

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

Диссертация

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор РЕЗНИЧЕНКО Лариса Андреевна

Таганрог - 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ РАЗВИТИЯ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕЗРЕЗОНАНСНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ: ОТ АНИЗОТРОПНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТЫ К ЦИФРОВЫМ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛАМ	17
1.1 Анизотропия сегнетопьезокерамик	17
1.2 Пористая сегнетопьезокерамика	30
1.3 Аддитивные технологии	35
1.3.1 Технологии полимерной объемной печати	36
1.3.2 Аддитивные технологии, не предполагающие применение пластиков	47
1.4 3D-печать элементов из активных материалов	54
1.4.1 3D-печать полимерных пьезоэлементов из полимерных композиций	55
1.4.2 Способ оптической 3D-печати пьезоэлектрических наночастиц	57
1.4.3 Электрическая поляризация при помощи аддитивного производства (ЕРАМ)	57
1.4.4 Интегрированная в трехмерную печать поляризация при помощи коронного разряда (РС)	59
1.4.5 Контактная поляризация	60
1.4.6 Одноступенчатая 3D-печать пьезоэлектрического нанокompозита на основе ПВДФ	61
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБРАЗЦЫ И УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ...	64
2.1 Объекты исследований	64
2.2 Методы получения СПК	71
2.3 Изготовление измерительных образцов	75
2.4 Измерение электромеханических характеристик образцов СПК	76

3 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АНИЗОТРОПИЮ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИК	84
3.1 Влияние величины поляризующего поля на анизотропию пьезосвойств в сегнетопьезокерамике на основе титаната свинца	84
3.2 Анизотропия пьезоэффекта в пьезокерамике ПКР-70	99
3.3 Влияние воздействия многократным переключением поляризации на анизотропию пьезоэффекта некоторых пьезокерамик на основе ЦТС	122
3.4 Влияние изменения доменной структуры на анизотропию пьезокерамики	136
3.5 Влияние циклической переполаризации на сдвиговую моду колебаний	148
4 ОДНОСЛОЙНЫЙ КОМПОЗИТ СИСТЕМЫ «СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКА - ПОЛИМЕР» КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ПЕЧАТИ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ	151
4.1 Технология послойного склеивания порошков	151
4.2. Диэлектрическая проницаемость многослойных композитов системы «пьезокерамика - полимер»	157
4.3 Однослойный композит системы «пьезокерамика-полимер»	171
4.4 Влияние акустического согласования компонентов на механические свойства композита	179
4.5 Анизотропия электромеханических параметров однослойного композита	185
5 МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ «СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКА - ПОЛИМЕР» КАК ОСНОВА ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ПЕЧАТИ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ	191
5.1 Пьезоматериал на основе смесового композита системы «сегнетопьезокерамика - полимер - металл»	192
5.2 Применение квазиодномерных стержней в качестве металлической компоненты в композите	201

5.3 Пьезоматериал на основе многослойных композитов системы «сегнетопьезокерамика - полимер»	204
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	210
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	213
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	214
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА	232
ПРИЛОЖЕНИЕ	251

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Устройства на основе активных 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 сегнетопъезоэлектрическая керамика (СПК) характеризуется тремя пьезомодулями - d_{33} , d_{31} , d_{15} . Пьезомодуль d_{33} отвечает за продольные (в том числе толщинные) моды колебаний пьезоэлемента, d_{31} - за планарные и d_{15} - 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 $d_{31} \rightarrow 0$. При этом, чтобы такое устройство оставалось эффективным, значения пьезомодуля d_{33} 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 d_{33} , обеспечивающего появление рабочей моды колебаний, и низкими значениями поперечного пьезомодуля d_{31} , ассоциирующегося с паразитными модами колебаний, то есть пьезоэлементы с высокой анизотропией пьезомодулей. Данная анизотропия, характеризующаяся отношением пьезомодулей d_{33}/d_{31} , зависит от степени наполяризованности (или остаточной поляризации) СПК, анизотропии диэлектрических проницаемостей, доменной структуры кристаллитов, температуры; при определенных факторах эта анизотропия может быть бесконечной [1 - 4].

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 ЦТС (цирконат-титанат свинца) 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;
- в случае отсутствия у образцов пьезосвойств провести анализ причин и доработать методику изготовления;
- 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-8, ПКР-13, созданные на основе цирконата-титаната свинца;
- СПК из твердых растворов (ТР) шестикомпонентной системы $(Pb,Sr)TiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$ - $PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$ - $PbW_{3/4}Li_{1/4}O_3$ - $PbNb_{2/3}Ni_{1/3}O_3 + Ta_2O_5$;
- 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 d_{33}/d_{31} в сегнетоактивном материале на основе титаната свинца при увеличении напряженности поляризующего поля в интервале $E \geq 6$ 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 росту анизотропии пьезомодулей d_{33}/d_{31} СПК, обладающей низкой или средней сегнетожесткостью. Это связано с возникновением двойниковых доменных структур, в которых слои двойников ориентированы перпендикулярно направлению E поляризующего поля.

3. Установлено, что при воздействии циклической переполяризацией наибольшее увеличение анизотропии пьезомодулей наблюдается в твердых растворах, составы которых находятся в морфотропной области вблизи области стабильности ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы.

4. Установлено, что при воздействии циклическим переключением поляризации основное влияние на рост анизотропии сегнетомягких и среднежестких СПК оказывает увеличение концентрации слоистых систем 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 сегнетопъезоэлектрических материалов, приборов и устройств и в Отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий, результаты работы были использованы при исполнении следующих хоздоговоров и грантов: хоздоговор «Разработка и изготовление экспериментальных образцов ультразвукового преобразователя по варианту предложенной Заказчиком конструкции с пьезоэлектрическими элементами из кристаллического ниобата лития, высокотемпературной пьезокерамики 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); РФ «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 ДЭКОТ 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 «ГалОмедТех» (Ростов-на-Дону) (анизотропные пьезоматериалы для скважной аппаратуры), ООО АМД (Самара) (использовались элементы из материала ПКР-7М с повышенной анизотропией пьезоэффекта для линейных УЗ преобразователей, применяемых в медицинских сканерах), 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 7 глав в коллективных монографиях, 18 статей в центральных рецензируемых изданиях из списка диссертационного совета ЮФУ, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ, 1 патент на изобретение и 55 статей и тезисов в трудах международных и всероссийских конференций. Основные публикации автора, отмеченные литерой А, помещены в конце диссертационной работы.

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.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ РАЗВИТИЯ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕЗРЕЗОНАНСНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ: ОТ АНИЗОТРОПНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТЫ К ЦИФРОВЫМ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛАМ

На сегодняшний день известно немало интересных работ, описывающих анизотропию пьезоэффекта сегнетопьезоэлектриков и пьезомодулей керамик на основе титаната свинца. В данной главе остановимся подробнее на исследованиях, проведенных д.ф.-м.н., профессором В.Ю. Тополовым, д.ф.-м.н., профессором А.В. Туриком и к.ф.-м.н. Л.Д. Гриневой [1, 2, 4, 6 - 33].

1.1 Анизотропия сегнетопьезокерамик

Различие компонентов тензорной физической величины может пониматься как анизотропия данной физической величины. Соответственно, анизотропию пьезоэффекта определяет различие компонентов тензорных величин, описывающих пьезоэффект. Численно ее можно определить как отношение пар компонентов.

Наибольший практический интерес вызывает анизотропия коэффициентов электромеханической связи (отношение толщинной и радиальной мод колебаний) k_t/k_p и пьезомодулей d_{33}/d_{31} , о чем подробно описано в [1 - 3, 6, 30, 31, 34, 35]. Расчет отношения d_{33}/d_{31} и последующая интерпретация результатов чаще используется в теоретических описаниях анизотропии пьезоэффекта. Тогда как в экспериментальных исследованиях, когда сегнетокерамика используется в качестве активных элементов ультразвуковых преобразователей в ряде устройств, помимо d_{33}/d_{31} , для описания анизотропии материала особое значение имеет также отношение k_t/k_p .

Выражения для определения пьезомодулей однодоменного кристалла сегнетоэлектриков системы типа перовскита имеют вид [7]:

$$\begin{aligned} d_{31} &= 2Q_{12}P_s\varepsilon_{33}^\sigma \\ d_{33} &= 2Q_{11}P_s\varepsilon_{33}^\sigma \quad , \\ d_{15} &= 2Q_{44}P_s\varepsilon_{11}^\sigma \end{aligned} \quad (1.1)$$

где P_s - спонтанная поляризация кристалла, ε_{11}^σ , ε_{33}^σ - тензоры диэлектрических проницаемостей кристалла, а Q_{11} , Q_{12} , Q_{44} - коэффициенты электрострикции.

Из (1.1) можно видеть, что для монокристаллов отношение d_{33}/d_{31} определяется отношением Q_{11}/Q_{12} , то есть не зависит от тензоров диэлектрических проницаемостей и спонтанной поляризации P_s материала.

Для СПК при определении пьезомодуля важно учитывать влияние электрострикции и тензоров диэлектрических проницаемостей, так как расчет происходит методом усреднения упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических постоянных кристаллов, на которые, в свою очередь, влияют межкристаллитное пространство керамики и доменная структура соответствующих кристаллов.

Соотношения для пьезомодулей d_{31}^* и d_{33}^* керамики имеют вид [8, 9]:

$$\begin{aligned} d_{33}^* &= (1 + \cos \theta)[2d_{33} - (d_{33} - d_{31} - d_{15})\sin^2 \theta]/4 \\ d_{31}^* &= (1 + \cos \theta)[4d_{31} - (d_{33} - d_{11} - d_{15})\sin^2 \theta]/8 \quad , \end{aligned} \quad (1.2)$$

где θ максимальный угол между спонтанной поляризацией и направлением поляризующего электрического поля монодоменного кристалла. Если в процессе поляризации одновременно происходит переориентация всех 180° доменов так, что проекции векторов поляризаций на вектор поляризующего поля становятся положительными и переориентация у отличных от 180° доменов не происходит, то следует считать, что угол θ равен 90° . Тогда соотношения (1.2) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
 d_{33}^* &= (1/4)(d_{33} + d_{31} + d_{15}) \\
 d_{31}^* &= (1/8)(d_{33} + 3d_{31} - d_{15})
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

Выражения (1.3) для d_{33}^* и d_{31}^* получены методом прямого усреднения всех трех пьезомодулей сегнетопьезокерамики, причем пьезомодуль d_{15} пропорционален ε_{11}^σ , а d_{33} , d_{31} - ε_{33}^σ . Таким образом, в (1.3) необходимо принимать во внимание влияние тензора диэлектрических проницаемостей. Поскольку в соотношении для d_{31}^* пьезомодули d_{31} и d_{15} имеют разный знак, то и d_{31}^* может сменить свой знак, а если $(d_{33} + d_{31}) \approx d_{15}$, то $d_{31}^* \rightarrow 0$ и, следовательно, в СПК велика вероятность наличия более высокой, чем у монокристалла такого же химического состава анизотропии.

В [2] приведено подробное исследование физической природы высокой анизотропии пьезомодулей СПК на основе титаната свинца. Показано, что при $\varepsilon_{11}^\sigma/\varepsilon_{33}^\sigma \rightarrow 1$ вклад d_{15} уменьшается, а d_{31}^* , в свою очередь, стремится к нулю, а самые высокие значения анизотропии пьезомодулей в СПК достигаются при значении анизотропии диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{11}^\sigma/\varepsilon_{33}^\sigma \leq 1.3$ [2].

Результаты расчетов пьезомодулей СПК на основе титаната свинца, учитывающие наличие 90° -х доменов в керамической доменной структуре подробно представлены в работе [10]. Авторами высказано предположение о том, что если концентрация 90° -х доменов, имеющих угол направления поляризации меньше, чем угол для полностью поляризованной керамики, равна m , то концентрация доменов с углом больше составляет $(1 - m)$.

Приведены результаты исследования температурных зависимостей пьезомодулей для СПК с различной концентрацией доменов, выполненные с помощью метода самосогласования [11]. Данный метод является более строгим по сравнению с методом непосредственного усреднения тензоров. Результаты расчета приведены на рисунке 1.1 [10, 12].

С ростом температуры четко прослеживается монотонный рост пьезомодулей (рис. 1.1), а при объемных концентрациях m доменов в интервале от 0.5 до 0.8 пьезомодуль d_{31}^* меняет свой знак в интервале комнатных

температур. В этом диапазоне достигается очень большая анизотропия $d_{33}^*/|d_{31}^*|$.

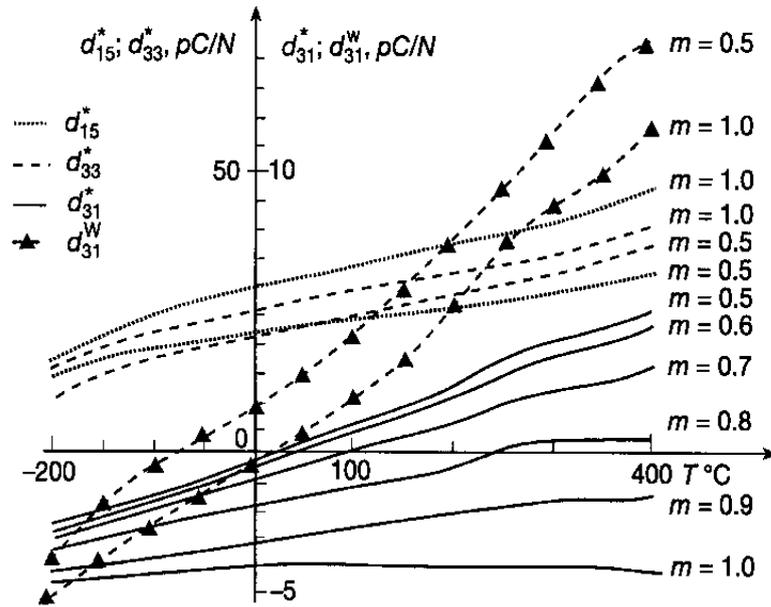


Рисунок 1.1 - Расчетные температурные зависимости пьезоэлектрических модулей d_{ij}^* и d_{31}^W СПК PbTiO₃

Выполнены экспериментальные оценки концентрации m доменов в СПК на основе титаната свинца. Исходя из условий упругого согласования сегнето- и параэлектрических фаз вблизи точки Кюри для кристаллов титаната свинца, был определен интервал m концентрации доменов от $m = 0.5$ с доменами одинаковой толщины, чередующимися регулярно до $m = 0.76$ [13].

Проведен сравнительный анализ усредненным методом самосогласования пьезомодулей d_{ij}^* и d_{ij}^W для концентраций от $m = 0.5$ до $m = 1$ и отмечено, что при температуре T от минус 200 °C до минус 150 °C $d_{ij}^W < d_{ij}^*$, а при T от минус 150 °C до плюс 400 °C - $d_{ij}^W > d_{ij}^*$, где d_{ij}^W - пьезомодули СПК, найденные методом непосредственного усреднения, а d_{ij}^* - пьезомодули СПК, полученные усредненным методом самосогласования. Следует иметь в виду, что величина d_{ij}^W (рис. 1.1) обозначена в некоторых научных статьях через d_{ij}^* [7 - 9, 11].

На основании проведенного сравнительного анализа в работе высказано заключение о том, что пьезосвойства СПК на основе титаната свинца зависят от доменной структуры кристаллитов СПК и значений ее физических констант. То есть можно управлять величиной анизотропии путем изменения концентрации доменов и температуры до достижения очень больших значений анизотропии.

В работе [14] описаны экспериментальные исследования зависимости k_p^* , k_t^* , ε_{33}^s , P_s , d_{31}^* , d_{33}^* тетрагональных СПК ТР $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)[(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.04}\text{Ti}_{0.96}]\text{O}_3 + 0.01\text{MnCO}_3$, $0.10 \leq x \leq 0.33$, $\text{M} = \text{Ca}$ (PCT), Cr (PST), Ba (PBT), имеющих малую анизотропию тензора диэлектрических проницаемостей, и установлено, что только k_p^* и d_{31}^* имеют минимум при $x \approx 0.25$, а также тот факт, что концентрация ионов-модификаторов СПК оказывает немаловажное влияние на анизотропию СПК.

Численный расчет, проведенный в [2, 15], показал, что при $\text{M} = \text{Ca}$ с $x = 0.25$ проявляется резкий максимум анизотропии $d_{33}^*/|d_{31}^*|$, а в результате анализа 90°-й доменной структуры показано, что именно такая структура ведет к росту пьезоэлектрической анизотропии, причем более выраженным пик становится при концентрации $m = 0.25$.

В работе [1] описывается о том, как влияет на пьезомодули степень поляризации СПК. Теоретическими расчетами подтверждено, что для большинства пьезокерамик с увеличением поляризующего поля E_p характерен монотонный рост пьезомодулей $|d_{ij}^*|$ [16]. Во время поляризации керамики происходит перестройка доменной структуры, которая и приводит у некоторых типов СПК к немонотонной зависимости пьезомодулей от поляризующего поля [17].

В [2, 18, 36] представлены расчеты зависимости $d_{ij}^*(\theta)$, где θ - максимальный угол между направлением поляризующего поля и спонтанной поляризацией зерен СПК от поляризующего поля E_p , в которых показано, что с ростом поляризующего поля θ уменьшается. Авторами с использованием самосогласованного метода Марутакэ была исследована пьезокерамика PbTiO_3

с равной концентрацией ($m = 0.5$) 90° -х доменов. Результаты этих исследований показаны на рисунке 1.2 [13].

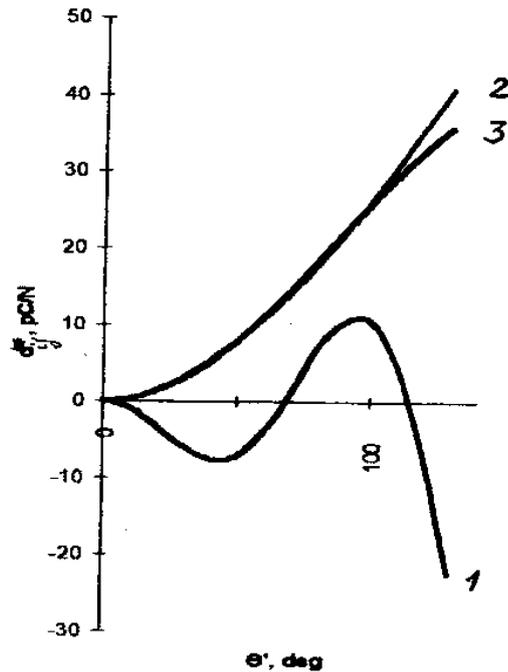


Рисунок 1.2 - Расчетные ориентационные зависимости пьезомодулей $d_{ij}^*(\theta')$

СПК PbTiO_3 для $m = 0.5$, где $\theta' = 180^\circ - \theta$:

линия 1 - d_{31}^* ; линия 2 - d_{33}^* ; линия 3 - d_{15}^*

В результате полученных расчетов авторами было выдвинуто утверждение об основных причинах обнуления пьезомодуля d_{31}^* :

- значительная величина отношения коэффициентов электрострикции $Q_{11}/|Q_{12}| \geq 5$;
- наличие хорошо развитой 90° доменной структуры ($m = 0.5$);
- малая анизотропия диэлектрических проницаемостей.

В работе [6] представлены возможные пьезомодули для СПК, находящихся в деполяризованном состоянии, а также пьезомодули для поликристаллических материалов с кристаллитами, относящимся к классам симметрии $2, 3, 4, 6mm, 2, 3m, 4mm, 6mm$. Авторами предполагалось, что вектор поляризации каждого кристаллита в неполяризованном поликристаллическом материале равновероятно имеет одно из N разрешенных симметрией

кристаллита направлений. Известно, что основным условием монодоменности кристаллитов является такое состояние керамики, когда векторы поляризации кристаллитов имеют одинаковое направление с направлением поляризующего поля (положительные проекции векторов поляризации). Такое состояние керамики является максимально поляризованным состоянием.

Зная $\langle \cos \theta \rangle$, среднее значение угла между вектором поляризации кристаллита и направлением поляризующего поля, а также величину поляризации кристаллита, можно определить значение поляризации керамики.

В [31] приведены расчеты компонент тензора d_{ij} для сегнетопъезокерамик, имеющих симметрию ∞mm . Расчеты выполнялись методом усреднения тензора пьезомодуля, при котором появлялась компонента, пропорциональная $\langle \cos \theta^3 \rangle$. Расчеты показывают отличие значений при усреднении тензоров векторов поляризации (векторы первого ранга) и тензоров пьезомодулей (векторы третьего ранга). Эти выражения приведены в явном виде:

$$\begin{aligned} d_{31} &= 1/2(d'_{31} + d'_{32} - D)\langle \cos \theta \rangle + D/2\langle \cos \theta^3 \rangle, \\ d_{33} &= (d'_{33} + D)\langle \cos \theta \rangle - D\langle \cos \theta^3 \rangle, \\ d_{15} &= 1/2(d'_{15} + d'_{24} - D)\langle \cos \theta \rangle + D\langle \cos \theta^3 \rangle, \\ D &= 1/2(d'_{31} + d'_{32} + d'_{15} + d'_{24} - 2d'_{33}), \end{aligned} \quad (1.4)$$

d'_{ij} здесь обозначены компоненты тензора третьего ранга для ij кристалла керамики. Также в [31] утверждается, что пьезомодули электрически деполяризованной керамики могут быть не равны нулю при $P = 0$. Керамика является электрически деполяризованной, если она деполяризована путем приложения на максимально поляризованную керамику электрического поля в направлении, противоположном направлению начальной поляризации.

В результате воздействия электрического поля происходит переключение векторов поляризации части кристаллитов. Значение электрического поля должно быть подобрано так, чтобы в результате его воздействия поляризация поликристаллической структуры стала равна нулю. В процессе поляризации происходит сортировка кристаллитов: кристаллиты с углом между электрическим полем и направлением поляризации, меньшим некоторого угла θ_0 , переключаются, остальные не переключаются, то есть вероятность переключения кристаллита прямо пропорциональна значению угла θ_0 .

Кроме того, показано, что для деполяризованной керамики с текстурой, имеющей три возможных направления поляризации, выполняется соотношение $\langle \cos \theta \rangle_{P=0} = 0$, а $\langle \cos \theta^3 \rangle_{P=0} \neq 0$. Тогда, при подстановке $\langle \cos \theta \rangle = 0$ в (1.4), получаем, что при нулевой поляризации значение пьезомодуля отлично от нуля.

При изучении анизотропии пьезоэффекта поликристаллических структур следует отметить тот факт, что тензор пьезомодулей электрически деполяризованных материалов имеет всего одну независимую компоненту. Это вытекает из того, что она не зависит от симметрии кристаллита, так как из $d_{33} = -d_{31}/2 = -d_{15}$ следует $d_{33}/|d_{31}| = 2$. Однако соотношение $d_{15} = -d_{33}$ не выполняется строго при использовании других теоретических моделей.

Помимо этого, в работе приведены экспериментально полученные характеристики электрически деполяризованных и поляризованных керамик ЦТС-19, ЦТС-22, ЦТС-23, ЦТС-24, ЦТС-24/3, ТБ-1, ТБК-3 и ЦТСНВ-1, в частности, пьезомодуль d_{31} . Но по полученным результатам не представляется возможным провести сравнение теоретических значений анизотропии с полученными экспериментальными значениями анизотропии для реальных электрически деполяризованных керамик. Так же доказано, что электрически деполяризованная керамика может иметь пьезомодуль, отличный от нуля, превышающий пьезомодуль кварца. Такое различие возможно из-за наличия сложной полосчатой структуры 90° -х доменов кристаллитов поляризованной керамики ЦТС-19, не учтенной авторами в своих расчетах [6].

Были предприняты попытки решить эту проблему в [31]. Экспериментально получены значения d_{33} и d_{31} для электрически деполяризованного титаната бария, соотношение которых получилось равным $d_{33}/|d_{31}| = 2$. Такой результат объясняется тем, что основную роль в доменной структуре титаната бария играют 180° домены, а влияние 90° -х доменов незначительно.

Одним из основных выводов в [6, 31] является заключение о том, что к значительному изменению анизотропии сегнетопьезокерамики приводит сложная перестройка поля локальных поляризаций СПК, происходящее под воздействием электрического поля.

В работе [1] рассматривается нарушение равенства прямых $d_a = \frac{\partial^2 F}{\partial E \partial \sigma}$ и обратных $d_r = \frac{\partial^2 F}{\partial \sigma \partial E}$ пьезомодулей монокристалла, где σ - компоненты тензора механических напряжений, а E - напряженности электрического поля. Данное нарушение следует из равенства смешанных производных свободной энергии F по E и σ . Наличие доменной структуры позволяет реализовать одно и то же значение P конфигураций доменов, следовательно, F и P не являются термодинамическими функциями керамики. Вклад обратимых смещений доменных стенок в пьезомодули поликристалла может быть различен для прямого и обратного пьезоэффекта, поэтому пьезомодули d_a^* и d_r^* могут быть различными. Так как механические напряжения могут вызывать только 90° -е переключения доменов, а электрическое поле воздействует на всю доменную систему, то можно предположить, что $|d_a^*| > |d_r^*|$. Данное неравенство получило и экспериментальное подтверждение, а на примере различных СПК (ПКР-7М, ПКР-8) помимо этого доказано выполнение равенства $d^* = \sqrt{d_a^* d_r^*}$, где d^* - динамический пьезомодуль пьезокерамики.

Исследованию доменных структур сегнетомягких пьезокермиков ПКР-7М, ЦТС-19, ЦТСЛ-2 посвящена работа [18], в которой приведены фотографии доменных структур пьезокермиков системы ЦТС до и после поляризации. Показано, что доменная структура сегнетомягких керамик в исходном

состоянии состоит, в основном, из 180° -х доменов, имеющих равное соотношение антипараллельных ориентаций (ПКР-7М). У ЦТС-300 и ЦТСЛ в доменной структуре присутствуют отдельные клиновидные домены или локально-тонкослоистые серии доменов с 70° -, 110° -ми стенками. А у более сложной доменной структуры ЦТС-83Г и ЦТС-19 присутствуют серии тонкослоистых 90° -х доменов размерами 0.02 - 0.05 мкм наряду с крупной (2 - 3 мкм) 180° -ной доменной структурой.

Однако имеющиеся различия в доменных структурах СПК, находящихся в исходных состояниях, пропадают после воздействия на керамику сильного электрического поля - перестройка доменной структуры после поляризации происходит одинаково во всех СПК. Описаны основные характеристики изменения доменной структуры при поляризации на примере керамик ПКР-7М и ЦТС-19 [18]:

1. Под воздействием сильного электрического поля происходит исчезновение 180° -й доменной структуры, а на ее месте образовывается сегнетоэластическая доменная структура.

2. Во время образования сегнетоэластической доменной структуры происходит изменение положения доменных границ и укрупнение доменов.

3. Возникающая при поляризации СПК полосчатая структура сегнетоэластических доменов ориентирована перпендикулярно по отношению к полю.

Так, под воздействием электрического поля у ПКР-7М, доменная структура, которая в исходном состоянии состоит из 180° -х доменов, сменяется на структуру, состоящую из полосчатых сегнетоэластических двойников - серий доменов размерами от 0.05 до 0.3 мкм, доменные границы которых ориентированы перпендикулярно направлению подаваемого поляризующего поля. Наблюдается также переход слоистых доменных структур через границы зерен.

В результате поляризации ЦТС-19 вместо 180° -ной доменной структуры появляются полосчатые структуры сложного двойникового строения и слоистые серии 90° -х доменов. Если рассматривать поляризованные СПК в поперечном разрезе, то можно заметить, что основную роль здесь играют не полосчатые структуры, а стыковки слоистых серий.

Помимо исследований доменных структур при воздействии постоянного электрического поля в работе описаны экспериментальные результаты изменения этих структур под действием переменного поля: с изменением коэрцитивного поля и ростом поляризации петля диэлектрического гистерезиса изменяет свою форму. Происходит, так называемая, «формовка» петли гистерезиса. При воздействии переменного поля промышленной частоты с амплитудой $E \geq 3E_{\text{коэрц.}}$ трансформация петли гистерезиса у ЦТС-19 проходила в течение 5 минут, а у ПКР-7М 3 минут.

Процессы переполаризации у ЦТС-19 и ПКР-7М схожи: за счет переключения 180° -х доменов в относительно крупных областях, разделенных сегнетоэластическими стенками, формируется структура 90° -х доменов, направленных перпендикулярно полю поляризации. При последующем нагреве пьезокерамики до 700°C эффекты «формовки» и поляризации полностью пропадают.

Можно говорить о том, что поляризация СПК, приводящая к изменению доменной структуры, заключается не только в переключении ориентаций доменных структур - она способствует образованию новых доменных структур. А возможность деполяризации пьезокерамики свидетельствует о том, что структурные дефекты и дефектообразования в СПК не влияют на процессы «формовки» и поляризации пьезокерамики.

В работах [34, 35] обсуждается интересное свойство пьезоматериалов на основе титаната свинца (ПКР-70, ПКР-67) - при поляризации этих материалов возникает напряженность поляризующего электрического поля, и эти материалы качественно меняют свои свойства, в частности, анизотропия их пьезосвойств становится бесконечной.

