowadzone badania (na przykładzie nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) wskazują, że możliwe jest zastosowanie detektora z PVDF do badania materiałów w środowisku kriogenicznym, np. w diagnostyce ceramiek nadprzewodzących, co jest w praktyce udowodnieniem postawionych tez.

6. DYSKUSJA WYNIKÓW

Temat realizowanej pracy obejmował wiele różnorodnych i złożonych zagadnień. Wśród nich najistotniejsze to opracowanie technologii piezoelektrycznych folii i przewodów PVDF, wyznaczenie najważniejszych właściwości dielektrycznych, mechanicznych, piezoelektrycznych i akustycznych oraz określenie zmian tych parametrów pod wpływem niskiej temperatury, a następnie wykorzystanie wybranych piezopolimerów PVDF do detekcji sygnałów emisji akustycznej w niskich temperaturach. Dlatego interpretacja wyników badań może być przeprowadzona pod różnym kątem.

Na wstępie przeprowadzanej analizy trzeba zaznaczyć, że zastosowanie piezopolimerów, takich jak PVDF, jako przetworników pracujących w niskich temperaturach jest zagadnieniem mało znanym i brak jest doniesień literaturowych na ten temat poza, cytowaną już wcześniej, pracą Aravinda i Funga [98]. Wykorzystali oni PVDF (w postaci folii) do pomiaru dyfuzyjności cieplnej nadprzewodnika wysokotemperaturowego typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Pomiar tego parametru pozwolił na określenie przejścia fazowego nadprzewodnika ze stanu nadprzewodzącego do normalnego (istotnego dla urządzeń i materiałów nadprzewodnikowych).

W pracy doktorskiej otrzymano rezultaty, które stanowią potwierdzenie założeń, że polifluorek winylidenu może być zastosowany w temperaturach kriogenicznych. W przeciwieństwie do doświadczeń przeprowadzonych przez Aravinda i Funga przetworniki PVDF wykorzystane zostały jako detektory sygnałów emisji akustycznej, generowanej podczas przejścia fazowego przez nadprzewodniki, tak więc efekt piezoelektryczny, a nie piroelektryczny, był tu bardziej istotny.

Badania nad zastosowaniem przetworników polimerowych do detekcji sygnałów emisji akustycznej w niskich temperaturach zostały przeprowadzone na próbkach otrzymanych w wyniku procesu optymalizacji wytwarzania piezopolimerów z polifluorku winylidenu. Materiały piezoelektryczne zostały uformowane w postaci folii i przewodów, co jak założono, powinno mieć wpływ na ich właściwości.

W przypadku folii PVDF proces optymalizacji technologii polegał na wyborze odpowiedniej metody wytwarzania fazy β (odpowiedzialnej za wystąpienie efektu piezoelektrycznego) i zastosowaniu najefektywniejszego sposobu polaryzacji materiału. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że proces indukowania fazy β w wyniku działania wysokim ciśnieniem (do 667 MPa) okazał się mało efektywny. Badania strukturalne (w dalekiej podczerwieni i rentgenograficzne) wykazały, że nie została wykształcona odpowiednia struktura polimeru—odpowiedzialna za efekt piezoelektryczny. Pomiary współczynników piezoelektrycznych potwierdziły ten fakt. Dobre rezultaty przyniosła natomiast metoda rozciągania jednoosiowego. Folie wytworzone w ten sposób charakteryzowały się wysoką zawartością polarnej fazy β , porównywalną do tych, jaką zmierzono dla próbek wzorcowych (z komercyjnej folii Solef). Również w tym przypadku badania strukturalne stanowiły wygodne narzędzie do oceny poprawności przyjętego procesu technologicznego. Na ich podstawie można było stwierdzić, że proces rozciągania i jego parametry (rozdz. 4.1) zostały dobrane prawidłowo.

Badania, dotyczące technologii formowania przewodów piezoelektrycznych, skoncentrowane były na określeniu optymalnej metody elektryzacji polimeru. Nie ingerowano w zmianę parametrów kształtujących proces powstawania warstwy dielektrycznej (wytwarzanie fazy β), gdyż ten etap technologii został dopracowany w trakcie

eksperymentów przeprowadzonych w Instytucie Elektrotechniki IEL [103–104]. Na ich podstawie wykonano próbki metodą rozciągania strefowego (rozdz. 4.1), o wysokiej zawartości fazy β .

Zarówno w przypadku formowania folii jak i przewodów piezoelektrycznych istotną rolę odgrywał przyjęty sposób polaryzacji polimeru. Spośród zastosowanych metod najbardziej efektywne okazały się metoda przebiciowa i wyładowanie koronowe. Dobór odpowiednich parametrów elektryzacji pozwolił otrzymać materiały o dobrych właściwościach piezoelektrycznych (rozdz. 5.2). W literaturze można znaleźć sugestie, że próbki polaryzowane ujemnie są bardziej stabilne. Przeprowadzone badania nie potwierdziły tych przypuszczeń. Istotne były przede wszystkim wielkość napięcia i czas polaryzacji. Te dwa czynniki, działając na odpowiednio ukształtowaną strukturę polimeru, decydowały o jego właściwościach.

Istnieją poglądy, że dłuższy czas polaryzacji potrzebny na osiągnięcie trwałej polaryzacji wynika z mniejszej zawartości fazy β . Prawdopodobieństwo spulapkowania ładunku jest bowiem większe dla materiału z większą zawartością krystalicznej fazy β , ponieważ ładunki muszą pokonywać mniejsze odległości i proces stabilizacji jest szybszy. Na podstawie badań strukturalnych, przeprowadzone dla otrzymanych próbek, zawartość fazy β była większa dla folii PVDF. Teoretycznie czas polaryzacji powinien więc być dłuższy w przypadku przewodów. Stwierdzono jednak, że optymalny czas polaryzacji zarówno w przypadku folii jak i przewodów wynosił kilka minut, przy porównywalnych wartościach pola polaryzującego.

Zrozumienie przebiegu procesu polaryzacji jest ważne, aby właściwie zinterpretować nie tylko właściwości piezoelektryczne polimeru, ale również te, które są istotne ze względu na przetwornikowe parametry materiału. Poza tym stabilność polimeru jest również ściśle z nią związana.

W PVDF istnieją dwa rodzaje polaryzacji. Obie one towarzyszą głęboko spulapkowanym ładunkom. Bardziej stabilna związana jest z ferroelektryczną fazą, druga z fazą amorficzną. Ferroelektryczne polimery różnią się znacząco od konwencjonalnych polarnych elektretów, ponieważ posiadają spontaniczną polaryzację w krystalitach fazy β . Jednak zwykle połowę objętości zajmuje polarna faza amorficzna. To oznacza, że ferroelektryczne właściwości polimeru nakładają się na ich elektretowe właściwości. Wiadomo, że polaryzacja w elektretach jest zwykle termicznie zamrożona i niestabilna termodynamicznie, podczas gdy polaryzacja ferroelektryczna jest stabilna.

