

На правах рукописи



МАКАРЬЕВ Дмитрий Иванович

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ
ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫХ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ
СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Специальность 2.2.3 - Технология и оборудование для
производства материалов и приборов электронной техники

*Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора технических наук*

Таганрог - 2023

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета.

Научный консультант: **Резниченко** Лариса Андреевна
доктор физико-математических наук, профессор
(Южный федеральный университет, НИИ физики,
Отдел интеллектуальных материалов и
нанотехнологий, зав. отделом)

Официальные оппоненты: **Буш** Александр Андреевич
доктор технических наук, профессор
(МИРЭА - Российский технологический университет,
НИИ материалов твердотельной электроники,
директор)

Малышкина Ольга Витальевна
доктор физико-математических наук, профессор
(Тверской государственной университет, кафедра
компьютерной безопасности и математических
методов управления, профессор)

Белов Алексей Николаевич
доктор технических наук
(Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»,
кафедра интегральной электроники и микросистем,
профессор)

Защита диссертации состоится 15 июня 2023 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.02.05 в Южном федеральном университете по адресу: г. Таганрог, ул. Шевченко, д. 2, «Точка кипения» ИТА ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/>

Отзыв на автореферат в 2-х экз., заверенный печатью организации и оформленный согласно Положению о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет», с указанием ФИО (полностью) лица, представившего отзыв, почтовым адресом, наименованием организации, его должности в этой организации, телефона и адреса электронной почты, просим направлять по адресу: 347922, Россия, Ростовская область, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, ЮФУ, ИНЭП, корпус «Е», лаб. Е-112, ученому секретарю совета ЮФУ801.02.05 Климину В.С.

Автореферат разослан

«13» марта 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Климин В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Устройства на основе активных диэлектрических материалов нашли широкое применение в таких отраслях, как дефектоскопия, диагностическая и терапевтическая медицина, гидроакустика, автомобилестроение, приборостроение, авиационная промышленность и др. По мере развития этих отраслей постоянно растут требования к качественным параметрам данных устройств. В частности, в дефектоскопии, медицине, гидроакустике и других отраслях, где применяются ультразвуковые сканеры с иммерсионными ультразвуковыми преобразователями (т.е. преобразователями, работающими не непосредственно на объект исследования, а через некоторую промежуточную среду, называемую иммерсионной), постоянно повышаются требования к таким характеристикам как точность и глубина сканирования. Зачастую эти характеристики конфликтуют друг с другом. Практически во всех веществах, в том числе и в иммерсионных средах, таких как вода, нефтепродукты, масла и др. затухание ультразвуковой волны увеличивается при росте частоты этой волны. Следовательно, для увеличения глубины сканирования нужно понижать частоту ультразвуковой волны. Вместе с тем, точность измерения при ультразвуковом сканировании определяется длительностью ультразвукового импульса, которая, в свою очередь, определяется количеством периодов ультразвуковых колебаний в импульсе и частотой этих колебаний. Увеличение частоты приводит к сокращению общей длительности ультразвукового импульса, но при этом сокращается глубина сканирования. Поэтому, для того чтобы увеличить точность ультразвукового сканирования без уменьшения его глубины приходится сокращать длительность сканирующего импульса не за счет увеличения частоты, а за счет сокращения числа колебаний в импульсе. Для сокращения числа колебаний необходимо добиться снижения добротности приемо-передающего устройства или расширения его полосы пропускания. Но для обеспечения чистоты сигнала необходимо, чтобы на всей полосе пропускания отсутствовали паразитные моды колебаний.

В силу своей симметрии поляризованная сегнетопьезоэлектрическая керамика (СПК) характеризуется тремя пьезомодулями - d_{11} , d_{12} , d_{13} . Пьезомодуль d_{11} отвечает за продольные (в том числе толщинные) моды колебаний пьезоэлемента, d_{12} - за планарные и d_{13} - за сдвиговые моды. При этом в конкретных устройствах, в которых применяются элементы из СПК, обычно используют только какую-либо одну моду колебаний. Соответственно, остальные моды, генерируемые как нерабочими пьезомодулями, так и обертонами рабочей моды, оказываются паразитными. Если устройство работает на толщинной моде колебаний, то обертоны, создаваемые планарными модами, являются паразитными и существенно искажают форму сигнала. Поэтому для создания широкополосного устройства, способного излучать и принимать предельно короткие ультразвуковые сигналы с высокой эффективностью, нужно в качестве активного элемента в таком устройстве

использовать пьезоэлемент, планарные моды которого были бы «подавлены», что соответствует $\rightarrow 0$. При этом, чтобы такое устройство оставалось эффективным, значения пьезомодуля должны быть сопоставимы с аналогичными значениями для неанизотропных пьезоматериалов. Таким образом, для создания широкополосных приемопередающих устройств необходимо использовать пьезоэлементы с достаточно высокими значениями продольного пьезомодуля, обеспечивающего появление рабочей моды колебаний, и низкими значениями поперечного пьезомодуля, ассоциирующегося с паразитными модами колебаний, то есть пьезоэлементы с высокой анизотропией пьезомодулей. Данная анизотропия, характеризующаяся отношением пьезомодулей, зависит от степени поляризованности (или остаточной поляризации) СПК, доменной структуры кристаллитов, анизотропии диэлектрических проницаемостей, температуры; при определенных факторах эта анизотропия может быть бесконечной [1 - 3].

Но анизотропия пьезомодулей не является единственным фактором, влияющим на качество широкополосного сигнала. Кроме этого, на длительность импульса влияет механическая добротность устройства, на которую, в свою очередь, значительно влияет добротность активного элемента этого устройства.

Композитные материалы, особенно материалы с нерегулярной структурой, как правило, обладают более низкой добротностью. Для широкополосных безрезонансных устройств это является существенным преимуществом. Еще одним важным фактором является акустическая согласованность материала, из которого изготовлен активный элемент, и среды излучения, то есть достаточно близкие величины удельных акустических сопротивлений. СПК на основе титаната свинца и цирконата-титаната свинца (ЦТС) обладают высокими значениями удельных акустических сопротивлений.

В то же время акустическими сопротивлениями композитов можно управлять в достаточно широком интервале. Это позволяет изготавливать на основе композитных материалов активные элементы, которые акустически хорошо согласуются с рабочими средами, в частности, обладающими низкими акустическими сопротивлениями такими средами, как вода, масла, нефтепродукты, биологические ткани и т.п. Композиты, в состав которых в качестве компонентов входят также композитные материалы, можно называть композитами второго порядка.

Приведенные выше аргументы свидетельствуют в пользу *актуальности* исследований высокоанизотропных пьезоактивных материалов, обладающих низкими механическими добротностями и акустическими сопротивлениями.

Таким образом, создание материалов, предназначенных для изготовления активных элементов с использованием аддитивных технологий, представляется чрезвычайно *актуальным*, поскольку позволяет уйти от целого ряда трудностей, с которыми сталкиваются производители СПК по традиционными технологиям, и перейти на новый технологический уклад при производстве активных элементов.

Целью диссертационной работы является разработка физико-технологических основ создания новых пьезоматериалов, обладающих высокой анизотропией пьезоэлектрических свойств, включая материалы, предназначенные для изготовления активных элементов по одной из аддитивных технологий, для электромеханических устройств с низкой добротностью и безрезонансных применений.

Для достижения указанных целей необходимо решить следующие **задачи**:

- выявить зависимость пьезоэлектрической анизотропии материалов от величины поляризующего поля и от длительности его воздействия;
- выявить зависимость пьезоэлектрической анизотропии материалов от температурного режима поляризации;
- выявить появление дефектов в материалах при различных режимах поляризации;
- провести электронно-микроскопические исследования образцов, подвергшихся поляризации в различных режимах;
- провести исследования прочности образцов, подвергнутых различным режимам поляризации;
- провести дилатометрические исследования возможного изменения геометрии образцов в процессе поляризации;
- провести исследования акустической эмиссии для выявления моментов возникновения дефектов;
- на основании полученных данных определить причины изменения анизотропии пьезомодулей различных материалов;
- провести анализ существующих аддитивных технологий;
- определить возможности их применения для создания пьезоэлементов;
- отобрать аддитивные технологии, наиболее пригодные для трехмерной печати пьезоэлементов;
- при необходимости провести адаптацию отобранных конкретных аддитивных технологий;
- изготовить образцы пьезоэлементов при помощи отобранных адаптированных аддитивных технологий или путем их имитации в лабораторных условиях;
- провести исследование и анализ электромеханических свойств полученных образцов;
- изготовить образцы по усовершенствованной методике и провести исследование электромеханических параметров образцов.

Объекты исследования:

- СПК ПКР-70 (Пьезокерамика ростовская - 70), созданная на основе титаната свинца по обычной керамической технологии, а также методом горячего прессования;
- СПК ПКР-70, модифицированные оксидами Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SnO_2 ;
- сегнетомягкие СПК ПКР-7М и ПКР-1, пьезоматериал средней жесткости СПК ЦТС-19 и сегнетожесткие материалы СПК ПКР-13, ПКР-8, созданные на основе цирконата-титаната свинца;

- СПК из твердых растворов (ТР) шестикомпонентной системы $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$ - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ + Ta_2O_5 ;
- смесевые композиты «пористая СПК - полимер», в которых в качестве активного компонента использована пористая СПК на основе СПК ПКР-1 и ЦТС-19 (поскольку пористая СПК сама по себе является композитом, то в этом случае можно говорить о данном композите как о композите второго порядка);
- однослойные композиты системы «СПК - полимер» аналогичного состава;
- смесевые композиты системы «СПК - полимер - металл» с полимерно-металлической связкой;
- многослойные смесевые композиты системы «СПК - полимер», состоящие из нескольких слоев однослойных композитов с проводящими металлическими прослойками между слоями.

Научная новизна

1. Установлено, что возникновение гигантской анизотропии пьезомодулей в сегнетоактивном материале на основе титаната свинца при увеличении напряженности поляризующего поля до $E \geq 6$ кВ/мм связано с образованием композитоподобной дефектной структуры, ориентированной по направлению напряженности поляризующего поля. Такая структура возникает вследствие преимущественного распространения протяженных дефектов от поверхности к центру образцов из данного материала.
2. Определено, что многократная циклическая переполяризация приводит к увеличению анизотропии пьезомодулей СПК, обладающей низкой или средней сегнетожесткостью. Это связано с возникновением двойниковых доменных структур, в которых слои двойников ориентированы перпендикулярно направлению поля поляризации.
3. Установлено, что при воздействии многократной циклической переполяризацией наибольшее увеличение анизотропии пьезомодулей наблюдается в твердых растворах, составы которых принадлежат морфотропной области вблизи области стабильности ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы.
4. Установлено, что при воздействии многократным циклическим переключением поляризации основное влияние на увеличение анизотропии сегнетомягких и среднежестких СПК оказывает увеличение концентрации слоистых структур механических двойников со слоями, расположенными поперечно к полю поляризации.
5. Выявлено, что в смесевых композитах второго порядка системы «пористая СПК - полимер» диэлектрическая проницаемость не является постоянной величиной, характеризующей материал, и зависит от геометрических размеров образцов из данного материала, а также от характерных размеров частиц пьезоактивного компонента композита.

6. Установлено, что в композитах системы «пористая СПК - полимер», состоящих из частиц СПК системы ЦТС, помещенных в полимерную матрицу на основе акрила, отсутствие пьезоэлектрических свойств обуславливается наличием полимерных прослоек между частицами СПК. Это связано с большой разностью диэлектрических проницаемостей составляющих композит пьезоактивных частиц и полимера, которая приводит к экранированию действующего электрического поля на границах раздела упомянутых компонентов. Устранение данных прослоек приводит к возникновению пьезоэлектрических свойств в композитах данного вида.

Практическая значимость

1. Определены причины возникновения гигантской анизотропии СПК на основе титаната свинца. Понимание причин возникновения бесконечной анизотропии пьезомодулей позволяет управлять процессом производства и свойствами материала, который может быть использован в качестве активного элемента при изготовлении импульсных или широкополосных ультразвуковых преобразователей и широкополосных приемников ультразвука.

2. Разработана методика повышения анизотропии пьезомодулей сегнетомягких материалов и материалов средней жесткости, что позволяет расширить сферу их применения, в частности, при использовании в качестве активных элементов в радиоимпульсных ультразвуковых преобразователях, в высокочувствительных широкополосных приемниках ультразвука и в устройствах с низким уровнем реверберационных шумов.