Изучению свойств поликристаллических твердых растворов (в частности, ПКР-67) на основе титаната свинца под воздействием поляризованного поля посвящена работа [34]. Обнаружено значительное влияние напряженности E_n подаваемого поляризующего поля на поведение параметров материала ПКР-67. При воздействии на СПК поляризующего поля напряженностью 20 кВ/см значение отношения коэффициентов электромеханической связи становится равным $k_t/k_p = 8$, а конечная анизотропия пьезомодулей - высокая, что естественно для такого типа материалов. Но уже при электрических полях напряженностью 60 - 70 кВ/см пьезомодуль $d_{31} \rightarrow 0$, то есть анизотропия пьезомодулей, стремится к ∞ . Претерпевают заметное изменение и другие пьезохарактеристики (частотная постоянная, механическая добротность) материала. Экспериментальные исследования показали, что при подаче поляризующего поля напряженностью 60 - 70 кВ/см качественно изменяется доменная структура СПК - в процессе резкой перестройки доменной структуры практически полностью исчезают 180° -ные доменные стенки, ориентированные перпендикулярно направлению подаваемого электрического поля E_n .

На примере $PbTiO_3$ в [35] показано как воздействие поляризующего поля влияет на механическую прочность керамики. Также в [35] представлены таблированные данные основных пьезохарактеристик материалов ПКР - пьезомодулей, механической добротности, коэффициентов электромеханической связи, полученные в результате проведенного исследования. Было показано, что у материалов ПКР-70 и ПКР-67 с увеличением напряженности электрического поля механическая прочность монотонно падает, практически не изменяется при напряженностях до $2.5 \cdot 10^6$ В/м и быстро падает при значениях поляризующего поля от 2.5 до $5 \cdot 10^6$ В/м; далее до $8 \cdot 10^6$ В/м опять монотонный участок в поведении механической прочности, а после него - незначительный спад.

Изучение перестройки доменных структур СПК, связанной с изменением внутреннего механического напряжения за счет переориентации 90° -х доменов, основная часть проведенного исследования [35].

Приведено множество фотографий, иллюстрирующих перестройку доменной структуры под воздействием поляризующего поля: в слабых полях (до $2.5 \cdot 10^6$ В/м) структура доменов аналогична структуре исходной керамики, выше $2.5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ В/м происходит изменение внутреннего механического напряжения за счет переориентации доменной структуры, в межзеренном пространстве и внутри зерен начинают образовываться микротрещины по объему и границам зерен, отчетливо видимые на травленных сколах керамики, в направлении параллельном подаваемому электрическому полю. Этот процесс, в свою очередь, приводит к появлению ориентированных микротрещин у СПК с бесконечной анизотропией. Таким образом, была экспериментально подтверждена возможность существования высокой (в том числе, бесконечной) анизотропии пьезоэффекта СПК, обусловленной ориентационными и структурными перестройками доменных структур сегнетопьезокерамик, влиянием модификаторов, а также небольшим значением анизотропии диэлектрических проницаемостей ($\epsilon_{33}^{\sigma} / \epsilon_{11}^{\sigma} \approx 1.3$).

Исследования анизотропии реальных СПК на основе титаната свинца позволили установить пороговое значение поляризующего поля, под воздействием которого анизотропия становилась бесконечной. Выше порогового значения электрического поля анизотропия не изменяла свою величину и не возвращалась к конечному значению. Этот факт не соотносится с существующей теорией о влиянии на анизотропию мезо- и микроструктурного строения сегнетопьезокерамик.

Также на сегодняшний день не существует четкой теории о влиянии на анизотропию макроскопических дефектов сегнетопьезокерамик, что оставляет вопрос о пороговом поляризующем поле, после которого анизотропия СПК на основе титаната свинца становится бесконечной и не возвращается к конечным значениям при увеличении поляризующего поля, открытым.

1.2 Пористая сегнетопъезокерамика

В мире нет ничего совершенного. Все реальные объекты имеют те или иные недостатки. Так же можно сказать и про керамику. Образцов керамики, обладающих теоретической плотностью, не существует. Это обусловлено наличием дефектов, которыми обладают все реально существующие образцы керамики. Одним из основных дефектов, влияющих на плотность керамики, являются поры. В большинстве случаев пористость керамики и сейчас воспринимаются как недостаток, от которого необходимо избавиться или, по крайней мере, минимизировать.

Существует множество способов минимизации пористости материала. Это, например, спекание керамики из мелкодисперсных порошков, которое обеспечивает высокую усадку керамики при спекании и, следовательно, низкую пористость. При изготовлении сегнетопъезокерамики (СПК) применяют метод горячего прессования, при котором на заготовки одновременно с нагревом подается давление. Это дополнительное давление позволяет избавиться от большинства пор и достичь плотности СПК, максимально приближенной к теоретической.

Однако уже в древности заметили, что наличие пор в керамике может принести не только вред, но и пользу. Например, внесение шерсти животных или семян одуванчика, тополиного пуха или других растительных волокнистых структур в гончарную глину при изготовлении сосудов приводит к тому, что эти органические вещества сгорали при обжиге и в готовых гончарных изделиях появлялись микроскопические поры или капилляры, размер которых не позволял находящейся в сосудах жидкости выливаться из сосуда за счет капиллярных эффектов. Вместе с тем влага могла испаряться через имеющиеся поры. Это испарение позволяло снижать температуру жидкости, находящейся в сосуде. Напитки в таких сосудах были прохладными.

Также было замечено, если при изготовлении кирпичей или других керамических стройматериалов в исходный состав глиняной смеси добавить резаной соломы или других легко сгораемых органических материалов, то можно получить стройматериалы, которые будут легче, на них будет уходить меньше материала, а в зданиях, построенных из таких материалов, зимой будет тепло, а летом прохладно. Этот эффект достигается за счет высоких теплоизолирующих свойств пористых материалов.

Также находили применение звукоизоляционные свойства пористых строительных материалов. В замках и других резиденциях создавались труднодоступные для прослушивания «глухие» комнаты, используемые для переговоров. Стены, пол и потолок таких комнат изготавливались из нескольких слоев разных стройматериалов, одним из которых могла быть пористая керамика.

Существует несколько категорий, используемых при классификации пористой керамики [37]. Традиционные и общепринятые методы классификации зачастую опираются на негативные представления о порах, как о дефектах, между тем как основная практическая ценность классификаций заключается в возможности использовать их в качестве опоры для проектирования материалов. В то же время, осознанное управление пористостью материала позволяет создавать керамики с определенными наперед заданными свойствами, такими как сниженная плотность, которая приводит к снижению общей массы изделия, приводящая к снижению хрупкости изделий, низкий модуль упругости, низкая теплопроводность, позволяющая создавать теплоизоляционные материалы, высокая удельная поверхность, обуславливающая возможность применения пористой керамики в качестве фильтрационных материалов и мембран, изменение акустических свойств, способных создавать как акустически согласованные системы, так и наоборот, шумоизоляцию.

Пористую и ячеистую керамику принято классифицировать, учитывая их различные бинарные микроструктурные критерии - пористость, размерность ретикуляции, связность и открытость порового пространства [37]:

- пористая (пористость ниже 70%) и ячеистая (пористость выше 70%) керамика;

- 3D – пены, 2D - соты;

- связанные, полностью открытые поры - материалы с открытыми ячейками, изолированные, закрытые поры - материалы с закрытыми ячейками.

Стройматериалы и по сей день являются наиболее распространенными из пористых керамик (затвердевший цементный раствор является керамикой, а бетон композитным керамическим материалом). Причем пористые (ячеистые) стройматериалы получили столь большое распространение в последнее время, что начинают существенно теснить традиционные. Это, прежде всего, бетонные пеноблоки (характеризуются закрытой пористостью), газобетонные блоки (открытая пористость), блоки из ячеистого бетона (пористость свыше 70%). Основными преимуществами таких материалов являются: низкая плотность, позволяющая экономить стройматериалы; высокая тепло- и шумоизоляционная способность [38, 39].



Рисунок 1.3 - Сколы пенобетонного (слева) и газобетонного блоков



Рисунок 1.4 - Структура ячеистого бетона

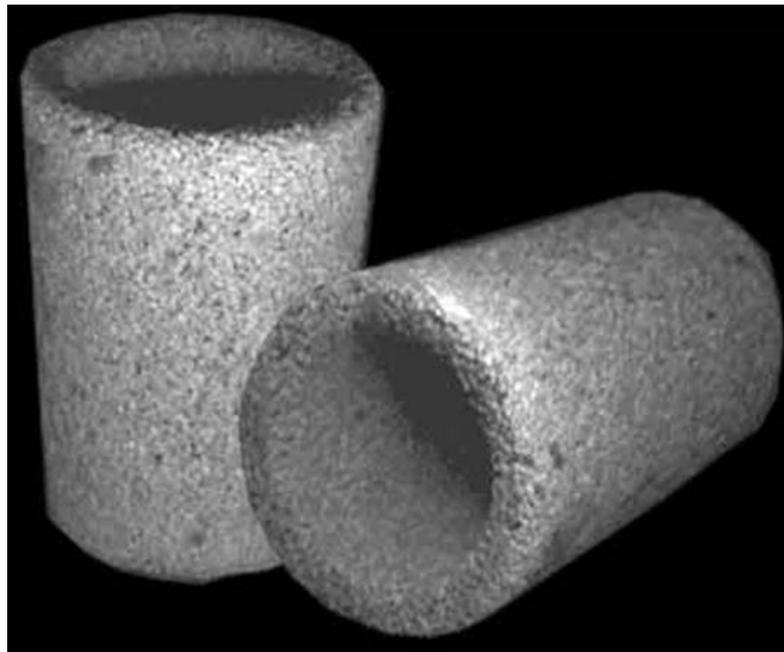


Рисунок 1.5 - Керамический фильтр тонкой очистки бензина в автомобилях

Кроме строительства, ячеистая керамика применяется в качестве фильтрующих материалов. Керамические фильтры имеют ряд преимуществ перед аналогичными полимерными или металлическими. Это, прежде всего, химическая инертность, температурная стойкость, жесткость периодического каркаса пор, отсутствие деформаций при изменении давления, способность к восстановлению [40].

Существует несколько способов повысить пористость керамики в процессе изготовления [41]. Было замечено, что при неизменной технологии изготовления ее пористость зависит от размера зерен [42], от формы зерен [43], от содержания связки в шихте, понижения давления прессования и введения пористых гранул материала вместо плотных [44, 45]. Одним из основных способов повышения пористости керамики является введение выгорающих добавок. Данный метод основан на внесении в исходный состав керамики твердых добавок, которые выгорают, плавятся или деструктурируются иным способом в процессе спекания [46, 47]. В результате в керамике остаются поры, размер которых сопоставим с размерами частиц этих добавок.

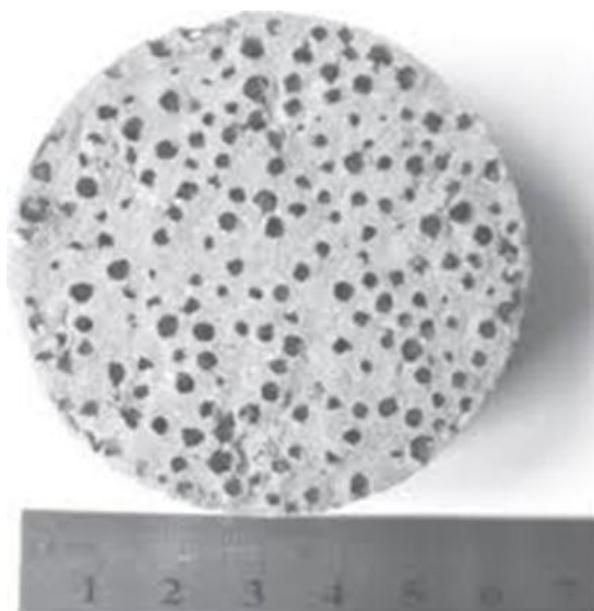


Рисунок 1.6 - Керамика на основе алунда с использованием микроцеллюлозы в качестве порообразователя

Выбор таких добавок определяется рядом требований, таких как химическая и технологическая совместимость материала, температура сгорания, плавления или деструкции, долей твердых веществ, остающихся в порах после спекания, химической активности или иных свойств этих веществ.

Исходя из этих требований, в качестве порообразующих добавок наиболее часто используются хлебопекарная либо древесная мука, крахмал, уголь, полимерные гранулы, шлаки, шелуха злаков, солома, измельченные листья и стебли растений, сахар и т.д. [48 - 55].

Метод вспучивания основного компонента шихты основан на способности данного компонента значительно увеличиваться в объеме при повышении температуры. Это может быть обусловлено расширением газа, содержащегося в шихте либо его выделением при нагреве. В результате образуются множество пор, которые и формируют структуру пористой керамики. В качестве вспучивающего агента [56 - 59] может быть использована химически или физически связанная, а также находящаяся в свободном состоянии вода, содержащаяся в шихте, а также газы, образующиеся в результате различных химических реакций, происходящих при нагреве.

При использовании метода химического порообразования в шихту вводятся специальные добавки. В результате химической реакции, происходящей при нагреве, выделяется большое количество газа, который и обеспечивает эффект вспучивания. В частности, для этих целей используют реакции окисления или разложения карбонатов, пероксидов, силоксанов [45].

При использовании метода вовлечения в суспензию воздуха, содержащая керамический материал суспензия, смешивается с заранее приготовленной пеной или пенообразующими добавками [60 - 62].

1.3 Аддитивные технологии

Появление 3D-принтеров обещает произвести революцию во многих отраслях производства, таких как электроника, строительство, металлообработка, медицина и др. Такие принтеры уже изготавливают масштабные макеты сложных конструкций, строят дома, создают металлические изделия и даже печатают внутренние органы человека и животных. Дальнейшее развитие этой технологии - 3D-сборка позволяет

создавать сложные объекты, состоящие из нескольких материалов совершенно разной природы. Пьезоэлементы, с точки зрения форм и размеров, являются удобными объектами для 3D-технологий, но можно ли напечатать пьезоэлемент на 3D-принтере или собрать при помощи 3D-сборщика? Какие технологии 3D-печати и 3D-сборки при этом применимы, и какие при этом следует предъявить требования к пьезоматериалам? Очевидно, что данные технологии предъявляют дополнительные особые требования к материалам. В связи с их особыми свойствами материалы, предназначенные для 3D-печати и 3D-сборки, принято называть цифровыми материалами (соответственно пьезоматериалы для 3D-печати можно назвать цифровыми пьезоматериалами). Однако данный термин пока еще не устоялся и существует две точки зрения на то, что следует называть цифровыми материалами.

С одной точки зрения, цифровые материалы - это все материалы, предназначенные для 3D-технологий, с другой - цифровые материалы должны обладать цифровыми свойствами, то есть повышенной защитой от ошибки сборщика. Такими свойствами обладают, например, детали конструктора ЛЕГО, кирпичи или части бревенчатого дома – они позволяют нивелировать несовершенство сборочных манипуляций.

Технологии 3D-печати [63, 64] и 3D-сборки можно условно разделить на следующие категории: 3D-печать изделий на полимерной основе; 3D-печать металлов и керамики; 3D-сборка.

1.3.1 Технологии полимерной объемной печати

Стереолитография (SLA-технология)

Данная технология была создана в 1986-м году Ричардом Халлом (Charles W. Hull) [65]. Суть метода заключается в послойном отверждении фотополимера при помощи лазера. Для этого в ванну с жидким фотополимером погружается рабочий стол, причем таким образом, чтобы над его поверхностью образовывался слой жидкого фотополимера определенной толщины. На этот слой в нужных местах воздействует луч ультрафиолетового лазера и

происходит полимеризация фотополимера. Затем рабочий стол снова опускается на определенную глубину с целью создания нового слоя фотополимера для воздействия лазера. Лазер формирует новый слой и т.д. Цикл повторяется до изготовления готового изделия. Принципиальная схема работы данной технологии приведена на рисунке 1.7.

К недостаткам такого метода следует отнести:

- невозможность цветной печати;
- невозможность изготовления изделия из нескольких материалов;
- токсичность компонентов;
- наличие большой доли отходов расходных материалов, что ставит под вопрос одно из основных преимуществ аддитивных технологий - это безотходность;
- необходимость утилизации отходов;
- высокая стоимость.

В то же время, к достоинствам метода следует отнести высокую скорость и точность печати.

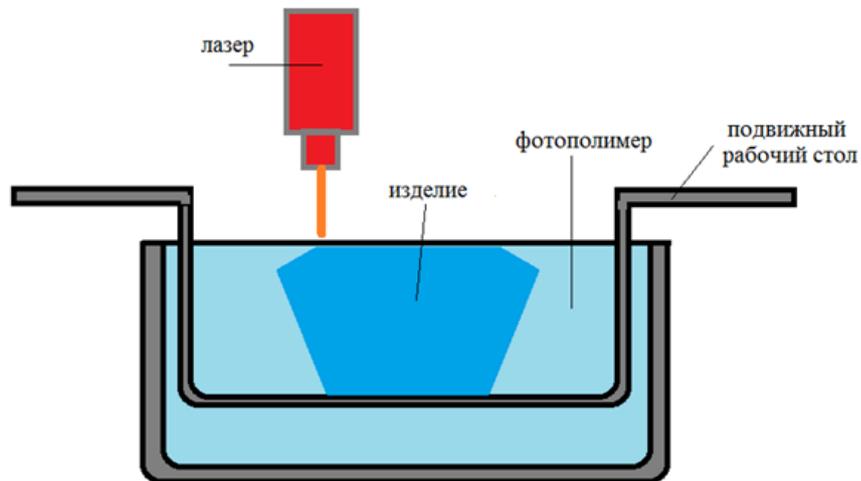


Рисунок 1.7 - Принципиальная схема SLA-технологии (стереолитографии). Лазерный луч ультрафиолетового диапазона обходит контур каждого слоя изделия. После прохождения слоя лазером и полимеризации, рабочий стол смещается, и лазер проходит контур нового слоя

Цифровая светодиодная проекция (Digital Light Processing, DLP-метод)

Данный метод является родственным стереолитографии. Основных отличий два: рабочим инструментом являются светодиоды, а не лазер; воздействие ультрафиолетом на фотополимер производится не поточечно, как в стереолитографии, а послойно.

Послойное воздействие ультрафиолетом становится возможным благодаря наличию пространственного светомодулятора, состоящего из миллионов микрозеркал [66]. Это позволяет получить ряд преимуществ перед предыдущим методом, таких как более высокая скорость печати, поскольку воздействие осуществляется одновременно на весь слой, и нет необходимости горизонтального механического перемещения рабочего инструмента. Это же обеспечивает более высокую точность, поскольку не накапливается ошибка горизонтальных перемещений инструмента. Также следует отметить, что рабочий инструмент из светодиодов оказывается дешевле лазера.

К недостаткам следует отнести высокую стоимость реактивов и их химическую неустойчивость.

Способ послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM-метод)

Способ был разработан и запатентован в 1992 году Скотом Крампом (Scott Crump) [67]. Однако есть сведения, что фактически данная технология появилась в конце восьмидесятых годов прошлого века. Это, пожалуй, самая популярная и распространенная технология на сегодняшний день. Рабочим, расходным или цифровым материалом в данном случае является специальная полимерная нить. Принципиальная схема устройства, работающего по данной технологии, показана на рисунке 1.8. Полимерная нить при помощи специального захватывающего устройства подается на нагревательный блок. Данное устройство также используется как дозатор, позволяющий точно и вовремя подавать необходимое количество материала. В нагревательном блоке нить нагревается до нужных температур. Обычно эта температура находится между температурой солидуса (начала плавления) и ликвидуса (конца

плавления) [68]. Поскольку при таком подходе используется не полностью расплавленный пластик, то часто данный метод называют еще и методом печати полурасплавленной нитью. Температура нагрева пластика для данного метода является критически важной характеристикой, влияющей на качество и скорость изготовления изделия.

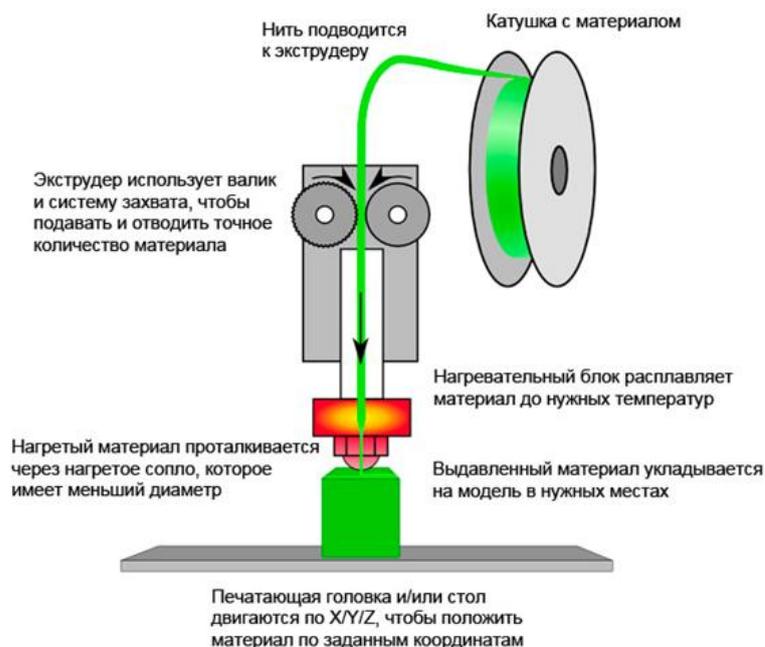


Рисунок 1.8 - Принципиальная схема устройства, работающего с помощью способа послойного наплавления

Если температура нагрева нити находится ближе к солидусу, то нить расплавляется не полностью и имеет высокую интегральную статическую вязкость, что не позволяет использовать сопло малого диаметра. При этом очевидно, что диаметр сопла экструдера напрямую влияет на качество печати и на минимальный размер детализации изделия. Поэтому для данного метода наблюдается простая закономерность - чем выше требуется точность, тем меньше диаметр сопла и тем ближе температура нагрева нити к температуре конца плавления (ликвидуса). Однако необходимо принять во внимание, что нагрев зачастую производится в динамике, то есть при непрерывной подаче нити.

При этом следует учитывать градиент температуры внутри нити при непрерывной подаче. Внешняя поверхность нити нагревается быстрее, чем ее внутренние области. Поэтому, если рассмотреть поперечное сечение нити в процессе ее прохождения через экструдер, то возможна ситуация, когда края и центр этого сечения будут находиться на разных стадиях расплавления. Внешняя поверхность может быть полностью расплавлена, в то время как ее центральные области могут быть на начальных стадиях плавления или даже сохранять твердое состояние. В этом случае нить вполне может обладать механической жесткостью, в то время как ее поверхность будет полностью расплавлена. Поэтому реологические свойства нити в процессе печати зависят как от температуры нагрева, так и от скорости подачи нити и от ее толщины, а также, естественно, от физических свойств материала этой нити.

Подчеркну, что мы можем говорить именно о свойствах нити, а не расходного материала, поскольку полного расплавления не происходит и формально нить не переходит полностью в жидкое состояние, то есть остается нитью, а не становится жидкостью. Хотя вполне можно найти аргументы и для противоположной точки зрения, поскольку в момент касания создаваемого на рабочем столе изделия полурасплавленная нить обладает практически нулевой прочностью и именно это свойство позволяет вести объемную печать изделия. Это происходит потому, что нужные свойства рабочий материал приобретает буквально на границе твердого и жидкого состояния.

Материалы, которые в основном используются при объемной печати (FDM-метод): полиэмиды, воск, парафиноподобные соединения, поликапролактон, поликарбонат, ABS-пластик, полистирол, полиметакрилат и другие [63, 69]. Наиболее распространенным цифровым материалом для данного метода является ABS-пластик (акрилонитрилбутадиенстирол). Этот пластик обладает большим температурным диапазоном, в котором он находится в полурасплавленном состоянии. Температура начала плавления, которую иногда называют температурой размягчения или солидусом, составляет всего 100 °С, в то время как температура конца плавления (полное

расплавление, ликвидус) составляет 210 - 245 °С. Такой диапазон температур позволяет в подавляющем большинстве случаев игнорировать изменения температуры окружающей среды и температуры пластиковой нити.

Это важно, поскольку далеко не все модели устройств объемной печати по данному методу оснащены датчиком температуры окружающей среды и нити для печати. При этом отсутствие необходимости таких датчиков, а также устройства корректировки нагрева в нагревательном блоке, существенно упрощает и, следовательно, удешевляет устройство. А это самым благоприятным образом отражается на популярности и практичности таких устройств. Кроме того, ABS-пластик легко подвергается механической обработке, а также легко растворим стандартными растворителями, такими, как ацетон, который, в свою очередь, может применяться как клей или реактив для химической шлифовки.

Доставка сопла с нагретым пластиком в нужную точку может осуществляться двумя способами - перемещением сопла и нагревательного блока с помощью трехкоординатной механической системы или перемещением рабочего стола устройства при неподвижном сопле. Также возможна комбинация этих двух основных способов, кроме того, имеется возможность введения дополнительных координат движения подвижных деталей (повороты сопла вокруг нескольких осей, наклоны рабочего стола и т.д.).

Метод объемной печати активных элементов, в частности, пьезоэлементов, может применяться с помощью пластика, обладающего пьезосвойствами, смесового композита на основе пластика с внесенными частицами пьезокерамики или комбинированным способом, когда в смесовом композите в качестве матричного полимера применяется пьезопластик.

На сегодняшний день известно множество технологий печати элементов из активных материалов на основе пьезополимеров, таких как ПВДФ (поливинилиденфторид) и его сополимеров. Эти технологии будут описаны ниже. Печать по данной технологии смесовым композитом представляется малоперспективной, поскольку огромная разница диэлектрических

проницаемостей большинства технологически перспективных полимеров и эффективной сегнетопьезокерамики не позволяет создавать из такого композита элементы, обладающие значимыми пьезосвойствами.

Метод многоструйного моделирования (Multi-jet Modeling, MJM-технология)

Этот метод [70] был разработан и запатентован компанией 3D Systems в 1999 году. Данная технология, в целом, родственна технологии печати расплавленной полимерной нитью и является ее последовательным развитием. Основной особенностью данной технологии является наличие не одного сопла в печатающей головке, а целого массива сопел - от нескольких десятков до нескольких сотен. Наличие такого массива существенно ускоряет процесс и поэтому позволяет существенно увеличить детализацию изделия. Можно уменьшить диаметр сопел и за то же время изготовить гораздо более качественное, с точки зрения тонкости и проработки деталей, изделие.

Изначально печать производилась расплавленной нитью или воском, позднее добавилась печать фотополимерами, что роднит эту технологию с фотолитографией. В случае восковой и полимерной печати отверждение происходит за счет естественного или принудительного охлаждения, фотополимеры отверждаются при помощи ультрафиолетового излучения.

Данный метод обладает следующими преимуществами:

- возможность печати одновременно несколькими головками, что позволяет производить цветную печать;
- высокая разрешающая способность, как в горизонтальной плоскости, так и по вертикали;
- возможность печати одновременно несколькими материалами, обладающими разными свойствами.

К недостаткам метода следует отнести технологическую сложность, «капризность» материалов, необходимость использования поддержек.

Печать способом послойного ламинирования (Laminated Object Manufacturing, LOM-технология)

Способ послойного ламинирования был разработан Михаэлем Фейгеном (Michael Feuygin) в 1985 году и запатентован в 1988 году [71]. Принцип работы данной технологии следующий. На рабочий стол помещают лист бумаги, пластика или другого материала. Этот лист обрабатывается по контуру при помощи лазера. Затем наносится клей, поверх которого укладывается следующий лист, который в свою очередь также обрабатывается по контуру лазером. Цикл повторяется до появления готового изделия [72].

Первоначально данный метод применялся для прототипирования, затем он был доработан до возможности изготовления готовых изделий. Готовое изделие обычно подвергается дополнительной обработке при помощи лазера, механики или химии.

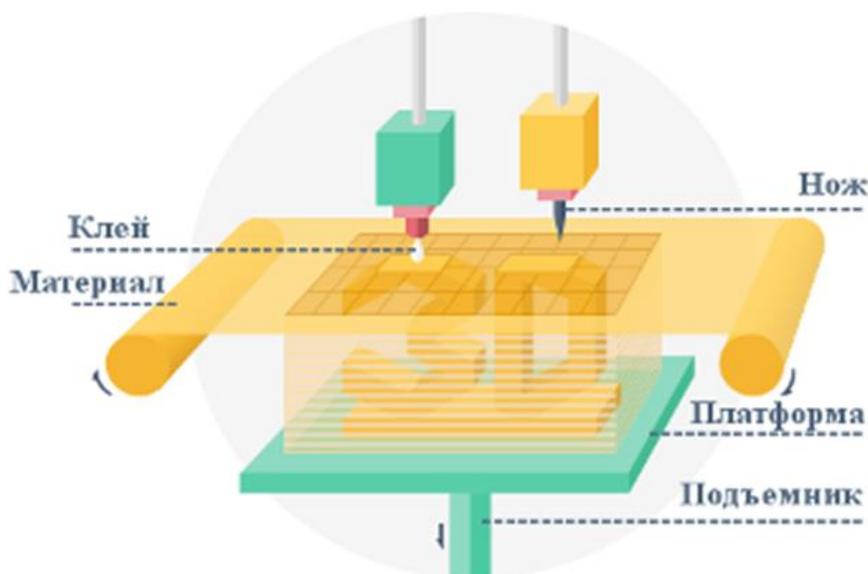


Рисунок 1.9 - Принципиальная схема технологии послойного ламинирования

Достоинства метода:

- простота;
- доступность рабочих материалов;
- возможность изготовления изделий со слоями из разных материалов;
- возможность изготавливать крупногабаритные изделия
- возможность цветной послойной печати.