Badania przeprowadzone przez Xia, Fedosową, Sergeevą i Zhanga [149] pokazały, że wstrzyknięty i spulapkowany ładunek odgrywa ważną rolę w budowaniu polaryzacji. Na podstawie pomiarów prądów termicznie stymulowanej depolaryzacji zaobserwowali oni, że piki ładunków objętościowych pojawiają się w wyższych temperaturach niż piki związane z dipolami. Świadczy to o tym, że ładunek objętościowy jest bardziej stabilny niż ładunek dipolowy. Badania te potwierdziły rolę ładunku objętościowego i dały dowód, że ładunek ten nie tylko stabilizuje ferroelektryczny składnik polaryzacji, ale również sam elektret.

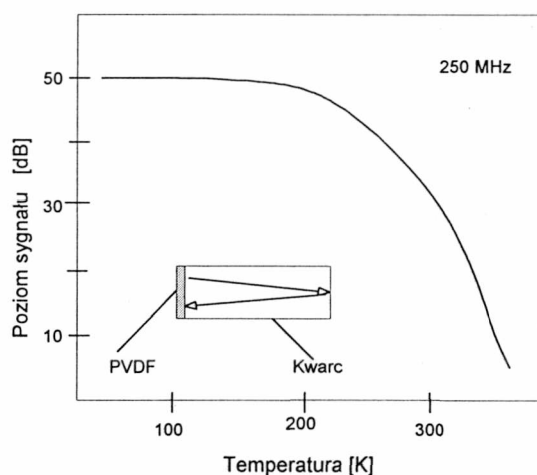
Zdolność materiału do tworzenia ferroelektrycznych faz i ich właściwości piezoelektryczne są ściśle związane z ich dielektrycznymi właściwościami. Pomiar tych parametrów wykazały, że zależą one od sposobu ukształtowania polimeru (rozdz. 5.3). Wartość rezystywności skrośnej zmierzona dla próbek przewodów jest prawie o rząd większa (w temperaturze pokojowej) od wartości otrzymanej dla folii PVDF. W temperaturze ciekłego azotu różnica ta wynosi już prawie dwa rzędy. Wyniki te sugerują, że przewody piezoelektryczne PVDF powinny cechować się większą stabilnością, szczególnie w niskich temperaturach.

Zanikanie polaryzacji związane jest z reorientacją uporządkowanych dipoli i z ruchem zgromadzonych w elektrecie ładunków, czyli z przewodnictwem omowym. Ponieważ w niskich temperaturach zwiększa się rezystywność, ruch ładunków jest utrudniony, a więc powinna zwiększać się również trwałość elektretów. Potwierdziły to między innymi badania, jakie wykonali Bahder, Rabinowitz i Sosnowski [150].

Jak wykazuje analiza pochodzenia efektu piezoelektrycznego w PVDF (przeprowadzona w rozdz. 2.1) faza amorficzna, która otacza poszczególne krystality, silnie wpływa na wartość i stabilność polaryzacji. Jej wpływ może się szczególnie uwidocznąć w niskich temperaturach, a zwłaszcza w pobliżu temperatury zeszklenia (około -50°C dla PVDF), kiedy podatność elastyczna fazy amorficznej znacznie się zwiększa, powodując duże zmiany wymiarów pod wpływem nacisku [97]. To może być przyczyną lepszych właściwości przetwornikowych (większa czułość) przewodów PVDF niż folii w środowisku kriogenicznym. Wprawdzie przewody cechowała mniejsza zawartość krystalicznej fazy β (ściśle związanej z efektem piezoelektrycznym), ale widocznie jej oddziaływanie z fazą amorficzną było korzystniejsze. Ważna jest bowiem nie tylko objętość fazy β , ale również jej rozkład w polimerze.

Wyznaczenie charakterystyk częstotliwościowych PVDF w niskich temperaturach pozwoliło stwierdzić, że zarówno folia jak i przewód z PVDF wykazują bardzo dobre właściwości w warunkach kriogenicznych. Otrzymane oscylogramy przebiegów sygnałów sinusoidalnych, zmierzone w temperaturze ciekłego azotu charakteryzowały się większą amplitudą odpowiedzi niż w temperaturze pokojowej. Ze wzrostem amplitudy sygnału pobudzającego można było zauważyć proporcjonalny wzrost amplitudy sygnału zarejestrowanego przez czujnik. Widma częstotliwościowe otrzymane po zastosowaniu transformaty Fouriera wskazały, że sygnał wzorcowy odbierany przez czujniki polimerowe zawierał przede wszystkim częstotliwość sygnału pobudzającego, a więc detekcja sygnałów odbywała się bez większych zniekształceń (rozdz. 5.5).

Polepszenie właściwości czujników z PVDF w niskich temperaturach zauważył także Sussner [151]. Badał on folie PVDF w pasmie wysokich częstotliwości od 10 MHz do 500 MHz.



Rys. 6.1. Wpływ temperatury na poziom sygnału odbieranego przez przetwornik z PVDF [151]

Obserwacja sygnału odbieranego przez folię przy wartości bliskiej rezonansu wskazywała na zwiększenie poziomu sygnału z obniżaniem temperatury (rys.6.1). Ten efekt wystąpił dla wszystkich badanych przez Sussnera częstotliwości, autor nie wyjaśnił jednak czym może być to spowodowane. Przypuszczał tylko, że może to wynikać z gwałtownego obniżenia tłumienia w PVDF, w temperaturze przejścia szklistego

materiału. Niewątpliwie jednak ważnym wnioskiem z tej pracy było to, że detekcja sygnałów ultradźwiękowych zachodzi w niskich temperaturach.

Wyniki realizowanej pracy, ze względu na rodzaj badanych czujników (folie i przewody), zakres mierzonych częstotliwości (0.1 MHz-1 MHz) oraz sposób badania, nie mogą być bezpośrednio odniesione do wspomnianej pracy Sussnera. Jednak pewne sugestie podane przez autora mogą być wzięte pod uwagę przy interpretacji zjawisk zachodzących w detektorach polimerowych podczas pracy w niskich temperaturach.

Poruszony przez Sussnera problem tłumienia w materiale znajduje potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach współczynnika strat dielektrycznych PVDF (rozdz. 5.3) w temperaturze ciekłego azotu i dla porównania w temperaturze pokojowej. Otrzymane wyniki wskazują na znaczne obniżenie tgδ w niskich temperaturach, nawet o rząd. Poza tym w miarę wzrostu częstotliwości spadek ten jest bardziej wyraźny.

Współczynnik strat dielektrycznych jest związany z czułością przetworników. Wykazał to także w swych badaniach Ohigashi [147]. W przypadku polimerowych materiałów przetwornikowych należy uwzględnić duże wewnętrzne straty, powodujące termiczne rozproszenie, które wpływa na pasmo przenoszenia czujników i ich odpowiedzi. Wyodrębnił on kilka rodzajów strat wewnętrznych w przypadku polimerowych materiałów przetwornikowych. Analiza zależności strat przetwornika od współczynnika strat dielektrycznych wykazała, że ze wzrostem tgδ wyraźnie zwiększają się straty na konwersję (zamianę energii mechanicznej na elektryczną i odwrotnie). Tak więc zmniejszenie wartości tgδ wpływa na wzrost efektywności przetworników. Ponieważ tgδ zależy m.in. od struktury materiału, zachowanie folii i przewodów w niskich temperaturach wykazuje pewne różnice.

