

06

Возможность создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов „пьезокерамика—полимер“

© Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец, Г.М. Маяк

Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону
E-mail: dmakarev@rambler.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2014 г.

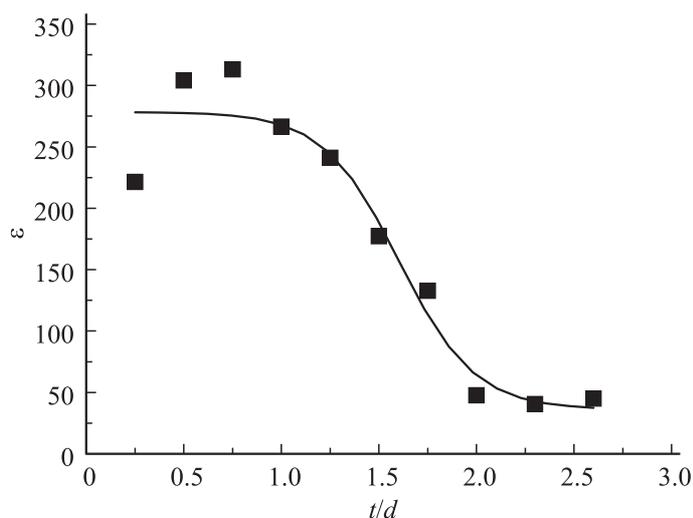
Представлены технология изготовления и результаты исследования электро-механических свойств лабораторных моделей смесевых композитных материалов с типами связности 0-3 и 3-3 на основе пьезокерамики ЦТС-19 и полимера, изготовленных по технологии, позволяющей применять их в качестве цифровых пьезоматериалов. Приведены зависимости диэлектрической проницаемости от соотношения размеров частиц и толщины пьезоэлементов. Определены некоторые пьезоэлектрические параметры данных моделей смесевых композитов.

Развитие 3D-печати обещает в ближайшее время полностью изменить технологическую структуру в целом ряде производственных отраслей, таких как электроника, строительство, медицина и др. По размерам и форме пьезоэлементы являются удобными объектами для объемной печати. Если будет создан подходящий технологичный пьезоматериал, который можно будет использовать в качестве рабочего материала для 3D-печати, то появится возможность изготовления пьезоэлементов на 3D-принтере без использования целого ряда трудоемких технологических операций. Обычно материалы для объемной печати называют цифровыми материалами, соответственно пьезоматериалы, используемые в качестве рабочих материалов при производстве пьезоэлементов методом объемной печати, можно называть цифровыми пьезоматериалами [1].

В данной работе рассмотрена возможность создания цифрового пьезоматериала для технологии послойного склеивания порошков (Binding powder by adhesives), которая представляется наиболее перспективной для создания пьезоэлементов на основе смесевых композитов

системы „полимер–пьезокерамика“. Согласно данной технологии на стол элеватора 3D-принтера наносится слой порошка определенной толщины, затем из картриджа принтера в нужные места наносится клеевой состав или жидкий химический реагент. После склеивания или полимеризации первого слоя наносится второй слой порошка, который так же склеивается или полимеризуется, и так далее до получения готового изделия. В качестве исходного порошка была взята смесь 99 wt.% пьезокерамики ЦТС-19 с пористостью 40 % и 1 wt.% акрилового полимера. В качестве жидкого отверждающего реагента применялась смесь перекиси бензоила, акрилового мономера, и N,N-диметил-р-толуидина. В результате получился смесевой композитный материал с 80 vol.% пьезокерамики. Применение пористой пьезокерамики [2] вместо плотной существенно упрощает механическую обработку полученного материала и позволяет при обработке данного композита использовать оборудование, предназначенное для обработки пластиков. Из полученного материала были изготовлены элементы в виде дисков диаметром 15 mm и толщиной 2 mm. На торцевые поверхности диска в качестве электродов была нанесена токопроводящая паста, сопротивление электродов составило 0.1 Ω /mm. Поляризация производилась в полиэфирсилоксановой жидкости приложением постоянного электрического поля напряженностью 3 kV/mm при температуре 423 K, время выдержки составляло 1 h. Исходя из литературных данных [3,4] можно было предположить, что полученный пьезокомпозиционный материал после поляризации должен обладать пьезоэффектом, однако после поляризации у данных образцов пьезоэффект обнаружить не удалось. По-видимому, это обусловлено тем, что связующий материал обволакивает частицы пьезокерамики и препятствует достижению порога перколяции системы „пьезокерамика–полимер“, при котором образуется монокластерная структура пьезокерамической составляющей композита. Несмотря на высокую долю пьезокерамики в композите, между ее частицами остаются неустраняемые тонкие прослойки связующего полимерного материала с низким значением диэлектрической проницаемости, которые обуславливают общую низкую диэлектрическую проницаемость композита и препятствуют его поляризации. Существенное негативное влияние прослоек связующего вещества на пьезосвойства композитного материала подтверждается тем, что его диэлектрическая проницаемость зависит от соотношения толщины пьезоэлемента (t) и среднего линейного размера частицы (d) составляющей данный компо-