3. Аддитивная технология послойного склеивания порошков адаптирована для изготовления пьезоэлементов.

4. Получены и исследованы смесевые композиты «пористая СПК - полимер», которые можно назвать композитами второго порядка, поскольку их пьезоактивной частью является пористая СПК, которая, в свою очередь, является композитом.

5. Разработан способ получения диэлектрического материала на основе композита «пьезокерамика - полимер» с управляемой относительной диэлектрической проницаемостью. Получены и исследованы однослойные смесевые композиты системы «пористая СПК - полимер» и их пьезоэлектрические свойства, показана возможность их изготовления при помощи аддитивной технологии склеивания порошков.

6. Разработан способ получения пьезоактивного материала на основе смесового композита «пористая пьезокерамика - полимер - металл».

7. Разработан способ получения многослойных композитных материалов с использованием адаптированной аддитивной технологии послойного склеивания порошков с низкими значениями механической добротности и относительного

акустического сопротивления, что позволяет использовать данные материалы в качестве основы активных элементов в устройствах, акустически согласованных с такими рабочими средами как вода, нефть и нефтепродукты, масла, пластики и др.

8. Получен пьезокомпозитный материал, способный стать основой для создания акустически согласованных со средой излучения излучателей высокоинтенсивного импульсного ультразвука.

9. Получены и исследованы многослойные композиты, состоящие из нескольких слоев однослойных композитов с проводящими прослойками между ними.

Положения, выносимые на защиту

1. Причиной возникновения взаимосвязи между величиной поляризующего поля и гигантской анизотропией пьезосвойств материалов на основе титаната свинца является образование, вследствие высокой спонтанной деформации, композитоподобной дефектной структуры, ориентированной по направлению вектора напряженности поляризующего поля.

2. Зависимость анизотропии пьезосвойств сегнетопьезокерамик системы цирконата-титаната свинца различной сегнетожесткости от многократной циклической переполяризации.

3. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости смесевых композитов системы «пористая пьезокерамика - полимер» от геометрических размеров образцов, а также от характерных размеров частиц пьезоактивного компонента композита.

4. Установлена взаимосвязь между наличием пьезосвойств смесевых композитов системы «пористая сегнетопьезокерамика - полимер» и присутствием диэлектрических прослоек с низкими значениями относительной диэлектрической проницаемости между частицами пьезоактивного компонента композита.

5. Зависимость пьезосвойств смесевых композитов «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл» от размеров и концентрации проводящих частиц в связующем компоненте композита.

Достоверность результатов работы определяется характеристиками используемой современной аппаратуры, сравнением результатов измерения электромеханических характеристик образцов, полученных различными методами, апробацией методик измерения на образцах с известными характеристиками. Достоверность и надежность полученных результатов подтверждается их соответствием сведениям, полученным из независимых источников, а также непротиворечивым характером результатов по физическим свойствам различных исследованных пьезоэлектрических материалов.

Внедрение и практическое использование результатов работы (акты о внедрении)

Результаты диссертационной работы включены в учебные курсы «Физика, химия и технология функциональных материалов» и «Физика интеллектуальных материалов и моделирование экосистем» НИИ физики ЮФУ (Ростов-на-Дону), о чем получены два акта о внедрении.

Работа выполнялась в НИИ физики ЮФУ, в Отделении сегнетопьезоэлектрических материалов, приборов и устройств и в Отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий. Результаты работы были использованы при исполнении следующих хозяйственных договоров и грантов: хозяйственный договор «Разработка и изготовление экспериментальных образцов ультразвукового преобразователя на основе титаната висмута и пьезокерамики на основе ЦТС (для сравнения и верификации)» № 1/ЭОП, 2/ЭОП, 22.08/3 (Прочие источники, 2020 - 2022); НИР «Особенности кристаллических систем с локальными нарушениями структуры на мезо- и наноразмерных масштабных уровнях, испытывающих последовательные структурные и магнитные фазовые переходы» № БАЗ0110/20-3-07ИФ (Министерство образования и науки РФ, 2020 - 2022); НИОКР «Разработка и экспериментальное обоснование технологии создания интерфейса мозг-мозг (ИММ) на основе биоэлектрической активности и неинвазивной обратимой стимуляции как принципиально нового канала коммуникации и управления» № ГЗ/2018-ФПИ-02/НК (Министерство образования и науки РФ совместно с ФПИ, 2018); НИОКР «Разработка многофункционального медицинского комплекса» № 21-16-555/ОК (АО «НИИ телевидения» в рамках реализации постановления Правительства Российской Федерации от 09 апреля 2010 г. № 218, 2016 - 2017); РНФ «Разработка метода комплексной ультразвуковой диагностики и активации нефтеносных пластов для повышения эффективности добычи тяжелых нефтей» № 15-12-00023 (Российский научный фонд, 2015 - 2017); НИОКР «Разработка и изготовление пьезокерамических пластин ПКР-1К» № 35/2017 (ФГАНУ «Центральный научно-исследовательский и опытно-конструкторский институт робототехники и технической кибернетики», 2017); № 11 (АО НПО «Интротест», 2016); № 6/ЭОП (ООО «Активная Оптика НайтН», 2017); № 1/ЭОП (ООО «Центр ультразвуковых технологий», 2018) и др.

Результаты диссертационной работы были использованы в научно-технической деятельности следующих предприятий: ООО ЦНТУ «Экоцентр» (Таганрог) (высокоанизотропная СПК применялась при изготовлении дефектоскопических ультразвуковых преобразователей для системы ДЭКТОТ 96); ООО «Вертекс» (Ростов-на-Дону) (высокоанизотропные пьезоматериалы и пьезокомпозиты для медицинской техники); Центр перспективных исследований и разработок (Центр ПИР) Южного федерального университета (Ростов-на-Дону) (образцы высокоанизотропной пьезокерамики системы ЦТС, композитные пьезоматериалы для медицинской техники и активации нефтеносных пластов); ООО АМД (Самара) (использовались элементы из материала ПКР-7М с повышенной анизотропией пьезоэффекта для линейных УЗ преобразователей, применяемых в медицинских сканерах);

ООО «ГалОмедТех» (Ростов-на-Дону) (анизотропные пьезоматериалы для скважной аппаратуры), о чем получены пять актов.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих Всероссийских и Международных конференциях, симпозиумах и конгрессах: Международная научно - практическая конференция «Фундаментальные проблемы современной пьезоэлектроники» (Пьезотехника-95 (Азов, 1995), Пьезотехника-97 (Обнинск, 1997), «Пьезотехника-99» (Ростов-на-Дону, 1999)); 8 Международный семинар по сегнетоэлектрикам-полупроводникам, IMFS-8 (Ростов-на-Дону, 1998); XV Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV (Ростов-на-Дону, 1999), ВКС-XX (Красноярск, 2014), ВКС-XXI (Казань, 2017)); Russian-Taiwanese Symposium «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (Ростов-на-Дону, 2012); 3-й Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP&PT3) (Туапсе, 2013); International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA 2014 (Khon Kaen, Thailand, 2014), PHENMA 2015 (Azov, Russia, 2015), PHENMA 2016 (Surabaya, Indonesia, 2016), PHENMA 2017 (Jabalpur, India, 2017)); International Congress on Ultrasonics (2015 ICU) (Metz, France, 2015); Международный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-3 (Туапсе, 2014), LFPM-2015 (Туапсе, 2015), LFPM-2016 (Туапсе, 2016), LFPM-2017 (Туапсе, 2017), LFPM-2018 (Туапсе, 2018), LFPM-2019 (Ростов-на-Дону, 2019), LFPM-2020 (Ростов-на-Дону, 2020)); Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-17 (Туапсе, 2014), ODPO-18 (Южный, 2015)); 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF 2018 (St. Peterburg, Russia, 2018); XXIV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2019); Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» СЭ-100 (Екатеринбург, 2020).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 81 научная работа, из них 18 статей в центральных рецензируемых изданиях из списка диссертационного совета ЮФУ, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ, 7 глав в коллективных монографиях, 1 патент на изобретение и 55 статей и тезисов в трудах международных и всероссийских конференций. Основные публикации автора помещены в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти разделов и заключения. Работа изложена на 257 страницах машинописного текста, включающего 72 рисунка, 17 таблиц и библиографию из 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, формулируются цели работы, основные научные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность работы, дается краткое содержание последующих глав диссертации.

В *первом* разделе дан краткий обзор литературы, посвященной высокой анизотропии пьезоэффекта сегнетопьезокерамик, пьезокомпозитам, в том числе пористой пьезокерамике, дан обзор наиболее распространенных аддитивных технологий, а также показано текущее состояние в области трехмерной печати пьезоэлементов.

Из анализа литературных данных о высокоанизотропных материалах на основе титаната свинца следует, что природа возникновения высокой анизотропии пьезомодулей данных материалов изучена достаточно подробно. Основной причиной возникновения высокой анизотропии пьезомодулей в теории признана низкая анизотропия тензора удельных диэлектрических проницаемостей материала. Для образцов материалов на основе титаната свинца, характеризующихся низким содержанием дефектов, данная теория хорошо согласуется с экспериментом. Однако она не в состоянии объяснить возникновение бесконечной анизотропии этих же материалов, которая появляется после их поляризации в жестких режимах и не может быть устранена путем располяризации образцов с последующей их поляризацией в мягких режимах. Влияние возникающей при этом дефектной структуры на анизотропию образцов материалов на основе титаната свинца и других анизотропных пьезоматериалов требует дополнительного изучения.

Анализ существующих аддитивных технологий [4 - 7] позволяет сделать вывод о применимости части данных технологий для создания активных элементов, в том числе и пьезоэлементов. К таким технологиям можно отнести селективное лазерное спекание, позволяющее создавать пьезокерамические элементы, технологии послойного наплавления полурасплавленными полимерами, позволяющими производить печать пьезоэлементов из полимерных пьезоматериалов, таких как поливинилиденфторид (ПВДФ) и технологии послойного склеивания порошков, при помощи которых возможно создавать смесевые композиты системы «пьезокерамика - полимер».

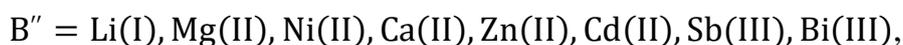
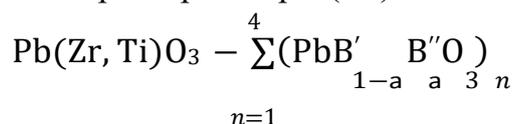
Анализ существующих технологий печати пьезоэлементов показал, что на данный момент основную роль играют технологии печати полимерными пьезоматериалами, прежде всего ПВДФ. Зачастую в качестве наполнителя используются порошки пьезоматериалов, таких как титанат бария, ЦТС и др. Однако применение подобных наполнителей пока не может существенно улучшить характеристики данных композитов по сравнению с пьезополимерами. Поэтому пьезосвойства полученных путем аддитивных технологий образцов пока существенно уступают пьезосвойствам керамических материалов, полученных по традиционным технологиям.

Изучение механических, акустических и пьезосвойств пористых пьезокерамик показало, что они могут быть использованы в качестве активного компонента при создании цифровых материалов в виде смесевых композитов системы «пьезокерамика - полимер». Причем пористая пьезокерамика обладает рядом преимуществ перед плотными пьезоматериалами, полученными по обычной технологии. Акустические, электрические и прочностные свойства пористой пьезокерамики можно варьировать в широких пределах путем изменения ее пористости. Это дает возможность акустически согласовывать активные частицы и полимерную связку, что позволяет создавать высокоэффективные пьезоэлементы.

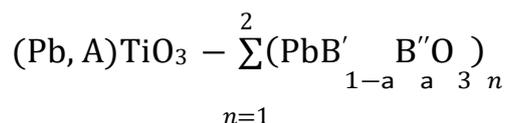
Низкое акустическое сопротивление пористой пьезокерамики позволяет лучше согласовывать такие композиты с рабочими средами. Также относительно низкая механическая прочность пористой пьезокерамики позволяет производить ее механическую обработку без применения алмазных инструментов.

Второй раздел посвящен описанию объектов исследования, способов их получения, изготовлению измерительных образцов, методике эксперимента.

Для изучения причин возникновения высокой анизотропии СПК, а также влияния на анизотропию СПК циклов переполяризации в качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы (ТР) вида:



а также другие и титаната свинца (ТС) вида



Изучались отдельные твердые растворы указанных видов, а также ряд основных составляющих твердых растворов и модификаторов, проходящие через область морфотропного перехода. В одном ряду твердых растворов находились образцы, принадлежащие к тетрагональной Т и ромбоэдрической Рэ фазам, а также находящиеся в области морфотропного перехода МО (области сосуществования фаз).