Potwierdzenie tych wniosków można znaleźć również w pracach Xiaozhou Liu, Shigong Ye, Xiufen Gong, Weiya Zhang oraz Rongrong Lu [152]. Wykazali oni, że jeśli współczynnik strat dielektrycznych rośnie, to maleje amplituda odpowiedzi sygnału, a szerokość pasma sygnału zmniejsza się. Tak więc większe straty elektryczne powodują również zmiany pasma przenoszonych częstotliwości.

Wydaje się, że większa czułość przetworników z przewodów PVDF w stosunku do foliowych detektorów wynika również z wymiarów geometrycznych. Grubość przewodów z PVDF jest prawie dziesięciokrotnie większa od grubości folii.

W przypadku piezopolimerowych czujników czułość napięciowa (S) może być zdefiniowana jako [47]:

$$S=20*\log m_o-120(\text{dB}) \text{ re } 1\text{V}/\mu\text{Pa} \quad (1)$$

gdzie $m_o=g_{3h}*t$ [V/Pa], t- grubość polimeru,
 g_{3h} – hydrostatyczny współczynnik napięciowy

Zależność ta wskazuje, że czułość napięciowa przetwornika jest wprost proporcjonalna do jego grubości, dlatego korzystne jest stosowanie czujnika grubowarstwowego [155, 156]. Produkcja grubych folii piezoelektrycznych (około 0.5 mm) jest jednak trudna i bardzo nieliczni producenci opanowali wytwarzanie jej w takiej postaci. Poza tym z technologicznego punktu widzenia, wytwarzanie w sposób ciągły folii o dużej grubości, jest niemożliwe. Takich ograniczeń nie ma technologia formowania przewodów piezoelektrycznych. Przez wybór odpowiednich parametrów procesu (m.in. szybkość wyciągania, temperatura) można otrzymać próbki o bardzo zróżnicowanej grubości. W pracy badano przewody, których grubość wynosiła od 200-350 μm. Oczywiście ze zmianą grubości materiału wiąże się również problem określenia optymalnych warunków polaryzacji. Potwierdzeniem prawidłowego przebiegu procesu jest pomiar

współczynników piezoelektrycznych, uzupełniony badaniem rozkładu polaryzacji i ładunku przestrzennego w polimerach. W realizowanej pracy wykonano takie badania. Zmierzone współczynniki piezoelektryczne folii i przewodów charakteryzowały się dużą powtarzalnością (w przypadku zastosowania metody koronowej i przebiciowej) oraz stabilnością w czasie.

Badania charakterystyk częstotliwościowych, jak wspomniano już, wykonane dla czujników z folii i przewodów PVDF wykazały, że cechują się one różną czułością. W obu jednak przypadkach zauważono wzrost sygnału odpowiedzi w temperaturze ciekłego azotu. Oprócz omówionego wcześniej wpływu strat wewnętrznych (związanych z wartością współczynnika $\tan \delta$ materiału) oraz grubości polimeru na czułość przetwornika, wymienić można i inne przyczyny, wpływające na jej wartość.

Czujniki z PVDF zostały wykorzystane jako odbiorniki fal akustycznych. W tym przypadku szczególnie istotnym parametrem, opisującym właściwości przetwornika, jest tzw. napięciowy współczynnik piezoelektryczny (rozdz. 2.2). Parametr ten wyrażony jest wzorem:

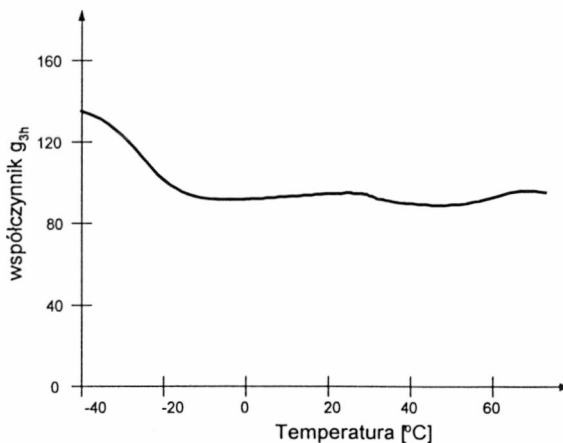
$$g_{ij} = d_{ij} / (\epsilon_0 \epsilon_r) \quad (2)$$

gdzie: d_{ij} – grubościowy współczynnik piezoelektryczny,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, ϵ_r – przenikalność względna materiału

Współczynnik piezoelektryczny d_{ij} zmniejsza się z obniżaniem temperatury, ale po przekroczeniu temperatury zeszklenia materiału jego wartość jest ustalona i praktycznie nie zmienia się już ze spadkiem temperatury [97]. Wyniki pomiarów względnej przenikalności elektrycznej polimeru (rozdz. 5.3) wykazały, że w temperaturze ciekłego azotu wartość ϵ zmniejszyła się kilkakrotnie w odniesieniu do temperatury pokojowej. Poniżej temperatury zeszklenia wartość przenikalności elektrycznej zmniejsza pewnie dlatego, gdyż stałe dipole nie mogą swobodnie orientować się w polu, tak jak jest to możliwe w temperaturach powyżej T_g . Dlatego wartość współczynników napięciowych g_{ij} mogła się zwiększyć w niskiej temperaturze, a tym samym czułość napięciowa przetwornika (wzór 1).

Pewne potwierdzenie takich spostrzeżeń można znaleźć w pracy Foxa [55]. Badał on czułość przewodu piezoelektrycznego w funkcji temperatury w granicach $+60^\circ\text{C}$ -40°C . Wykres przedstawiony na rys. 6.2 pokazuje, że w zakresie -20°C do $+50^\circ\text{C}$ wartość piezoelektrycznego współczynnika g_{3h} pozostaje praktycznie stała, ale w przedziale -20°C do -40°C następuje wzrost jego wartości. Autor nie podał wyjaśnienia tego zjawiska, a może ono być wytłumaczone jak opisano powyżej.



Rys. 6.2. Zależność napięciowego współczynnika g_{3h} od temperatury [57]

Na większą czułość przetworników polimerowych w temperaturze ciekłego azotu może mieć wpływ jeszcze jeden efekt. Czujniki z PVDF wykazują bardzo dobre dopasowanie akustyczne do wody, ze względu na małą wartość impedancji akustycznej. Tłumienność fali akustycznej jest jednak większa w wodzie niż w ciekłym azocie [157], można się więc spodziewać, że w środowisku niskotemperaturowym wystąpią lepsze warunki do detekcji sygnału akustycznego przez czujnik.

Dodatkowym argumentem, potwierdzającym dobre właściwości PVDF w niskich temperaturach były wyniki badań parametrów mechanicznych. Polimer wykazał się dużą wytrzymałością na rozciąganie przy obniżaniu temperatury. Nastąpił również znaczny wzrost modułu sprężystości Younga. Od jego wartości zależy z kolei wielkość współczynnika sprzężenia elektromechanicznego k_t , który określa efektywność zamiany energii elektrycznej w mechaniczną i odwrotnie.