Недостатки метода - необходимость дополнительной обработки готового изделия, а также низкая точность. С точки зрения использования данной технологии для печати пьезоэлементов нужно отметить следующее: метод доступен для печати из листовых полимерных материалов, обладающих пьезосвойствами типа пленок ПВДФ. Достоинством метода является тот факт, что такие пленки можно заранее механически наполяризовать путем растягивания. Недостатком является необходимость склеивания листов. Слой клея между слоями может негативно повлиять на пьезосвойства изделия.

Технологии склеивания порошков

В 1989 году в Массачусетском технологическом институте (США) была разработана технология струйной трехмерной печати (Three Dimension Print, 3DP-способ) и получен на нее патент в 1993 году [73]. Существуют также родственные технологии - это технология склеивания порошков (Binding powder by adhesives) и технология струйной обработки связки (Binder Jetting). При описании этих технологий далее мы будем использовать термины «технология послойного склеивания порошков» или «технология склеивания порошков», так как словосочетания «инжекторные технологии» и «струйные» не в полной мере передают суть метода.

Метод заключается в последовательном склеивании слоев порошка: вначале на рабочий стол наносится слой порошка, который с помощью жидкого клея крепится в нужных точках. Далее, после его затвердевания, наносится следующий слой порошка. Он также крепится жидким клеем. Этот процесс повторяется до получения готового изделия. Принцип действия этой технологии показан на рисунке 1.10.

Устройство состоит из двух связанных между собой столов - рабочего и стола подачи материала [74]. Они связаны через блок также как кабина лифта и противовес. При этом работает принцип: на какую высоту опускается рабочий стол, на такую же высоту поднимается стол подачи материала. Стол подачи материала загружается порошком таким образом, чтобы верхний уровень

порошка слегка возвышался над рабочим столом. При помощи специального устройства порошок переносится на рабочий стол и выравнивается. Затем при помощи специального картриджа в нужные места наносится клеевой состав, который пропитывает порошок и затвердевает. Картридж доставляется в нужную точку при помощи программируемого трехкоординатного устройства, управляемого микропроцессором. Кроме этого, микропроцессор также управляет впрыском клеевого состава.

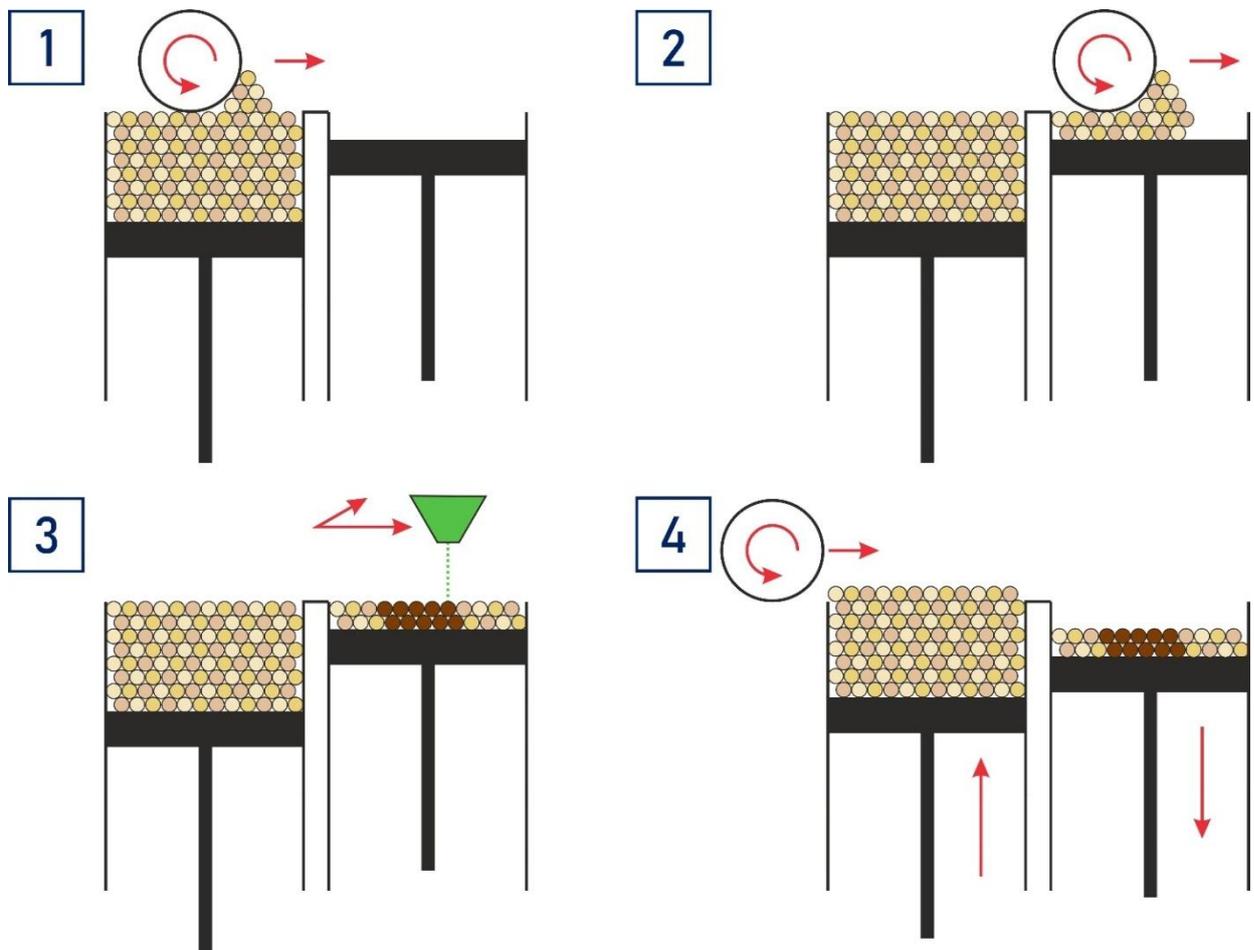


Рисунок 1.10 - Принцип действия технологии послойного склеивания порошков

После затвердевания клеевого состава стол подачи материала приподнимается на высоту, равную толщине одного слоя порошка. При этом, связанный с ним рабочий стол опускается на эту же высоту. После чего цикл повторяется. Оставшийся несклеенным порошок может быть повторно использован.

Преимущества метода:

- отсутствие поддержек;
- высокая скорость печати;
- возможность повторного использования порошка;
- разнообразие используемых материалов;
- отсутствие необходимости пропускать весь объем изделия через картридж;
- простота.

Недостатки метода:

- минимальная шероховатость поверхности сопоставима с размерами частицы порошка;
- в ряде случаев необходима последующая механическая обработка изделия;
- в закрытых полостях изделия остается порошок, который нельзя извлечь, не разрушая изделие.

Строго говоря, в отдельных случаях это можно превратить в преимущество, создавая герметичные емкости, заполненные порошком. Например, в пищевой промышленности можно создавать изделия, заполненные сахаром, солью, специями и др. составами. Но в целом, это остается недостатком.

С точки зрения применимости метода для создания изделий из активных материалов, в частности, пьезоэлементов, нужно отметить, что данная технология на сегодняшний день одна из самых перспективных. Действительно, в качестве порошка можно использовать частицы пьезокерамики. Тот факт, что нет необходимости пропускать порошок через сопло картриджа или другое, ограничивающее размер частиц устройство, позволяет использовать крупные частицы. Это важно, поскольку, соотношение объемов частиц и связки (клея) определяется удельной поверхностью порошка.

Для создания достаточно прочного изделия нужно обеспечить смачивание клеем всей или, по крайней мере, большей части поверхности порошка. Чем меньше эта поверхность, тем меньше нужно клея. Чем крупнее частицы, тем меньше их поверхность в пересчете на единицу массы или объема. Поэтому, используя крупнозернистый порошок, можно создавать композитный материал с объемным содержанием керамических частиц до 80%. Кроме того, наличие крупных частиц снижает количество прослоек клея между частицами в пересчете на единицу объема, что положительно сказывается на пьезосвойствах материала.

1.3.2 Аддитивные технологии, не предполагающие применение пластика

Выборочное лазерное спекание (Selective Laser Sintering, SLS-метод)

Карл Декарт (Carl Deckard) разработал эту технологию в 1986 году, работая в Университете Остина (США), патент получен в 1989 году фирмой DTM Corporation [75]. Лазер является рабочим инструментом, а расходными материалами служат пластики, стекло, керамика, металлы и др.

Главным требованием для материала является способность локального подплавления частицы или спекания нескольких частиц между собой под воздействием лазера. Поэтому, например, бумага или частицы эпоксидных смол не применяются, поскольку они не плавятся и не спекаются. Под воздействием лазера бумага попросту сгорает, а эпоксидная смола деструктурируется.

Принцип работы данной технологии напоминает принцип работы технологии склеивания порошков, только вместо картриджа с клеем в качестве рабочего инструмента используется лазер. В данной технологии также применяются два рабочих стола, которые связаны между собой таким образом, что при подъеме одного из них на определенную высоту, другой на такую же высоту опускается. Один из столов является рабочим, другой предназначен для хранения и автоматической доставки рабочего материала (порошка) на рабочий

стол. Так же как и в технологии склеивания порошков, рабочий материал доставляется на рабочий стол и разравнивается на нем при помощи специального устройства, которое обеспечивает равномерное нанесение слоев строго определенной толщины на рабочий стол [76]. Общая схема работы технологии показана на рисунке 1.11.

После выравнивания порошка вступает в дело рабочий инструмент устройства, которым является лазер. Лазер при помощи линз и подвижного зеркала фокусирует луч в нужных точках на рабочем столе. Затем рабочий стол опускается на один шаг, стол с порошком, соответственно, на один шаг поднимается, появляется избыток порошка перед разравнивателем и место для порошка на рабочем столе. После чего цикл повторяется. И так до появления готового изделия.

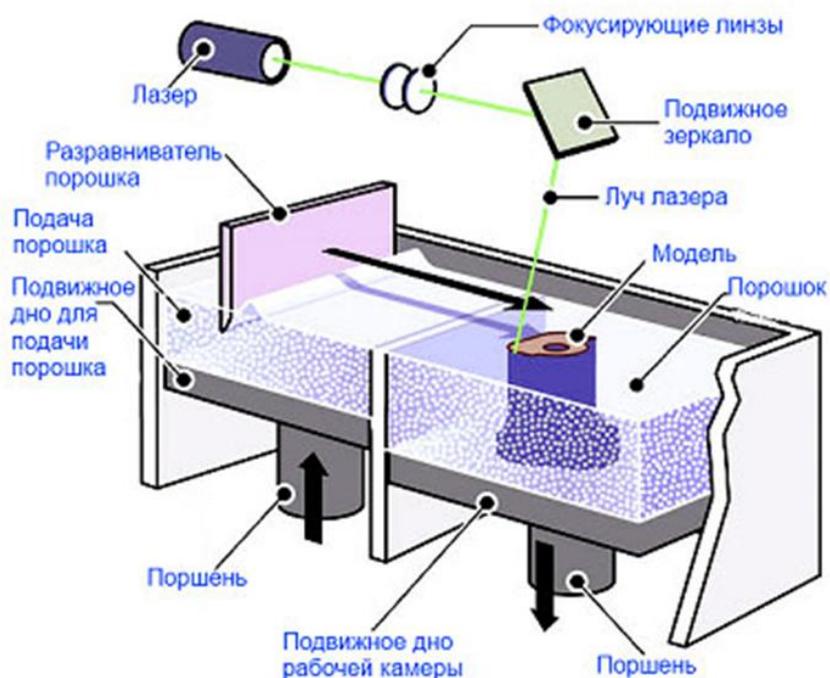


Рисунок 1.11 - Принципиальная схема работы технологии селективного лазерного спекания SLS

В ряде случаев после окончания печати может потребоваться дополнительная механическая или химическая обработка изделия, а также его сушка или пропитка стабилизирующим или защитным веществом.

Технология имеет следующие достоинства:

- возможность изготовления керамических и металлических изделий без использования пластиков;
- отсутствие поддержек;
- большое разнообразие используемых материалов;
- возможность создавать термостойкие изделия;
- высокая точность;
- возможность повторного использования порошка после просева и отделения оплавленных и спекшихся частиц.

Недостатки:

- техническая сложность;
- шероховатость поверхности получаемых изделий;
- невозможность создавать незаполненные порошком внутренние полости изделий;
- нагрев частиц при изготовлении, который способен повлиять на их свойства;
- высокая пористость получаемых изделий;
- низкая прочность изделий по сравнению с изготовленными по традиционным технологиям.

С точки зрения применимости данной технологии для изготовления элементов из активных материалов, в частности, пьезоэлементов, особо нужно отметить возможности данной технологии создавать керамические изделия. Это одна из немногих технологий, обладающих такой способностью. Причем, по данной технологии можно изготовить элементы, целиком состоящие из пьезоматериала. Например, по технологии склеивания порошков тоже можно изготовить целиком керамическое изделие, если учесть, что цемент также является керамикой.

Поэтому, в принципе, можно составить порошок из смеси цемента и частиц пьезокерамики, а вместо клея использовать воду или при использовании специальных цементов другую отверждающую жидкость. В этом случае можно получить керамо-керамический композит, одна из компонент которого является пьезоактивной, а другая - нет.

Однако сделать целиком состоящий из пьезокерамики элемент по технологии склеивания порошков не представляется возможным, а технология селективного лазерного спекания позволяет это сделать. Поэтому следует отметить, что данная технология, наряду с другими родственными технологиями, безусловно, является одной из самых перспективных с точки зрения изготовления активных элементов.

Селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting, SLM-способ)

Вильгельм Майнерс (Wilhelm Meiners) и Курт Виссенбах (Kurt Wissenbach) (Fraunhofer-Institut für Lasertechnik, Германия), являющиеся авторами данной технологии, разработали ее в 1995 году в институте лазерных технологий Фраунгофера, а патент получили уже в 1998-м [77].

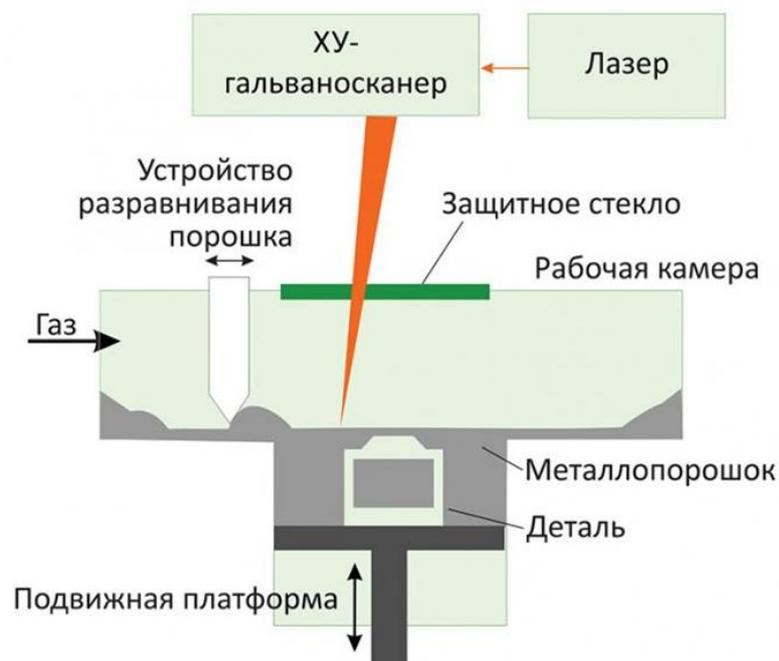


Рисунок 1.12 - Принципиальная схема селективного лазерного плавления

Данная технология относится практически исключительно к производству металлических изделий. Метод очень похож на селективное лазерное спекание. Здесь также рабочим инструментом является лазер, рабочим материалом - порошок (в основном, металлический). Система подачи порошка на рабочий стол также очень похожа. Основным отличием является наличие герметичной рабочей камеры, заполненной инертным газом, в которой поддерживается постоянная температура [78]. В некотором смысле, это «теплокровный» метод, основным преимуществом которого является контроль над температурой рабочей зоны. Это позволяет доводить частицы порошка до состояния плавления и сваривать друг с другом при помощи лазера.

Достоинства данного метода:

- возможность создавать изделия с большой удельной поверхностью;
- возможность повторного использования рабочего материала;
- возможность создавать металлические изделия высокого качества.

Недостатками метода являются:

- техническая сложность;
- ограниченность используемых материалов;
- высокая стоимость оборудования;
- наличие внутренних механических напряжений;
- в ряде случаев необходима постобработка деталей.

Применимость метода для производства изделий из активный материалов невысокая, поскольку метод предназначен, в основном, для производства металлических изделий.

Технология прямого лазерного осаждения (Laser Metal Deposition LMD)

Данная технология является родственной технологии селективного лазерного плавления. При этом в данной технологии предпринята попытка отказаться от применения герметичной изотермической камеры, как основной причины увеличения сложности и стоимости технологии. Принцип действия технологии прямого лазерного осаждения показан на рисунке 1.13.

Из рисунка видно, что герметичная камера здесь отсутствует. Инертная атмосфера в области формирования расплава достигается непосредственной подачей инертного газа в область работы лазерного луча. Обеспечивается это подачей газа через кольцевое сопло, расположенное вокруг лазерного луча. Температурный режим поддерживается путем непосредственного подогрева рабочего материала до нужной температуры. Применимость данного метода для изготовления изделий из активных материалов такая же низкая, как и предыдущего метода.

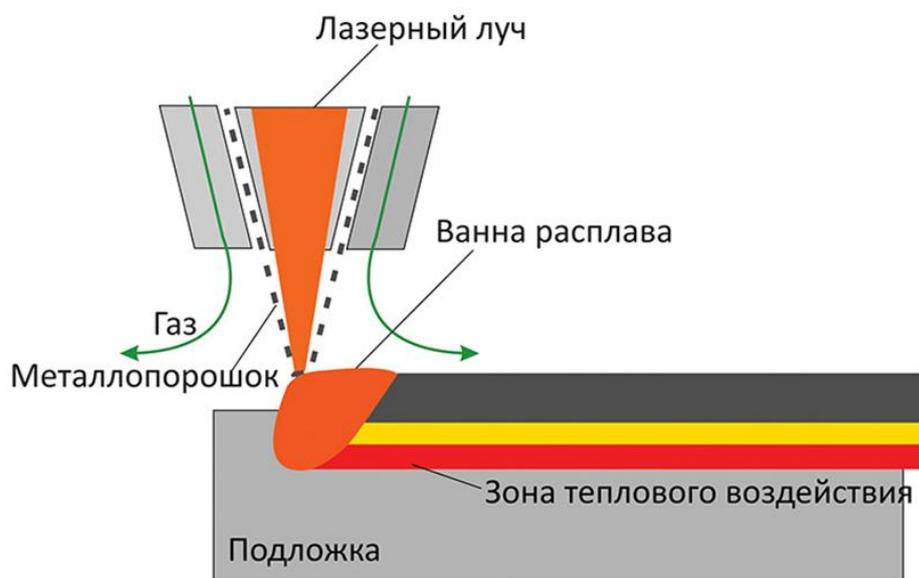


Рисунок 1.13 - Схема построения детали по технологии прямого лазерного осаждения

Выборочное тепловое спекание (Selective Heat Sintering, SHS-способ)

Отличается от выборочного лазерного спекания тем, что в данном методе вместо лазера в качестве рабочего инструмента применяется печатающая головка с тепловыми излучателями [79]. Такой метод обладает рядом преимуществ перед лазерным аналогом, прежде всего, за счет возможности одновременной тепловой обработки всего слоя целиком и относительно низкой стоимости оборудования. Для трехмерной печати активных элементов этот метод, в принципе, применим, однако его реальное использование сопряжено с рядом сложно преодолимых трудностей.

Электронно-лучевая плавка (*Electron Beam Melting, EBM-метод*)

Этот метод также напоминает метод селективного лазерного спекания, однако вместо лазерного луча здесь используется электронный луч [80].

Принцип действия технологии представлен на рисунке 1.14. Здесь так же присутствуют стол подачи (каретка), рабочий стол (поршень), а в качестве рабочего материала используются различные порошки. Рабочая зона помещена в камеру, в которой создан вакуум. Генерация, фокусировка и развертка электронного луча в устройстве напоминает аналогичные в кинескопах электронно-лучевых телевизоров. Электронный луч генерируется в результате нагрева катода, фокусируется фокусирующей катушкой, сканирующая катушка отклоняет луч и направляет его в нужную точку. В результате воздействия луча порошок спекается в нужных точках. Затем на рабочий стол наносится новый слой порошка, и цикл повторяется до получения готового изделия [81].

Метод, в принципе, подходит для создания активных элементов, однако необходимость создания вакуума существенно усложняет процесс.

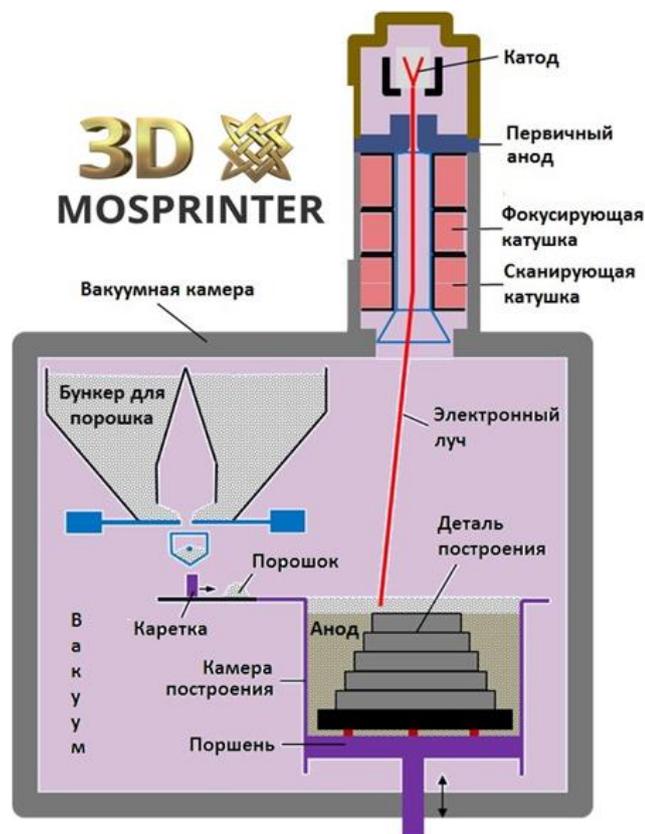


Рисунок 1.14 - Принципиальная схема метода электронно-лучевой плавки

1.4 3D-печать элементов из активных материалов

Из всех вышеперечисленных аддитивных технологий большинство можно, так или иначе, приспособить к печати элементов из активных материалов. Самыми перспективными представляются селективное лазерное спекание и его производные, поскольку позволяет печатать керамические элементы, послойное наплавление полимерной нитью, так как является наиболее распространенной аддитивной технологией и технология склеивания порошков, которая позволяет создавать композитные материалы, содержащие пьезокерамические или кристаллические частицы в полимерной матрице.

В настоящее время наиболее распространенными технологиями печати пьезоэлементов являются технологии, основанные на послойном наплавлении полимерной нитью. Она действительно представляется наиболее простой и проработанной при условии, что существуют пьезоактивные полимерные материалы. Из полимерных пьезоактивных материалов выделяются ПВДФ (поливинилдефторид) и родственные материалы. Данное вещество имеет формулу $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ и может находиться в трех различных фазах - α , β и γ . Из трех возможных фаз две (β и γ) обладают поляризацией, α - фаза неполярна. Для применений материал используется в виде тонких пленок, получаемых из раствора или расплава [82, 83].

В работе [84] представлены несколько иные сведения о количестве фаз материала, там их насчитывается пять - α , β , γ , δ и ϵ , но практическое значение имеют только две фазы. Наиболее интересная с практической точки зрения β - фаза, которую иногда называют первой фазой, а также α - фаза, более распространенная, называемая второй фазой.

Конкретная фаза получается в зависимости от способа изготовления. Непосредственно из раствора или расплава получают α - и β - фазы. Температура плавления вещества составляет 167 - 170°C [85, 86].

При изготовлении пьезоустройств применяется β - фаза, которая получается из α - фазы путем растяжения пленки на 300%. Пленка поляризуется в поле 20 кВ/мм. Температура Кюри для такой пленки составляет 135 °С. Пьезомодуль d_{33} пленки порядка 20 - 25 пКл/Н и это примерно на порядок уступает аналогичным пьезомодулям пьезокерамик системы ЦТС.

У сополимера ПВДФ с трифторэтиленом удельное акустическое сопротивление пленки, рассчитываемое как произведение скорости звука на плотность материала, около $4 \cdot 10^6$ кг/м²с., а значения пьезомодуля d_{33} может достигать 100 пКл/Н [87]. Это дает возможность достаточно активно применять данный материал в медицине и гидроакустике, несмотря на его относительно низкий, по сравнению с пьезокерамиками, пьезомодуль. Материал является оптически прозрачным, поэтому может применяться в качестве рабочего материала не только в технологиях послойного наплавления, но и фотополимеризации. Одной из таких технологий является применение полимер-полимерного композита, состоящего из фотополимера и ПВДФ.

1.4.1 3D-печать полимерных пьезоэлементов из полимерных композиций

Полностью полимерная композиция, состоящая из фотополимера и пьезополимера, описана в [88]. Авторы данной работы сосредоточились на создании такого материала, который бы мог применяться в стандартном устройстве трехмерной печати по технологии фотополимеризации. Для этого они модифицировали стандартную фотоотверждающуюся смолу активным полимером ПВДФ, вернее, его частицами. Массовая доля ПВДФ в полученном материале составила 35%.

Изготовление материала осуществлялось в три этапа. Вначале была отработана технология диспергирования частиц ПВДФ в фотополимерную смолу. Это сопряжено с определенными сложностями, поскольку частицы нужно не только равномерно распределить по объему, но и обеспечить это равномерное распределение в течение длительного времени. При этом в силу неустранимой разности плотности частиц под воздействием земной гравитации

неизбежно должен происходить процесс погружения или всплытия частиц в смоле. Это можно предотвратить созданием редельной концентрации частиц в жидкости, однако это неизбежно влияет на прозрачность фотополимера. На втором этапе осуществлялся контроль вязкости частиц.

Прежде чем наносить следующий слой нужно убедиться, что предыдущий слой в достаточной мере затвердел. Соответственно, скорость печати во многом определяется временем отверждения слоя. Для снижения времени отверждения производится контроль вязкости. При этом следует следить за оптическими свойствами состава. На третьем этапе происходит контроль за пьезосвойствами состава, которые зависят от концентрации частиц ПВДФ в фотополимерной матрице, их пространственного распределения в составе и режимов поляризации.

В дальнейшем планируется усовершенствовать данную технологию несколькими путями. Прежде всего, это доработка полимера путем оптимизации концентрации различных компонентов, а также применение дополнительного нагрева состава [89, 90].

Известно, что повышение температуры состава приводит к снижению его вязкости. Это позволяет, как увеличить концентрацию пьезочастиц в полимерной матрице, так и уменьшить время полимеризации слоя.

Полученный состав, естественно, не обладает пьезосвойствами его пьезоэлектрической компоненты. Низкие значения пьезосвойств полученного материала существенно ограничивают область его применения. Однако, как утверждают авторы, пьезомодуль g_{33} материала, отвечающий за его чувствительность в режиме приема, достигает значений $105.12 \cdot 10^{-3}$ В·м/Н, что позволяет использовать такой материал при изготовлении, в частности, приемников ультразвука, а также других изделий, требующих применения активных элементов с высокой чувствительностью.

1.4.2 Способ оптической 3D-печати пьезоэлектрических наночастиц

Этот метод представляет собой трехмерную печать композита, в котором в качестве пьезоактивной компоненты участвует нанопорошок титаната бария (BaTiO_3) [91]. Данный порошок смешивается с фоточувствительными материалами, такими как полиэтиленгликоль диакрилат ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$). В результате получается состав, пригодный для оптической трехмерной печати.

Печать производится через цифровые маски, которые могут динамически меняться при создании объемных структур сложной формы. При этом частицы титаната бария могут быть химически модифицированы акрилатными поверхностными группами.

Утверждается, что пьезомодуль d_{33} модифицированного таким образом состава может достигать 40 пКл/Н, что в 10 раз превышает аналогичный пьезомодуль немодифицированного материала и в несколько раз больше пьезомодуля состава с немодифицированным титанатом бария и углеродными нанотрубками. Поляризация полученных таким образом элементов производилась при помощи металлизированных стеклянных пластин, которые используются в качестве нижнего и верхнего электродов.

Металлизация производилась при помощи оксидов индия и олова. Поле поляризации было около 10 В/мкм. Размеры элемента можно было регулировать, помещая между электродами прокладку из эластичного материала. После изготовления и активации путем поляризации пленки могут быть оставлены на электродах из металлизированных стекол либо отделены от них.