Была изучена более подробно шестикомпонентная система твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3\text{+Ta}_2\text{O}_5$. Содержание свинца в системе менялось от 29 до 36 мол.%. При шаге изменения концентрации от 0.5 до 5.0 мол %.

Изучались также образцы пьезоматериалов типа ПКР (пьезокерамика ростовская), разработанные в НИИ физики ЮФУ. Это сегнетомягкие материалы ПКР-1, ПКР-7М и сегнетожесткие ПКР-8, ПКР-13 и ПКР-70. Кроме того, исследовался промышленный материал средней жесткости ЦТС-19.

Также в данном разделе представлен весь цикл изготовления пьезокерамики: синтез, спекание, мехобработка, металлизация, поляризация. Электрофизические параметры измерялись на образцах, изготовленных согласно ГОСТ 12370-80.

При исследовании возможности создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов системы «пьезокерамика-полимер» были использованы смесевые композиты, в которых в качестве пьезоактивной составляющей были использованы частицы пористой СПК на основе пьезоматериалов ПКР-1, ПКР-78 и ЦТС-19. Полимерная матрица изготавливалась на основе двухкомпонентных акриловых полимеров, одна из компонент которых была твердой в виде порошков, а другая жидкой. Дана методика получения образцов однослойных и многослойных композитов по технологии, имитирующей аддитивную технологию склеивания порошков.

В разделе приведены методики измерения пьезомодулей квазистатическим и динамическим способами, дилатометрических и акустоэмиссионных исследований. Кроме того, представлены методики исследования динамической и фазовопереходной усталости.

В *третьем* разделе приведены результаты исследования пьезоматериала ПКР-70, установлены причины появления у данного материала бесконечной анизотропии пьезосвойств, также было изучено поведение данного материала в зависимости от воздействий динамической и фазовопереходной усталости.

Кроме того, показано влияние циклической переполяризации на анизотропию пьезоэффекта СПК. Данный материал обладает высокой спонтанной деформацией (1.04), зеренная структура материала представлена на рис. 1.

Методика исследования основывалась на одновременном измерении прочностных и электромеханических характеристик образцов в зависимости от величины поляризующего поля. Конечной задачей было выявление зависимости анизотропии пьезомодулей от прочностных характеристик пьезокерамики и подтверждение или опровержение предположения о том, что рост анизотропии образцов пьезоматериалов на основе титаната свинца при увеличении величины поляризующего поля обусловлен, прежде всего, образованием микротрещин в материале.

Непосредственная фиксация образования микротрещин производилась при помощи акустоэмиссионных исследований. Фиксация последствий образования микротрещин - при помощи прочностных и дилатометрических исследований. Проводились измерения пьезомодулей d_{33} и d_{31} и коэффициентов электромеханической связи толщинной и планарной мод колебаний после поляризации образцов при различных величинах поляризующего поля.

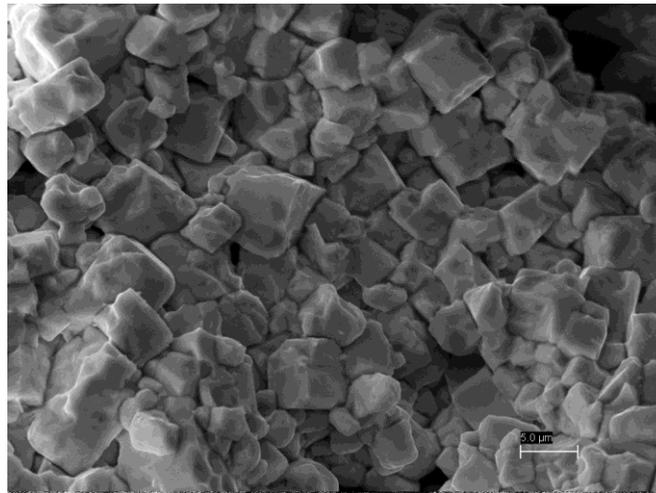


Рисунок 1- Зеренная структура пьезокерамики ПКР-70

Анизотропия пьезомодулей определялась как соотношение d_{31} , анизотропия коэффициентов электромеханической связи - k_{31} . Следует отметить, что материал можно считать анизотропным при d_{33} и d_{31} . Измерения коэффициентов электромеханической связи планарной и толщинной мод колебаний, а также пьезомодулей d_{33} и d_{31} производились резонансным методом.

На рисунке 2а представлены измерения изгибной прочности образцов материала на основе титаната свинца в зависимости от поляризующего поля.

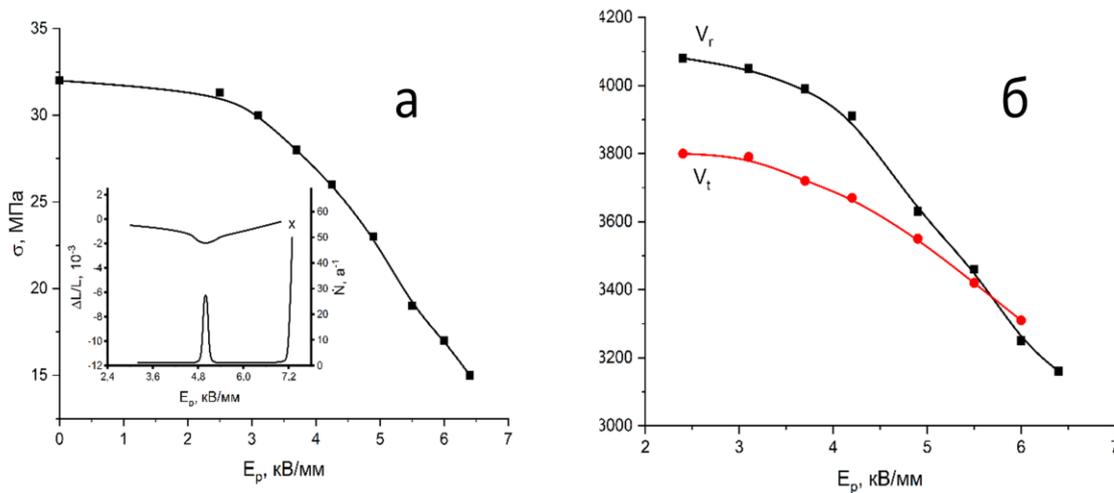


Рисунок 2 - Зависимость механической прочности образцов, изготовленных из сегнетопьезоматериала на основе титаната свинца, а также график зависимости акустоэмиссионной активности и относительной дилатации $\Delta L/L$ от величины поляризующего поля (а); зависимость скоростей звука радиальной V_r и толщинной V_t мод колебаний от величины поляризующего поля E_p образцов сегнетопьезокерамики на основе титаната свинца (б)

Видно (рис. 2), что при увеличении поля поляризации прочность постепенно падает, а при 6 кВ/мм общее падение достигает двух раз и более. Также на рисунке 2 представлены результаты дилатометрических и акустоэмиссионных исследований. Дилатометрические измерения показали, что при поляризации образцов в полях до 5 кВ/мм наблюдалось их сжатие. При 5 кВ/мм наблюдался дилатационный минимум, который сопровождался всплеском акустоэмиссионной активности. В дальнейшем, с увеличением величины поляризующего поля наблюдалось расширение образца в направлении, соосном направлению приложения электрического поля, а при 7 кВ/мм наблюдался пробой образцов.

Зависимости скоростей звука радиальной и толщинной мод колебаний от поляризующего поля представлены на рисунке 2б. Здесь (рис. 2б) также наблюдается падение значений при росте величины поля поляризации. Причем величины этого падения для различных мод существенно отличаются друг от друга. Наименее выражено падение скорости звука толщинной моды колебаний. Она падает с 3800 м/с при величине поляризующего поля 2 кВ/мм до 3400 м/с при поле 6 кВ/мм. То есть общая величина падения составляет более 10%. В то же время значения скорости звука радиальных колебаний меняются от 4080 м/с при 2 кВ/мм до 3200 м/с при 6.4 кВ/мм. То есть данная величина падает значительно сильнее. Ее падение составляет более 20%. При этом наблюдается инверсия соотношения скоростей звука. Если при низких полях поляризации скорость звука радиальных колебаний превосходит скорость звука толщинных, то при полях поляризации 6 кВ/мм и выше наблюдается обратная ситуация - скорость звука толщинных колебаний превосходит скорость звука радиальных. При поляризующем поле 5.5 кВ/мм скорости сравниваются.

Результаты измерения электромеханических характеристик представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что данный материал анизотропный, поскольку значения пьезомодулей d_{33} и d_{31} отличаются на порядок. Для сравнения можно указать, что для большинства материалов на основе титаната-цирконата свинца они отличаются только в 2 - 3 раза. Пьезомодуль d_{31} в данном случае, так же, как и в большинстве других, является отрицательным, то есть, если пьезоэлемент расширяется в направлении, соосном направлению электрического поля, в это же время в перпендикулярном направлении он сужается и наоборот. На графике для удобства анализа приведены абсолютные значения пьезомодулей.

Видно также (рис. 3а), что изменения величин направлены противоположно. Пьезомодуль d_{33} , отвечающий за изменение размеров элемента в направлении приложенного поля, при увеличении поляризующего поля растет. Наблюдается относительно равномерный, почти линейный рост от 30 пКл/Н при поле 2.4 кВ/мм до 95 пКл/Н при поле 6.4 кВ/мм. В противоположность этому при повышении величины поляризующего поля значения пьезомодуля d_{31} падают. Данный пьезомодуль характеризует изменение размеров пьезоэлемента в направлении, перпендикулярном направлению поля, и его значения изменяются от 4 пКл/Н при поле 2 кВ/мм до 1.8 пКл/Н при поле 6 кВ/мм. Это изменение неравномерно.

При изменении поляризующего поля с 2 до 5 кВ/мм данный пьезомодуль уменьшается всего на 0.5 пКл/Н или на 12.5% с 4 до 3.5 пКл/Н. В дальнейшем при росте поляризующего поля наблюдается значительно более резкое падение. В диапазоне от 5 до 7 кВ/мм он уменьшается почти в 2 раза с 3.5 до 1.8 пКл/Н.

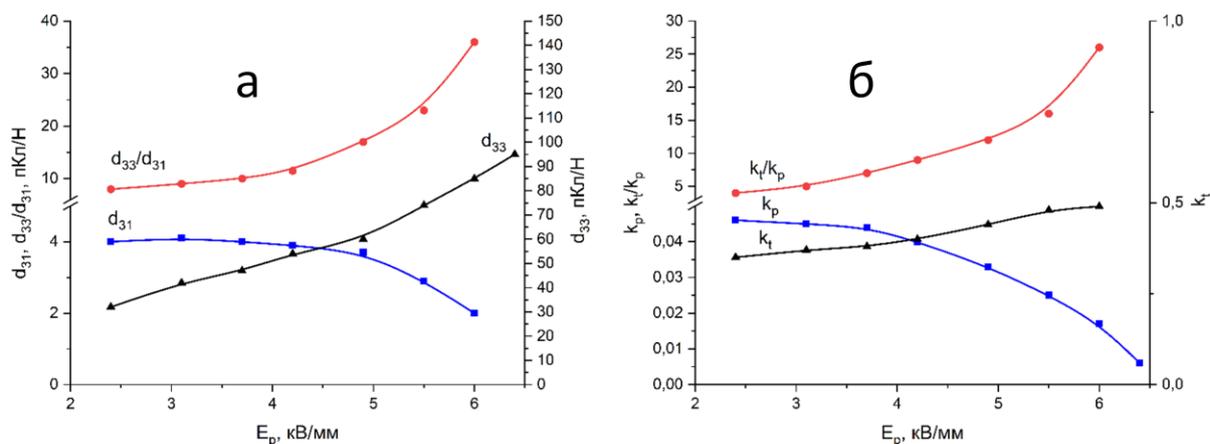


Рисунок 3 - Зависимость пьезомодулей d_{33} и d_{31} и их отношения d_{33}/d_{31} от величины поляризующего поля E_p образцов сегнетопьезокерамики на основе титаната свинца (а); зависимости коэффициентов электромеханической связи толщинной и радиальной мод колебаний, а также их соотношения от величины поляризующего электрического поля (б)

На рисунке 3а также приведена зависимость отношения пьезомодулей d_{33}/d_{31} от величины поляризующего поля. Это отношение характеризует анизотропию пьезомодулей. Видно, что анизотропия монотонно растет при увеличении значения поляризующего поля от 9 при поле 2 кВ/мм до 40 при 6 кВ/мм. Следует отметить, что при поляризации образцов полем свыше 6.6 кВ/мм существенно возростала вероятность электрического пробоя образца. Однако если пробоя не было, образец удавалось наполяризовать до состояния, когда пьезомодуль d_{33} обращается в ноль. Соответственно, анизотропия при этом становится бесконечной. На данном рисунке это не показано.