Wiadomo, że materiały do zastosowań w środowisku kriogenicznym, jak np. wykorzystywane w izolacjach kabli kriogenicznych [150, 158], muszą charakteryzować się stabilną strukturą. Dlatego oprócz badań podstawowych właściwości elektrycznych i mechanicznych wykonano również badania strukturalne: rentgenograficzne i mikroskopowe dla próbek folii i przewodów PVDF. Potwierdziły one tezę o możliwości wykorzystania tego polimeru w zastosowaniach niskotemperaturowych. Nie stwierdzono bowiem, aby w wyniku obniżania temperatury doszło do uszkodzenia struktury polimeru. Nie wystąpiły również żadne rozwarstwienia ani pęknięcia materiału.

Praktycznym sprawdzeniem działania czujników z PVDF w środowisku kriogenicznym było zastosowanie ich do detekcji sygnałów emisji akustycznej z nadprzewodników wysokotemperaturowych. Jest to jeden z mniej poznanych obszarów wykorzystania techniki EA. Przeprowadzone wcześniej badania przy wykorzystaniu ceramicznych detektorów PZT wykazały, że podczas przechodzenia materiału ze stanu nadprzewodzącego do stanu normalnego (pod wpływem wzrostu temperatury do wartości przekraczającej krytyczną wartość dla danego nadprzewodnika) następuje generowanie sygnałów EA na krótko przed osiągnięciem stanu krytycznego [23, 29, 30, 31, 99]. Dotychczas nie stosowano innego rodzaju detektorów niż ceramiczne, które oprócz swoich zalet mają również liczne wady.

Otrzymane wyniki pomiarów sygnałów emisji akustycznej za pomocą detektorów polimerowych (z folii i z przewodów piezoelektrycznych PVDF) wskazują, że mogą być one wykorzystane jako przetworniki niskotemperaturowe. Zmierzony rozkład sumy i tempa EA jest bardzo powtarzalny dla danych warunków pomiarowych (wartość przepływającego przez nadprzewodnik prądu, szybkość narostu temperatury). W celu pełniejszej oceny otrzymanych wyników emisji akustycznej, zarejestrowanej przez detektory piezopolimerowe podczas przejścia temperaturowego próbki nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + 20\%\text{Ag}$, odniesiono je do tych, jakie uzyskano przy użyciu standardowych ceramicznych przetworników. Wykazały one dużą zgodność. Poza tym czułość czujnika z PVDF była porównywalna z wartością typową dla PZT, a w przypadku niektórych pomiarów zdecydowanie większa. Zależało to głównie od parametrów piezoelektrycznych czujnika, a także od formy jego ukształtowania. Mogło również wynikać z lepszego dopasowania akustycznego czujnika PVDF w ciekłym azocie.

Zastosowanie polifluorku winylidenu w badaniach niskotemperaturowych może wniesić nowe informacje związane np. ze źródłem EA generowanej w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, jej rozkładem częstotliwościowym w zależności od stanu nadprzewodnika (normalny, mieszany), dynamiki przejścia z obszaru nadprzewodzącego do normalnego i odwrotnie.

Czujniki polimerowe mogą znaleźć także zastosowanie w diagnostyce innych materiałów lub urządzeń, pracujących w środowisku kriogenicznym.

7. WNIOSKI

Zaprezentowana praca dotyczyła zagadnień związanych z technologią otrzymywania piezoelektrycznych polimerów z polifluorku winylidenu (PVDF) w postaci folii i przewodów. W wyniku opracowania optymalnych parametrów formowania materiału otrzymano piezopolimery o bardzo dobrych właściwościach piezoelektrycznych, stabilnych w czasie. Ze względu na planowane zastosowanie czujników z PVDF w niskich temperaturach, wykonano szereg badań pozwalających na wyciągnięcie następujących wniosków, potwierdzających przyjęte tezy:

1. Właściwości dielektryczne polifluorku winylidenu, takie jak rezystywność, współczynnik strat dielektrycznych $\tan \delta$ i przenikalność elektryczna wykazują w niskich temperaturach bardzo dobre wartości, z punktu widzenia parametrów przetwornika wykonanego z niego. W temperaturze ciekłego azotu nastąpił wyraźny wzrost ρ_v i ρ_s , co powoduje zwiększenie stabilności przetwornika – wydłużenie czasu jego rozładowania. Zmniejszenie zaś $\tan \delta$ i przenikalności elektrycznej ma związek ze wzrostem czułości przetwornika w temperaturze kriogenicznej. Wzrost ten jest różny w przypadku folii i przewodów z PVDF.
2. Polifluorek winylidenu charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w temperaturze kriogenicznej. Jego struktura wykazuje dużą stabilność podczas procesów oziębiania, co potwierdziły różnorodne badania strukturalne materiału.
3. Polifluorek winylidenu może odbierać sygnały emisji akustycznej w szerokim zakresie częstotliwości, bez większych zakłóceń rejestrowanych przebiegów. Czułość PVDF wzrasta w niskiej temperaturze, co jak wykazały badania właściwości materiałowych, wynika ze zmiany tych parametrów w środowisku kriogenicznym.
4. Detektory z PVDF mogą być wykorzystane w diagnostyce materiałów pracujących w środowisku niskotemperaturowym, np. do kontroli stanu nadprzewodników. Przeprowadzone badania dowiodły, że parametry emisji akustycznej (suma i tempo) są bardzo powtarzalne. Wyniki badań dobrze odpowiadają rezultatom otrzymanym wcześniej dla detektorów ceramicznych PZT. Szerokopasmowy charakter odbioru sygnałów akustycznych w przypadku czujników polimerowych pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o dynamice przejścia nadprzewodników. Polimerowe czujniki wydają się więc czulszymi i wszechstronniejszymi detektorami.