зит пьезокерамики. При приближении этого соотношения к единице, у композита наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости. Наиболее вероятной причиной этого роста может быть снижение количества прослоек связующего материала, препятствующих образованию монокластерных областей пьезокерамики между электродами данного пьезоэлемента. Исходя из этого, можно предположить, что если в элементе из смесового композита „пьезокерамика–полимер“ между электродами будут существовать области, лишенные прослоек из связующего вещества, то такой композит после поляризации будет обладать пьезоэффектом. Для гарантированного создания таких областей нужно изготовить композит, в котором исходные линейные размеры частиц пьезокерамики превышали бы конечную толщину пьезоэлемента. Этого можно достичь путем шлифовки композита, состоящего из крупных частиц пьезокерамики, размеры которых могут составлять 0,5–5 мм, и полимерной связки до толщины, меньшей среднего размера зерна. Для проверки этого предположения была создана лабораторная модель такого композита, состоящая из частиц пьезокерамики ПКР-19 с пористостью 40 % и средним линейным размером 2 мм и связующего полимера, состав которого был указан выше. Линейные размеры частиц пьезокерамики находились в интервале от 1 до 3 мм. Частицы пьезокерамики устанавливались в один слой на плоскости, которая образовывала „нижнюю“ поверхность образца, максимально плотно друг к другу и заливались полимером до толщины 5 мм, после чего образовывалась „верхняя“ поверхность образца, затем из полученного композита изготавливались элементы в виде дисков диаметрами 13 и 20 мм и толщиной (t) 5 мм. На торцевые поверхности дисков были нанесены электроды из токопроводящей пасты. Были изготовлены образцы двух типов: А и В. В образцах типа А использовалась заранее поляризованная пьезокерамика и частицы этой пьезокерамики располагались таким образом, чтобы их векторы поляризации были сонаправлены и перпендикулярны плоскостям электродов, в образцах типа В была использована неполяризованная пьезокерамика. Образцы типа А после их односторонней шлифовки со стороны „верхней“ поверхности до толщины 2 мм гарантированно обладали пьезоэффектом, но их нельзя было изготовить по технологии склеивания порошков, поскольку ориентация частиц пьезокерамики по их вектору поляризации представляет собой отдельную задачу, решение которой в рамках данной технологии не представляется возможным. Однако изучение



Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ смесового композита „пьезокерамика–полимер“ от отношения толщины элемента к среднему размеру частиц.