На рисунке 3б представлены зависимости коэффициентов электромеханической связи толщинной и радиальной мод колебаний, а также их соотношения от величины поляризующего электрического поля. Коэффициент электромеханической связи является энергетической характеристикой, отражающей долю электрической энергии, которая вследствие явления пьезоэффекта преобразуется в механическую и наоборот. Соответственно, этот коэффициент является одной из важнейших характеристик пьезосвойств материала.

Следует отметить, что, исходя из данных характеристик, материал также оказывается анизотропным, поскольку коэффициент электромеханической связи толщинных колебаний на порядок превышает аналогичный коэффициент радиальных колебаний, в то время как в материалах системы титаната-цирконата

свинца, как правило, наблюдается обратная ситуация: обычно превышает . Также из рисунка видно, что коэффициент электромеханической связи толщинных колебаний растёт с увеличением величины поляризующего поля от 0.35 при поле 2 кВ/мм до 0.45 при поле 6 кВ/мм. Коэффициент , напротив, существенно падает с 0.045 при 2 кВ/мм до 0.005 при 6.4 кВ/мм. При этом с ростом величины поляризующего поля падение усиливается. Это приводит к увеличению соотношения при росте поляризующего поля. То есть анизотропия коэффициентов электромеханической связи увеличивается.

Рост величины поляризующего поля до 5 кВ/мм обусловлен переполаризацией части 180-градусных доменов и сокращением их размеров вследствие пьезоэффекта под воздействием этого поля. Известно, что при поляризации сегнетопьезокерамики домены, вектор спонтанной поляризации которых расположен преимущественно соосно направлению поляризующего поля, либо не переключается, если их вектор поляризации сонаправлен поляризующему полю, либо переключаются на 180° , если данный вектор направлен противоположно поляризующему полю. Этот процесс происходит без возникновения значительных механических напряжений в материале.

В противоположность данному процессу домены, вектор спонтанной поляризации которых расположен в области, преимущественно перпендикулярной направлению поляризующего поля, при поляризации переключаются на 90° . Вследствие имеющейся спонтанной деформации такие повороты поляризации сопровождаются возникновением значительных механических напряжений. Эти напряжения могут превосходить механическую прочность материала. В этом случае в материале могут возникать микротрещины. При этом для поворота доменов на 90° требуется более высокая напряженность поляризующего поля.

Поляризация сегнетопьезокерамики начинается тогда, когда величина поляризующего поля достигает значений коэрцитивного поля этого материала. При этом происходит поворот доменов на 180° и у пьезоэлемента появляется спонтанная поляризация, а, следовательно, и пьезосвойства. Однако такая поляризация не может считаться достаточной, поскольку в этом случае существенная часть пьезокерамики оказывается незадействованной или задействованной минимально. При дальнейшем увеличении поляризующего поля его величина достигает значений, при которых в данном конкретном материале ПКР-70 начинаются повороты доменов на 90° . Фактически это поле может считаться вторым коэрцитивным.

В результате этих поворотов улучшаются пьезосвойства материала, но при этом в материале вследствие высоких значений его спонтанной деформации возникают механические напряжения, которые способны привести к появлению микротрещин в материале. Появление микротрещин может быть зафиксировано методами акустической эмиссии. Следовательно, результаты дилатометрических и акустоэмиссионных исследований можно интерпретировать следующим образом: при росте поляризующего поля с 2 до 5 кВ/мм в материале происходили повороты доменов на 180° . При этом поляризация доменов поворачивается против поля. Соответственно, под воздействием поляризующего поля они сжимаются, что

выражается в относительной отрицательной дилатации в этих полях.

Вблизи поля 5 кВ/мм активизируются повороты доменов на 90° , в материале начинают появляться механические напряжения, которые при достижении 5 кВ/мм достигают критических значений, что выражается началом процесса появления микротрещин, который фиксируется методами акустической эмиссии. При повороте доменов на 90° под воздействием поля они ориентируются таким образом, что в направлении поляризирующего поля размер элементов начинает увеличиваться. Это также фиксируется dilatометрическими методами как восстановление исходных размеров образца, а затем и его увеличение в направлении поляризирующего поля.

Естественно, данная интерпретация требует подтверждения другими исследованиями. Исследования прочности на изгиб показали, что данная величина монотонно падает при росте величины поляризирующего поля. При росте поля величина падения увеличивается, однако выраженного скачка прочности вблизи 5 кВ/мм не наблюдается. При этом следует отметить, что в интервале от 4.2 до 5.4 кВ/мм значение изгибной прочности σ_m падает с 26 до 18 МПа, в то время как на всем диапазоне значений величин поляризирующего поля от 2 до 6.4 кВ/мм данная прочность падает с 32 до 15 МПа. То есть почти половина падения приходится на указанный относительно узкий диапазон. Это можно интерпретировать как признак скачка изменения прочности вблизи 5 кВ/мм.

Изменение геометрических размеров образца при поляризации определяется поведением доменной структуры материала при воздействии на нее поляризирующего поля. Как было указано выше, значения скоростей звука толщинной и радиальной мод колебаний пьезоэлементов из ПКР-70 падают при увеличении поляризирующего поля.

Падение скоростей звука в материале является характерной реакцией на образование микротрещин. Ярко выраженного скачка данных величин в районе акустоэмиссионного максимума также не наблюдается. Однако максимум падения обеих скоростей наблюдается в районе всплеска акустической эмиссии, то есть в окрестности 5 кВ/мм. Тот факт, что скорость звука радиальных колебаний снижается значительно сильнее, чем скорость звука толщинных колебаний, говорит о том, что причина этих изменений неизотропна в пространстве. То есть если предположить, что появление микротрещин является причиной снижения данных скоростей, то следует признать, что эти микротрещины должны образовывать анизотропные пространственные структуры.

Разнонаправленные изменения пьезомодулей d_{33} и d_{31} от величины поляризирующего поля также не противоречат предположению о возникновении под воздействием данного поля анизотропной пространственной структуры микротрещин. Рост пьезомодуля d_{33} при увеличении поля поляризации говорит о том, что образующаяся структура трещин не препятствует этому росту. Это возможно только в том случае, если в направлении поляризирующего поля сплошность материала не нарушается или нарушается незначительно. Так что это не приводит к прекращению роста данного пьезомодуля. В тоже время падение величины d_{31} не

противоречит нарушению сплошности материала в направлении, перпендикулярном направлению поляризующего поля. Такая ситуация возможна, если под воздействием поляризующего поля в результате поворота доменов трещины образуются таким образом, что нормали их поверхностей оказываются преимущественно перпендикулярны оси вектора поляризации.

Таким образом, анализ поведения пьезомодулей материала ПКР-70 в зависимости от величины поляризующего поля подтверждает предположение о возникновении анизотропной структуры микротрещин. Анизотропия данной структуры позволяет материалу сохранить высокую сплошность в направлении поляризации. Наличие такой сплошности позволяет пьезомодулю λ_{33} увеличиваться при росте поляризующего поля. Нарушение сплошности в направлении, перпендикулярном вектору поляризующего поля, приводит к уменьшению коэффициента Пуассона. Это, в свою очередь, приводит к падению пьезомодуля λ_{31} . В результате анизотропия пьезоэффекта, понимаемая как соотношение $\lambda_{33} / \lambda_{31}$, растет, что также видно из рисунка 3.

Однако сохранение сплошности вдоль направления поля оставляет открытым вопрос о причинах снижении скорости звука толщинных колебаний. Если сплошность сохраняется, то и скорость звука толщинных колебаний должна сохраняться, а она падает. Для понимания причин этого падения рассмотрим поведение коэффициентов электромеханической связи толщинных и радиальных колебаний в зависимости от величины поляризующего поля, представленное на рисунке 4.

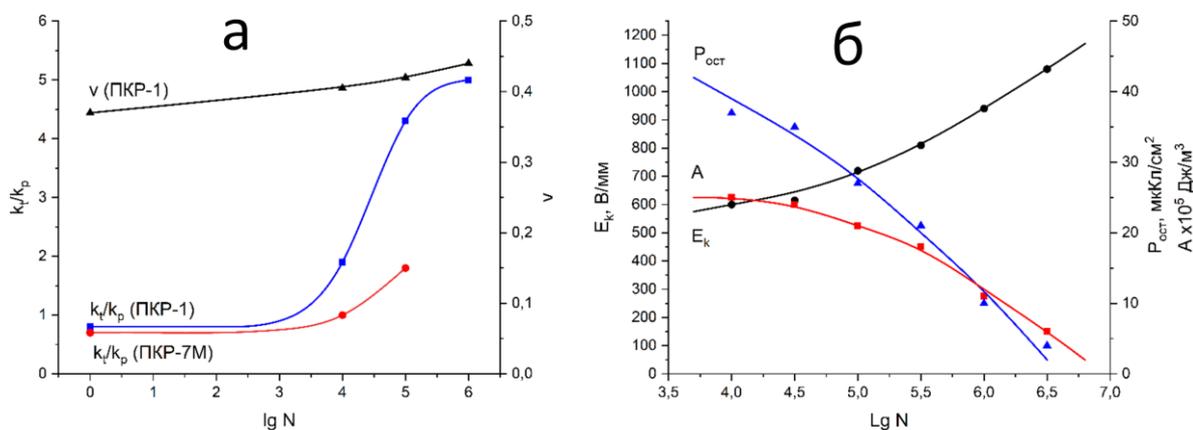


Рисунок 4 - Зависимость коэффициента Пуассона ν и анизотропии от числа циклов переключения поляризации N для элементов ПКР-1 и ПКР-7М (а); зависимость работы A по переключению материала ПКР-1, E_k коэрцитивного поля и $P_{ост}$ остаточной поляризации от количества циклов переполаризации N (б)

Падение (рис. 4а) легко можно объяснить появлением микротрещин и нарушением сплошности материала в направлении, перпендикулярном поляризующему полю. Вследствие нарушения сплошности падает коэффициент Пуассона материала, что и приводит к падению коэффициента электромеханической

связи радиальных колебаний. Рост не обязательно связан с ростом пьезомодуля d_{33} . Материалы с высоким пьезомодулем могут иметь низкий и наоборот. Коэффициент характеризует энергетические характеристики электрически зажатого тонкого диска. Колебания тонкого стержня характеризуются коэффициентом электромеханической связи k_{33} . Для одного и того же материала при равной степени поляризации k_{33} обычно превышает d_{33} . При этом частотная постоянная продольных колебаний, а значит и соответствующая скорость звука у тонкого стержня оказывается ниже.

У тонких стержней нет планарных мод колебаний в диапазоне частот толщинных колебаний стержней, поэтому нет механизмов возникновения паразитных реверберационных шумов. То есть эффективная анизотропия пьезоэффекта такого стержня является очень высокой. На этом основывается создание 1-3 композитов, которые представляют собой периодическую структуру упорядоченно расположенных одномерных (тонких) пьезоактивных стержней в трехмерной непьезоактивной диэлектрической матрице. Анизотропия пьезоэффекта таких структур стремится к бесконечности, поскольку их k_{31} и k_{32} практически равны нулю. То есть, если мы сравним пьезоэлемент, изготовленный из некоторого пьезоматериала, с точно таким же пьезоэлементом, изготовленным из 1-3 композита, пьезоактивные стержни которого будут изготовлены из этого же материала, то мы увидим следующую картину. У пьезоэлемента из композита коэффициент электромеханической связи толщинных колебаний будет выше, скорость звука толщинных колебаний будет ниже, и k_{31} и k_{32} будут равны нулю.

Теперь посмотрим, что происходит с материалом ПКР-70 в процессе поляризации. При увеличении величины поляризуемого поля материала растет, скорость звука толщинных колебаний падает, и k_{31} и k_{32} снижаются и в конечном итоге оказываются равными нулю. То есть по мере роста величины поляризуемого поля материал ПКР-70 по своим свойствам все больше и больше становится похожим на 1-3 композит. Это говорит о том, что в результате поляризации в образцах материалов появляются мезоструктуры, по своим свойствам напоминающие как 1-3 композит, так и матричные композиты, состоящие из частиц пьезокерамики в полимерной матрице. Эти мезоструктуры появляются в материале в результате образования анизотропной структуры трещин, которые, в свою очередь, образовывались в результате поляризации в высоких полях.