8. LITERATURA

- [1] Tanaka T., *Piezoelectric devices in Japan*, Ferroelectrics, Vol. 40, 1982, ss. 167-187
- [2] Leaver P., Cunningham M. J., *Piezoelectric polymer pressure sensors*, Sensors and Actuators, Vol. 12, 1987, ss. 225 -233
- [3] Fraden J., *Handbook of modern sensors: Physics, designs and applications*, 2 nd Ed., American Institute of Physics, Woodbury, New York 1996
- [4] Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne- IV Konferencja Naukow. Prace Komisji Metrologii Oddziału PAN w Katowicach, Gliwice, 13-16 czerwca 2000
- [5] Kan H., Miyamoto T., *Proposal for an Improvement in Transformer Diagnosis Using Dissolved Gas Analysis (DGA)*, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 11, 1995, ss. 15-21
- [6] *Problemy i metody współczesnej akustyki*. Praca zbiorowa pod redakcją J. Ranachowskiego, PWN, Warszawa-Poznań 1989
- [7] Santos-Leal E., Lopez R. J., *Simultaneous measurement of acoustic emission and electrical resistance variation in stress-corrosion cracking*, Meas. Sci. Technol., Vol. 6, 1995, ss. 188-195
- [8] Hartbower C.E., Gerberich W.W., Crimmins P.P., *Characterization of fatigue Crack Growth by Stress Wave Emission*, Int. J. Fract. Mech., Vol. 3, 1967, s. 185
- [9] Hill R., Stephens R.W.E., *Sonic Emission during Deformation of Solids*, Archiwum Akustyki, Vol. 6, 1971, s.45
- [10] Finkel W.M., Serebriakow S.W., *Izłuczenije zwukowych i ultrazwukowych impulsow pri rostie treszczin w stali*, Fizyka Metałów, Vol. 25, 1968, s. 543
- [11] Reymond M.C., Patron J., *Etude des sources d'emission lors de l'utilisation de la petite seismique*, Annales des Traveaux Public de Belgique, Vol. 2, 1986, s. 123
- [12] Mogi K., *Some Discussions on Afterhocks, Forhocks, and Earthquake Swarms*, Bull. Earthquake Res. Inst., Vol. 41, 1963, s. 615,
- [13] *Emisja akustyczna. Źródła, metody, zastosowania*. – Praca zbiorowa pod redakcją I. Małeckiego i J. Ranachowskiego, IPPT PAN, Warszawa, 1994
- [14] Pollack A.A., *Acoustic Emission from Solids Undergoing Deformation*, Ultrasonics, Vol. 6, 1968, ss. 88
- [15] Skubis J., *Calibration of piezoelectric transducers for electric discharge acoustic signals*, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 17, 1984, ss. 116-118
- [16] Skubis J., *Emisja akustyczna w badaniach izolacji urządzeń elektroenergetycznych*, PAN, Warszawa, 1993
- [17] Marinescu A., Georgescu G., Filiseanu V., *Ultrasonic equipment for detecting, measuring and location of partial discharges at power transformers*, 7th International Symposium on High Voltage Engineering, Dresden, 1991, ss. 127-130
- [18] Nomura H., Takahira K., Sakai T., *Acoustic Emission from Superconducting Magnets*, Cryogenics, Vol. 17, 1977, ss. 471-481
- [19] Nomura H., Sinclair M.N.L., Iwasa Y., *Acoustic Emission in Composite Copper NbTi Superconductor*, Cryogenics, Vol. 20, 1980, ss. 283-289
- [20] Pasztor G., Schmidt C., *Acoustic Emission from NbTi superconductors during fluks jump*, Cryogenics, Vol. 19, 1980, ss. 608-610

- [21] Bednorz G., Müller K.A., *Perovskite- type oxides the new approach to high T_c superconductivity*, Nobellecture, Sztokholm, 1987
- [22] Subbarao E.C., Srikanth V., *Acoustic emission and transitions in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , Physica C, Vol. 171, 1990, ss. 449-453
- [23] Woźny L., Mazurek B., *Acoustic emission to accompany the superconducting transition of $YBa_2Cu_3O_x$* , Physica B, Vol. 173, 1991, ss. 309-312
- [24] Braginski A.I., *Superconducting electronics coming to market*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 9, 1999, ss. 2825-2836
- [25] Gamble B.B., Snitchler G.L., Schwall R.E., *Prospects for HTS Applications*, IEEE Transactions on Magnetism, Vol. 32, 1996, ss. 2714-2719
- [26] Deev V.I., Kutsenko K.V., Lavrukhin A.A., Komarov A.O., Voronkov S.A., *Instability of heat transfer from HTSC-samples to liquid nitrogen*, Cryogenics, Vol. 38, 1998, ss. 715-719
- [27] Sangkwon J., *Entropy generation minimization on CIC (Cable-In-Conduit) superconductor design*, Cryogenics, Vol.39, 1999, ss. 35-41
- [28] Debarre A., Richard A., Tchenio P., *Optical and piezoelectric shear-force controls designed for cryogenic environment*, Journal of Luminescence, Vol. 76-77, 1998, ss.303-305
- [29] Mazurek B. Ranachowski J., Woźny L., *Acoustic Emission from High-T Superconductors. Emisja akustyczna z nadprzewodników wysokotemperaturowych*, Acous. Lett., Vol. 13, 1990, ss. 201-203
- [30] Woźny L., Mazurek B., Lubicki P., *Acoustic emission from high T_c superconductors during current flow*, Cryogenics, Vol. 33, 1993, ss. 825-827
- [31] Woźny L., Kisiel A., *Wykorzystanie emisji akustycznej jako metody badań i diagnostyki materiałów nadprzewodzących*, Projekt badawczy nr 8 T10C 007 12, 1997/2000
- [32] Masuda Y., Baba A., *Dielectrics and Piezoelectrics Properties of Polycrystalline $Pb_{0.90}(La_xLi_{1-x})_{0.10}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ Ceramics*, Jpn. J. Phys., Vol. 28, 1989, ss. 3-6
- [33] Masuda Y., Baba A., *D.C. Bias and Frequency Dependence of the Dielectrics Constant PZT Family Ferroelectric Ceramic*, Jpn. J. Phys., Vol. 24, 1985, ss. 113-116
- [34] Furukawa T., *Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polymers*, IEEE Trans.on Electr. Ins., Vol. 24, 1989, ss. 375-394
- [35] Sessler G. M., Das-Gupta D. K., Furukawa T., *Piezo- and pyroelectricity in electrets*, IEEE Trans. on Electr. Ins. Vol. 27, 1992, ss. 872-897
- [36] Bauer S., *Poled polymers for sensors and photonic applications*, J. Appl. Phys. 80, Vol. 80, 1996, ss. 5531-5555
- [37] Kawai H., *The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 8, 1969, ss. 975-976
- [38] Ohigashi H., Koga K., Suzuki M., Nakanishi T., Kimura K., Hashimoto N., *Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $P(VDF-TrFE)$ Copolymers and Their Application to Ultrasonic Transducers*, Ferroelectrics, Vol. 60, 1984, ss. 263-276
- [39] Lovinger A.J., *Ferroelectric polymers*, Science, Vol. 220, 1983, ss. 1115-1121
- [40] Inderherbergh J., *Polyvinylidene fluoride (PVDF). Appearance, general properties and processing*, Ferroelectrics, Vol. 115, 1991, ss. 295-302
- [41] Eberle G., Schmidt H., Eisenmenger W., *Piezoelectric Polymer Electrets*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Ins., Vol. 3, 1996, ss. 624-646