1.4.3 Электрическая поляризация при помощи аддитивного производства (EPAM)

Этот метод сочетает аддитивную печать полимерного пьезоматериала с одновременной поляризацией этого материала при помощи метода коронного разряда [92, 93]. Принцип действия метода поляризации пленок ПВДФ по методу коронного разряда заключается в следующем. Пленка снабжается

одним электродом или помещается на проводящую поверхность таким образом, чтобы это обеспечивало непосредственный механический контакт всей поверхности пленки с электродом. Другая поверхность пленки лишена электрода. Над этой поверхностью создается коронный разряд. Это осуществляется при помощи проводящей иглы, на которой создается электрический потенциал. В результате вокруг такой иглы резко создается неоднородное электрическое поле. Когда напряжение такого поля достигает критических значений (3 МВ/м), вокруг иглы возникает свечение коронного разряда. Это свечение вызвано лавинообразной ионизацией молекул воздуха вокруг игольчатого электрода. В результате данной ионизации электрический заряд может появиться на поверхности пленки без электрода. При достаточных значениях, созданной этим зарядом разности потенциалов, происходит поляризация пленки.

Данный метод в сравнении с электродной поляризацией имеет несколько преимуществ - это снижение вероятности пробоя образцов. При нанесении электродов в образцах могут появиться короткие замыкания или проводящие каналы в «слабых» местах пленки.

Кроме того, отсутствие необходимости нанесения электрода существенно упрощает процесс производства поляризованной полимерной пьезопленки и позволяет сделать его непрерывным [94].

Таким образом, возникает возможность поляризовать пленки ПВДФ при помощи коронного разряда непосредственно в процессе производства этих пленок по одной из аддитивных технологий. В данном конкретном случае была использована технология послойного наплавления полимерной нитью. Нить из материала ПВДФ нагревается выше точки плавления, и полученный расплав наносится на рабочий стол. Одновременно на сопло печатающей головки подается электрический потенциал, вызывающий коронный разряд. Под воздействием этого разряда происходит поляризация слоя ПВДФ. В результате получается уже поляризованный элемент.

1.4.4 Интегрированная в трехмерную печать поляризация при помощи коронного разряда (IPC)

Метод интегрированной 3D-печати и короной полировки (Integrated 3D Printing and Corona poling (IPC)) [95] является усовершенствованием описанного выше EPAM- метода. Основных отличий два - подогрев рабочего стола и поляризация не в процессе изготовления слоя, а уже после его изготовления. Но, тем не менее, сопло при этом остается анодом. Эти изменения нужны для того, чтобы оптимизировать процесс поляризации.

Эффективность процесса поляризации зависит от температуры поляризации и ее близости к точке Кюри поляризуемого материала. А величина и равномерное распределение поляризующего поля зависят от расстояния между анодом и верхней поверхностью пленки. При этом равномерность поляризации зависит от неизменности расстояния между анодом и пленкой. При одновременном процессе печати и поляризации такую равномерность обеспечить практически невозможно. Поэтому пленка поляризуется отдельно уже после формирования слоя пленки.

Еще одним аргументом в пользу данного варианта технологии поляризации является тот факт, что коэрцитивное поле материала уменьшается при приближении температуры материала к его точке Кюри. Поэтому при поляризации нагретого материала требуются меньшие напряжения поляризующего поля. Это важно по двум причинам. Во-первых, это упрощает электрическую часть установки, и, во-вторых, резко уменьшает вероятность электрического пробоя образца в процессе поляризации.

Электрические пробои могут не только привести в негодность образец, но и электромагнитное поле, создаваемое пробоем, способно вызвать сбои в работе установки и даже вывести ее из строя. Поэтому снижение величины поляризующего поля приводит к повышению устойчивости работы устройства.

Между соплом устройства и поверхностью пленки поддерживается постоянное расстояние равное 0.9 мм. Этого расстояния достаточно для того, чтобы предотвратить случайное касание образца с соплом и нивелировать

изменение напряженности электрического поля при появлении неровностей на пленке. Вместе с тем, столь малое расстояние позволяет не использовать чрезмерно высокие напряжения, способные привести к выходу из строя устройства. Практика показала, что для обеспечения процесса достаточно напряжения в 12 кВ. При этом рабочая температура составляла 230 - 260 °С, а скорость печати – менее 10 мм/с при минимальном ограничении принтера 1 мм/с.

Также в [95] утверждается, что при повышении температуры свыше указанных значений ток поляризации возрастает до 106 мкА. Это говорит о росте проводимости пленки, что приводит к снижению эффективности процесса поляризации. Поэтому дальнейшее повышение температуры нецелесообразно. Это неудивительно. Если учесть, что температура Кюри поливинилдефторида не превышает 170 °С.

1.4.5 Контактная поляризация

Контактная поляризация является обычным способом поляризации, при котором образцы поляризуются при непосредственном контакте электродов установки с электродами образца. Существует множество способов такой поляризации. Поляризация на воздухе, в вакууме, при высоком давлении, в полиэфирсилоксановой жидкости (силиконовом масле) и др.

Такая поляризация имеет ряд преимуществ - это возможность управления электрическим полем и общая простота установки. При этом поляризация может происходить, как при постоянном электрическом поле, так и при циклически меняющемся (например, метод циклической поляризации Брауера) [96 - 100]. Однако метод также имеет ряд недостатков. Прежде всего, это высокая вероятность пробоя. При поляризации в воздушной среде вероятность электрического пробоя резко возрастает при напряженности электрического поля 1 кВ/мм. Поэтому зачастую поляризацию проводят в вакуумной камере или в изолирующей жидкости [101, 102]. Например, при поляризации в силиконовом масле значение поля пробоя вырастает до 5 кВ/мм.

1.4.6 Одноступенчатая 3D-печать пьезоэлектрического нанокompозита на основе ПВДФ

Это метод печати при помощи растворения композитных структур в летучем растворителе [103]. Данный метод предполагает отсутствие поляризации в процессе печати, поскольку используется β - фаза ПВДФ, которая уже обладает поляризацией. Поэтому сам процесс рассматривается, как метод поляризации материала перед печатью. В методе используется композитный материал на основе ПВДФ и титаната бария. Композитные материалы на основе керамических частиц в полимерной матрице предполагают суперпозицию свойств, по меньшей мере, двух составляющих композит компонентов. Они широко используются в различных применениях в промышленности и потребительских товарах [104]. Композиты такого типа относятся к классу 0-3, который предполагает нахождение одномерных пьезокерамических частиц в трехмерной полимерной матрице. Данные композиты привлекательны, прежде всего, своей технологичностью и возможностью сочетания механических свойств матрицы с пьезоэлектрическими свойствами наполнителя [105, 106].

Однако следует отметить, что пьезосвойства такого композита значительно уступают пьезосвойствам его керамической компоненты. Это связано, прежде всего, со значительной рассогласованностью электрических, механических и электромеханических параметров полимерной матрицы и пьезокерамического наполнителя. Особенно влияют на это такие параметры, как рассогласованность относительных диэлектрических проницаемостей компонентов и их относительных акустических сопротивлений.

Ряд исследователей отмечают, что наличие электропроводных частиц в полимерной матрице усиливает поляризацию частиц наполнителя, повышая тем самым его электромеханические свойства [107]. В последнее время в качестве проводящего наполнителя стали использовать углеродные нанотрубки [108]. Однако механизмы процессов, обеспечивающих повышение пьезосвойств композита при внесении в его матрицу проводящих частиц, еще

до конца не изучены. Вероятнее всего, это связано с обеспечением электрического контакта между частицами. Есть сведения об успешной печати таких композитов на 3D-принтере [109, 110].

При печати с помощью испарения растворителя поляризация производится в процессе подготовки к печати. В этой методике пьезоэлектрические структуры, состоящие из композита, который состоит из наночастиц титаната бария в полимерной пьезоэлектрической матрице, состоящей из β -фазы ПВДФ, создаются при помощи испарения растворителя при комнатной температуре [111, 112]. Быстрое испарение растворителя позволяет создавать изделия нужных форм.

Таким образом, 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 позволяет сделать вывод о применимости части данных технологий для создания активных элементов, в том числе, пьезоэлементов. Это такие технологии как: селективное лазерное спекание, позволяющее создавать пьезокерамические элементы, технологии послойного наплавления полурасплавленными полимерами, позволяющие производить печать пьезоэлементов из полимерных пьезоматериалов (таких как

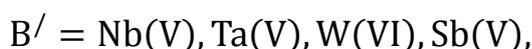
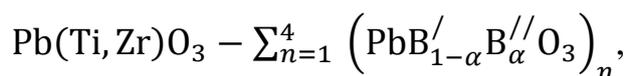
ПВДФ) и технологии послойного склеивания порошков, при помощи которых возможно создавать смесевые композиты системы «пьезокерамика - полимер». Анализ существующих технологий печати пьезоэлементов, показал, что на данный момент основную роль играют технологии печати полимерными пьезоматериалами, прежде всего, ПВДФ. Зачастую, в качестве наполнителя используются порошки пьезоматериалов, таких как титанат бария, ЦТС и др. Однако, применение таких наполнителей пока не может существенно улучшить характеристики таких 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 изменять в широких пределах путем изменения ее пористости. Это позволяет акустически согласовывать активные частицы и полимерную связку, что, в свою очередь, дает возможность создавать высокоэффективные пьезоэлементы. Низкое акустическое сопротивление пористой пьезокерамики обеспечивает лучшее согласование таких композитов с рабочими средами. Также относительно низкая механическая прочность пористой пьезокерамики позволяет производить ее механическую обработку без применения алмазных инструментов.

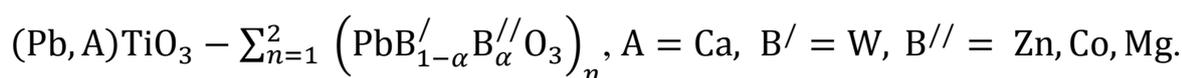
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБРАЗЦЫ И УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Объекты исследований

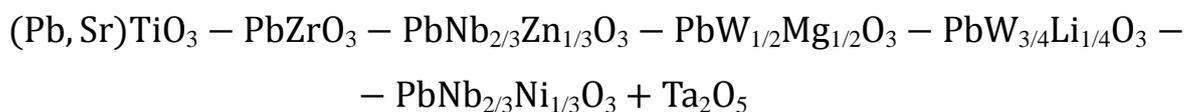
Объектами исследований являлись твердые растворы (ТР) на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) вида



$\text{B}'' = \text{Li}(\text{I}), \text{Mg}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Bi}(\text{III}), \text{Sb}(\text{III})$ и др. (валентность элемента указана в скобках), и титаната свинца (ТС) вида



Также исследовались ТР шестикомпонентной системы



с содержанием ТС 29.0 - 36.0 мол.% с шагом изменения концентрации ТС от 0.5 мол.% до 5.0 мол.% в зависимости от выбранного интервала и качественного состава системы. Структурные и электрофизические характеристики данных ТР [113 - 115] показаны в таблицах 2.1 - 2.3.

Таблица 2.1 - Структурные характеристики ТР системы $\text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3 - \text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ в зависимости от концентрации ТС (тетрагональная фаза)

Параметры элементарной ячейки	Содержание PbTiO_3 , мол.%						
	33.0	33.5	34.0	34.5	35.0	35.5	36.0
$a, \text{Å}$	4.047	4.047	4.039	4.039	4.039	4.037	4.033
$c, \text{Å}$	4.079	4.083	4.083	4.089	4.084	4.092	4.089
c/a	1.0081	1.0089	1.0110	1.0124	1.0110	1.013	1.014
δ	0.0054	0.0059	0.0073	0.0083	0.0074	0.0090	0.0094
$V, \text{Å}^3$	66.818	66.872	66.605	66.703	66.615	66.693	66.501

Таблица 2.2 - Структурные характеристики ТР системы $\text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3 - \text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ в зависимости от концентрации ТС (ромбоэдрическая фаза)

Параметры элементарной ячейки	Содержание PbTiO_3 , мол.%									
	29.0	29.5	30.0	30.5	31.0	31.5	32.0	32.5	33.0	33.5
$a, \text{Å}$	4.067	4.063	4.063	4.061	4.065	4.061	4.061	4.064	4.057	4.057
α	$89^\circ 50'$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 49'$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 51'$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 51'$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 49'$
$\cos \alpha = \delta$	0.0030	0.0027	0.0032	0.0029	0.0029	0.0027	0.0028	0.0027	0.0030	0.0031
$V, \text{Å}^3$	67.251	67.052	67.063	66.994	67.174	66.968	66.985	67.099	66.761	66.769

Исследовались также материалы типа ПКР (пьезокерамика ростовская [116]), разработанные в НИИ физики ЮФУ: ПКР-70, ПКР-8, ПКР-1, ПКР-7М, ПКР-13, а также промышленный материал ЦТС-19 (рис. 2.1) [117, 118], совокупность электромеханических параметров данных материалов относит каждый из них к той или иной группе [119, 120].

Таблица 2.3 - Электрические и электромеханические характеристики ТР
 PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ - $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3$ -
 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ + Ta_2O_5 в зависимости от концентрации ТС

PbTiO_3 , мол. %	29.0	29.5	30.0	30.5	31.0	31.5	32.0	32.5	33.0	33.5	34.0	34.5	35.0	35.5	36.0
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1270	1765	1570	2280	1490	2540	2040	1525	3440	4670	5040	5215	4460	3980	3590
$\text{tg } \delta \cdot 10^2$	2.18	2.14	2.21	2.80	2.46	2.43	2.36	2.36	2.57	2.33	2.14	1.94	1.78	1.40	1.32
k_p	0.51	0.57	0.55	0.54	0.48	0.62	0.57	0.53	0.64	0.69	0.66	0.67	0.63	0.61	0.59
d_{31} , пКл/В	103	145	129	158	107	199	162	122	246	319	316	325	273	255	214
g_{31} , мВ·м/В	9.0	9.3	9.4	7.8	8.2	8.8	9.0	9.0	8.1	7.7	7.1	7.0	6.9	6.9	6.7
T_K , °C	175	165	160	165	164	167	167	172	177	180	173	176	172	181	180

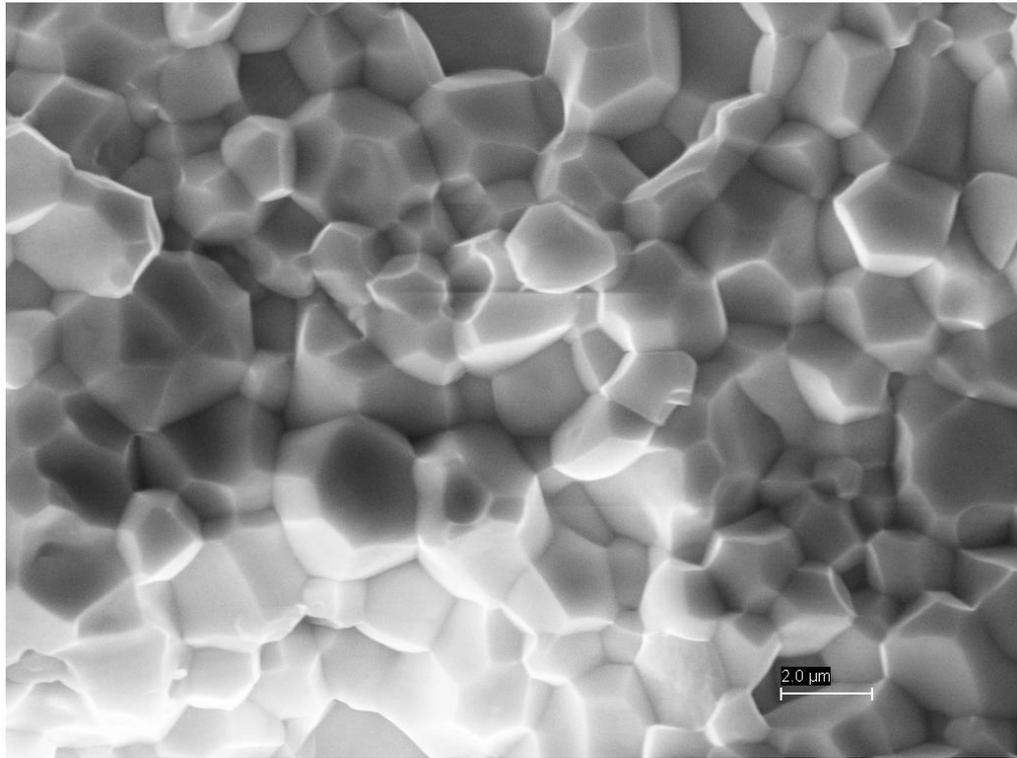


Рисунок 2.1 - Зеренная структура пьезокерамики ЦТС-19

ПКР-8 является устойчивым к электромеханическим воздействиям, относится к группе сегнетожестких материалов. ПКР-7М, имеющий низкие значения коэрцитивного поля и высокие значения относительной диэлектрической проницаемости, является сегнетомягким материалом, также сегнетомягким, но при этом высокочувствительным материалом является ПКР-1, ЦТС-19 является материалом средней жесткости, ПКР-70 относится к материалам с высокой анизотропией пьезосвойств, ПКР-13 обладает высокой частотной стабильностью.

В таблицах 2.4 - 2.6 представлены характеристики данных материалов.

Таблица 2.4 - Структурные параметры ПКР-1

Симметрия	Параметры элементарной ячейки			
	$a, \text{Å}$	α , град.	$\cos \alpha = \delta_{PE}$	$V, \text{Å}^3$
Ромбоэдрическая (РЭ)	4.077	$89^{\circ}43'$	0.0053	67.75

Таблица 2.5 - Параметры элементарных ячеек для материалов с тетрагональной симметрией

Параметры элементарной ячейки	Материал				
	ПКР-7М	ПКР-8	ПКР-13	ПКР-1	ПКР-70
$a, \text{Å}$	4.035	4.033	4.024	4.037	3.890
$c, \text{Å}$	4.088	4.123	4.119	4.146	4.089
$\bar{a}, \text{Å}$	4.053	4.063	4.055	4.073	3.955
$V, \text{Å}^3$	66.56	67.06	66.70	67.54	61.89
c/a	1.013	1.022	1.024	1.026	1.051
$\delta_T = 2/3(c/a-1)$	0.009	0.015	0.016	0.017	0.034

Таблица 2.6 - Электромеханические характеристики материалов

Материал	Электрофизические характеристики												
	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0}$	k_p	k_{15}	k_t	k_{31}	k_{33}	$ d_{31} $, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$ g_{31} $, мВ·м/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	Q_M
ПКР-1	355	650	0.62	0.7	0.5	0.37	0.72	95	220	16.5	38.0	2.0	90
ПКР-7М	175	5000	0.71	0.71	0.52	0.4	0.78	350	760	7.9	10.8	2.0	60
ПКР-8	325	1400	0.58	0.63	0.45	0.33	0.66	130	290	10.5	23.5	0.35	2000
ПКР-13	335	800	0.40	0.43	0.41	0.23	0.49	65	140	8.7	18.9	0.7	2800
ПКР-70	324	120	-	0.64	0.52	-	-	-	114	-	108.0	2.1	8
ЦТС-19	290	1600	0.6	-	0.5	-	-	150	340	10.6	24.0	2.5	50

Ниже приведены особенности электрофизических характеристик материалов, определяющих их функциональное назначение.

ПКР-1

Является высокочувствительным материалом, обладающим низкими значениями тензора диэлектрических проницаемостей, при высоких значениях пьезомодулей d_{ij} . Это обуславливает высокие значения пьезокоэффициента g_{ij} , характеризующего относительную чувствительность материала в режиме приема.

Также низкие значения диэлектрических проницаемостей данного пьезоматериала обуславливают возможность его применения в высокочастотных ультразвуковых устройствах с большой апертурой, в которых важно минимизировать электрическую емкость рабочего элемента, например, в ультразвуковых сканерах для медицинской техники и дефектоскопии. В качестве излучателя ультразвука материал может быть использован только в области высоких частот.

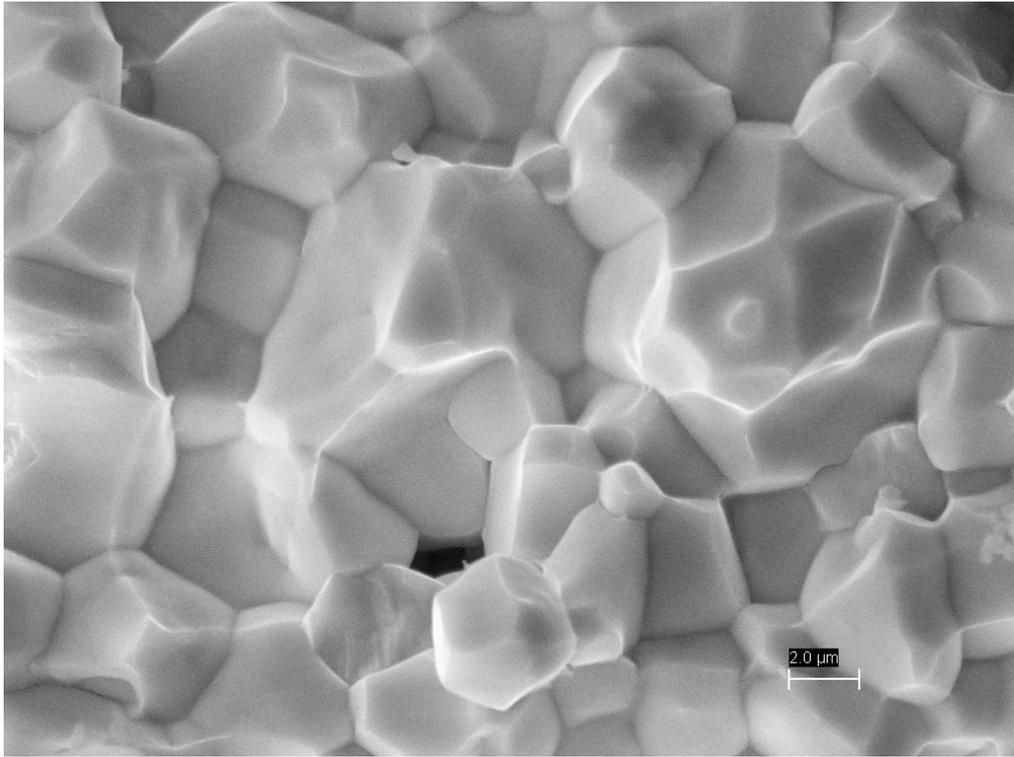


Рисунок 2.2 - Зеренная структура пьезокерамики ПКР-1

ПКР-7М

Данный материал (рис. 2.3) отличается высокими значениями тензора диэлектрических проницаемостей, пьезокоэффициентов, коэффициентов электромеханической связи. При этом данный пьезоматериал имеет достаточно высокое значение параметра $d_{ij}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0}$, определяющее внутреннее сопротивление приемника. Высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезомодулей определяют основные области применения данного материала: в приемных устройствах, работающих в области низких частот, в частности, в гидрофонах, сейсмоприемниках, микрофонах, а также в пьезодвигателях.

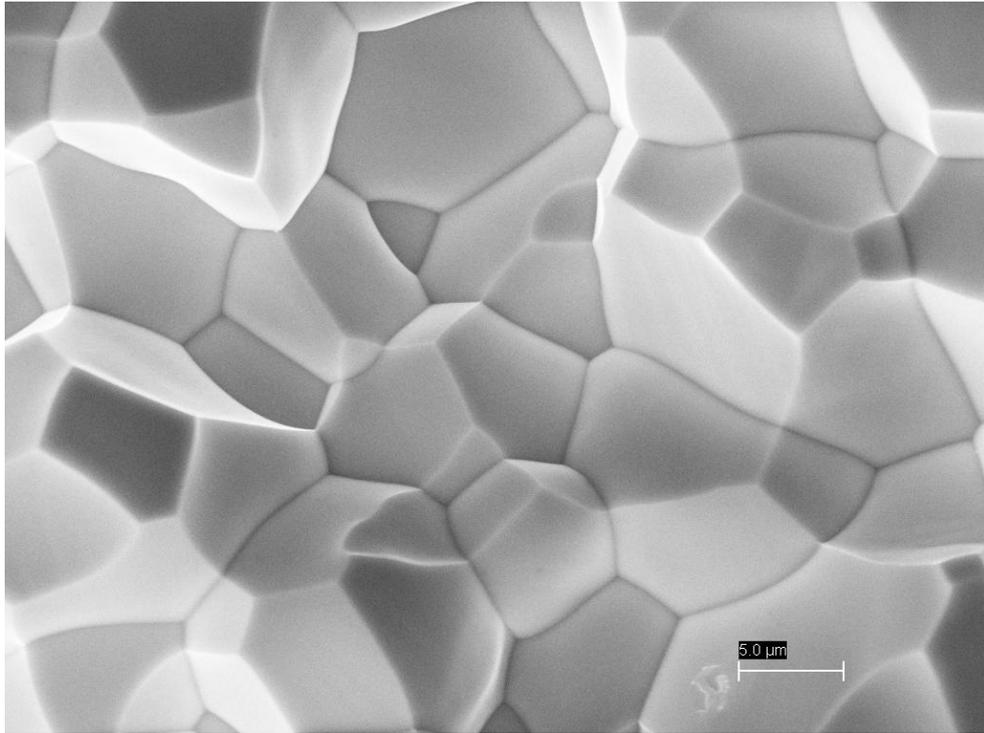


Рисунок 2.3 - Зеренная структура пьезокерамики ПКР-7М

ПКР-8

Высокодобротный пьезоматериал с низкими уровнями механических и диэлектрических потерь наряду с высокими электромеханическими параметрами. Соответственно, параметр $k_{ij}^2 Q_M^\sigma \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, который характеризует мощность излучения, для данного материала является одним из самых высоких. Поэтому, данный пьезоматериал применяется, в основном, в качестве источников силового ультразвука.

ПКР-13

Характеризуется высокой стабильностью резонансной частоты. Это позволяет применять его в качестве основы для широкополосных фильтров.

ПКР-70

Данный пьезоматериал (рис. 2.4) обладает высокой анизотропией пьезоэффекта. Слабо выраженные радиальные моды колебаний позволяют использовать его в качестве активного элемента для широкополосных преобразователей ультразвуковых волн, работающих в импульсном режиме. Такие преобразователи активно используются в медицинской технике,

дефектоскопии и др. Также данный материал эффективен в приеме ультразвуковых волн вследствие низких значений диэлектрических проницаемостей.

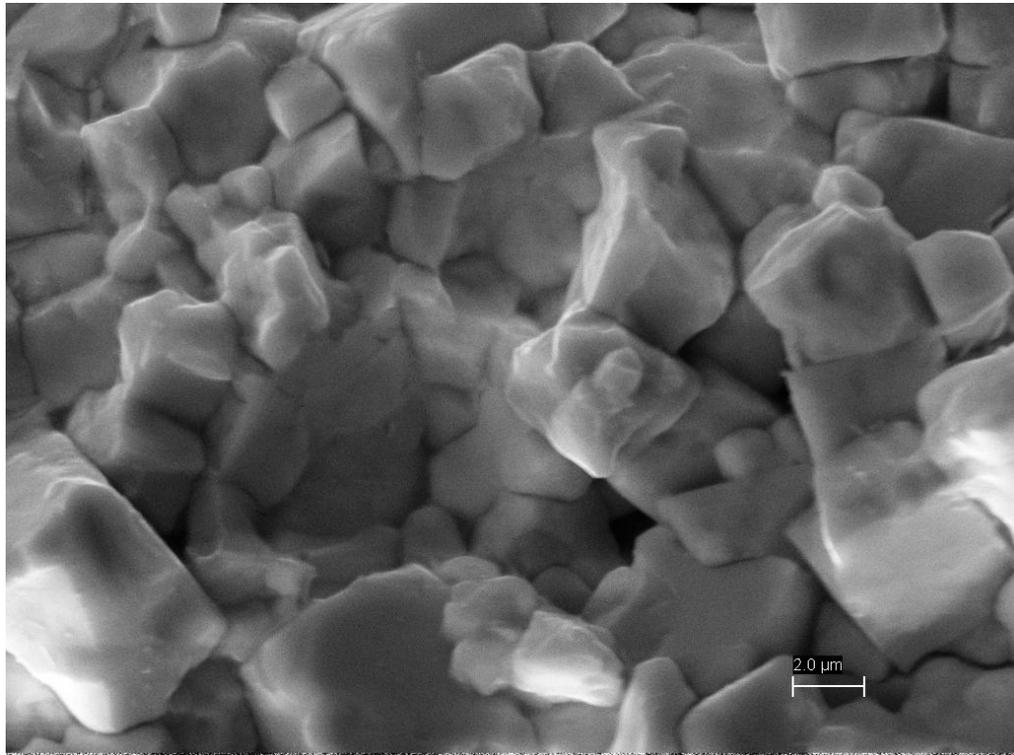


Рисунок 2.4 - Зеренная структура пьезокерамики ПКР-70

При высоких полях поляризации анизотропия пьезоэффекта данного материала становится огромной, поскольку значения пьезомодуля d_{31} оказываются близкими к нулю. Это делает возможным использовать такие элементы в качестве приемников ультразвука, работающих на объемном пьезоэффекте, поскольку низкие значения поперечного пьезомодуля обеспечивают существенный объемный пьезомодуль данного пьезоматериала.

2.2 Методы получения СПК

Синтез ТР проводился путем твердофазных реакций, проходящих в две стадии, сопровождающихся помолом и размешиванием между стадиями. Необходимость двух этапов связана со сложностью реакций образования

твердых растворов нужного состава и связанной с этим сложностью обеспечения нужной однородности образцов [121].