В итоге можно утверждать, что в результате проведенных исследований процесса поляризации сегнетопьезоматериалов на основе титаната свинца были обнаружены следующие явления. Методами акустической эмиссии был зафиксирован всплеск акустоэмиссионной активности, характер которого отвечает началу процесса трещинообразования в керамике. Дилатометрические исследования указывают на то, что под воздействием поляризуемого поля происходят повороты доменов, вектор поляризации которых находился под углом, близким к 90° к вектору напряженности поляризуемого поля. Эти домены поворачиваются также на 90° , что приводит к возникновению высоких механических напряжений в материале вследствие его

высокой спонтанной деформации. Эти напряжения могут являться причиной трещинообразования и даже разрушения материала. Появление трещин в материале в результате поляризации подтверждается измерением механической прочности материала на изгиб, а также измерением скоростей звука в образцах материала. Поведение пьезомодулей под воздействием поляризованного поля указывает на пространственно анизотропную структуру образующейся системы микротрещин.

Исследования поведения скорости звука толщинных колебаний материала и его коэффициентов электромеханической связи указывает на то, что в результате поляризации в сильных полях в материале появляются микротрещины, которые образуют композитоподобную мезоструктуру, которая, в свою очередь, по своим электромеханическим свойствам соответствует пьезоэлектрическим композитам со связностью 1-3.

Из всего вышесказанного можно сделать общий вывод, что рост анизотропии пьезоэффекта сегнетопьезоматериалов на основе титаната свинца при росте величины поляризуемого поля связан с процессами образования анизотропной структуры микротрещин в материале в процессе поляризации.

В данном разделе также изучалось влияние многократной циклической переполяризации на анизотропию пьезосвойств реальных пьезоматериалов и многокомпонентных ТР, не обладающих изначально высокой анизотропией. Исследовались материалы: ПКР-1, ПКР-7М, ЦТС-19, ПКР-8.

Было обнаружено, что вышеуказанные пьезоматериалы различным образом изменяют свои свойства при подобном воздействии. Циклическая переполяризация приводит к заметному увеличению анизотропии (при $N = 10^5$ достигает 4) и росту коэффициента Пуассона ν в пьезоэлементах, изготовленных ПКР-1 и ПКР-7М (рис. 4а), то есть образцы анизотропны. В образцах, изготовленных из сегнетожесткого материала ПКР-8, анизотропия пьезоэлектрического эффекта не претерпела существенных изменений. Анизотропия материала ЦТС-19 средней твердости изменяется в меньшей степени.

Следует также отметить существенное уменьшение в образцах ПКР-1 и ПКР-7М величины механической добротности, что приводит к резкому снижению поляризации образцов - в 3 - 4 раза в ПКР-7М и 6 - 7 раз в ПКР-1 - и небольшому росту коэрцитивного поля в ПКР-1 (рис. 4б).

В **четвертом** разделе описано создание и исследование основных электрофизических свойств однослойного цифрового пьезоматериала на основе смесового композита второго порядка системы «пористая пьезокерамика - полимер». Для этого был проведен анализ существующих аддитивных технологий с точки зрения возможности их применения для трехмерной печати элементов из интеллектуальных материалов, в частности, пьезоэлементов. На основе данного анализа была выделена группа аддитивных технологий, которые могут быть применены для решения данной задачи.

Это такие технологии как: послойное наплавление (Fused Deposition Modeling, FDM), выборочное лазерное спекание (Selective Laser Sintering, SLS), цифровая светодиодная проекция (Digital Light Processing, DLP), выборочное тепловое спекание (Selective Heat Sintering, SHS), выборочная лазерная плавка (Selective Laser Melting, SLM), печать способом ламинирования (Laminated Object Manufacturing, LOM), прямое лазерное спекание металлов (Direct Metal Laser Sintering, DMLS), электронно-лучевая плавка (Electron Beam Melting, EBM), стереолитография (Stereolithography, SLA), метод многоструйного моделирования (Multi-jet Modeling, MJM), струйная трехмерная печать (Three Dimension Print, 3DP), технология послойного склеивания порошков (Fused Deposition Modeling, FDM) и др. Среди этой группы технологий следует выделить технологию выборочного лазерного спекания, прямого лазерного спекания и послойного склеивания порошков, как наиболее перспективных.

Технология выборочного лазерного спекания и родственные ей технологии позволяют создавать керамические элементы, а также элементы на основе керамоматричных композитов. На данный момент это самый распространенный класс аддитивных технологий, способный производить керамические изделия. Данное обстоятельство делает его крайне актуальным при производстве пьезокерамических элементов с применением аддитивных технологий. Однако реализация такого производства сталкивается с рядом технологических трудностей.

Выбор технологии послойного склеивания порошков в качестве основного метода был обусловлен рядом причин, таких как возможность использования в качестве одного из компонентов порошка частиц сегнетопьезокерамики, возможность использования в качестве порошка частиц различных размеров, технологичность, простота, отсутствие устройств в конструкции, использование которых выходило за пределы нашей компетенции; возможность применения двухкомпонентных связок, одна из компонент которых может быть порошковой, другая - жидкой. По данной технологии устройство состоит из двух столов - рабочего и подающего, соединенных между собой по элеваторной схеме, картриджа с жидким связующим веществом и трехкоординатной программируемой системы доставки картриджа в нужную точку рабочего стола. На подающем столе хранится запас порошка, который при помощи специального устройства послойно переносится на рабочий стол. В нужные точки слоя порошка на рабочем столе при помощи картриджа наносится связующее вещество. Картридж доставляется в нужную точку при помощи трехкоординатного программированного устройства. После того как связующее вещество затвердевает, наносится следующий слой порошка и цикл повторяется. И так до появления готового изделия. После чего излишки порошка удаляются. Если в качестве порошка использовать частицы пьезокерамики, то при помощи данной технологии можно получить смесевой композит системы «пьезокерамика - полимер».

Был проведен анализ возможных полимерных и цементных связок композита. В качестве таковых применялись и испытывались следующие типы веществ: однокомпонентные полимерные клеи, двухкомпонентные клеи, у которых обе компоненты были жидкими, термоклеи, цементы; двухкомпонентные полимерные

связки, в которых одна из компонент представляла собой порошок, а другая жидкость. Последний вид клея оказался наиболее перспективным и был взят за основу полимерной связки в композитах.

Об определении цифровых материалов следует сказать, что на данный момент не выработалось какого-либо определенного термина расходным материалам для 3D технологий. Однако в некоторых случаях сам термин «расходные материалы» оказывается малоприменим. Например, композиты, которые создаются непосредственно в процессе трехмерной печати из нескольких компонент, строго говоря, нельзя называть расходными материалами, поскольку в этом случае расходными материалами являются не сами композиты, а их компоненты. Такие материалы называют цифровыми материалами. Также цифровыми называют материалы с выдающимися технологическими или эксплуатационными характеристиками. Поскольку исследуемые композиты обладают обеими характеристиками, то по аналогии композиты системы «пьезокерамика - полимер», предназначенные для производства пьезоэлементов по одной из аддитивных технологий, можно назвать цифровыми пьезоматериалами.

В четвертом разделе также было изучено поведение диэлектрической проницаемости композитов системы «пористая пьезокерамика - полимер». Указаны основные преимущества применения пористой пьезокерамики вместо плотной в качестве пьезоактивной компоненты композита. Это, прежде всего, лучшее акустическое согласование с материалом полимерной матрицы, меньшая скорость звука, близкая к скоростям звука в полимерной матрице, возможность плавного изменения параметров пьезокерамики путем изменения ее пористости, меньшая механическая прочность, позволяющая избавиться от твердосплавных и алмазных инструментов при механической обработке композита.

Элементы изготавливались в виде дисков. Применялась двухкомпонентная полимерная матрица, твердой компонентой которой являлся порошок полимера на основе акрила, в качестве жидкого отверждающего реагента применялась смесь перекиси бензоила, акрилового мономера, и N, N диметил-р-толуидина. В качестве частиц пьезокерамики применялась пористая пьезокерамика ПКР-1 и ЦТС-19. Размеры частиц изменялись в интервале от 0.5 до 4 мм. Причем в одном образце размеры частиц не могли различаться между собой более чем на 50%. Порошок твердой компоненты полимерной матрицы смешивался с частицами пьезокерамики в пропорции 1 - 3% массовой доли порошка на 99 - 97% массовой доли пьезокерамики. Полученную смесь наносили на рабочий стол, толщина слоя рабочей смеси была равна максимальному размеру частиц пьезокерамики в каждой конкретной смеси. На полученный слой из распыляющего устройства наносилась жидкая компонента. После затвердевания поверх полученного слоя композита наносился новый слой смеси, который также обрабатывался жидкой компонентой полимерной матрицы. И так до получения готового изделия.

Изготавливались элементы в виде дисков с числом слоев от трех до семи. На противоположные поверхности полученных дисков наносились электроды из

токопроводящей пасты. Электромеханические исследования полученных образцов показали, что они не обладают пьезосвойствами. Так же было установлено, что относительная диэлектрическая проницаемость элементов не является постоянной величиной и зависит от числа слоев пьезокерамических частиц в элементе. Пример такой зависимости для конкретной концентрации частиц и конкретного материала показан на рисунке 5.

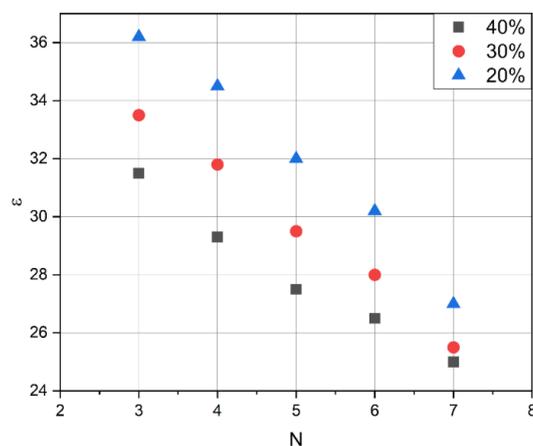


Рисунок 5 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита «пьезокерамика - полимер» с объемной долей полимерной связки 20%. В качестве пьезоактивных частиц были использованы частицы пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 20, 30 и 40%. Размер частиц составлял 0.5 - 1.0 мм

Зависимость диэлектрической проницаемости именно от числа слоев пьезокерамических частиц, а не от размера самих частиц в образцах или размеров самих образцов говорит о существенной роли неустраняемых полимерных прослоек между пьезоактивными частицами композита. Диэлектрические проницаемости компонентов композита различаются на два порядка. Это означает, что если между электродом и частицей пьезокерамики оказывается даже очень тонкая прослойка полимера, то значение напряженности электрического поля, создаваемой подачей постоянной разности потенциалов на электроды образца, практически обнуляется при прохождении границы раздела между полимерной матрицей и частицей пьезокерамики. По-видимому, именно этот эффект и препятствует поляризации образцов композитов типа «пьезокерамика - полимер», состоящих из нескольких слоев.

Для того чтобы выяснить влияние полимерных прослоек между электродами, были проведены следующие эксперименты. Образцы композитов «пьезокерамика - полимер» с различным числом слоев стачивались на определенную толщину со стороны электродов. Затем на образцы вновь наносились электроды, и измерялась их диэлектрическая проницаемость. После чего образцы повторно сошлифовывались на ту же величину, снова наносились электроды, и проводилось измерение диэлектрической проницаемости материала. Циклы шлифовок, нанесения электродов

и измерений продолжались до разрушения образца. В результате получались зависимости диэлектрической проницаемости образцов от толщины элементов.

Была выявлена следующая закономерность - по мере уменьшения толщины элемента наблюдался значительный рост их диэлектрической проницаемости. Характерный пример одной из таких закономерностей приведен на рисунке 6.