- [42] Schwödiauer R., Neugschwandtner G.S., Schrattbauer K., Lindner M., Vieytes M., *Preparation and Characterization of Novel Piezoelectric and Pyroelectric Polymer Electrets*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Ins., Vol. 7, 2000, ss. 578-586
- [43] Neugschwandtner G.S, Schwödiauer R., Schwödiauer R., *Large piezoelectric effects in charged, heterogeneous fluoropolymer electrets*, Appl. Phys. A, Vol.70, 2000, ss. 1-4
- [44] Lekkala J., Paaanen M., *EMFi – New Electret Material for Sensors and Actuators*, 10th International Symposium on Electrets, 1999, ss. 743-746
- [45] Du X.H., Zheng J., Belegundu U., Uchino K., *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary*, Appl.Phys. Lett. Vol. 72, 1998, ss. 2421-2423
- [46] Hurmila S., Stubb H., Pitkanen J., Lahdenpera K., Penttinen A., *Ultrasonic transducers using PVDF*, Ferroelectrics, Vol. 115, 1991, ss. 267-278
- [47] Hari Singh Nalwa, *Ferroelectric Polymers- Chemistry, Physics and Applications*, Marcel Dekker, Inc., 1995
- [48] Gallantree H. R., *Review of transducer applications of polyvinylidene fluoride*, IEEE Proceedings, Vol. 130, 1983, ss. 219–224
- [49] Brown P. H., *Ultrasonic imaging with an electron beam scanned PVDF sensors*, Ferroelectrics, Vol. 60, 1984, ss. 251-261
- [50] Hadjicostis A. N., Hottinger C. F., Rosen J. J., Wells P. N. T., *Ultrasonic transducer materials for medical applications*, Ferroelectrics, Vol. 60, 1984, ss. 107-126.
- [51] Richardson P. D., Galletti P. M., Dario P., *PVDF sensors for monitoring pulse and turbulence in prosthetic vascular grafts*, Ferroelectrics, Vol. 60, 1984, ss. 175-191
- [52] Brown L.F., Mason J.L., *Disposable PVDF ultrasonic transducers for nondestructive testing applications*, IEEE Trans. on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control, Vol. 43, 1996, ss.560-568
- [53] M. Platte, *PVDF ultrasonic transducers for non-destructive testing*, Ferroelectrics, Vol. 115, 1991, ss. 229-246
- [54] B. Hilczer, J. Małeck, *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa (1992)
- [55] Fox D., *A high performance piezoelectric cable*, Ferroelectrics, Vol. 115,1991, ss. 215-224
- [56] Hayakawa R., Wada Y., *Piezoelectricity and related properties of polymer films*, Advances in Polymer Science, Vol. 11, 1973, ss. 1–55
- [57] Wada Y., Hayakawa R., *Piezoelectricity and pyroelectricity of polymers*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.15, 1976, ss. 2041-2057
- [58] Aslaksen E.W., *Theory of the spontaneous polarization and the pyroelectric coefficient of linear chain polymers*, J.Chem. Phys. Vol.57, 1972, s. 2358
- [59] Nakamura K., Wada Y., *Piezoelectricity, pyroelectricity and the electrostriction constant of poly(vinylidene fluoride)*, J. Polymer Sci., A-2, Vol. 9, 1971, ss.161-173
- [60] Oshiki M., Fukada E., *Piezoelectric Effect in Stretched and Polarized Polyvinylidene Fluoride Film*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 15, 1975, ss. 43 – 52
- [61] Wada, R. Hayakawa, *A Model Theory of Piezo and pyroelectricity of Poly(vinylidene fluoride)*, Ferroelectrics, Vol. 32, 1981, ss. 115-118
- [62] Tashiro K., Tadokoro H., Kobayashi M., Ferroelectrics, Vol. 32, 1981, ss.167

- [63] Purvis C. K., Taylor L. P., *Piezoelectricity and pyroelectricity in Polyvinylidene fluoride: Influence of the Lattice Structure*, J. Appl. Phys., Vol. 54, 1983, ss.1024-1028,
- [64] Tamura M., Hagiwara S., Matsumoto S., Ono N., *Some aspects of piezoelectricity and pyroelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene) fluoride*, J. Appl. Phys., Vol. 48, 1977, ss. 513 –521
- [65] Scheinbeim J. I., Chung K. I., Ape K. D., Newman B. A., *The dependence of the piezoelectric response of poly(vinylidene fluoride) on phase-I volume fraction*, J. Appl. Phys, Vol. 50, 1979, ss. 6101-6105
- [66] Scheinbeim J. I., Nakafuku C., Newman B. A., Pae K. D., *High-pressure crystallisation of poly(vinylidene fluoride)*, J. Appl. Phys., Vol. 50, 1979, ss. 4399–4405
- [67] Chung K. T., Newman B. A., Pae K. D., Scheinbeim J. I., *The pressure and temperature dependence of piezoelectric and pyroelectric response of poled phase-I poly(vinylidene fluoride)*, J. Appl. Phys., Vol. 53, 1982, ss. 6557–6562
- [68] Naegele D., Yoon Y., *Orientation of crystalline dipoles in poly(vinylidene fluoride) film under electric field*, Appl. Phys. Lett., Vol. 33, 1978, ss.132-134
- [69] Kepler R. G., Anderson R. A., *Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride*, J. Appl. Phys., Vol. 49, 1978, ss. 4490–4494
- [70] Kepler R. G., Anderson R. A., *On the origin of pyroelectricity in polyvinylidene fluoride*, J. Appl. Phys. , Vol. 49, 1978, ss. 4918 – 4921
- [71] Broadhurst M. G., Davis G. T., McKinney J., Collins R. E., *Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride- A model*, J. Appl. Phys., Vol. 49, ss. 4992 – 4997
- [72] Rollik D., Künstler W., Bauer S., Gerhard-Multhaupt R., *Pyroelectrical study of the polarization contributions from the amorphous and crystalline phases as well as from their interface in poly(vinylidene fluoride)*, Proceedings of 10th International Symposium on Electrets, Delhi, 1999, ss. 51-54
- [73] Sessler G. M., Das-Gupta D. K., DeReggi A. S., Einsenmenger W., Furukawa T., Giacometti J. A., Gerhard-Multhaupt R., *Piezo- and Pyroelectricity in electrets. Caused by Charges, Dipoles, or Both?* IEEE Trans. on Electr. Ins., Vol. 27, 1992, ss. 872 –897
- [74] Wong C. P., *Piezoelectric and pyroelectric polymers, Polymers for electronic and photonic applications*, AT& Bell Laboratories, Princeton, New Jersey, 1993
- [75] Rosen C. Z., Hiremath B.V., Newnham R., *Piezoelectricity*, American Institute of Physics AIP, New York, 1992
- [76] Das-Gupta D. K., Doughty K., Shier B., *A Study of Structural and Electrical Properties of Stretched Polyvinylidene Fluoride Films*, Journal of Electrostatics, Vol. 7, 1979, ss. 267 – 282
- [77] Lovinger A. J., Jpn. App. Phys., Suppl., Vol. 24-2, 1985, s.18
- [78] Hasegawa R., Takahashi Y., Chatan Y., Tadokoro H., *Crystal structures of three crystalline form of poly(vinylidene fluoride)*, Polymer Journal, Vol. 3, 1972, ss. 600–610
- [79] Hasagawa R., Kobayashi M., Tadokoro H., *Molecular conformation and packing of poly(vinylidene fluoride). Stability of crystalline forms and the effect of high pressure*, Polymer Journal, Vol. 3, 1972, ss, 591–599
- [80] Bachmann M., Gordon W. L., Weinhold S., Lando J. B., *The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride)*, J. Appl. Phys., Vol. 51, 1980, ss. 5095–5099