Исходными компонентами являлись оксиды, гидроокиси и карбонаты, входящих в состав ГР элементов: PbO - чда, PbCO₃ - чда, TiO₂ - осч, Nb₂O₅ - нбо-пт, ZrO₂ -ч, Sb₂O₃, WO₃ - чда, Sb₂O₅ - хч, Ta₂O₅ - вч, ZnO - хч, Mg(OH)₂ - ч, NiO - ч, MgCO₃ - осн - чда, Co(OH)₂ - ч, MnO₂ - чда, CdO - хч, LiCO₃ - хч, Bi₂O₃ - чда, CaCO₃ - чда, Fe₂O₃ - чда.

Режимы синтеза подбирались на основе рентгенографических исследований. Характерные температуры синтеза находились в диапазоне 800 - 850 °С. Температура первого обжига была на 50 °С ниже второго. Время выдержки - 10 часов. По результатам измерения контрольных образцов пьезоматериалов, проводилась корректировка режимов спекания [121].

Спекание проводилось как методом горячего прессования (ГП) [122], так и по обычной технологии спекания керамики (в частности, по обычной технологии спекался ПКР-70) [121].

Обычная керамическая технология

По данной технологии спекание производится без использования давления на материал в процессе спекания, по стандартным режимам спекания керамики. Температура спекания подбирается экспериментальным путем. Технология получения материала ПКР-70 является ноу-хау.

Горячее прессование

При изготовлении пьезоматериала методом горячего прессования в процессе спекания применяется давление на заготовку при высокой температуре. Данный метод обладает рядом преимуществ перед спеканием по обычной технологии [122, 123]:

- одновременное воздействие высокой температуры и давления позволяет обеспечить более тесный контакт между частицами порошка, вследствие чего возрастают скорости спекания, рекристаллизации и диффузии. При этом

снижаются время и температура спекания. Следовательно, данный метод позволяет быстро подбирать режимы спекания ГР;

- при ГП достигаются плотности спеченной пьезокерамики, близкие к теоретическим, что позволяет улучшить электромеханические характеристики материала;

- снижение продолжительности спекания и температуры позволяет снизить потери летучих компонентов, в частности, оксида свинца, этому же способствует повышенная герметичность камеры спекания, что способствует сохранению стехиометрии состава и обеспечивает высокие электромеханические параметры материала;

- метод ГП позволяет варьировать размер зерна в широких пределах, что, в свою очередь, позволяет управлять электрофизическими свойствами материала по степени воздействия на размер зерна. Следует выделить температуру спекания, затем время спекания и после указанных факторов - давление;

- ГП позволяет обеспечить повышенную структурную и химическую однородность материала, что способствует высокой повторяемости значимых свойств полученных образцов.

Все эти преимущества способствуют оптимизации ряда значимых свойств пьезоматериала. Оптимизация режимов спекания производится путем подбора длительности спекания, температуры и давления. Следует отметить, что существуют различные методики реализации нужных режимов ГП [122, 123].

Горячеперсованные образцы изготавливались на установках УГПЭ-20 [123], позволяющих изготовить образцы материала диаметром 20 мм, и на установках УГП-70 и УГП-110. Данные установки позволяют изготавливать блоки диаметрами соответственно 70 мм и 110 мм. Для УГПЭ-20 использовались следующие режимы работы: температуры спекания варьировались в диапазоне 1100 - 1250 °С, давление - 200 кг/см³, время спекания при максимальной температуре - 40 минут [116].

Для УГП-70 и УГП-110 температура спекания была выше примерно на 100 °С, давление составляло 100 кг/см³, время выдержки составляло 10 часов. Режимы могли варьироваться в зависимости от конкретных составов порошков. [122].

Общее время спекания для УГП-70 составляло 24 часа, для УГП-110 - 72 часа. В таблицах 2.7, 2.8 показаны режимы синтеза и спекания различных материалов типа ПКР.

Таблица 2.7 - Режимы синтеза некоторых материалов типа ПКР
(метод горячего прессования)

Режимы синтеза	Материал					
	ПКР-1	ПКР-7М	ПКР-8	ПКР-73	ПКР-13	ПКР-70
Температура (Т, °С)	850-870	750-850	800-900	800-900	800-900	ноу - хау
Выдержка (τ, час)	5	5+5	5+5	5+5	5+5	ноу - хау

Таблица 2.8 - Режимы спекания некоторых материалов типа ПКР
(метод горячего прессования)

Режимы спекания	Материал					
	ПКР-1	ПКР-7М	ПКР-8	ПКР-73	ПКР-13	ПКР-70
Температура (Т, °С)	1020 - 1120	1070 - 1100	1200 - 1240	1035 - 1085	1100 - 1150	ноу - хау
Давление p , кг/см ²	100	100	100	100	100	ноу - хау
Выдержка (τ, час)	10	10	10	10	10	ноу - хау

При изготовлении композитов имитировалась технология послойного склеивания порошков. Частицы пьезокерамики смешивались с твердой частью полимерной матрицы. Полученная смесь наносилась на рабочий стол слоем, толщина которого была примерно равна размеру пьезоактивных частиц. На полученный слой из пульверизатора распыскивалась жидкая компонента полимерной матрицы. После затвердевания слоя на него могли наноситься

следующие слои, которые изготовлялись таким же способом. В результате получался композит системы «пьезокерамика - полимер».

За основу пьезоактивной составляющей композита была взята пористая пьезокерамика. В свою очередь, в качестве основы для пористой пьезокерамики использовались пьезоматериалы ЦТС-19 и ПКР-1. Пористость изменялась в пределах от 15 до 50%. Размеры частиц могли меняться от 0.5 до 5 мм. Полимерная матрица композита изготавливалась из двухкомпонентного полимера на основе акрила, одна компонента которого была твердой и представляла собой порошок, а другая была жидкой. В качестве жидкого отверждающего реагента использовалась смесь перекиси бензоила, акрилового мономера и N, N - диметил-р-толуидина.

При изготовлении однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер» применялись частицы пьезокерамики, исходный размер которых превышал конечную толщину изготавливаемого элемента. Доводка в размер производилась путем шлифовки.

При изготовлении пьезокомпозита «пористая пьезокерамика - полимер - металл» в исходную смесь частиц пьезокерамики и полимера в нужных пропорциях добавлялись частицы металла. При изготовлении многослойных элементов каждый слой изготавливался как однослойный композит, между слоями наносились электроды.

2.3 Изготовление измерительных образцов

Для определения электромеханических параметров контрольные образцы изготавливались по ГОСТ 12370-80 в виде дисков. Образцы из УГПЭ-20 шлифовались до нужных размеров по плоскости на плоскошлифовальном станке и по диаметру на круглошлифовальном станке.

Для изготовления контрольных образцов из блоков, полученных на установках УГП-70 и УГП-110, от этих блоков предварительно отрезались куски, которые доводились до нужной формы в виде цилиндров необходимого

диаметра. Затем на алмазном отрезном станке цилиндры нарезались на диски необходимого диаметра. Обычно он составлял 0.5 - 1 мм, но в некоторых случаях изготавливались контрольные образцы других размеров, если это необходимо для изучения механических колебаний различных типов. В частности, отдельные образцы, предназначенные для рентгенографических или микроструктурных исследований, могли полироваться до класса точности 13. Образцы из композитов системы «пьезокерамика - полимер» изготавливались из массива композита путем механической обработки на фрезерном и токарном станках с последующей шлифовкой.

Электроды наносились двукратным вакуумным напылением монель-металла, химическим меднением или никелированием, а также вжиганием при температуре 700 ± 20 °С серебряносодержащей пасты. Для композитов системы «пьезокерамика - полимер» применялись электроды из токопроводящей пасты.

Поляризация осуществлялась двумя способами:

1. В силиконовом масле ПЭС-5 (полиэтиленсилоксановой жидкости): образцы помещались в ванну с маслом при температуре 60 °С, на них подавалось поле напряженностью от 5 до 7 кВ/мм. Затем в течение 15 - 20 минут производился подъем температуры полиэтиленилоксановой жидкости до 140 °С. Выдержка в данном режиме составляла 20 - 25 минут, затем образцы охлаждались под напряжением до температур от 60 до 90 °С.

2. На воздухе: образцы нагревались выше температуры Кюри, после чего на них подавалось электрическое поле напряженностью от 0.5 до 2 кВ/мм в зависимости от толщины образца, затем образцы охлаждались под полем.

2.4 Измерение электромеханических характеристик образцов СПК

Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания [122]. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки и рентгеноструктурный анализ керамических образцов осуществлялось при помощи дифрактометра ДРОН-3 по ранее разработанной методике. Для

линейных величин точность определения параметров составила в среднем $\pm 0.05\%$, для угловых - $\pm 3'$. В данном случае основными структурными параметрами являлись: однородный параметр деформации - δ и степень несовосьмидесятиградусных переориентаций - η , происходящих при поляризации пьезокерамики. Параметр δ для Т- и Р_Э - фаз определялся по формулам $\delta_T = 2/3(c/a-1)$, $\delta_{P_E} = \cos\alpha$, где a , c , α - соответствующие параметры элементарных ячеек.

Образцы для измерений изготавливались из указанных выше пьезоматериалов в форме дисков или прямоугольных пластин, типоразмеры которых приведены в таблице 2.9. Электроды на образцы наносились методом вожжения серебра или химическим никелированием. Размеры образцов подбирались таким образом, чтобы отношение их продольных и поперечных размеров превышало 10. Это необходимо для измерения резонансным методом их коэффициентов электромеханической связи.

Материалы электродов подбирались с учетом их механической инертности. Масса электрода, нанесенного на тонкий элемент, существенно влияет на его резонансную частоту, поэтому на элементы толщиной менее 1 мм методом химического осаждения наносились никелевые электроды.

Таблица 2.9 - Характеристики экспериментальных образцов (диски)

Типоразмер	Материал							
	ПКР-1	ПКР-7М	ПКР-8	ПКР-70	ПКР-70, г/п	ПКР-70 модиф.	ЦТС-19	ПКР-13
Диаметр, мм	10	10	10	10	10	10	10	10
	6	10	10	20	-	-	-	-
	-	-	-	10	-	-	-	-
Толщина, мм	1	1	1	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	0.5	0.5	0.2	1.0	-	-	-	-
	-	-	-	0.2	-	-	-	-
Материал электрода	Серебро	Серебро	Никель	Никель	Серебро	Серебро	Никель	Серебро
	Серебро	Никель	Никель	Монель	-	-	-	-
	-	-	-	Никель	-	-	-	-

Методика измерения динамической усталости

Измерение динамической усталости экспериментальных образцов проводилась по остаточной поляризации и с последующей поляризацией по следующей методике:

1. Измерение коэффициентов электромеханической связи толщинных и радиальных мод колебаний k_t и k_p резонансным методом. Образцы при этом предварительно наполяризовывались.

2. Образцы располяризовывались путем нагрева до температуры выше точки Кюри.

3. Образцы подвергались многократному переключению поляризации на установке для исследования петель гистерезиса. Количество переключений устанавливалось по времени воздействия, исходя из частоты переключения поляризации равной 50 Гц.

4. После воздействия образцы вновь наполяризовывались.

5. Измерялись их электромеханические характеристики, в частности, коэффициенты электромеханической связи k_t и k_p .

6. Полученные характеристики сравнивались с исходными.

Измерение остаточной поляризации после воздействия (п. 4.) не производилось. Поляризация способна оказывать существенное воздействие на доменную структуру образцов, нивелируя тем самым эффект от воздействия многократным переключением поляризации. Чтобы оценить степень этого нивелирования, анизотропия пьезосвойств определялась на образцах, не подвергшихся поляризации. При высокой степени прямоугольности петли гистерезиса, вероятность того, что поляризация будет близкой к максимуму при резком отключении электрического поля, оказывается достаточно значительной.

Изучение фазово-переходной усталости

Изучение производилось по следующей методике:

1. Исследование температурной зависимости электрофизических характеристик образца с целью определения точки Кюри.

2. Циклическое изменение температуры образцов в диапазоне от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T_k + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Поляризация образцов.

4. Исследование энергетических электромеханических характеристик образцов (k_t и k_p).

5. Сравнение результатов воздействия с исходными характеристиками.

Исследование динамической усталости проводилось на установке, изготовленной по схеме Сойера-Тауэра, предназначенной для исследования петель гистерезиса. Принципиальная схема данной установки показана на рисунке 2.5.

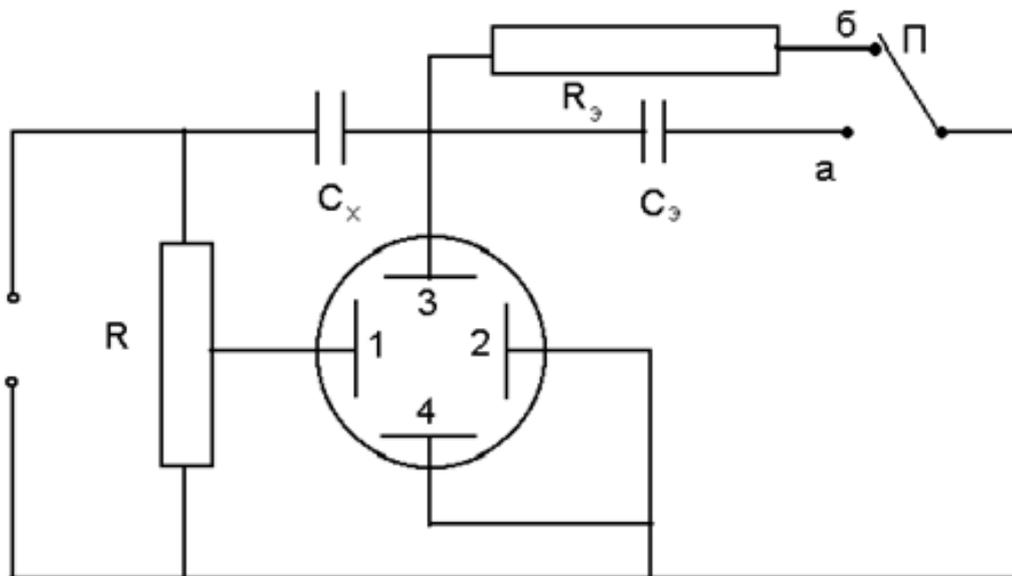


Рисунок 2.5 - Принципиальная схема установки Сойера-Тауэра по измерению петель гистерезиса

Здесь C_3 - эталонная емкость, C_x - исследуемый образец, R_3 - эталонное сопротивление. Если переключатель П находится в положении а, то высокое напряжение подается на R и C_x , C_3 , соединенные последовательно. Вследствие этого на экране осциллографа можно наблюдать петлю гистерезиса. C_3 подбирается таким образом, чтобы $C_x \ll C_3$, следовательно, можно считать, что вся разность потенциалов падает на C_x и это отображается на горизонтальной оси прибора, а на вертикальную ось осциллографа подается разность

потенциалов с эталонного конденсатора. Учитывая условие равенства зарядов, получаем $C_x U_x = C_э U_э$.

Учитывая, что плотность заряда на обкладках конденсатора равна поляризации, имеем

$$P = \frac{C_э U_э}{S}.$$

Здесь $U_э$, U_x - напряжения на эталонном и исследуемом конденсаторах соответственно, S - площадь одного из электродов исследуемого образца.

На образец подавалось напряжение с частотой 50 Гц. Число циклов многократной реполяризации образца устанавливалось по времени воздействия. В результате определялись зависимости работы по переключению образца A , поляризации P , анизотропии пьезоэффекта и коэрцитивного поля E_k от числа циклов реполяризации N .

Пьезомодули образцов измерялись квазистатическим методом на установке, изготовленной в соответствии с ГОСТ - 12370-80 «Материалы пьезокерамические. Методы испытаний». Структурная схема установки приведена на рисунке 2.6.

Контрольный образец представлял собой x -срез кварца. Стандартный образец №1 устанавливался в рабочую камеру. Выставлялся необходимый предварительный ток, который был постоянным в ходе измерения. Разность потенциалов с выхода Π генератора передавалась на магнитоэлектрический вибратор. Частота механических колебаний устанавливалась в 110 Гц. Образец керамики №2 с высокими значениями пьезомодуля d_{33} используется как датчик обратной связи. Напряжение с электродов этого образца через согласующий каскад $СК_1$ подается на вход обратной связи генератора и контролируется при помощи осциллографа.

Разность потенциалов на электродах стандартного образца через $СК_2$ подается на измеритель отношения напряжений. Значения на индикаторе соответствуют пьезомодулю d_{33} измеряемого образца.

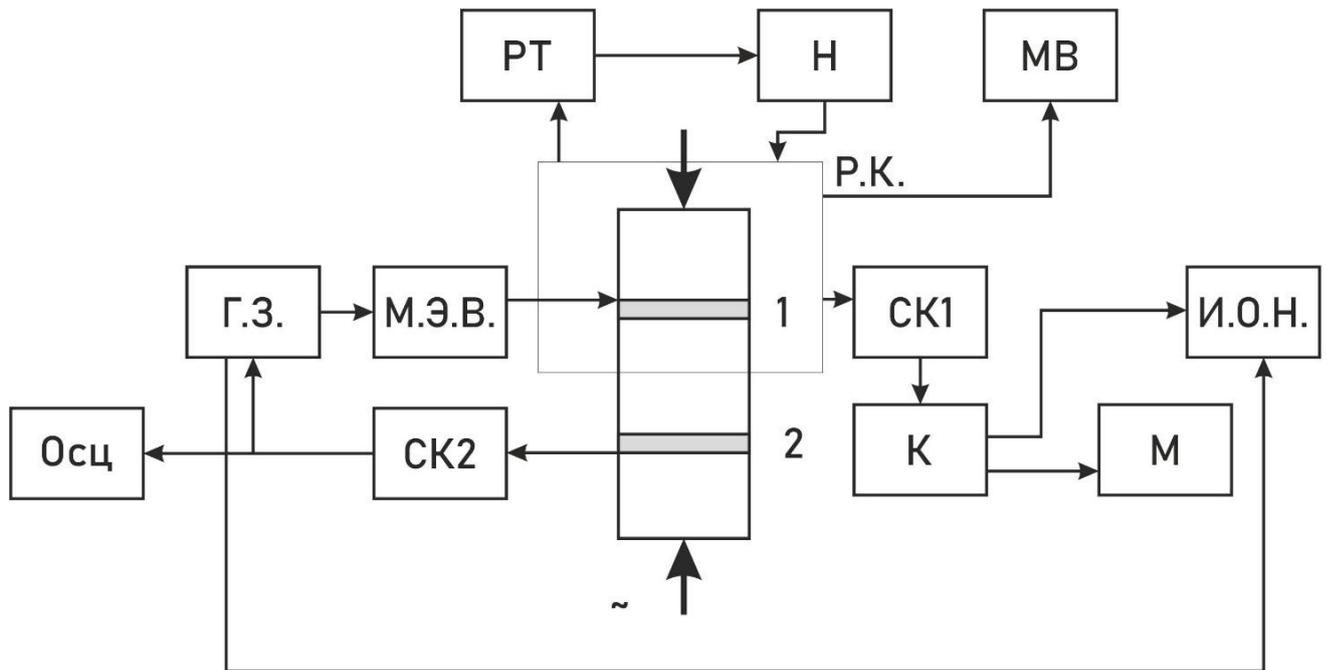


Рисунок 2.6 - Структурная схема установки

Обозначения на схеме:

Г.З. – генератор звуковых частот

К – коммутатор

М.Э.В. – магнитно-электрический вибратор

И.О.Н. – измеритель отношения напряжений

Р.К. – рабочая камера

Осц – осциллограф

СК₁ – согласующий каскад 1-й

СК₂ – согласующий каскад 2-й

Н – нагреватель

РТ – регулятор температуры

МВ – милливольтметр

М – мост Р 5016

Также для измерений пьезомодуля квазистатическим способом применялась установка YE2730A d_{33} METER (рис. 2.7). Измерения спектральных характеристик объектов исследования проводились на анализаторе импеданса Agilent 4294A (рис. 2.8).



Рисунок 2.7 - Установка YE2730A d_{33} METER, предназначенная для измерения пьезомодуля квазистатическим способом

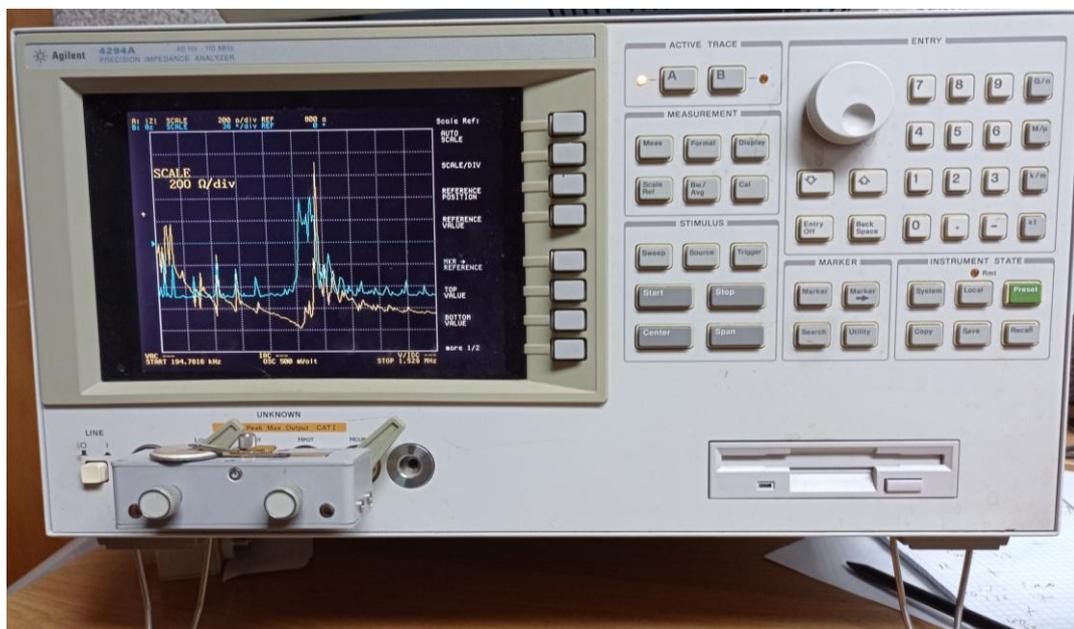


Рисунок 2.8 - Прецизионный анализатор импеданса Agilent 4294A

Исследования поперечных сколов керамики проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия) в ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)» (№ 501994). При этом сколы не подвергались предварительной механической обработке, а также не напылялись дополнительным проводящим слоем.

Растровые изображения были получены при помощи SE-детектора вторичных электронов Эверхарта-Торнлея на ускоряющем напряжении $EHT = 20$ кВ, рабочих расстояниях $WD = 10 - 13$ мм и зондовом токе $I_{probe} = 20$ пА. Для снижения эффектов зарядки поверхности съемка проводилась в режиме подавления шумов в среднем по всей исследуемой поверхности. (Frame average).

3 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АНИЗОТРОПИЮ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИК

В данном разделе описаны причины возникновения высокой анизотропии, полученные в ходе проведения экспериментов, а также результаты исследования зависимости от динамической и фазовопереходной усталости значений пьезосвойств и анизотропии пьезосвойств материала типа ПКР-70.

3.1 Влияние величины поляризующего поля на анизотропию пьезосвойств в сегнетопьезокерамике на основе титаната свинца

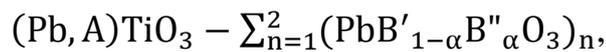
В последнее время в ряде значимых практических применений сегнетопьезоэлектрических материалов, таких как ультразвуковая медицинская диагностика [124, 125], ультразвуковая дефектоскопия [126, 127], гидроакустика [128] и др. все более широкое применение находят широкополосные преобразователи. Это обусловлено использованием коротких, а в ряде случаев и одиночных импульсов возбуждения ультразвуковых сигналов с целью увеличения продольной разрешающей способности визуализирующих и измерительных комплексов. Кроме того, использование CHIRP технологии в гидроакустике [129] также требует повышения полосы частот пропускания ультразвуковых преобразователей. В связи с этим появляются дополнительные требования к пьезокерамическим элементам, которые обычно используются в качестве активных элементов в ультразвуковых преобразователях.

Как известно [130], в силу своей симметрии пьезокерамика характеризуется тремя пьезомодулями - d_{31} , d_{33} , d_{15} . При этом пьезомодуль d_{33} отвечает за изменение размеров пьезоэлемента в направлении, соосном направлению приложенного электрического поля, пьезомодуль d_{31} характеризует смещение в направлении, перпендикулярном приложенному

полю, и d_{15} отвечает за сдвиговые смещения пьезоэлемента. Одной из значимых величин, которая связывает между собой пьезомодули d_{33} и d_{31} является коэффициент Пуассона, поэтому они имеют противоположные знаки. То есть, если при подаче электрического поля пьезоэлемент расширяется в направлении, соосном направлению приложенного поля, то в перпендикулярных направлениях он сжимается и наоборот. Это обстоятельство имеет ряд негативных следствий.

Например, это существенно уменьшает объемный пьезомодуль пьезокерамики. Данная величина характеризует электрический отклик пьезоэлемента при объемном гидростатическом сжатии. Также взаимосвязь этих коэффициентов порождает паразитные колебания пьезоэлементов и связанные с этим реверберационные шумы. Это отрицательно влияет на качество сигналов при использовании пьезокерамики в качестве активных элементов в широкополосных ультразвуковых преобразователях. В связи с этим имеется потребность в анизотропной пьезокерамике, то есть пьезокерамике, обладающей высокими значениями пьезомодуля d_{33} и низкими значениями d_{31} . Было замечено [1, 16, 131], что высокой анизотропией пьезоэффекта обладают СПК на основе PbTiO_3 .

Основной целью данного исследования было определение причин возникновения высокой анизотропии у пьезокерамик данного типа. В качестве объекта исследования были выбраны СПК на основе PbTiO_3 системы



где $\text{A} = \text{Ca}$, $\text{B}' = \text{W}$, $\text{B}'' = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$.

Данные материалы были разработаны в НИИ физики, они обладают высокой анизотропией пьезоэффекта.

Образцы для исследований изготавливались в виде дисков, диаметром 10 и 19 мм и толщиной 1 мм. Применялись электроды из воженного серебра, никеля, нанесенного методом химического никелирования и монель-металла, нанесенного вакуумным напылением. В процессе нанесения электродов между электродом и пьезокерамикой могли образовываться подслои и дефекты, которые могли существенно повлиять на результаты измерений. Для того, чтобы это исключить, исследовались образцы с электродами разных видов. Поляризация образцов проводилась в полиэтиленсилоксановой жидкости при температуре 150 °С, время поляризации составляло один час. На образцы подавалось электрическое поле напряженностью от 2 до 7 кВ/мм.

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 толщиной k_t и планарной k_p мод колебаний после поляризации образцов при различных величинах поляризующего поля.

Анизотропия пьезомодулей определялась как соотношение d_{33}/d_{31} , анизотропия коэффициентов электромеханической связи - k_t/k_p [132]. Измерения коэффициентов электромеханической связи планарной k_p и толщиной k_t мод колебаний, а также пьезомодулей d_{33} и d_{31} производились

резонансным методом. Прочность измерялась согласно ГОСТ 24409-80. Методика дилатометрических и акустоэмиссионных исследований приведена в работе [133]. Скорости звука радиальной и толщинной мод колебаний в материале определялись, исходя из соответствующих резонансных частот и геометрии образцов.

На рисунке 3.1 представлены измерения изгибной прочности образцов из материала ПКР-70 в зависимости от поляризующего поля.

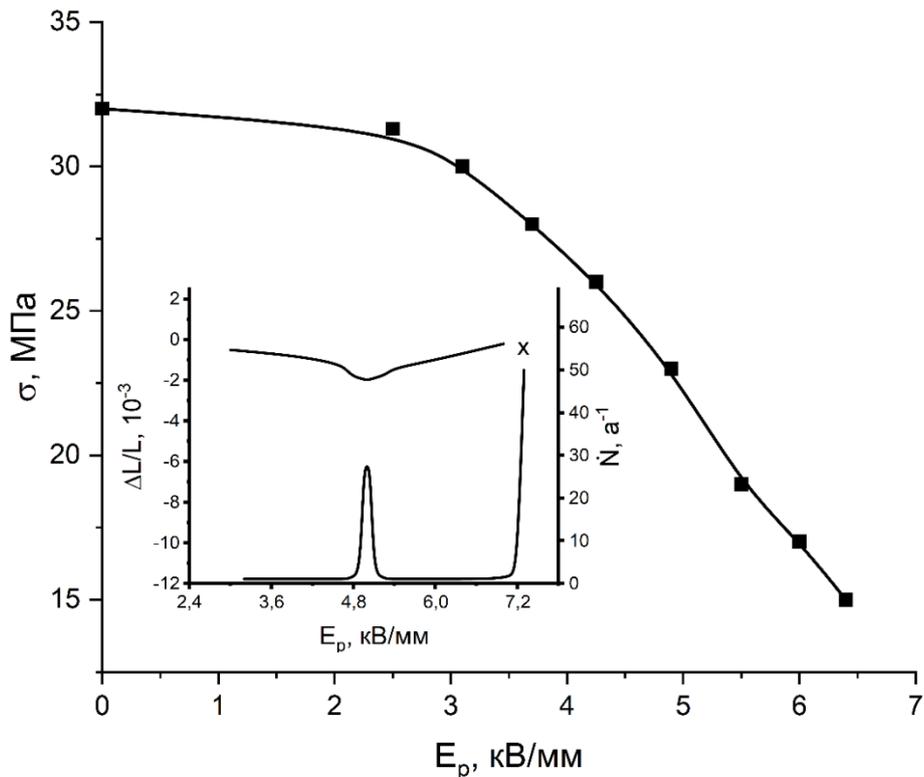


Рисунок 3.1 - Зависимость механической прочности образцов сегнетопъезоматериала на основе титаната свинца, а также график зависимости акустоэмиссионной активности \dot{N} и относительной дилатации $\Delta L/L$ от величины поляризующего поля

Видно (рис. 3.1), что при увеличении поля поляризации прочность постепенно падает, а при 6 кВ/мм общее падение достигает двух раз и более. Также на этом рисунке 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 3.2.