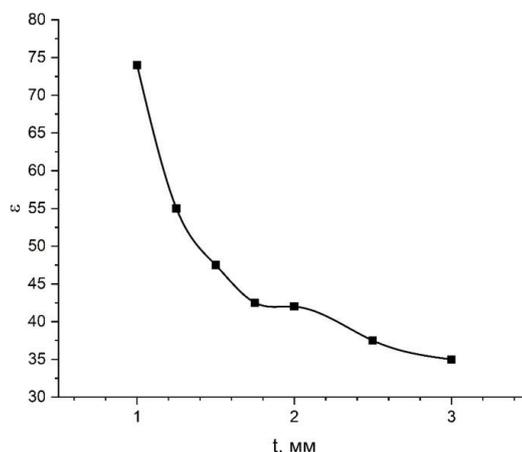


Рисунок 6 - Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) от толщины (t) элемента из смесового композита «пористая пьезокерамика ПКР-1 - полимер» с размерами частиц пьезокерамики от 0.2 до 0.7 мм и пористостью 40% при его последовательной шлифовке. Объемная доля связки 20%. Тангенс угла диэлектрических потерь составлял 2%

Из рисунка 6 видно, что для композита, максимальное зерно которого составляло 0.7 мм, при его односторонней шлифовке от толщины 3 мм до 1 мм диэлектрическая проницаемость образца увеличилась вдвое. Существует несколько способов обойти данное препятствие:

1. Механическое устранение полимерных прослоек между составляющими композит частицами пьезокерамики и электродами элементов.
2. Обеспечение электрического и механического контакта между частицами пьезокерамики в композите через существующие прослойки.
3. Создание дополнительных проводящих слоев в композите.

В качестве реализации первого способа был разработан однослойный смесовой композит системы «пористая пьезокерамика - полимер», пригодный для использования в качестве рабочего материала при изготовлении пьезоэлементов по технологии Binding powder by adhesives (последовательного склеивания порошков). Основной особенностью этого материала является использование исходных частиц пьезокерамики, размеры которых превосходят конечную толщину пьезоэлемента из данного материала.

Схема технологического процесса изготовления однослойного композита системы «пористая пьезокерамика-полимер» показана на рисунке 7. Такой подход позволяет избавиться от горизонтальных прослоек полимера между частицами

пьезокерамики. При этом для доведения до нужных размеров образец данного материала необходимо перед нанесением электродов подвергнуть механической обработке путем шлифовки или механической обработки на 3D-фрезере как это показано на рисунке 8.



Рисунок 7 - Схема технологического процесса изготовления однослойного композита системы «пористая пьезокерамика-полимер»

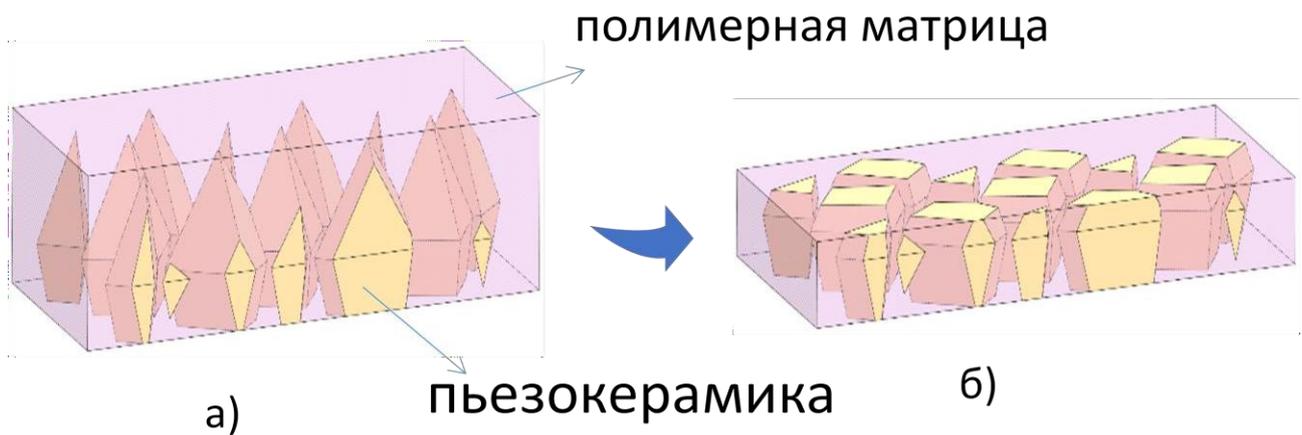


Рисунок 8 - Пьезокомпозит до односторонней мехобработки (а) и после (б)

Из однослойного пьезокомпозита были изготовлены пьезоэлементы, каждый из которых последовательно подвергался односторонней шлифовке от толщины $t = 5$ мм до толщины 0.25 мм. После шлифовки до толщины $t = 3.5$ мм на поверхность пьезоэлемента наносился электрод, и проводились электрофизические измерения, затем элемент снова подвергался односторонней шлифовке. Аналогичные измерения проводились после каждой шлифовки пьезоэлемента на 0.25 мм. Фотографии всех таких шлифов одного элемента приведены на рисунке 9.

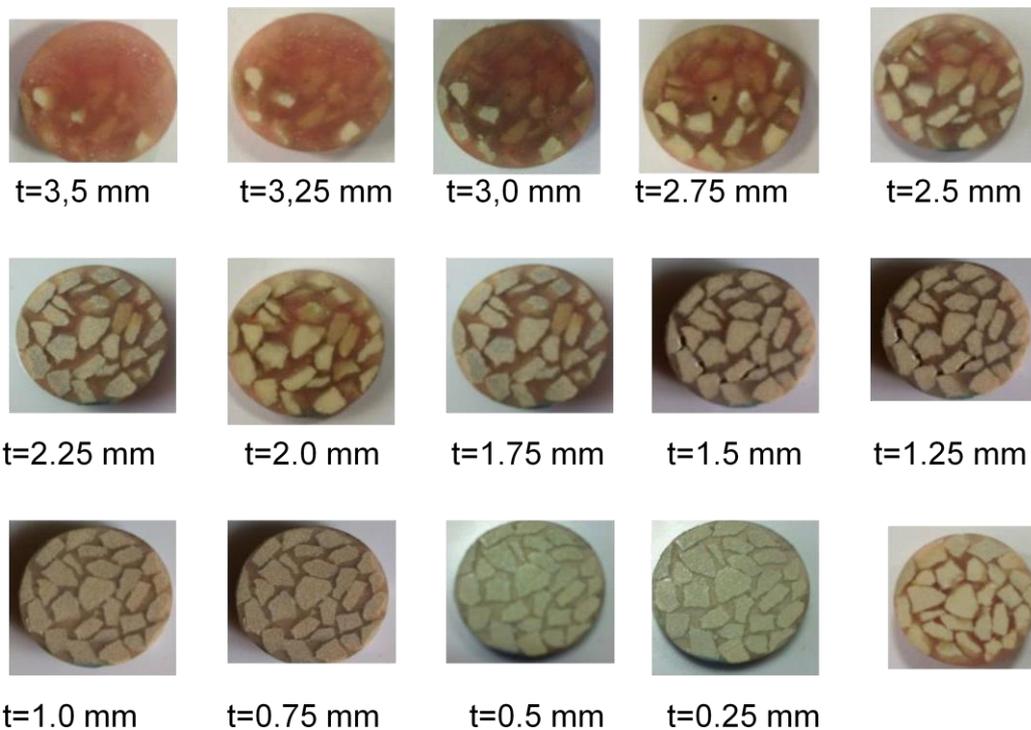


Рисунок 9 - Фотографии последовательных шлифов образца однослойного композита, сделанные через каждые 0.25 мм. На последнем фото изображена поверхность образца, которая не подвергалась шлифовке

На рисунке 9 наблюдается постепенный рост доли пористой пьезокерамики на поверхности образца (светлый цвет на снимках) и падение доли связующего полимера (темный цвет). Соответственно, меняются и свойства композита: до толщины 3.5 мм он практически не обладал пьезосвойствами, поскольку между пьезокерамикой и одним из электродов элемента находился слой связующего полимера, имеющего относительно малую диэлектрическую проницаемость, что препятствовало как процессу поляризации образца, так и проявлению пьезосвойств в том случае, если образец удавалось наполяризовать. Начиная от толщины 2.25 мм, общая площадь выходов пьезокерамики на подвергаемую шлифовке поверхность образца начинает превышать площадь, занимаемую полимером. С этого момента на образце проявляется значимый пьезоэффект, уверенно регистрируемый квазистатическим методом измерения пьезоэффекта. При этом возросшая добротность образца позволяет начать применять динамические методы измерения его пьезосвойств.

Одной из особенностей такого композита является нетипичная для пьезоматериалов вообще и для композитных пьезоматериалов в частности зависимость диэлектрической проницаемости композита от толщины пьезоэлемента из этого композита. Точнее, диэлектрическая проницаемость материала зависит от соотношения исходной средней величины частиц пьезокерамики, составляющих данный композит (d), и толщины пьезоэлемента (t). Когда соотношение этих величин становится близким к 1, наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости материала, обусловленный значительным увеличением доли пьезокерамики на подвергаемой шлифовке поверхности образца.

Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) образца от соотношения исходного размера составляющих композит частиц пьезокерамики и толщины образца (d/t) показаны рисунке 10.

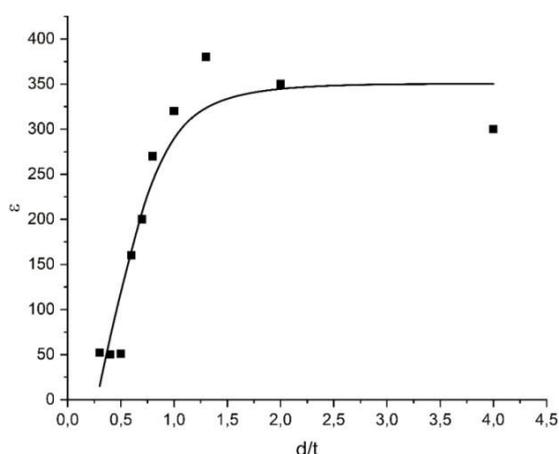


Рисунок 10 - Зависимость диэлектрической проницаемости однослойного композита «пьезокерамика - полимер» от соотношения исходного размера частиц составляющий образец пьезокерамики (d) и толщины образца (t)

На рисунке 10 четко просматриваются 3 области: область стабильно низкой диэлектрической проницаемости образца, связанной с доминированием полимерной связи на поверхности образца, область ее резкого роста, обусловленного выходом пьезоактивных частиц на поверхность, и область стабилизации диэлектрической проницаемости на новых значениях в ситуации, когда все пьезокерамические частицы своими противоположными гранями выходят на электроды образца. Такие образцы обладают пьезоэффектом.

Электрофизические параметры однослойного композита приведены в таблице 1, внешний вид показан на рисунке 11.

Таблица 1 - Некоторые электромеханические свойства пористой пьезокерамики и созданного на ее основе полимерного пьезокерамического композита

Наименование материала	ε_3 , пКл/Н		Q
Пористая пьезокерамика на основе ЦТС-19 с пористостью 40%	320	0.6	>10
Лабораторный образец смесового композита «пьезокерамика-полимер»	250	0.5 - 0.7	>5



Рисунок 11 - Фотография образца однослойного композита «пьезокерамика - полимер». Диаметр диска 20 мм

Особое значение имеет анизотропия пьезосвойств материала. На рисунке 12 представлены спектральные характеристики толщинной (1) и радиальной (2) мод колебаний. Для наглядности и удобства анализа данные характеристики приведены в относительных величинах. В качестве нормирующих величин были приняты резонансные частоты и электрические сопротивления на резонансных частотах соответствующих мод колебаний. Относительные антирезонансные частоты

соответствуют максимуму графика толщинной моды колебаний и локальному максимуму вблизи резонансной частоты графика радиальной моды колебаний.

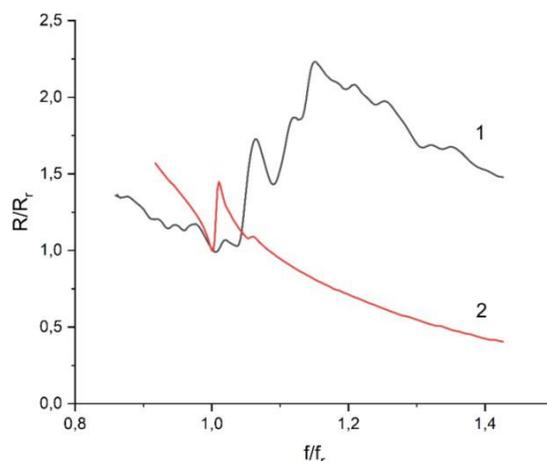


Рисунок 12 - Амплитудно-частотные характеристики толщинной (1) и радиальной (2) мод колебаний образца однослойного композита в относительных единицах. f_r - резонансная частота соответствующей моды колебаний, R_r - электрическое сопротивление на резонансной частоте

Из рисунка 12 видно, что резонансный промежуток радиальной моды колебаний значительно меньше резонансного промежутка толщинной моды. Следовательно, образец материала имеет низкие значения коэффициента электромеханической связи радиальной и высокие значения соответствующего коэффициента толщинной моды колебаний. Это свидетельствует о высокой анизотропии электромеханических свойств данного материала.