- [81] Pres W. M., Luca D. J., *The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride*, J. Appl. Phys., Vol. 49, 1978, ss. 5042–5047
- [82] Lovinger A. J., J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed., Vol. 18, 1980, s. 793
- [83] Lovinger A. J., Macromolecules, Vol. 15, 1982, s. 40
- [84] Lovinger A. J., *Developments in Crystalline Polymers* (red. D. C. Bassett), Applied Science Publisher, London, rozdz. 5, ss. 195, 1982)
- [85] Schaffner F., Jungnickel, *The Electric Moment Contribution to the Piezoelectricity of PVDF*, IEEE Trans. on Dielect. and Electr. Ins., Vol. 1, 1994, ss. 553–562
- [86] Seanor D., Electrical properties of polymers, Academic Press INC, London, 1982
- [87] Das-Gupta D. K., Doughty K., Brockley R. S., *Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 13, 1980, ss. 2101–2114
- [88] Womes M., Bihler E., Eisenmenger W., *Dynamics of Polarization Growth and Reversal in PVDF Films*, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, 1989, ss. 461 – 468
- [89] Becker A., Stein M., Jungnickel B. J., *Dependence on Supermolecular Structure and on Charge Injection Conditions of Ferroelectric Switching of PVDF and Its Blends with PMMA*, Ferroelectrics, Vol. 171, 1995, ss. 111 – 123
- [90] Legrand J. F., *Morphology and structure of polymer electrets and ferroelectric polymers*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 2, 1993, ss. 336–342
- [91] Okimichi Y., Yamaoka H., *Cryogenic properties of polymers*, Prog. Polym. Sci., Vol. 20, 1995, ss. 585 – 613
- [92] Blicharski M., *Wstęp do inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa, 1998
- [93] Davis G. T., *Piezoelectric and Pyroelectric Polymers*, ss. 435 – 465, in “*Polymers for Electronic and Photonic Applications*”, edited by C. P. Wong, Academic Press, INC, 1993
- [94] Ohigashi H., *Electromechanical properties of polarized polyvinylidene fluoride films as studied by the piezoelectric resonance method*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, 1976, ss. 949–955
- [95] Takayanagi M., Imada K., Kajiyama T., J. Polym. Sci., Vol. C 15, 1966, s. 263
- [96] Tashiro K., Tadokoro H., *Estimating the limiting values of the macroscopic piezoelectric constants of poly(vinylidene fluoride) form I*, Macromolecules, Vol. 16, 1983, s. 961
- [97] Omote K., Ohigashi H., *Temperature dependence of shear piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by piezoelectric resonance method*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, 1996, ss. 1818–1823
- [98] Aravind M., Fung P.C., *Thermal parameter measurements of bulk YBCO superconductor using PVDF transducers*, Meas. Sci. Technol., Vol. 10, 1999, ss. 979–985
- [99] Woźny L., Mazurek B., Lubicki P., *Acoustic emission from high T_c superconductors during current flow*, Cryogenics, Vol. 33, 1993, ss. 825 - 827
- [100] Woźny L., Kisiel A., Mazurek B., Mądry M., *Emisja akustyczna generowana w materiałach nadprzewodzących podczas przepływu prądu*, Prz. Elektrotech., Vol. 6, 2000, ss. 163–165
- [101] Kisiel A., Woźny L., *Emisja akustyczna z nadprzewodników YBaCuO domieszkowanych srebrem*, IV Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 14 -15 września 2000, ss. 241 – 243

- [102] Woźny L., Kisiel A., Mazurek B., Mądry M., *Emisja akustyczna jako metoda badań materiałów nadprzewodzących*, Przegląd Elektrotechniczny, Vol. 9, 2000, ss. 237–239
- [103] *Dokumentacja techniczna, Prace studialne nad możliwością uzyskania przewodów izolowanych dielektrykiem o właściwościach piezoelektrycznych*, IEL/OW, 1995
- [104] *Dokumentacja techniczna, Optymalizacja procesu formowania elementów piezoelektrycznych na bazie tworzywa termoplastycznego*, IEL/OW, 1996
- [105] Różecki S., Kisiel A., Mazurek B., *Technologia formowania piezoelektrycznych przewodów izolowanych polifluorkiem winylidenu*, Postępy w Elektrotechnologii, II Konferencja Naukowa, Szklarska Poręba, 1996, ss. 201–204
- [106] Wang T. T., *Piezoelectricity in β -phase poly(vinylidene fluoride) having a „single-crystal” orientation*, J. Appl. Phys., Vol. 50, 1979, ss. 6091–6094
- [107] Yamada K., Oie M., Takayanagi M., *Relationship between piezoelectricity and superstructure in highly oriented poly(vinylidene fluoride) film prepared by zone drawing*, J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed., Vol. 21, 1983, ss. 1063–1077
- [108] Kaura T., Nath R., Perlman M. M., *Simultaneous stretching and corona poling of PVDF films*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 24, 1991, ss. 1884–1852
- [109] Gregorio R., Cestari M., *Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 32, 1994, ss. 859 – 870
- [110] Siesler H. W., *Rheo-optical Fourier-transform infrared spectroscopy of polymers. Stretching-induced II(α)-I(β) crystal phase transformation in poly(vinylidene fluoride)*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 23, 1985, ss. 2413–2422
- [111] Matsushige K., Nagata K., Talemura T., *The II-I crystal transformation of poly(vinylidene fluoride) under tensile and compression stresses*, Polymer, Vol. 21, 1980, ss. 1391–1397
- [112] Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C., *Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)*, J. Appl. Phys., Vol. 49, 1978, ss. 4998–5002
- [113] Kisiel A., Mazurek B., Woźny L., *Formowanie folii o właściwościach piezoelektrycznych*, IV Sympozjum Naukowo-Techniczne n.t. Nowoczesne Technologie Elektrostatyczne i Elektrostatyczno-Jonowe (TEEJ-1997), Supraśl, 8-9 grudnia 1995
- [114] Mazurek B., Różecki S., Motyl E., Kisiel A., Janiczek T., Kowalczyk D., *Polimerowe czujniki piezoelektryczne. Projekt badawczy nr 8-T10A00715*, 1998/2000
- [115] Sessler G.M., *Poling and Properties of Polarization of Ferroelectric Polymers and Composites*, Key Engineering Materials, Vol. 92 – 93, 1994, ss. 249 – 274
- [116] Wang T. T., West J. E., *Polarisation of poly(vinylidene fluoride) by application of breakdown fields*, J. Appl. Phys., Vol. 53, 1982, ss. 6552–6556
- [117] Wang T. T., Von Seggern H., West J. E., Keith H. D., *High field poling of poly(vinylidene fluoride) films using a current limiting circuit*, Ferroelectrics, Vol. 61, 1984, ss. 249–256
- [118] Sessler G. M., West J. E., *Production of quasi permanent charge densities on polymer foils by application of breakdown fields*, J. Appl. Phys., Vol. 43, 1971, ss. 922–926