этих образцов позволяет оценить предельные возможные значения пьезомодулей материала, изготовленного по данной технологии. Образцы типа В возможно изготовить по технологии склеивания порошков при условии последующей обработки на 3D-фрезере, предназначенном для работы по пластику, который может быть совмещен с 3D-принтером. Таким образом была создана модель композита, состоящего из одного слоя частиц пьезокерамики и одного слоя пластиковой связки. Обработка материала на 3D-фрезере была симитирована односторонней шлифовкой образцов со стороны „верхней“ поверхности. Зависимость диэлектрической проницаемости образца такого материала от отношения толщины образца к среднему размеру частицы пьезокерамики представлена на рисунке. Из рисунка видно, что по мере уменьшения толщины с $2.5d$ до $0.25d$ четко проявляются 3 области. 1. В области значений от 2.5 – 2.0 слой пластиковой связки был сплошным и в этой области значение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) практически не изменялось. Это говорит о том, что для диэлектрической проницаемости такого композита важно само наличие слоя пластиковой связки, а не его толщина, даже самый тонкий слой связки

Значения пьезомодулей d_{33} , коэффициентов электромеханической связи K_t и механических добротностей Q пористой пьезокерамики на основе ЦТС-19 с пористостью 40% и образцов композитных материалов типа А и В

	d_{33} , pC/N	K_t	Q
Пористая пьезокерамика на основе ЦТС-19 с пористостью 40%	320	0.6	> 10
Лабораторный образец смесового композита „пьезокерамика–полимер“, тип А	300	0.5–0.7	> 5
Лабораторный образец смесового композита „пьезокерамика–полимер“, тип В	250	0.5–0.7	> 5

между частицами пьезокерамики может резко снизить диэлектрическую проницаемость композита и его пьезосвойства. 2. В области значений от 1.75 до 0.75 d наблюдается резкий рост значений относительной диэлектрической проницаемости с 50 до 320, обусловленный выходами на подвергаемую шлифовке поверхность частиц пьезокерамики. По мере шлифовки, области выхода на поверхность частиц пьезокерамики занимают все более высокую долю поверхности элемента, что обуславливает рост значений относительной диэлектрической проницаемости. 3. В интервале от 0.75 до 0.25 d значения ϵ стабилизируются, некоторое их снижение объясняется тем, что частицы пьезокерамики имеют форму выпуклого многогранника и при уменьшении толщины элемента до значений, меньших 0.5 d , при односторонней шлифовке объемная доля пьезокерамики в композите сокращается.

Пьезомодуль d_{33} композитов обоих типов измерялся квазистатическим способом, коэффициент электромеханической связи толщиной моды колебаний (K_t) измерялся резонансным методом. Значения d_{33} , K_t , и механических добротностей (Q) образцов композитных материалов типа А и В, а также пористой пьезокерамики [5,6] ЦТС-19 с пористостью 40% приведены в таблице. Из таблицы видно, что пьезосвойства данных композиционных материалов практически не отличаются от пьезосвойств исходной пьезокерамики, при этом механическая добротность Q у композитов обоих типов оказалась в 2 раза меньшей по сравнению с исходным пьезоматериалом.

Таким образом, можно сделать вывод, что создание цифровых пьезоматериалов для 3D-печати пьезоэлементов на основе смесевых композитов системы „пъезокерамика–полимер“ с пьезосвойствами, близкими к пьезосвойствам исходных пьезоматериалов, возможно. В ряде случаев при создании пьезоэлементов из таких материалов может потребоваться последующая механическая обработка на 3D-фрезере, которая обеспечит плоскопараллельность снабженных электродами поверхностей пьезоэлемента и исключит появление прослоек из связующего вещества между электродом и частицами пьезокерамического материала.

Список литературы

- [1] *Макарьев Д.И., Рыбьянец А.Н.* Цифровые пьезоматериалы, перспективы развития // ВКС-XX — Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Красноярск, 2014. С. 377.
- [2] *Rybyanets A.N., Rybyanets A.A.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. N 9. P. 1757–1774.
- [3] *Еремкин В.В., Панич А.Е., Смотряков В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 15. С. 80–84.
- [4] *Алешин В.И., Цихоцкий Е.С., Яценко В.К.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 1. С. 62–67.
- [5] *Rybyanets A.N.* // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. N 7. P. 1492–1507.
- [6] *Rybyanets A.N., Razumovskaja O.N., Reznitchenko L.A., Komarov V.D., Turik A.V.* // Integrated Ferroelectrics. 2004. С. 197–200.