На рисунке 12 также показано, что электрическое сопротивление в диапазоне между резонансной и антирезонансной частотами соответствующих мод колебаний меняется незначительно. Это свидетельствует о низкой механической добротности материала. Значения других характеристик данного однослойного композита приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные электромеханические параметры однослойного композита

Параметр	Значение
Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t	0.45
Коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний k_p	0.12
k_t/k_p	3.75
Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н	280
Пьезомодуль $ d_{31} $, пКл/Н	37
$d_{33}/ d_{31} $	7.57
Механическая добротность толщинной моды колебаний Q_t	7
Механическая добротность радиальной моды колебаний Q_p	12

Из таблицы 2 видно, что коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний существенно превосходит аналогичный коэффициент для радиальной моды. Их соотношение составляет 3.75, в то время как у большинства материалов ЦТС такое соотношение не превышает единицы. Это означает, что данный композит является анизотропным материалом со слабо выраженными планарными модами колебаний. Отношение пьезомодулей $d_{33}/|d_{31}|$ более семи. При этом у большинства материалов ЦТС это отношение составляет 2 - 3. Это также подтверждает высокую анизотропию пьезосвойств данного материала.

По нашему мнению, высокая анизотропия пьезосвойств данного композита обусловлена двумя факторами. Во-первых, при создании композита была использована пористая пьезокерамика. Пористая пьезокерамика обладает повышенной анизотропией пьезосвойств по сравнению с обычной пьезокерамикой. В частности, используемая при создании данного композита пьезокерамика с пористостью 30%, имеет соотношение k_t/k_p , равное 2. Во-вторых, свою долю вклада в повышение анизотропии композита внесли демпфирующие свойства полимерной связки.

Таким образом, можно утверждать, что данный технологичный материал обладает высокой анизотропией пьезосвойств, обусловленной его строением, а также свойствами его компонентов. Наличие такой анизотропии наряду с низкой добротностью позволяет использовать данный материал в качестве активного элемента для широкополосных ультразвуковых преобразователей, а также для других применений, предъявляющих подобные требования к активным элементам.

В *пятом* разделе описаны многослойные композиты системы «пористая пьезокерамика - полимер» и «пористая пьезокерамика - полимер-металл». Решить проблему огромной разницы диэлектрических проницаемостей компонентов композита «пьезокерамика - полимер» можно несколькими способами. Один из них - увеличение мнимой составляющей диэлектрической проницаемости полимера. Эта составляющая отвечает за электрическую проводимость.

Для создания высокоэффективного пьезокомпозита системы «пьезокерамика - полимер» с высокими значениями пьезомодулей нужно, чтобы значения диэлектрических проницаемостей, составляющих композит компонентов, были как можно ближе друг к другу [6, 7]. Значение модуля комплексной диэлектрической проницаемости полимера могут расти не только за счет ее действительной части, но и за счет мнимой, то есть за счет проводимости полимера. Если полимерная прослойка между частицами пьезокерамики будет проводящей, то при приложении электрического поля падение потенциала на этой прослойке будет равно нулю, следовательно, вся разность потенциалов будет приложена к пьезокерамическим частицам, что позволит их поляризовать. Это наблюдается при поляризации стопки, снабженных электродами, пьезоэлементов. Если к внешним электродам такой стопки приложить нужное напряжение, то вся стопка будет поляризована, и средние электроды не будут мешать поляризации. Однако если удельное сопротивление полимерной матрицы будет равно нулю, то она просто закоротит

электроды, и такой элемент не будет обладать пьезосвойствами. Поэтому проводимость полимера должна быть достаточной для того, чтобы падение потенциала в прослойках полимерной матрицы между частицами пьезокерамики было не настолько большим, чтобы это препятствовало пьезосвойствам композита, в то же время, проводимость не должна быть настолько большой, чтобы помешать проявиться пьезосвойствам композита вследствие закоротки электродов элемента из данного композита.

На практике это означает, что $\text{tg} \delta$ - величина, характеризующая соотношение мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости - не должен превышать 10%. При этом необходимо, чтобы полимерная матрица обладала низкой объемной проводимостью и хорошей проводимостью в тонком слое. Казалось бы, это противоречащие друг другу свойства материала. Однако при соблюдении определенных условий это требование выполнимо. Этого можно достичь, если внести в полимер частицы металла. Эти частицы могут соприкасаться друг с другом и образовывать внутри полимера цепочки или кластеры частиц с высокой проводимостью. При этом вероятность появления цепочки из n элементов можно приближенно оценить через вероятность появления пары соприкасающихся частиц в степени $(n - 1)$:

$$P_n \sim (P_2)^{(n-1)}$$

Здесь n - количество частиц в цепочке, P_n - вероятность образования цепочки из n частиц. Для больших n P_n стремится к нулю, а это означает, что концентрацию металлических частиц в полимере можно подобрать таким образом, чтобы концентрация коротких цепочек из этих частиц была достаточной для обеспечения необходимой проводимости тонкого слоя, а концентрация обеспечивающих объемную проводимость цепочек с высокими значениями n , была пренебрежимо мала, что позволяет создать материал с нужными свойствами.

Для исследования электрофизических свойств полимер - металлической матрицы были изготовлены образцы без содержания частиц пьезокерамики, состав полимер - металлической композиции в которых соответствовал составу полимер - металлической связки в исследуемых композитах. Зависимость удельного сопротивления акрилового полимера с содержанием медного порошка 28%, что соответствует содержанию медного порошка 3.6% в композите с размерами частиц меди от 10 до 40 мкм, от толщины образца приведены на рисунке 13.

Видно (рис. 13), что при толщине образца менее 500 мкм удельное сопротивление остается низким, более 500 мкм - наблюдается его резкий рост, обусловленный низкой вероятностью возникновения длинных проводящих цепочек из медных частиц. В качестве пьезоактивной составляющей композита была взяты частицы пористой сегнетопьезокерамики ПКР-1. Пористость составляла 40%. Средний размер пор 50 мкм. Выбор данного конкретного материала определялся его низкой диэлектрической проницаемостью. В качестве одного из компонентов диэлектрической матрицы был взят порошок акрилового полимера. В качестве

металлических частиц - порошок меди, восстановленный из порошка медного купороса. Размеры частиц меди составляли от 10 до 40 мкм.

Вторым компонентом полимерной матрицы была жидкая смесь акрилового мономера, перекиси бензоила и N,N - диметил-р-толуидина, применявшаяся в качестве отверждающего компонента. Были изготовлены два типа элементов из композита данного состава - с периодической и хаотической структурами.

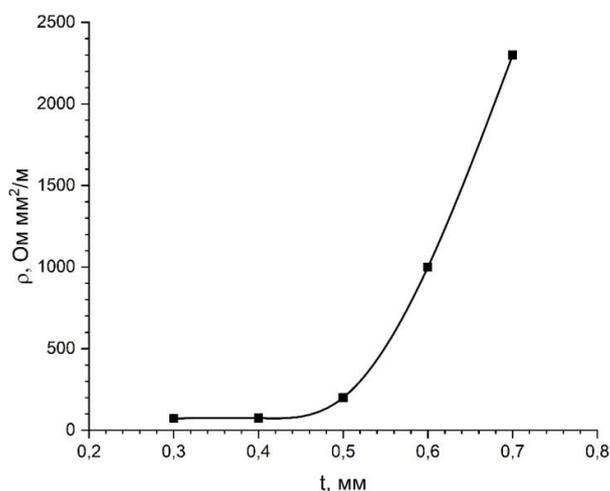


Рисунок 13 - Зависимость удельного сопротивления образца полимер-металлической матрицы с объемным содержанием медного порошка 28% от толщины

При изготовлении элементов из пьезокомпозита с периодической структурой в качестве частиц сегнетопьезокерамики применялись частицы с одинаковыми размерами 1x2x0.25 мм, которые были расположены в несколько слоев. Композиты с хаотической структурой изготавливались по похожей методике, в которой, однако, имелись некоторые значимые отличия. В качестве частиц пьезокерамики применялись частицы пьезокерамики неопределенной формы с максимальными линейными размерами от 0.5 до 1 мм. Некоторые электромеханические характеристики данных элементов приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что диэлектрическая проницаемость и $\text{tg}\delta$ незначительно снижаются с понижением концентрации металла в полимерной матрице композита, скорость звука почти не изменяется. Пьезомодуль d_{33} у регулярного композита также незначительно снижается вместе с концентрацией металла в композите. Этот же пьезомодуль у композита с хаотичной структурой имеет несколько меньшие значения и существенно зависит от концентрации металла.

Пьезоконстанта d_{33} , характеризующая чувствительность пьезоматериала в режиме приема механических колебаний, оказалась достаточно высокой, благодаря низкой удельной диэлектрической проницаемости образцов. Пьезоматериалы с высокой d_{33} используются в приемниках ультразвука. Аналогичный пьезомодуль высокочувствительной пьезокерамики ПКР-1 составляет 38 мВ м/Н, что сопоставимо с его значениями у исследуемых образцов. Коэффициент электромеханической связи k_t измерялся резонансным методом. У образцов с регулярной структурой он составил

18 - 20%, у образцов с хаотической структурой в виду их экстремально низкой добротности резонансы и антирезонансы не наблюдались.

Таблица 3 - Основные параметры пьезокompозитов системы «сегнетопьезокерамика - полимер - металл» с регулярной и хаотичной структурами

Показатель	Композит с регулярной структурой			Композит с хаотичной структурой		
Концентрация медного порошка, % объемной доли	3.7	2.5	1.4	3.7	2.5	1.4
Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ	42	37	32	35	31	26
$\text{tg}\delta$, %	3	5	4	3	5	6
Скорость звука, м/с	2300	2300	2300	2400	2400	2400
Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н	17	15	15	11	10	6
Пьезоконстанта z_3 , мВ·м/Н	41	41	47	31	32	23
Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t , %	20	18	18	-	-	-

Таким образом, композит с хаотичной структурой представляет собой сверхнизкодобротный высокочувствительный пьезоматериал. Можно утверждать, что возможно создать трехкомпонентный композиционный пьезоматериал системы «пьезокерамика - полимер - металл», который пригоден для использования в качестве цифрового материала для аддитивной технологии склеивания порошков. Параметры полученного материала позволяют применять его как высокочувствительный низкодобротный пьезоматериал.

В разделе также описаны многослойные композитные структуры, состоящие из нескольких слоев однослойных композитов с проводящими прослойками между слоями. Эти прослойки обеспечивают электрический контакт между пьезоактивными частицами различных слоев и исключают возможность появления сплошной полимерной прослойки между внешними электродами. Такой композит обладает пьезоэффектом, сравнимым с пьезоэффектом однослойного композита. Кроме этого, показана возможность использования композитов «пористая пьезокерамика - полимер» в качестве источников силового импульсного ультразвука и для других применений.

В *заключении* сформулированы основные *результаты и выводы* диссертации:

1. После воздействия на образцы СПК ПКР-70 постоянного электрического поля с напряженностью, превышающей 6 кВ/мм, анизотропия пьезосвойств образцов данного материала становится бесконечной. При этом наблюдается дилатационный минимум, сопровождаемый всплеском акустической эмиссии.

2. В результате приложения электрического поля, превышающего 6 кВ/мм, в образцах пьезоматериала ПКР-70 образуется система трещин, ориентированных преимущественно по направлению электрического поля. Это приводит к образованию композитоподобных структур, наличие которых обеспечивает бесконечную анизотропию пьезоэффекта образцов. Модификация пьезокерамики ПКР-70 оксидами олова, ниобия и алюминия препятствует процессу трещинообразования, что, в свою очередь, также препятствует появлению бесконечной анизотропии в образцах.

3. Воздействие циклической переполаризацией на образцы модифицированного ПКР-70 способно изменить их анизотропию пьезосвойств. Модификация оксидами ниобия и олова с концентрацией 1% приводит к возникновению бесконечной анизотропии после указанного воздействия.