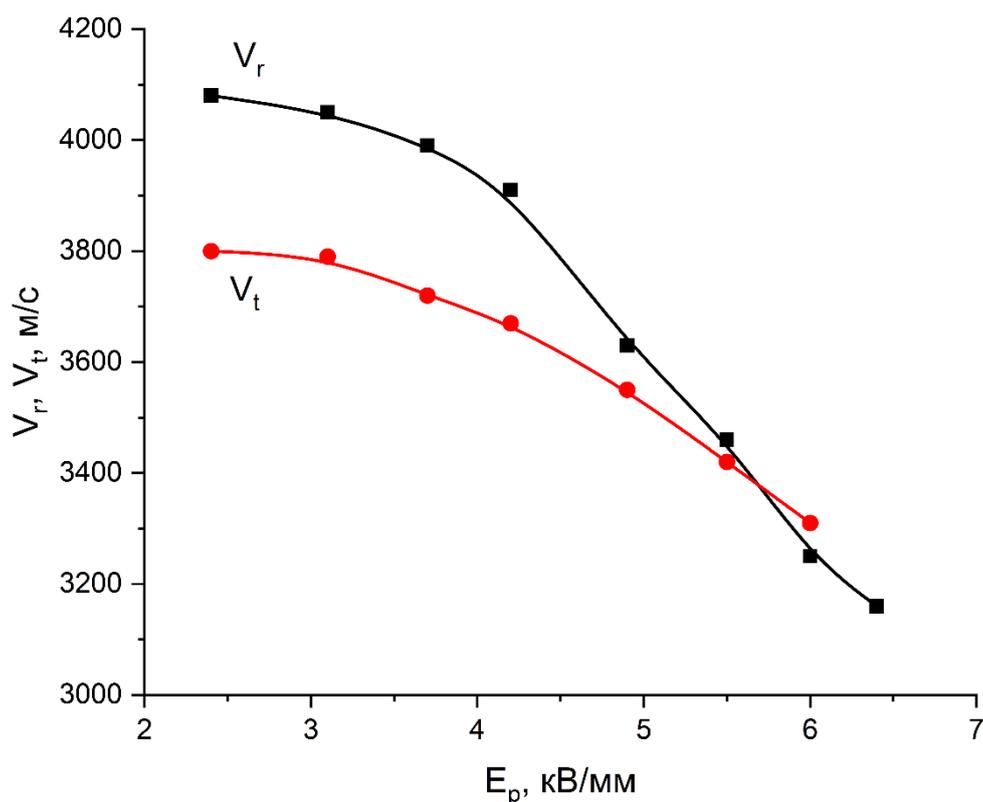


Рисунок 3.2 - Зависимость скоростей звука радиальной V_r и толщинной V_t мод колебаний от величины поляризующего поля E_p образцов СПК на основе $PbTiO_3$

Здесь (рис. 3.2) 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 показаны на рисунках 3.3 и 3.4. Из графиков на рисунке 3.3 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, то в это же время в перпендикулярном направлении он сужается, и наоборот. На графике для удобства анализа приведены абсолютные значения пьезомодулей.

Также видно (рис. 3.3), 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.

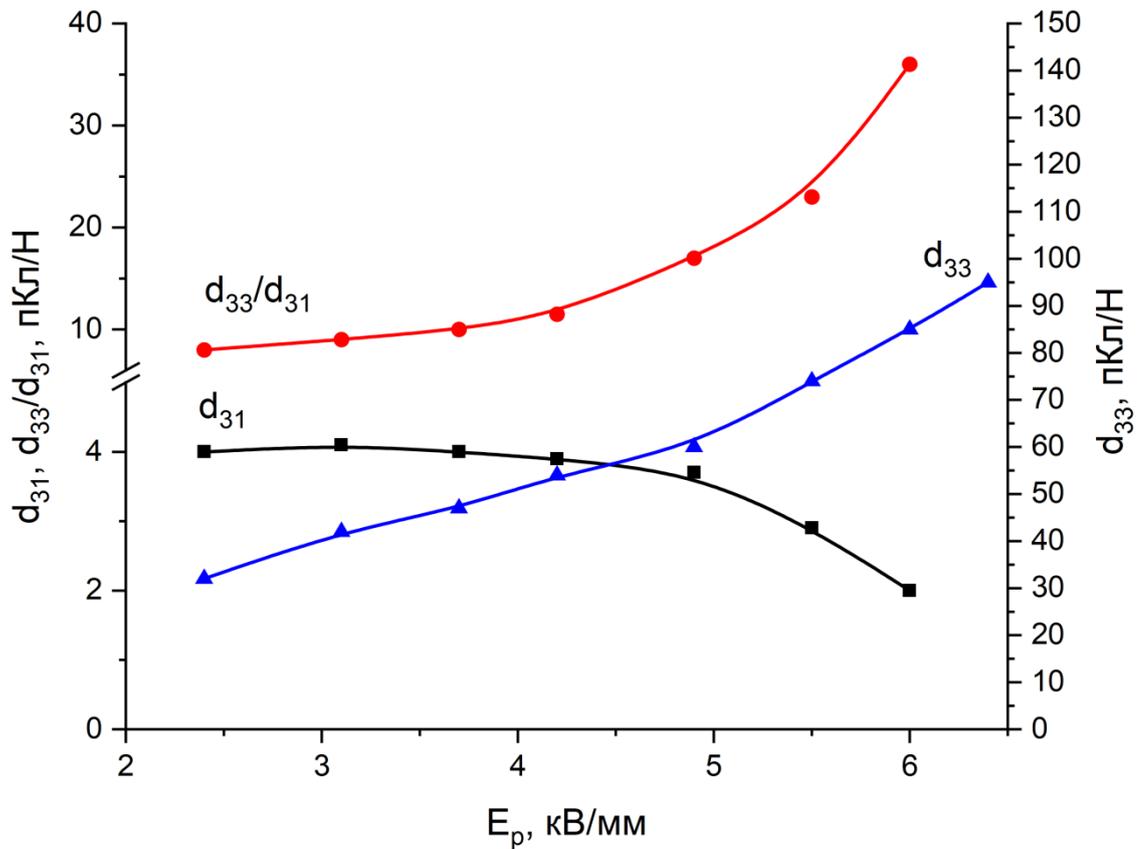


Рисунок 3.3 - Зависимость пьезомодулей d_{33} и d_{31} и их отношения d_{33}/d_{31} от величины поляризирующего поля E_p образцов СПК на основе $PbTiO_3$.

В противоположность этому, при повышении величины поляризирующего 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 поляризирующего 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 поляризирующего 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.

Также на рисунке 3.3 приведена зависимость отношения пьезомодулей d_{33}/d_{31} от величины поляризирующего 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 3.4 показаны графики зависимостей коэффициентов электромеханической связи для радиальной и толщинной мод колебаний, а также их соотношения от величины поляризующего электрического поля.

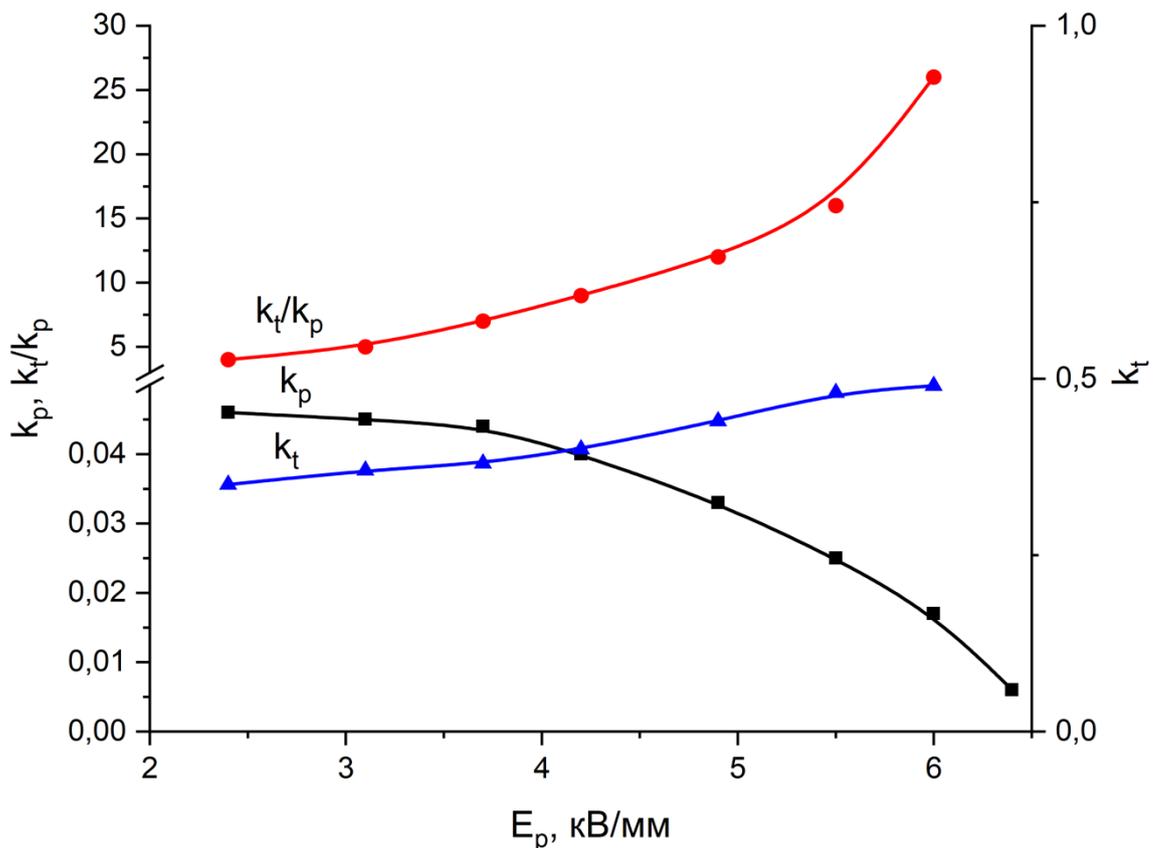


Рисунок 3.4 - Графики зависимостей коэффициентов электромеханической связи радиальных k_p и толщинных k_t колебаний, а также их соотношения

k_t/k_p 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 k_t на порядок превышает аналогичный коэффициент радиальных колебаний k_p , в то время, как в материалах системы титаната-цирконата свинца, как правило, наблюдается обратная ситуация - k_p обычно превышает k_t . Также из рисунка 3.4 видно, что коэффициент электромеханической связи толщинных колебаний k_t растет с увеличением величины поляризующего поля от 0.35 при поле 2 кВ/мм до 0.45 при поле 6 кВ/мм. Коэффициент k_p , напротив, существенно падает с 0.045 при 2 кВ/мм и до 0.005 при 6.4 кВ/мм. При этом, с ростом величины поляризующего поля падение усиливается. Это приводит к увеличению соотношения k_t/k_p при росте поляризующего поля. То есть, анизотропия коэффициентов электромеханической связи увеличивается.

На рисунке 3.5 приведены микрофотографии Z срезов двух образцов пьезоматериала на основе титаната свинца. В верхней части рисунка показано фото образца, наполяризованного при низких полях. Видно, что в данном случае микротрещины не образуются. В нижней части рисунка приведен образец того же материала, наполяризованный при высоких полях (более 5 кВ/мм). Здесь наблюдается появление трещин, которые распространяются от поверхности вглубь образца. При этом в образце образуется пространственно анизотропная система трещин, которая существенно влияет на электромеханические свойства образцов.



Рисунок 3.5 - Микрофотография Z-срезов образцов сегнетопьезоматериала на основе титаната свинца вблизи поверхностей. 1 деление = 10 мкм

Рост величины поляризующего поля до 5 кВ/мм обусловлен переполяризацией 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 преимущественно сонаправлен поляризующему полю, либо переключаются на 180° , если данный вектор преимущественно 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 сегнетопъезокерамики 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 поляризующего поля

размер элементов начинает увеличиваться. Это также фиксируется dilatометрическими методами, как восстановление исходных размеров образца, а затем и его увеличение в направлении поляризующего поля.

Естественно, данная интерпретация требует подтверждения другими исследованиями. Исследования прочности на изгиб показали, что данная величина монотонно падает при росте величины поляризующего 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 поляризующего 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 поляризующего поля [134 - 136]. Как было указано выше, значения скоростей звука толщинной и радиальной мод колебаний пьезоэлементов из ПКР-70 падают при увеличении поляризующего 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 поляризующего 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 поляризующего 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 поперечном поляризующему полю направлении. 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 d_{33} расти 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 d_{31} . В результате анизотропия пьезоэффекта, понимаемая как соотношение d_{33}/d_{31} , растет, что также видно из рисунка 3.3.

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 k_t и радиальных k_p колебаний в зависимости от величины поляризующего

поля, представленное на рисунке 3.4. Падение k_p легко можно объяснить появлением микротрещин и нарушением сплошности материала в направлении, перпендикулярном поляризирующему полю. Вследствие нарушения сплошности падает коэффициент Пуассона материала, что и приводит к падению коэффициента электромеханической связи радиальных колебаний.

Рост k_t не обязательно связан с ростом пьезомодуля d_{33} . Материалы с высоким пьезомодулем могут иметь низкий k_t и наоборот. Коэффициент k_t 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 k_t . 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 [137, 138], 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 d_{31} и k_p 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, k_p и d_{31} будут равны нулю [139].

Теперь посмотрим, что происходит с материалом ПКР-70 в процессе поляризации. При увеличении величины поляризующего поля k_t материала растёт, скорость звука толщинных колебаний падает, k_p и d_{31} снижаются и в конечном итоге оказываются равными нулю. То есть, по мере роста величины поляризующего 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 или в матрице из иных материалов [138, 140, 141]. Эти мезоструктуры появляются в материале в результате образования анизотропной структуры трещин, которые, в свою очередь, образовывались в результате поляризации в высоких полях. Подобные структуры мы можем наблюдать на рисунке 3.5.

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 поляризующего поля происходят повороты доменов, вектор поляризации которых находился под углом, близким к 90° к вектору напряженности поляризующего 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.

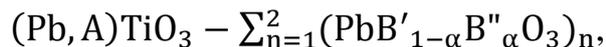
Появление трещин в материале в результате поляризации подтверждается измерением механической прочности материала на изгиб, а также измерением скоростей звука в образцах материала. Поведение пьезомодулей под воздействием поляризованного поля указывает на пространственно анизотропную структуру образующейся 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 этого можно сделать общий вывод, что рост анизотропии пьезоэффекта сегнетопьезоматериалов на основе титаната свинца при росте величины поляризующего поля связан с процессами образования анизотропной структуры микротрещин в материале в процессе поляризации.

3.2 Анизотропия пьезоэффекта в пьезокерамике ПКР-70

В качестве объекта исследования нами был выбран анизотропный пьезоматериал ПКР-70, разработанный в НИИ физики ЮФУ. Данный материал обладает высокой анизотропией пьезоэффекта (как и многие материалы, относящиеся к группе ТР на основе PbTiO_3).



где $\text{A} = \text{Ca}$, $\text{B}' = \text{W}$, $\text{B}'' = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$), низкой механической добротностью, а в зависимости от режима поляризации отношение k_t/k_p у ПКР-70 может изменяться от 5 до ∞ .

Исследования на зависимость пьезосвойств ПКР-70 (а также некоторых материалов аналогичного состава - ПКР-67, ПКР-68, ПКР-71, ПКР-72) от поляризующего поля показали существенную зависимость их от выбора режима поляризации. Поляризующее поле является основным фактором, обеспечивающим переход пьезосвойств в качественно новое состояние с бесконечной анизотропией пьезоэлектрического эффекта.

Возникновение трещин: наблюдение и обоснование

У любого сегнетопъезокерамического материала, обладающего сложной иерархической уровневой системой, величина того или иного параметра напрямую зависит от его макро-, микро- и мезосвойств. То есть макро-, микро- и мезостроение пьезокерамики определяет величину анизотропии его физических свойств. Исходя из этого, проведение скрупулезной работы по электрофизическим, рентгенографическим, микроструктурным, и др. исследованиям, позволяющим определить возникновение у ПКР-70 бесконечной анизотропии пьезоэлектрического эффекта, а также выявить различные структурные изменения, происходящие в образцах пьезокерамики на разных масштабных уровнях. Проведение такого масштабного исследования определяется целью изучения, в какой степени свойства материала влияют на изменение его анизотропии пьезоэффекта.

Как показали результаты исследований, возникновение бесконечной анизотропии пьезоэффекта у образцов пьезокерамики и их структурные изменения напрямую связаны с обратимыми нестеровосьмидесятиградусными поворотами доменов, которые направлены вдоль поля поляризации, а также образованием в межзеренном пространстве керамики трещин, занимающих значительную его часть, что подтверждается приведенными микрофотографиями (рис. 3.5).

Оценка изменения степени прочности образцов позволяет определять размеры трещин в количественном эквиваленте. Прочностные характеристики керамики, которая поляризована в слабых полях в два раза выше, чем прочность той же керамики под действием поля в 6.5 кВ/мм. Прочность является основным потребительским качеством керамики в различных областях ее применения, поэтому необходимо изучение причин снижения прочностных свойств, а также изменение свойств материалов. Как сказано выше, основные причины, влияющие на изменение свойств материалов - это появление трещин в межзеренном пространстве и 90-градусные повороты доменов. Причем, одно из этих явлений может являться следствием другого.

Как показывают результаты исследования, появление трещин - процесс необратимый, в отличие от обратимых 90-градусных доменных поворотов. На переориентации доменов не влияет даже образование трещин при первом цикле поляризации, хотя возникающие при образовании трещин внутренние механические напряжения затрудняют процесс переключения 90-градусных доменов, поскольку часть из них могут оказаться механически зажатыми. Но для оставшейся части 90-градусных доменов образование трещин может привести к снятию механических напряжений, что, в свою очередь, облегчает их переориентацию.

Был проведен эксперимент для определения основного фактора, приводящего к появлению бесконечной анизотропии пьезоэлектрического эффекта в пьезокерамике ПКР-70. Для чего образец ПКР-70 толщиной 1 мм и диаметром 19 мм вначале поляризовали в поле выше 6 кВ/мм до появления у него бесконечной анизотропии пьезосвойств, а затем, путем нагревания образца до температуры выше температуры Кюри, производили деполяризацию пьезоэлемента. После охлаждения при комнатной температуре образец поляризовали в постоянном поле, меньшем 6 кВ/мм. Так как бесконечная анизотропия пьезоэффекта у образца отсутствовала, то это позволило нам сделать вывод о том, что основным фактором появления бесконечной анизотропии являются обратимые 90-градусные доменные переориентации, а не процесс образования трещин, являющийся необратимым процессом.

Нужно принимать во внимание немаловажный факт. Поскольку при трещинообразовании происходит снятие механических напряжений доменных стенок, то процесс обратимых 90-градусных переориентаций может происходить и при полях, намного меньших 6 кВ/мм. Чтобы контролировать этот процесс, достаточно наблюдать за изменением коэффициента электромеханической связи k_t образца. Для образцов пьезокерамики ПКР-70, поляризованных при постоянном поле больше 6 кВ/мм, 90-градусные доменные переориентации при $k_t > 50\%$ полностью осуществлены. То есть, на основании проведенных исследований мы можем утверждать, что при $k_t < 50\%$ причиной

возникновения у образца бесконечной анизотропии пьезоэффекта является процесс трещинообразования. Однако, если анизотропия конечна, то причиной ее возникновения при любом k_t являются 90-градусные доменные повороты. Однозначного ответа при другом исходе данный эксперимент не дает.

Помимо вышесказанного, проведенные исследования позволили сделать ряд заключений: материал ПКР-70 обладает повышенной гигроскопичностью, так как при нагреве образца из пор керамики выделялось масло; удалось получить образцы ПКР-70 с бесконечной анизотропией пьезоэффекта и при $k_t < 45\%$. Это говорит о том, что основная причина ее возникновения - процесс трещинообразования. Кроме этого, к повышению анизотропии пьезоэффекта в образцах ПКР-70 могут привести и такие немаловажные процессы как анизотропное распределение трещин по направлениям и высокое затухание планарных мод колебаний.

У образца может отсутствовать планарная мода колебаний, что связано с затуханием ультразвука, несмотря на то, что оно изотропно по направлениям. Объяснение этому различие в геометрических размерах образца - диаметр его намного больше толщины. В этом случае пик резонанса радиальных колебаний слабо выражен, так как имеет малую амплитуду. В свою очередь, небольшая толщина элемента способствует формированию на АЧХ пиков резонанса и антирезонанса толщинной моды колебаний. Из этого можно сделать вывод о том, что наличие радиальной моды колебаний прямо зависит от диаметра элемента.

Следующий эксперимент был проведен для того, чтобы понять каким образом высокое затухание в материале ПКР-70 влияет на анизотропию пьезоэлектрического эффекта. Исследование заключалось в том, что предварительно поляризованный и обладающий бесконечной анизотропией пьезоэлектрического эффекта элемент мы разрезали на полосы с одинаковыми размерами 1 мм по толщине и ширине. Такая геометрия предполагает, что у образца затухания планарной и толщинной мод в абсолютных значениях должны быть одинаковы.

То есть, на амплитудно-частотной характеристике материала явно будет виден пик толщинной моды колебаний, так как при высоком затухании ультразвука радиальные и продольные моды отсутствуют. В любом случае, затухание продольной моды гораздо выше, о чем будет свидетельствовать поведение пиков вблизи резонанса толщинной моды колебаний. Рисунок колебаний может стать реже или гуще, могут появиться связанные моды колебаний.

Проведенный эксперимент не позволил выявить присутствие планарной моды у пьезоэлементов, что вызвано либо большой разницей затухания ультразвука для планарной и толщинной моды, либо полным отсутствием этой моды вовсе. Такой результат объясняется тем, что при растрескивании образца после поляризации под действием высоких полей в нем формировались анизотропные структуры микротрещин.

Одна из версий механизма возникновения анизотропной структуры микротрещин, описанная в [1], заключается в том, что при формировании бесконечной анизотропии пьезоэффекта под действием высоких полей осуществляется переориентация векторов поляризации 90^0 доменов. Вектор поляризации поворачивается таким образом, что его проекция на вектор поляризующего поля становится максимальной и положительной. Так как ПКР-70 характеризуется наличием высокой спонтанной деформации, то механические напряжения сжатия, возникающие при 90 -градусных доменных переориентациях, направлены вдоль поляризующего поля, а напряжения растяжения, определяющие трещинообразование, перпендикулярно. Таким образом, образующаяся анизотропная структура трещин располагается, в основном, по направлению поляризующего поля.

Одна из версий распространения трещин в пьезокерамике - распространение трещины берет начало от поверхности элемента. Исследование подкреплено микрофотографиями образцов ПКР-70, изображающий начальный момент трещинообразования, на которых четко

видна область распространения трещины, распространяющейся от поверхности (рис. 3.5).

Основанием того, что возникновение анизотропной структуры трещин происходит из-за зарождения трещины у поверхности элемента, является несколько факторов: трещинообразование начинается на дефектах, максимальное количество которых находится у поверхности элемента при подаче поляризующего поля выше 6 кВ/мм; трещинообразование происходит по границам зерен по всем направлениям с равной скоростью v и вероятностью; наличие дефектов на границах зерен, препятствующих распространению трещины, очень мало.

Если мы примем за t_0 время начала образования трещины в образце, а за s - длину трещины в данный момент времени t , v - скорость распространения трещины, то распространяющаяся трещина будет находиться внутри полуокружности с радиусом $s = v(t - t_0)$ (рис. 3.6).

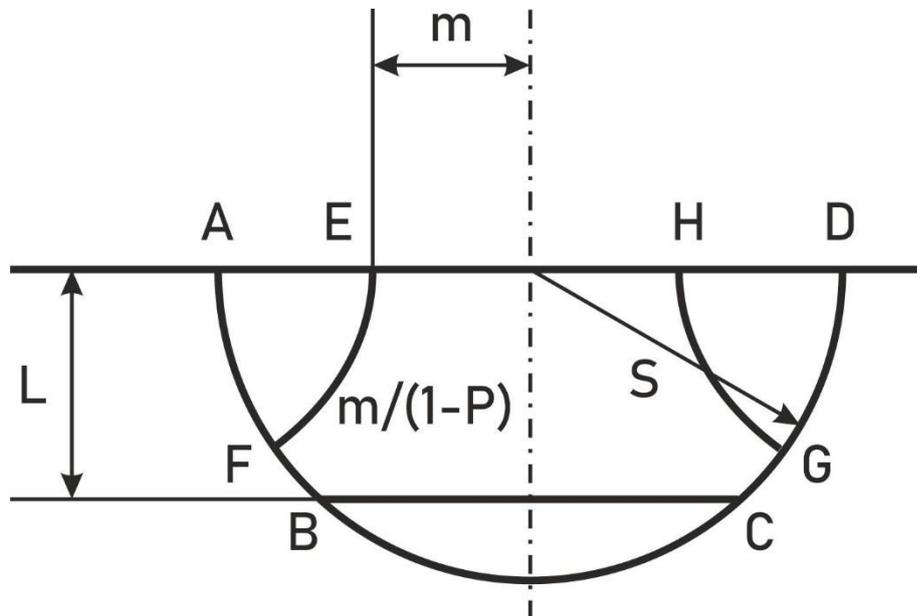


Рисунок 3.6 - Геометрическая интерпретация к расчету возникающих при поляризации образца СПК трещин, распространяющихся от его поверхности

Допустим, что трещина с вероятностью P распространилась от поверхности вглубь на глубину L , причем окончание трещины может лежать на любой точке, принадлежащей полуокружности радиусом s . Тогда мы можем посчитать вероятность P как отношение площадей всех фигур в ABCD (рис. 3.6) к данной полуокружности:

$$P = (\pi - (2\arccos(L/s) - \sin(2\arccos(L/s))) / \pi$$

Принимая во внимание то, что нам нет необходимости учитывать вариант изменения направления распространения трещины на противоположное при росте на глубину, большую чем L , данный параметр будем выбирать достаточно большим. Данное ограничение обусловлено тем, что при смене направления роста трещины на противоположное два раза и более происходит пересечение линии FG (рис. 3.6), чтобы устье трещины не пересекало нашей полуокружности радиусом s , то есть находилось на расстоянии, меньшем L от поверхности. Следовательно, чем больше мы выбираем L , тем меньше вероятность попадания трещины за полуокружность, и мы можем не учитывать этот вариант в своих расчетах, которые станут более громоздкими и нерезультативными. Таким образом, вероятность распространения трещины на расстояние, большее L от поверхности равна $(1 - P)$.

Пусть m - это среднее расстояние между трещинами, образовавшимися на поверхности элемента, L - глубина распространившихся трещин за период времени t , тогда среднее расстояние между трещинами на глубине будет составлять $m/(1 - P)$. Рассчитаем вероятность прекращения распространения трещины на глубине L от поверхности, например, в случае пересечения ее с другой трещиной:

$$P^* = 1 - 4 \frac{\int_0^L m/(1 - P(L))dL}{\pi s^2 P(L)}$$

при $m/(1 - P(L)) < s (\sin(\arccos(L/s)))$.

Рассмотрим противоположный случай в процессе трещинообразования - вероятность «выживания» трещины, то есть $(1 - P^*)$. Как видно из рис. 3.6 эта вероятность равна отношению площадей фигур ABCD и EFBCGH. Значит, чем больше отношение L/s , тем выше вероятность продолжения роста трещины. Это условие выполняется в полной мере, если трещинообразование происходит перпендикулярно поверхности керамики. Значит, трещины, распространяющиеся перпендикулярно поверхности имеют самые большие шансы на «выживание», а значит и на формирование в керамике анизотропной структуры трещин. Трещины «соревнуются» между собой в скорости распространения вглубь элемента и, соответственно, «выживают» самые быстрые из них.

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что анизотропная структура микротрещин, которая возникает в керамике ПКР-70 после поляризации под воздействием постоянного электрического поля больше 6 кВ/мм и сопровождающаяся возникновением бесконечной анизотропии пьезоэлектрических свойств, играет важную роль.

*Исследование композитоподобной структуры в пьезокерамике ПКР-70 с
гигантской анизотропией пьезосвойств*

Как известно, повышение эффективности пьезоэлектрических элементов напрямую связано с величиной коэффициента электромеханической связи. Для элемента, изготовленного в виде тонкого стержня коэффициент электромеханической связи k_{33} продольных колебаний будет превышать соответствующий коэффициент k_t для толщинных мод диска из того же пьезоматериала. Таким образом, пьезоэлементы выгодно изготавливать в виде множества тонких стержней, регулярно расположенных на плоскости, а пространство между ними заполнять непьезоэлектрическим материалом, имеющим низкое акустическое сопротивление. Получившийся в итоге материал является композитом со связностью 1-3.