- [119] Gross B., Gerhard-Multhaupt R., Berraisoul A., Sessler G. M., *Electron-beam poling of piezoelectric polymer electrets*, J. Appl. Phys., Vol. 62, 1987, ss. 1429 – 1432
- [120] McKinney J. E., Davis G. T., Broadhurst M. G., *Plasma poling of poly(vinylidene fluoride). Piezo- and pyroelectric response*, J. Appl. Phys., Vol. 51, 1980, ss. 1676–1681
- [121] Giacometti J. A., Oliveira O. N., *Corona charging of polymers*, IEEE Trans. on Electr. Ins., Vol. 27, 1992, ss. 924–943
- [122] Das-Gupta D. K., Daugherty K., *Corona charging and the piezoelectric effect in polyvinylidene fluoride*, J. Appl. Phys., Vol. 49, 1978, ss. 4601–4603
- [123] Takase Y., Odajima A., *Ferroelectric Polarization Switching in Polyvinylidene Fluoride*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, 1982, ss. L707 – 708
- [124] Altafim R. A. C., Giacometti J. A., Janiszewski J. M., *A Novel Method for Electret Production Using Impulse Voltages*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, 1992, ss. 739 – 743
- [125] Oleś A., *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, WNT, W-wa, 1998,
- [126] Лыццейкин Г. А., „Полимерные электреты”, Изд. Химия, Москва 1976
- [127] Schaffner F., Wellscheid R., Jungnickel B. J., *The Hydrostatic Piezoelectric Coefficient of PVDF/PMMA Blends*, IEEE Trans. on Electr. Insul., 1991, Vol. 26, ss. 78–84
- [128] Domenici C., Nannini A., De Rossi D., *Measurement of the hydrostatic coefficient using a μ P based apparatus*, Ferroelectrics, Vol. 76, 1987, ss. 283-290
- [129] Kisiel A., Woźny L., *Pomiar hydrostatycznego współczynnika piezoelektrycznego przewodów z polifluorku winylidenu (PVDF)*, V Sympozjum naukowo-techniczne n.t. Technologie Elektrostatyczne i Elektrostatyczno-Jonowe (TEEJ-1997), Augustów, 18-19 września 1997, ss. 67-73
- [130] Ahmed N.H., Srinivas N.N., *Review of Space Charge Measurements in Dielectrics*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul., Vol.4, 1997, ss. 644-656
- [131] Takada T., Tanaka Y., Adachi N., *Comparison Between the PEA Method and the PWP Method for Space Charge Measurement in Solid Dielectrics*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul., Vol.5, 1998, ss. 944-951
- [132] Zahn Markus, *Optical, Electrical and Electromechanical Measurement Methodologies of Field, Charge and Polarization in Dielectrics*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul., Vol.5, 1998, ss. 627-650
- [133] Maeno T., Futami T., Kushibe H., Takada T., Cooke M.C., *Measurement of Spatial Charge Distribution in Thick Dielectrics Using the Pulsed Electroacoustic Method*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul., 1994, Vol.1, ss. 63-70
- [134] Takada Tatsuo, *Acoustic and optical Methods for Measuring Electric Charge Distributions in Dielectrics*, IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul., 1999, Vol.6, ss. 519-547
- [135] Li Jixiao, Zhang Y., Qin Xiaoqi, Xia Zhongfu, Takada Tatsuo, *A Combined System of Piezo-PWP/PEA Methods for Measuring Space Charge distribution in solid Dielectrics*, 10th International Symposium on Electrets, 1999, ss. 281-284
- [136] Motyl E., *Ładunek przestrzenny w dielektrykach stałych. Analiza metod pomiarowych. Serie monografie*. Wydawnictwo P.Wr., 2000
- [137] PN-88/E-04405 *Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiary rezystancji*.
- [138] PN-88/E-04400 *Materiały elektroizolacyjne stałe. Przygotowanie i badanie próbek. Znormalizowane warunki otoczenia*.
- [139] PN-86/E-04403 *Materiały elektroizolacyjne stałe. Metody pomiaru przenikalności elektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych*.

- [140] PN-81/C-89034 Tworzywa sztuczne. *Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.*
- [141] PN-82/C-89051 Tworzywa sztuczne. *Oznaczanie modułu sprężystości przy rozciąganiu, ściskaniu i zginaniu.*
- [142] Takahashi O., Odajima A., *On the structure of poly(vinylidene fluoride) under a high electric field*, *Ferroelectrics*, Vol. 57, 1984, ss. 221–228,
- [143] Kepler R. G., Anderson R. A., Lagasse R. R., *Pyroelectricity and the electric field dependence of crystallinity in polyvinylidene fluoride*, *Ferroelectrics*, Vol. 57, 1984, ss. 151–158
- [144] Enomoto S., Kawai Y., Sugita M., *Infrared spectrum of poly(vinylidene fluoride)*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 6, 1968, ss. 861–869
- [145] Kisiel A., Woźny L., Murach G., *Zmiany strukturalne folii PVDF pod wpływem pola elektrycznego*, *Postępy w Elektrotechnologii*, III Konferencja Naukowa, Szklarska Poręba, 4–6 września 1996, ss. 175 - 177
- [146] Garhard-Mulhaupt R., *Poly(vinylidene Fluoride): A Piezo-, Pyro- and Ferroelectric Polymer and Its Poling Behaviour*, *Ferroelectrics*, Vol. 75, 1987, ss. 385–396
- [147] Ohigashi H., Itoh T., Kimura K., Nakanishi T., Suzuki M., *Analysis of Frequency Characteristics of Polymer Ultrasonic Transducers*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, 1988, ss. 354–360
- [148] Woźny, L., Cieślak P. Kisiel A., Szubzda B., *Zwiększenie gęstości prądów krytycznych nadprzewodników ceramicznych poprzez dodatek srebra*, *Postępy w Elektrotechnologii*, III Konferencja Naukowa, Szklarska Poręba, 8–11 września 1998, ss. 17–19
- [149] Xia Z., Fedosow S., Sergeeva A., Zhang H., *Thermally stimulated depolarization current in PVDF, P(VDF-TFE) and P(VDF-TrFE)*, *Proceedings of 9th International Symposium on Electrets (ISE9)*, Shanghai, 25–30 September, 1996, Piscataway N.J. IEEE
- [150] Bahder G., Rabinowitz M., Sosnowski M., *Bulk solid dielectric for cryogenic cables*, *Cryogenics*, Vol. February 1983, ss. 95–101
- [151] Sussner H., Michas D., Assfalg A., Hunklinger s., Dransfeld K., *Piezoelectric effect in polyvinylidene fluoride at high frequencies*, *Physics Letters*, Vol. 45A, 1973, ss. 475–476
- [152] Xiaozhou Liu, Shigong Ye, Xiufen Gong, Weiya Zhang, Rongrong Lu, *Study of Polymer Ultrasonic Transducer and Complex Ultrasonic Transducer with PZT/PVDF Multi-Layer Structure*, *Acustica-acta acustica*, Vol.85, 1999, ss. 420–426
- [153] Chan H. L. W., whitnall D. F., Dencher P. R., *PVDF hydrophone array with side-looking elements*, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 65, 1994, ss. 2376–2381
- [154] Hadjicostis A.N., Rosen J. J., Wells P.N. T., *Ultrasonic Transducers Materials for Medical Applications*, *Ferroelectrics*, Vol. 60, 1984, ss. 107–126
- [155] Yiguan Y., Binwen S., *A cylindrical hydrophone made of PVDF piezoelectric polymer and its performance*, *Sensors and Actuators A*, Vol. 35, 1993, ss. 231–234
- [156] MacGrath J., Holt L., Derek J., *Recent Measurements on Improved Thick Film Piezoelectric PVDF Polymer Materials for Hydrophone Applications*, *Ferroelectrics* Vol. 50, 1983, ss. 13–20
- [157] Talarczyk E., *Podstawy techniki ultradźwięków*, skrypt P. Wr. Wrocław, 1990
- [158] Gerhold J., *Properties of cryogenic insulants*, *Cryogenics*, Vol.38, 1998, ss. 1063–1081