4. Многократная циклическая переполаризация способна увеличивать анизотропию пьезосвойств сегнетомягких пьезоматериалов и пьезоматериалов средней жесткости, но не приводит к изменению анизотропии сегнетожестких. При этом рост анизотропии сопровождается образованием в процессе переполаризации слоев двойников, ориентированных поперек воздействующего поля. Возникновение в результате указанного воздействия структур вторичных двойников в сегнетожестких материалах не приводит к заметному росту анизотропии пьезоэффекта.

5. Анизотропия пьезоэффекта при воздействии циклической переполаризацией наиболее значительно изменяется у материалов, расположенных в морфотропной области на границе с ромбоэдрической фазой.

6. Относительная диэлектрическая проницаемость слоистых композитных структур системы «СПК - полимер», состоящих из нескольких слоев пьезокерамических частиц в полимерной матрице, не является постоянной величиной и зависит от числа слоев в композите.

7. Относительная диэлектрическая проницаемость хаотичных композитных структур системы «пьезокерамика - полимер», состоящих из пьезокерамических частиц, помещенных в полимерную матрицу, не является постоянной величиной и зависит от соотношения характерного размера частицы и толщины пьезоэлемента.

8. Однослойная композитная структура, состоящая из одного слоя пьезокерамических частиц, исходный размер которых превышает конечный размер пьезоэлемента из данного композита, помещенных в полимерную матрицу, обладает пьезоэффектом.

9. Наличие пьезоэффекта в однослойном композите обусловлено отсутствием сплошных полимерных прослоек между электродами. Значение пьезомодулей в таком композите может достигать 85% от соответствующих пьезомодулей исходной пьезокерамики.

10. Механическая добротность пьезокомпозита системы «пористая СПК - полимер» зависит от согласованности удельных акустических сопротивлений пьезокерамических частиц и полимерной матрицы. Свойствами такого композита можно управлять путем изменения пористости частиц пьезокерамики, составляющих пьезоактивный компонент композита.

11. При внесении проводящих частиц в полимер, составляющий полимерную связку композита «пьезокерамика-полимер», при определенной концентрации данных частиц наблюдается зависимость проводимости образцов такого состава от соотношения толщины образца к характерному размеру частицы.

12. Форма металлических частиц в непьезоактивной связке композита «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл» влияет на ее проводимость.

13. При определенных значениях концентрации металлических частиц в полимерной связке в композите «пористая СПК - полимер - металл» появляются пьезосвойства.

14. Наличие проводящих прослоек между слоями пьезочастиц в композите системы «сегнетопьезокерамика - полимер» позволяет обеспечить электрический контакт между частицами пьезокерамики, что приводит к появлению пьезосвойств в многослойных композитах данной системы.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об анизотропии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств титаната свинца / А. В. Турик, Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, Г. И. Хасабова // Кристаллография. - 1974. - Т. 19. - N 5. - С. 1095-1097.

2. Тополов, В. Ю. О механизмах возникновения большой пьезоэлектрической анизотропии в сегнетоэлектриках на основе титаната свинца / В. Ю. Тополов, А. В. Турик, А. И. Чернобабов // Кристаллография. - 1994. - Т. 39. - N 5. - С. 884-888.

3. О возможностях достижения и природе большой анизотропии пьезомодулей в полидоменных и поликристаллических сегнетоэлектриках: обзор / А. В. Турик, В. Ю. Тополов // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения». - 1999. - Т. 1. - С. 195-204.

4. Полимерные пьезоэлементы на основе пористых пленок поливинилиденфторида и контактных электродных слоев полианилина / Г. К. Ельяшевич, И. С. Курындин, Е. Ю. Розова, Н. Н. Сапрыкина // Физика твердого тела. - 2020. - Т. 62(3). - С. 494-501.

5. Cholleti, Eshwar Reddy. A Review on 3D printing of piezoelectric materials / Eshwar Reddy Cholleti // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - V. 455. - P. 012-046.

6. Kim, K. 3D optical printing of piezoelectric nanoparticle-polymer composite materials / K. Kim, et al. // ACS Nano. - 2014. - V. 8(10). - P. 9799-806.

7. Еремкин, В. В. Электромеханические свойства пьезоэлектрических композитов "керамика-полимер" с типом связности 0-3 / В. В. Еремкин, А. Е. Панич, В. Г. Смотряков // Письма в ЖТФ. - 2005. - Т. 31. - В. 15. - С. 80-84.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Публикации в журналах из перечня диссертационного совета ЮФУ и ВАК:

A1. Макарьев, Д. И. Возможность создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов «пьезокерамика-полимер» / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, Г. М. Маяк // Письма в ЖТФ. - 2015. - Т. 41. - Вып. 7. - С. 22-27.

A2. Экстремальные электромеханические характеристики и микроструктурные особенности сегнетопьезокерамик на основе титаната свинца / А. Н. Рыбьянец, М. А. Луговая, Г. М. Константинов [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. - 2018. - Т. 82. - № 3. - С. 287-292.

A3. Акустическая спектроскопия керамоматричных пьезокомпозитов / Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец // Известия РАН. Серия физическая. - 2020. - Т. 84. - № 9. - С. 1286-1289.

A4. Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических композитов цирконат-титанат свинца/ α -Al₂O₃ / А. Н. Рыбьянец, Г. М. Константинов, А. А. Науменко [и др.] // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - Вып. 3. - С. 515-518.

A5. Новые методы и конструкции фокусирующих пьезопреобразователей для ультразвуковой диагностики и терапии / Н. А. Швецова, Д. И. Макарьев, И. А. Швецов [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. - 2018. - Т. 82. - № 3. - С. 293-298.

A6. Процессы тепловой релаксации в вязкоупругих средах при воздействии ультразвуковых волн / А. Н. Рыбьянец, С. А. Щербинин, И. А. Швецов, Д. И. Макарьев // Известия РАН. Серия физическая. - 2020. - Т. 84. - № 12. - С. 1808-1811.

A7. Высокоанизотропные материалы на основе титаната свинца / Д.И. Макарьев, А.Н. Резниченко, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. 2022. № 4. С. 29-33.

Публикации в журналах входящих в базу данных Scopus:

A8. Experimental study of relationships between ultrasonic attenuation and dispersion for ceramic matrix composite / A. A. Naumenko, S. A. Shcherbinin, D. I. Makariev, A. N. Rybyanets // Physics Procedia. - 2015. - V. 70. - P. 171-174.

A9. Rybyanets, A. N. Recent Advances in Porous Piezoceramics Applications / A. N. Rybyanets, D. I. Makarev, N. A. Shvetsova // *Ferroelectrics*. - 2019. - V. 539. - I. 1. - P. 101-111.

A10. Frequency Dependences of Complex Constants of Lead-Free Ferroelectric Ceramics / I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya, E. I. Petrova [at al.] // *Ferroelectrics*. - 2020. V. 561. - I. 1. - P. 142-147.

A11. Study of microstructure and electromechanical properties of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α -Al₂O₃ / S. A. Shcherbinin, M. A. Lugovaya, A. N. Reznichenko [at al.] // *Ferroelectrics*. - 2021. - V. 576. - N 1. - P. 70-74.

A12. Makarev, D. I. Influence of low-dimensional conductive components on the properties of digital piezomaterials of the "piezoceramic-polymer-metal" system / D. I. Makarev, M. A. Lugovaya, A. N. Rybyanets // *Ferroelectrics*. - 2019. - V. 539. - I. 1. - P. 84-88.

A13. Frequency Dependence of Electromechanical Properties of Digital Materials Based on Mixed Composites of the "Piezoelectric Ceramic-Polymer" System / D. I. Makarev, I. A. Shvetsov, M. A. Lugovaya [at al.] // *Ferroelectrics*. - 2020. - V. 561. - I. 1. - P. 23-26.

A14. Anisotropy of electromechanical parameters of a single-layer composite of the piezoceramic - polymer system / D. I. Makarev, N. A. Shvetsova, A. N. Reznichenko, M. A. Lugovaya // *Ferroelectrics*. - 2021. - V. 575. - N 1. - P. 29-32.

A15. Electromechanical properties of multilayer structured composites of ferroelectric ceramics - polymer system / D. I. Makarev, A. N. Reznichenko, A. N. Rybyanets, L. A. Reznichenko // *Ferroelectrics*. - 2021. - V. 575. - N 1. - P. 33-36.

A16. Makarev, D. I. Anomalous Viscosity of High-Molecular Petroleum Fractions in Process of Relaxation after High- Intensity Ultrasonic Treatment / D. I. Makarev, A. N. Rybyanets, V. L. Sukhorukov // *Indian Journal of Science and Technology*. - 2016. - V. 9. - I. 29. - P. 334-340.

A17. Makarev, D. I. Effects of Different Power High-intensity Ultrasonic Treatment on Rheological Properties of Heavy Oil Products / D. I. Makarev, A. N. Rybyanets, V. L. Sukhorukov // *Indian Journal of Science and Technology*. - 2016. - V. 9. - I. 42. - P. 168-174.

A18. Makarev, D. I. Digital Piezomaterial Based on Piezoceramic-Polymer Composite for Ultrasonic Transducers / D. I. Makarev, A. N. Rybyanets // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. - 2016. - V. 8. - I. 4. - P. 04089-1 - 04089-3.

Публикации в других изданиях:

A19. Dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PZT ceramic piezocomposites / N. A. Shvetsova, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov [at al.] // *Proceedings of the 2015 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications», Devoted to the 100th Anniversary of the Southern Federal University / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 54. - P. 407-414.*

A20. Microstructural Peculiarities and Electrophysical Characteristics of Ceramomatrix Composites "Ceramics-Crystal" / M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova [at al.] // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2018. - Chapter 38. - P. 269-274.

A21. Digital Piezoelectric Material Based on Extracoarse-Grained Piezocomposite «Porous Ceramic - Polymer» / D. I. Makariev, A. N. Reznichenko, A. A. Naumenko [at al.] // Proceedings of the 2015 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications», Devoted to the 100th Anniversary of the Southern Federal University / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vitaly Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. - Chapter 10. - P. 69-74.

A22. Development of the Digital Materials and Additive Manufacturing Technologies of Functional Ceramic and Composite Elements / M. A. Lugovaya, N. A. Shvetsova, D. I. Makariev, A. N. Rybyanets // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2017. - Chapter 9. - P. 59-65.

A23. The Effect of Ultrasound Sonication on the Rheological Properties of Heavy Oil / N. A. Shvetsova, A. A. Naumenko, D. I. Makariev [at al.] // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / I. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2017. - Chapter 73. - P. 535-541.

A24. Finite-Element Simulation and Experimental Study of Focusing Cylindrical Piezoelectric Transducers / S. A. Scherbinin, I. A. Shvetsov, N. A. Shvetsova [at al.] // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Vijay K. Gupta. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2018. - Chapter 61. - P. 457-462.

A25. Digital piezoelectric material based on extracoarse-grained piezocomposite "Porous ceramics - Polymer" / D. I. Makariev, A. N. Rybyanets, A. N. Reznichenko [at al.] // 2015 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2015) : Abstracts&Schedule, (Азов, 19-22 мая 2015 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. - P. 156.

Патенты:

A26. Патент № 2616683 С1 Российская Федерация, F17D 1/16. Устройство для снижения вязкости нефти и нефтепродуктов : № 2015149556 : заявл. 19.11.2015 : опубл. 18.04.2017, Бюл. №11 / А. Н. Рыбьянец, Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова, В. Л. Сухоруков.

Личный вклад автора

В работах [A1, A12 - A15, A18, A21, A22, A26] автором были лично: определены цели и задачи исследований, разработан метод изготовления пьезокompозитов системы «пьезокерамика-полимер», запланированы эксперименты, принято участие в изготовлении экспериментальных образцов, исследованы электромеханические характеристики образцов, проведены обсуждение и анализ результатов, а также формулировка выводов.

В работе [A7] автором сформулированы задачи работы, принято участие в изготовлении экспериментальных образцов, исследованы механические и электромеханические характеристики материалов, проведены обсуждение результатов и формулировка выводов.

В работах [A16, A17, A23] автором разработана методика эксперимента, проведена разработка установки интенсивного ультразвукового воздействия, проведены: эксперименты, измерение реологических характеристик образцов, анализ результатов, формулировка выводов.

В работах [A4 - A6, A8, A9, A20, A23, A25] - участие в формулировке задач, планировании экспериментов, измерениях электромеханических характеристик образцов керамоматричных композитов, обсуждении результатов.

В работах [A2, A3, A10, A11, A19, A24] - участие в планировании экспериментов, электромеханических исследованиях образцов, анализ результатов.