Отличается такой 1-3 композит от обычной керамики отсутствием у него планарных мод колебаний, низкой механической добротностью и высоким коэффициентом электромеханической связи. Материал ПКР-70 с бесконечной анизотропией обладает всеми этими качествами, что отчетливо видно из рисунков 3.1 - 3.4. То есть, можно сказать, что ПКР-70 является композитоподобным материалом.

Доменную структуру СПК, а, следовательно, и пьезосвойства материала можно качественно изменить путем многократного переключения поляризации [123, 142]. Поэтому, одной из задач данной работы было проведение исследования о том, как динамическая усталость материала (ПКР-70) влияет на его пьезоэлектрические свойства. В результате экспериментов на спеченном по обычной технологии материале ПКР-70 были сделаны следующие выводы: данный материал обладает невысокой устойчивостью к воздействию многократным переключением поляризации, так как разрушение материала происходит уже при количестве $N=10^4$ циклов переключения. Если же в спеченный по обычной технологии или горячепрессованный материал ПКР-70 добавить различные модифицирующие добавки, то получившийся материал будет более устойчив к многократному переключению поляризации, и выдерживать уже будет более $N=10^5$ циклов переключений. Но, в этом случае, у пьезоэлементов отсутствует бесконечная анизотропия пьезомодулей (d_{33}/d_{31}).

Поэтому, установление предполагаемой зависимости анизотропии керамики ПКР-70, полученной как горячепрессованным методом, так и по обычной технологии, но с добавлением модификаторов от количества циклов переключения поляризации стало нашей следующей целью исследования. Методика проведения данного исследования описана в разделе 2 (пункт 2.5.2).

В процессе проведения эксперимента динамической усталости были подвергнуты модифицированные с процентным содержанием модификаторов 0.5, 1, 1.5, 2 материалы Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , а также, спеченный по обычной

технологии, ПКР-70. Контрольными точками были выбраны количество $N=10^4$ и $N=10^5$ переключений поляризации.

На рисунках 3.7 - 3.9 с приведенными относительными изменениями анизотропии пьезоэлектрического эффекта у образцов пьезокерамики представлены результаты данного эксперимента.

Отношение анизотропии $(k_t/k_p)_{\text{после}}/(k_t/k_p)_{\text{до}}$ до и после циклических переключений поляризации для модифицированного Al_2O_3 с увеличением концентрации модификаторов растет линейно (рис. 3.7). При концентрации модификаторов в 1% и 0.5% с увеличением числа воздействия относительная анизотропия материала уменьшалась, а при концентрации модификаторов в 2% анизотропия начинает расти.

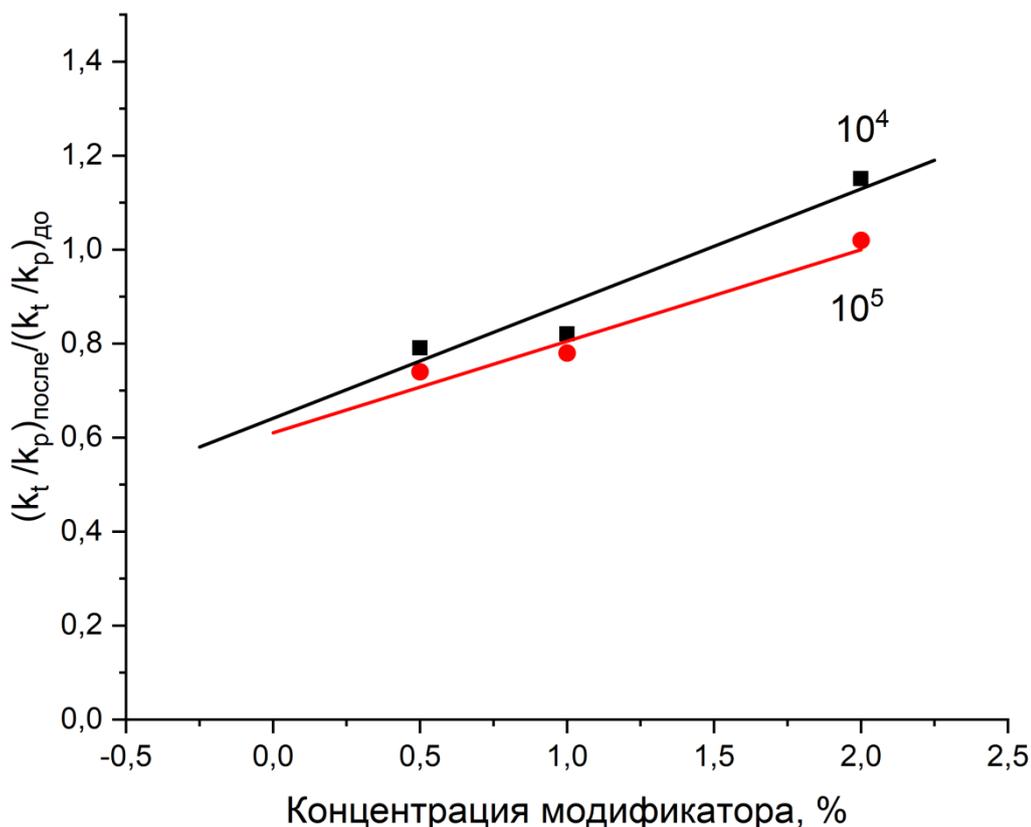


Рисунок 3.7 - Относительное изменение анизотропии образцов Al_2O_3 в зависимости от концентрации модификаторов. Количество циклов переключения поляризации $N=10^4$ и $N=10^5$

Для элементов, изготовленных из материалов SnO_2 и Nb_2O_5 с концентрацией модификаторов в 1%, бесконечная анизотропия появлялась при воздействии $N=10^4$ и $N=10^5$ циклов переключений поляризации. Для SnO_2 , модифицированного 2% концентрацией модификаторов, также наблюдалась (рис. 3.8, 3.9) бесконечная анизотропия при $N=10^5$ циклов переключений поляризации.

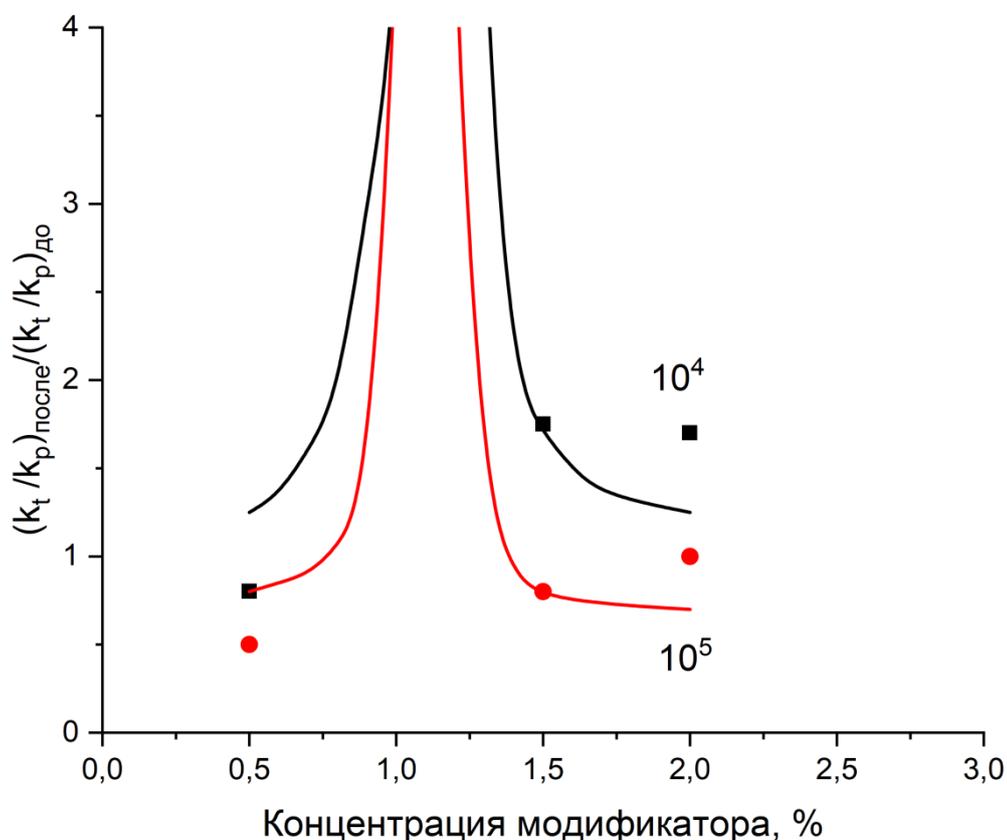


Рисунок 3.8 - Относительное изменение анизотропии образцов Nb_2O_5 в зависимости от концентрации модификаторов. Количество циклов переключения поляризации $N=10^4$ и $N=10^5$

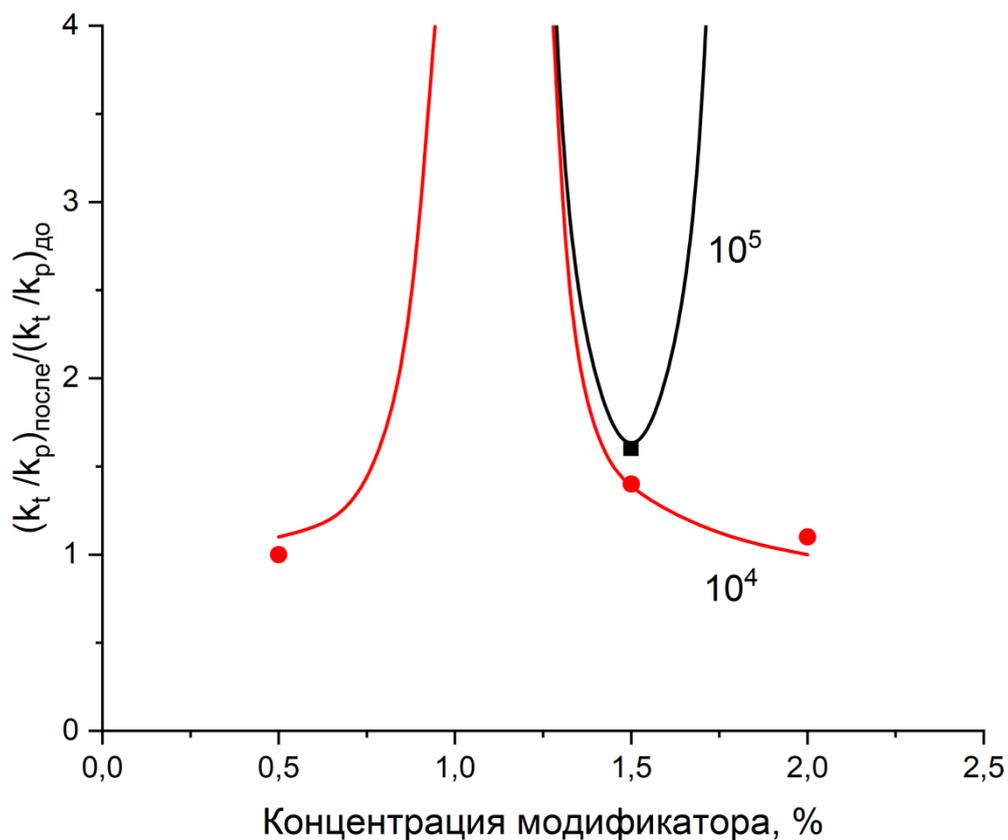


Рисунок 3.9 - Относительное изменение анизотропии образцов SnO_2 в зависимости от концентрации модификаторов. Количество циклов переключения поляризации $N=10^4$ и $N=10^5$

Отношение анизотропии $(k_t/k_p)_{\text{после}} / (k_t/k_p)_{\text{до}}$ до и после циклических переключений поляризации для образцов горячепрессованной керамики ПКР-70 с увеличением количества циклов N переключений растет монотонно, и возрастает до 70% при $N=10^5$ (рис. 3.10).

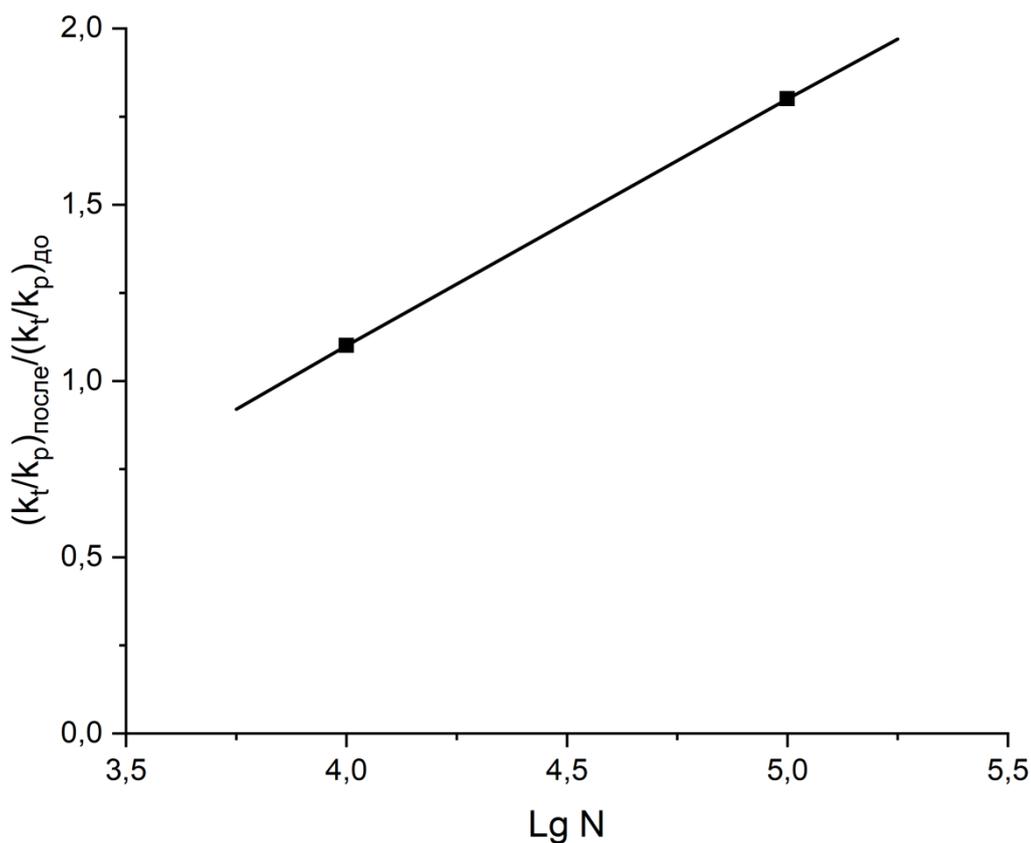


Рисунок 3.10 - Относительное изменение анизотропии образцов горячепрессованного ПКР-70 в зависимости от количества N переключений поляризации

Относительные изменения коэрцитивного поля (E_k) и остаточной поляризации ($P_{\text{ост}}$) пьезокерамических образцов в зависимости от концентрации модификаторов и количества циклов N переключения поляризации представлены на рисунках 3.11 - 3.13.

С увеличением концентрации модификаторов у Al_2O_3 наблюдается незначительное увеличение поляризации и уменьшение значения коэрцитивного поля (рис. 3.11), тогда как у образцов SnO_2 и поляризация, и коэрцитивное поле заметно растет (рис. 3.13) с увеличением концентрации модификатора.

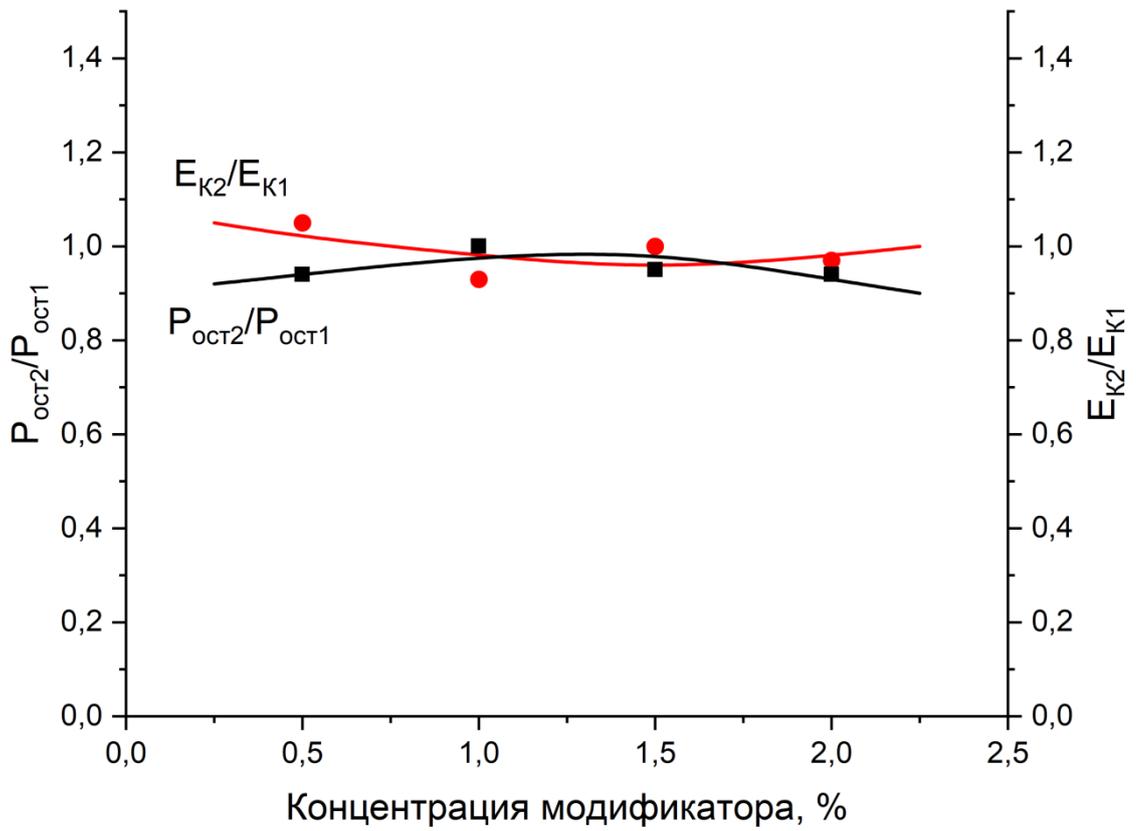


Рисунок 3.11 - Зависимость изменения соотношения коэрцитивных полей (E_K) и остаточных поляризации ($P_{\text{ост}}$) образцов, ПКР-70, модифицированных Al_2O_3 от концентрации модификаторов до (1) и после (2) воздействия. $N=10^5$

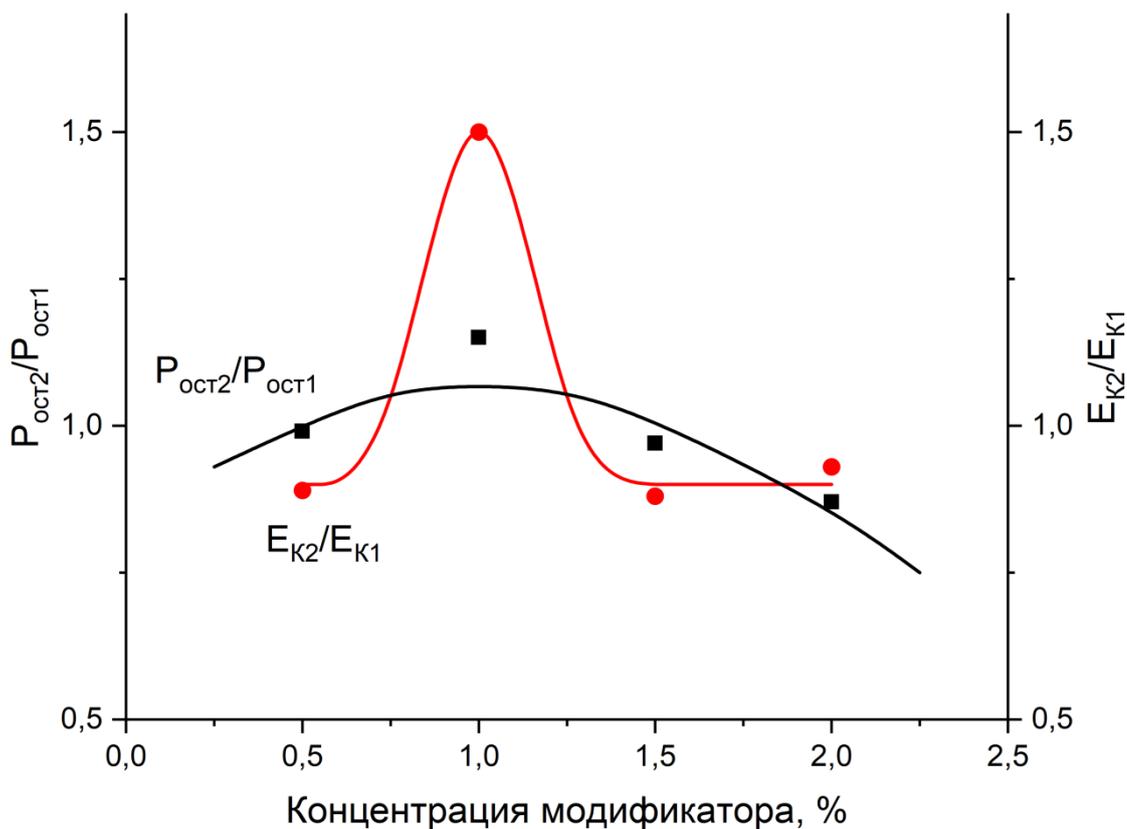


Рисунок 3.12 - Относительные изменения коэрцитивного поля (E_k) и остаточной поляризации ($P_{ост}$) образцов, модифицированных Nb_2O_5 в зависимости от концентрации. Количество циклов переключения поляризации $N=10^5$. Индексы: 1 - до воздействия, 2- после

У образцов пьезокерамики Nb_2O_5 при концентрации модификатора 1% относительное изменение коэрцитивного поля и относительное изменение поляризации имеют ярко выраженные максимумы (рис. 3.12), что подтверждает появление в материале бесконечной анизотропии пьезоэлектрического эффекта уже при данной концентрации модификатора.

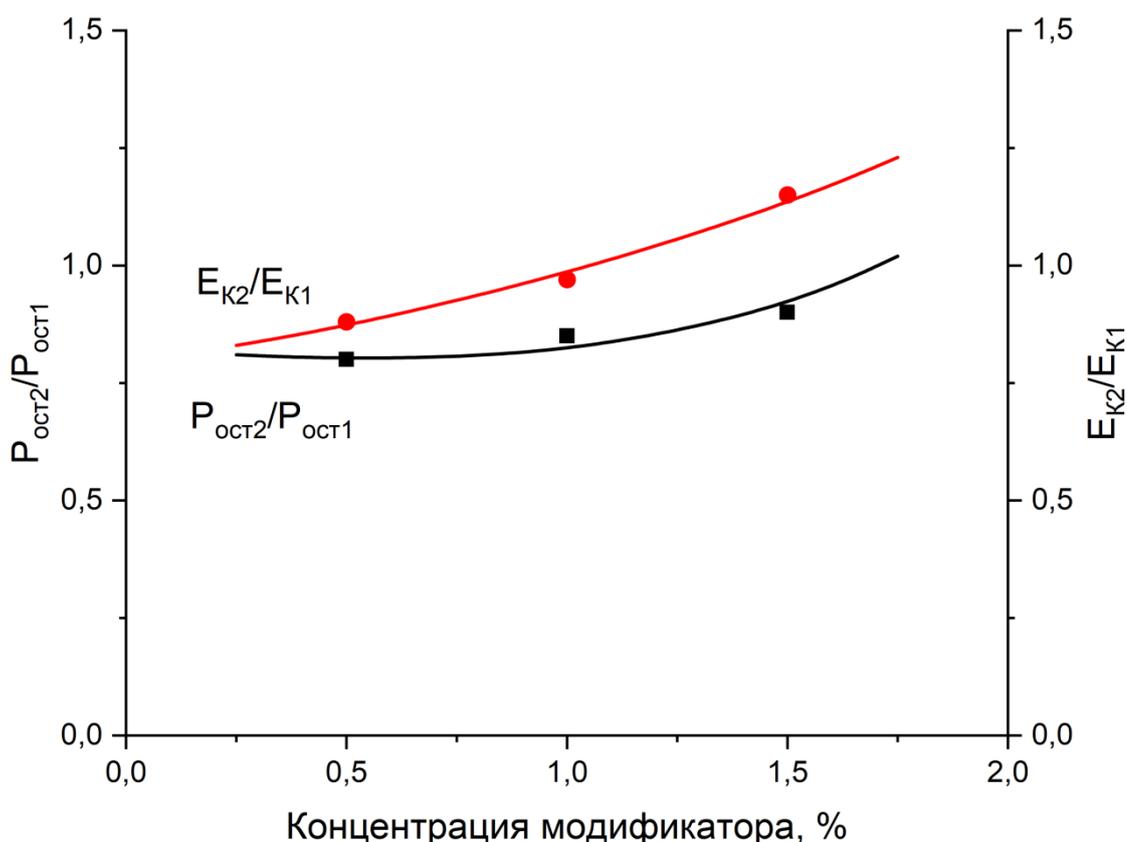


Рисунок 3.13 - Зависимость изменения соотношения коэрцитивных полей (E_K) и остаточных поляризаций ($P_{ост}$) образцов, ПКР-70, модифицированных Nb_2O_5 от концентрации модификаторов до (1) и после (2) воздействия. $N=10^5$

Для более глубокого изучения процессов дефектообразования у образцов в масштабах размера кристаллитов, мы провели ряд оптических исследований. Также были проведены рентгеноскопические исследования образцов для определения степени переориентации областей когерентного рассеяния (ОКР) относительно плоскости элемента η , размеров областей ОКР - D_{hkl} , а также относительных микронапряжений $\Delta d/d_{hkl}$, характеризующих изменение мехнапряжений в данных областях.

Анализ микроструктуры образцов при воздействии слабыми электрическими полями, не превышающими 30 кВ/см, а также воздействия сильными полями 60 кВ/см показал, что в СПК трещинообразования не

наблюдалось. Количество циклов переключения поляризации N при этом составляло от 10^3 до 10^4 . При увеличении числа циклов переключения поляризации до значений, превышающих 10^4 , наблюдалось начало процессов трещинообразования. Трещины образовывались на поверхностях образцов и далее распространялись внутрь образца по межзеренным промежуткам. Графики результатов рентгенографических исследований показаны на рисунках 3.14 и 3.15.

Зависимости от количества циклов переключения N размеров областей когерентного рассеяния D_{001} (ось тетрагональной ячейки расположена перпендикулярно плоскости элемента), D_{100} (ось тетрагональной ячейки расположена в плоскости элемента), отношения D_{100}/D_{001} и степени переориентации областей когерентного рассеяния относительно плоскости элемента η приведены на рисунке 3.14.

Относительные изменения микродеформаций $\Delta d/d_{100}$ и $\Delta d/d_{001}$ в зависимости от количества циклов переключения N показаны на рисунке 3.15.

Анализируя полученные зависимости, мы видим заметные отличия размеров ОКР по осям $[100]$ и $[001]$, что говорит о том, что области когерентного рассеяния имеют форму в виде диска. Отношение диаметра области когерентного рассеяния по оси a к ее толщине по оси c составляет 3:1. Увеличение количества N циклов переключения приводит к тому, что размеры области когерентного рассеяния становятся меньше. Этот процесс, в свою очередь, сопровождается изменением объемного роста дефектных границ между ОКР, а значит и на концентрацию дислокаций.

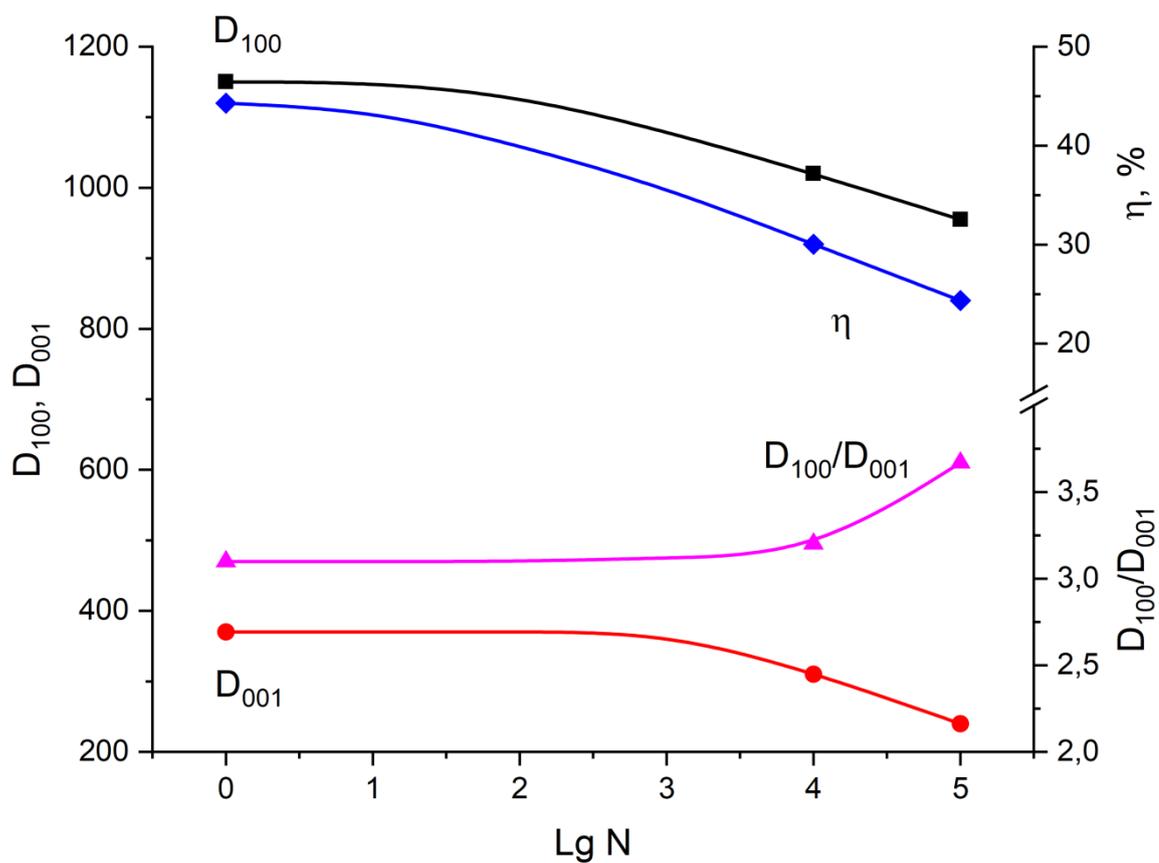


Рисунок 3.14 - Зависимости от количества циклов переключения N степени переориентации областей когерентного рассеяния относительно плоскости элемента η и размеров областей когерентного рассеяния D_{hkl} керамики ПКР-70 при концентрации модификатора Nb_2O_5 в 1%

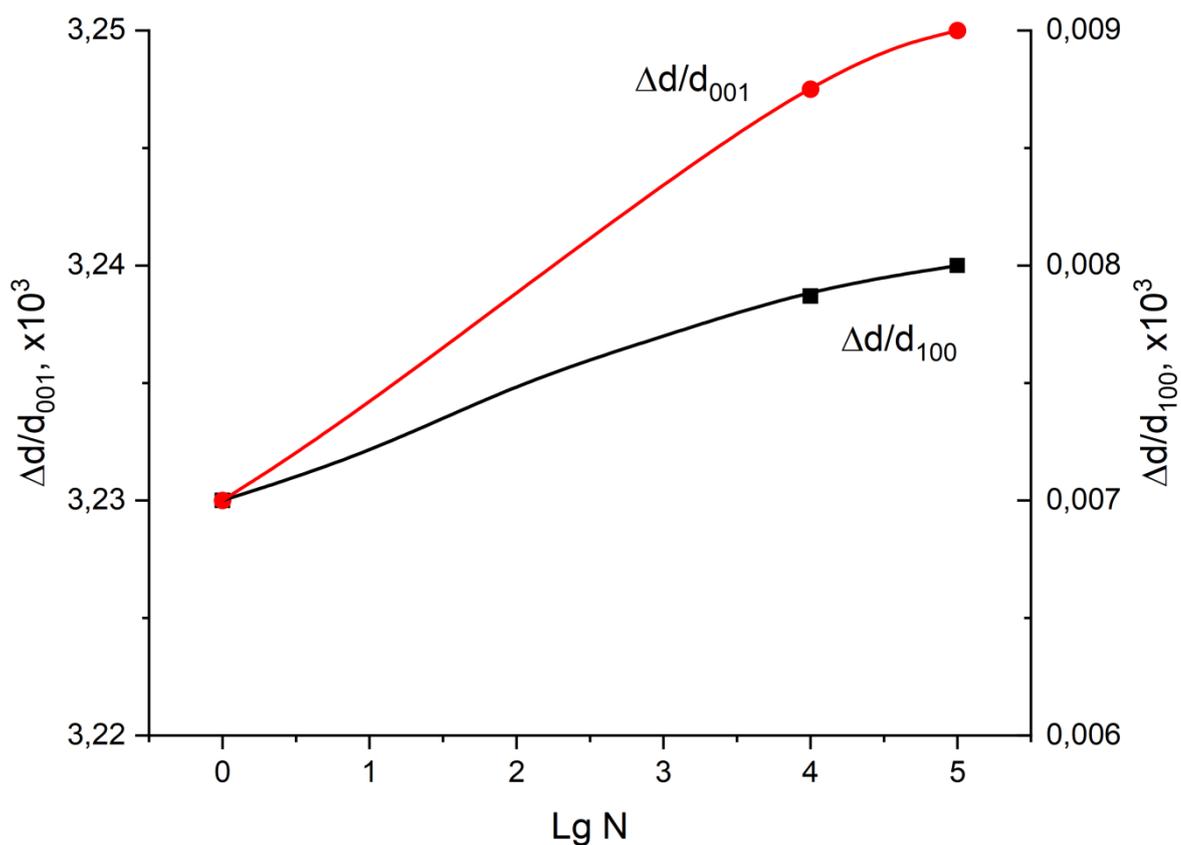


Рисунок 3.15 - Относительные изменения микродеформаций $\Delta d/d_{100}$ и $\Delta d/d_{001}$ в зависимости от числа N циклов переполаризации керамики ПКР-70.

Концентрация модификатора Nb_2O_5 в керамике 1%

Результаты исследования показали, что перестройка системы ОКР происходит путем разворота осей вдоль направления приложенного поля от нормали к поверхности. А значит, распределение областей когерентного рассеяния из первоначального изотропного переходит в анизотропное. При воздействии многократным переключением поляризации увеличивается вероятность появления ошибки среднеквадратичного смещения атомов и упаковки, что приводит к увеличению концентрации сопровождающих дислокации точечных дефектов.

Мы сравнили полученные рентгенографические и пьезоэлектрические данные для модифицированной керамики ПКР-70, изготовленной по обычной технологии, и горячепрессованной ПКР-70 и выяснили, что изменения величин D_{100}/D_{001} , $\Delta d/d_{100}$ и $\Delta d/d_{001}$ и анизотропия пьезоэлектрического эффекта взаимосвязаны между собой. Для этих материалов рост анизотропии пьезоэффекта приводит к увеличению этих величин, а снижение анизотропии к их уменьшению. При этом, после воздействия постоянным полем $E_{\text{п}} \geq 60$ кВ/см при $T = 160$ °С с выдержкой 30 минут на образцы ПКР-70 проявляются аналогичные дефектные структурные изменения элементов, что приводит к росту анизотропии пьезоэффекта.

Сопоставление размеров областей когерентного рассеяния и элементов поверхности травления кристаллитов (90-градусных доменов) показало, что они одного порядка величины. Известно [143], что 90-градусные доменные стенки в кристаллитах ориентируются предпочтительно в плоскостях с нормалью с минимальным углом отклонения от вектора напряженности электрического поля. В условиях воздействия сильного электрического поля, при вызванном этим полем электромеханическом воздействии на кристаллиты пьезокерамики, устойчивой двойниковой структурой может быть структура, состоящая из двойниковых слоев, ограниченная, например, плоскостями (110) при направлении электрического поля по [110]. Тогда вектора спонтанной поляризации в слоях будут направлены по принципу «голова к хвосту» по [001] и [010].

Рентгенографические исследования свидетельствуют об их совпадении по размерам и ориентации с двойниковыми структурами, возникающими в пьезокерамике под действием сильного переменного или постоянного электрического поля. Данные слоистые структуры двойников имеют повышенную анизотропию пьезосвойств, поскольку продольный пьезоэффект слоев суммируется, а поперечный компенсируется, поскольку изменяет знак при переходе от слоя к слою. В результате получается эффект, напоминающий эффект «доменного зажатия». Появление и возрастание концентрации данных

структур приводит к увеличению анизотропии пьезосвойств образцов. Существенное уменьшение механической добротности образцов, видимо, обусловлено накоплением структурных дефектов, в том числе и не 180-градусных доменных стенок.

Корреляция между анизотропией пьезосвойств и параметром δ , возникающая в результате воздействия не является случайной, а обусловлена эффективностью данного воздействия. При росте δ увеличивается кристаллографический сдвиг. Возникающие процессы двойникования-раздвойникования при условии преодоления предела упругости приводят к накоплению дефектов. При этом данные процессы формируют устойчивые двойниковые структуры. Косвенно это подтверждается наличием существенного разброса механической добротности и анизотропии пьезоэффекта у образцов ПКР-70.

Очередной эксперимент был проведен с материалом ПКР-70, изготовленным по обычной технологии для того, чтобы изучить, как изменяются его свойства в зависимости от количества переходов при многократной поляризации через точку Кюри. В качестве экспериментальных образцов были использованы элементы толщиной 1 мм и диаметром 19 мм. Образцы покрывались монель-металлом в качестве электрода толщиной, которая не влияет ни на резонансные частоты элемента, ни на его прочность (единицы микрон). Монель-металл наносится на образцы при температурах, не превышающих точку Кюри. Этим он выгодно отличается от серебряносодержащей пасты, которую надо наносить путем вжигания, что может исказить результаты эксперимента при циклических фазовых переходах через точку Кюри при нагреве образцов на максимальной температуре.

Еще один аргумент в пользу электрода из монель-металла - он наносится в вакууме, тогда как, например, никелевые электроды наносятся методом химического никелирования. Наличие воздуха или иной примеси в порах образца при температурном воздействии на него может привести к появлению структурных дефектов в материале. Методика проведения данного

эксперимента описана в разделе 2 диссертации (пункт 2.5.2). Контрольные измерения проводились после 3, 6, 9, 15 и 25 фазовых переходов. Результаты исследования показаны на рисунке 3.16.

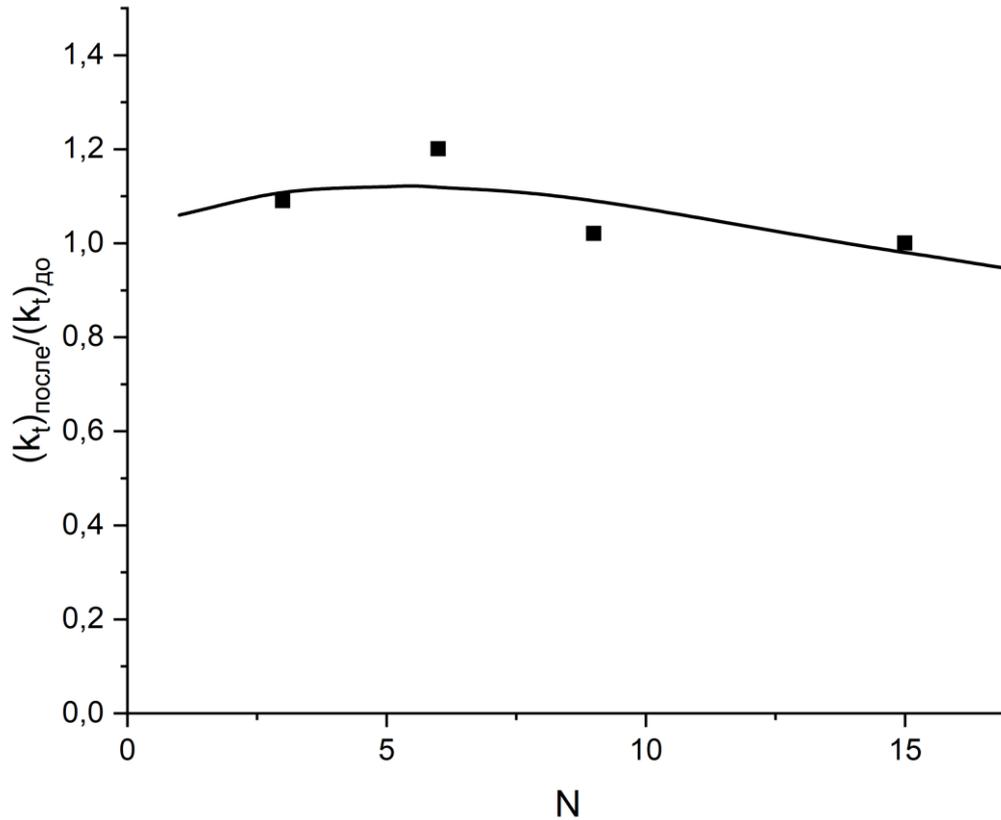


Рисунок 3.16 - Зависимость отношения коэффициентов электромеханической связи $(k_t)_{\text{после}} / (k_t)_{\text{до}}$ для продольных колебаний от числа фазовых переходов N

Мы можем говорить о разной природе структурных дефектов, вызванных фазовопереходной усталостью и процессом спекания, что подтверждается наличием в области 6 - 9 фазовых переходов отчетливого максимума коэффициента электромеханической связи k_t (рис. 3.16). Этот рост объясняется тем, что в процессе изготовления материала в результате термоциклирования происходит очистка материала от дефектов.

В дальнейшем, накопившиеся во время воздействия в керамике дефекты препятствуют росту коэффициента электромеханической связи k_t , вызывая его уменьшение. Индикатором дефектности материала нами был выбран коэффициент электромеханической связи k_t , являющийся одной из энергетических характеристик электромеханических колебаний элемента - при уменьшении дефектов k_t растет, а при увеличении дефектности k_t падает. Это связано с тем, что дефекты поглощают или рассеивают энергию электромеханических колебаний.

Полученные результаты позволили нам сформулировать следующие выводы:

В образцах ПКР-70 анизотропия пьезоэлектрического эффекта стремится к бесконечности в результате воздействия постоянного электрического поля (поляризации) более 5 кВ/мм, сопровождается резким ростом акустической эмиссии и дилатационным минимумом.

Воздействие сильными электрическими полями приводит к образованию анизотропной системы трещин в ПКР-70, которые направлены, в основном, вдоль поля поляризации, что приводит к появлению в керамике композитоподобных структур и, таким образом, к бесконечной анизотропии.

Добавление оксидов ниобия, алюминия и олова в качестве модификаторов в керамику ПКР-70 ослабляет процесс образования трещин, а при воздействии на материал постоянными электрическими полями его анизотропия остается конечной.

При воздействии на модифицированный 1% оксидами олова и ниобия ПКР-70 многократной циклической реполяризацией у материала появляется бесконечная анизотропия пьезоэлектрического эффекта. Росту коэффициента электромеханической связи k_t у элементов ПКР-70 в районе 3 - 6 циклов воздействия способствует влияние фазовопереходной усталости, последующие воздействия вызывают уменьшение коэффициента k_t .

3.3 Влияние воздействия многократным переключением поляризации на анизотропию пьезоэффекта некоторых пьезокерамик на основе ЦТС

Резонансные максимумы и антирезонансные минимумы амплитудно-частотной характеристики реального элемента обычно соответствуют всем типам колебаний, таким как толщинные, соответствующие продольным модам пьезоэлемента, радиальные, соответствующие поперечным модам колебаний, кроме того, зачастую также присутствуют изгибные и связанные моды [116, 144, 145].

В основной массе технических применений пьезоэлементов используется только одна мода колебаний, при этом подавляющее большинство реальных пьезоэлементов обладают несколькими модами, которые в этом случае следует признать паразитными, поскольку они, с одной стороны, не несут никакой полезной нагрузки, а с другой, могут нанести ущерб рабочим характеристикам устройства. В ряде случаев наличие таких мод никак не сказывается на работе устройства. Обычно так происходит в высокочастотных резонансных системах, таких как ультразвуковые резонаторы, излучатели синусоидального сигнала и др., которые работают в узкой полосе частот, что позволяет разделить полезные и паразитные моды [130, 146].

В ряде других случаев наличие паразитных или неосновных мод колебаний, а также высокочастотных обертонов основной или рабочей моды способно существенно снизить качественные характеристики устройства. В частности, данные моды генерируют реверберационные шумы в ультразвуковых преобразователях, отрицательно влияющие на энергетические характеристики рабочей моды колебаний. Особенно актуально в настоящее время это для низкочастотных ультразвуковых преобразователей, обладающих широкой полосой рабочих частот. Наличие паразитных мод колебаний в рабочей полосе частот способно существенно ухудшить характеристики преобразователя и отрицательно влиять на такие характеристики ультразвукового сигнала как амплитуда, длительность, отсутствие паразитных

всплесков сигнала и др. Поэтому для широкополосных применений полезно использовать пьезоэлементы с высокой анизотропией пьезоэффекта, в которых ярко выраженной была бы только одна мода колебаний, а остальные были бы подавлены или, в идеале, вовсе отсутствовали. Поэтому существует интерес к изучению как самих анизотропных материалов, так и к воздействиям, способных изменить анизотропию образцов неанизотропных материалов. Воздействие электрическим полем высокой интенсивности способно влиять на анизотропию некоторых пьезоматериалов.

Как было отмечено выше, анизотропию пьезоэффекта можно оценивать так же и через энергетические характеристики, такие как коэффициенты электромеханической связи радиальной и толщинной мод колебаний. Как уже было указано, анизотропными можно считать материалы, у которых отношение этих коэффициентов превышает значение 3. Как указано в разделе 1 из литературных данных следует, что высокой анизотропией пьезомодулей, а, следовательно, и коэффициентов электромеханической связи обладают пьезоматериалы, диэлектрические проницаемости кристаллитов которых, напротив, обладают малой анизотропией. Одним из пьезоматериалов, удовлетворяющих данному условию, является СПК на основе PbTiO_3 . Кроме того, реальная анизотропия образцов той или иной пьезокерамики может зависеть от степени поляризованности, доменной структуры кристаллитов, дефектов и других условий.

Поляризация путем приложения постоянного электрического поля высокой напряженности является наиболее существенным воздействием, влияющим на степень поляризованности СПК. Также поляризация способна вызывать перестройку доменной структуры СПК. Способы и режимы поляризации в постоянном поле указаны в разделе 2 настоящей работы.

Еще одним воздействием, которое может изменить как степень поляризованности СПК, так и ее доменную структуру является многократная циклическая реполяризация. При данном процессе доменная структура кристаллитов в СПК формируется несколько по-другому. В работе [147]

на примерах образцов пьезоматериалов ПКР-7М и ЦТС-19 показан процесс, названный «формовкой». Это совокупность процессов, которые происходят в пьезокерамике при многократной циклической переполяризации. Число циклов переполяризации менялось от 500 до 1500. Было показано, что в этом случае в образцах материала ЦТС-19 формируются не 180-градусные доменные структуры, поперечно ориентированные относительно поляризующего поля. Переполяризация происходит путем переключения 180-градусных доменов в сравнительно больших областях, которые отделены друг от друга сегнетоэластическими стенками. Примерно так же данный процесс происходил и у ПКР-7М. У него также образуется структура не 180-градусных доменов, которые ориентированы перпендикулярно к поляризующему полю.

В другой работе [148] освещены процессы, которые происходят в материале при 10^3 - 10^6 циклах переполяризации. Исследование многократной циклической переполяризации продемонстрировало тот факт, что данное воздействие способно не только изменять доменную структуру образцов, но и способно заметным образом влиять на анизотропию их пьезосвойств. Этим обосновывается выбор такого воздействия в качестве инструмента влияния на анизотропию СПК.

В данном разделе приведены исследования влияния воздействия циклической переполяризации на электромеханические свойства имеющих широкое применение пьезоматериалов.

В первую очередь внимание уделялось изменению анизотропии их пьезосвойств. Следует признать, что процесс поляризации является одним из сильнейших воздействий, которое способно нивелировать последствия других воздействий на доменную структуру образцов. В том числе, поляризация способна нивелировать последствия влияния циклической переполяризации. Поэтому электромеханические свойства образцов, в том числе и анизотропия пьезоэффекта, измерялись по остаточной поляризации.

Остаточная поляризация практически постоянно появляется при быстром отключении переключающего поля, поскольку нулевая поляризация может возникнуть только в том случае, когда это можно увидеть на петле гистерезиса, то есть всего в двух точках на графике. Это означает, что вероятность того, что при резком отключении поля поляризация окажется нулевой или близкой к нулевой достаточно мала. В том случае, когда образец имеет хорошо сформированную петлю гистерезиса с формой, близкой к прямоугольной, то в этом случае велика вероятность того, что поляризация будет приближена к максимально возможной.

В качестве примера рассмотрим график реальной петли гистерезиса образца материала ПКР-1, который приведен на рис. 3.17. При помощи этого графика можно оценить вероятность сохранения поляризации при отключении напряжения в пределах от 90 до 100% от максимальной. Ее можно представить как отношение проекции суммы отрезков АВ и CD к проекции отрезка AD на ось E_k . Данная вероятность оказывается равной $(1697 + 707)/2828 = 0.85$. Следовательно, вероятность того, что остаточная наполяризованность будет близка к максимальной достаточно велика.

Исследование образцов по такой методике требует учета зависимости анизотропии их пьезосвойств от степени наполяризованности. Измерения данной величины показали, что при снижении наполяризованности в два раза от максимальной анизотропия образцов изменяется только на 20%. Подобное изменение существенно уступает аналогичному изменению анизотропии образцов, подвергнутых воздействию циклической переполаризации.

Для экспериментов были отобраны образцы из пьезоматериала ПКР-1, его анизотропия пьезоэффекта, измеренного по отношению коэффициентов электромеханической связи радиальной и толщинной мод колебаний при обычных режимах поляризации, составила 0.81; ПКР-7М с аналогичной анизотропией, равной 0.73 и ПКР-8 с анизотропией 0.78 [1]. Также исследовался промышленный материал ЦТС-19, у которого она составила 1. Параметры данных материалов приведены в разделе 2 (табл. 2.5).

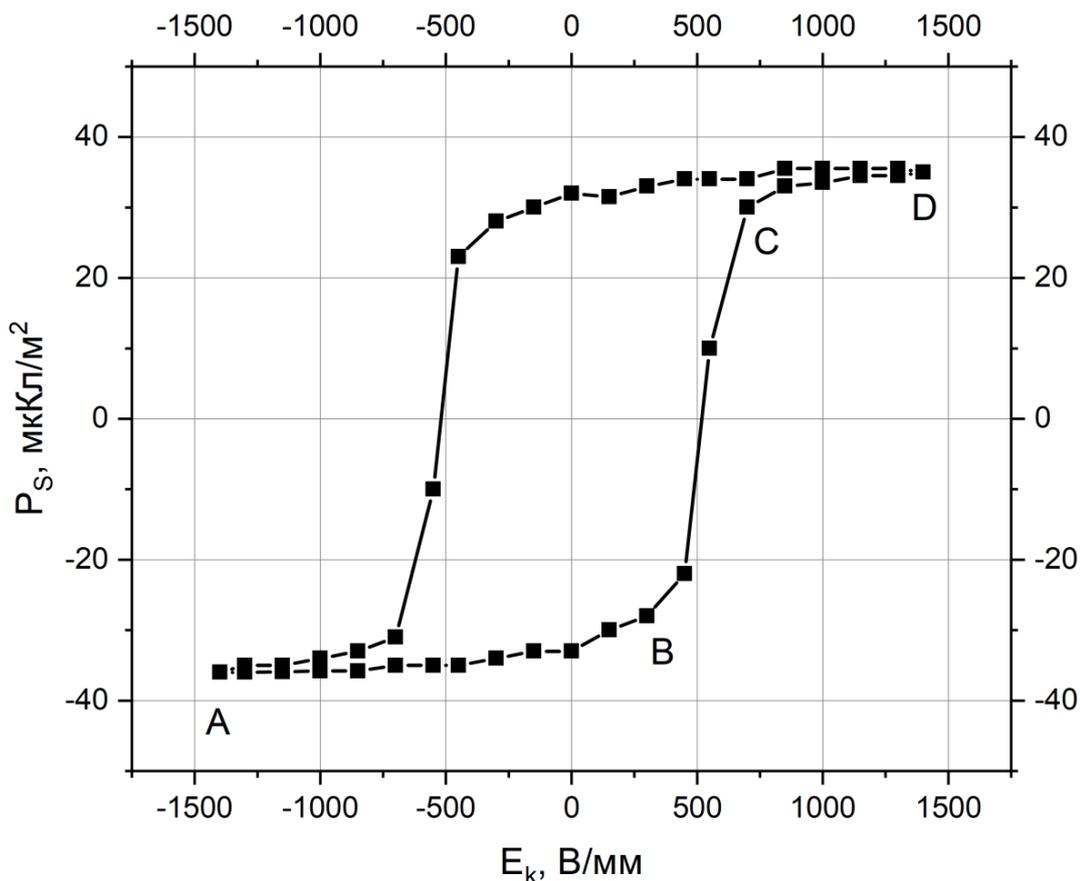


Рисунок 3.17 - Экспериментальная петля гистерезиса одного из образцов, изготовленного из СПК ПКР-1

Выбор такого набора пьезоматериалов был сделан по следующим причинам: СПК ПКР-1 и ПКР-7М являются сегнетомягкими материалами, ЦТС-19 пьезоматериалом средней жесткости, а ПКР-8 относится к сегнетожестким материалам. При этом, относительные диэлектрические проницаемости пары сегнетомягких материалов ПКР-7М и ПКР-1 находятся на противоположных концах интервала значений для системы ЦТС. В частности, ПКР-1 имеет относительную диэлектрическую проницаемость, равную $\epsilon_{33}^{\sigma} = 650$, это одно из минимальных значений, в то время как ПКР-7М имеет $\epsilon_{33}^{\sigma} = 5500$, то есть одно из самых высоких значений. Данные материалы располагаются в морфотропной области, но ПКР-7 находится вблизи границы с тетрагональной фазой, а ПКР-1 - с ромбоэдрической, а ЦТС-19 и ПКР-8 - в

тетрагональной фазе. Поэтому, можно с уверенностью сказать, что данные материалы охватывают большую часть области значений характеристик пьезоматериалов на основе ЦТС. Образцы изготавливались в форме дисков толщиной 1 мм и радиусом 5 мм.

Для определения контрольных значений анизотропии пьезосвойств образцы поляризовались в режимах, описанных в разделе 2. Затем данные образцы пьезоматериалов подвергались многократной циклической переполаризации в полях, которые вдвое превышали соответствующие значения коэрцитивных полей. Методика также описана в разделе 2. Частота переполаризации составляла 50 Гц, количество циклов переключения - 10^4 , 10^5 , 10^6 . После переполаризации измерялись значения коэффициентов электромеханической связи радиальных и толщинных мод колебаний k_p и k_t от количества циклов изменения поляризации N . На основании этих данных строились зависимости изменения анизотропии образцов в результате воздействия. Далее показаны результаты измерений по каждому конкретному материалу.

ПКР-1

Материал находится в морфотропной области рядом с ромбоэдрической границей. Значение коэрцитивного поля составляет $E_k = 600$ В/мм. На этом основании данную СПК можно причислить к сегнетомягким пьезоматериалам. Однородный параметр деформации имеет значение $(\delta) = 0.0055$.

Исследования выявили, что в результате воздействия циклической переполаризацией наиболее значительный рост анизотропии пьезосвойств наблюдается именно у данного материала. Результаты исследований приведены на рисунке 3.18.

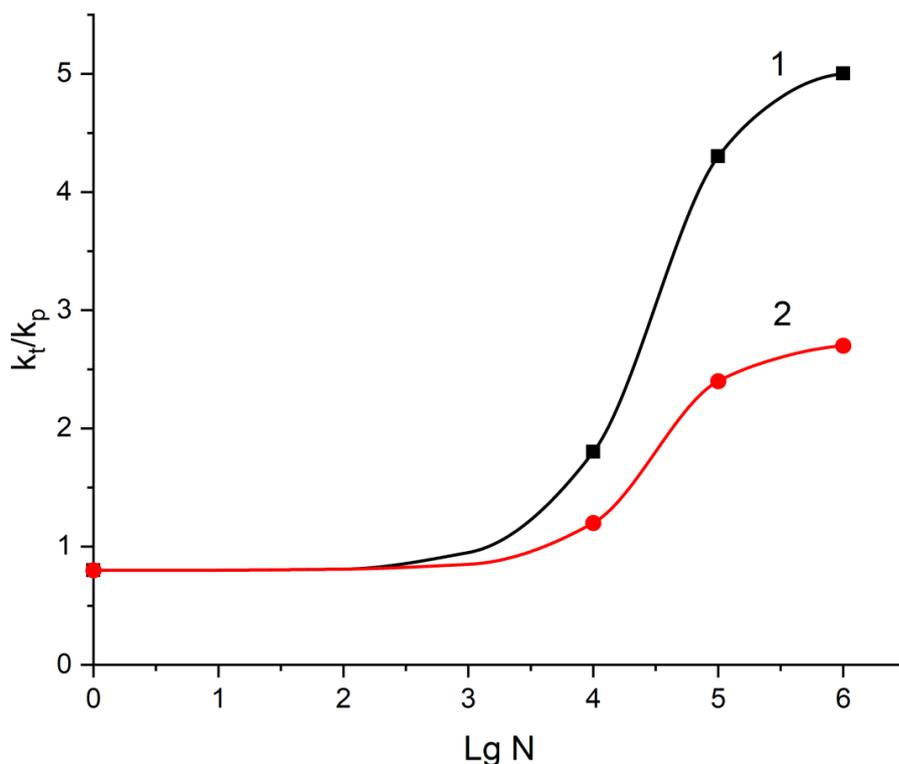


Рисунок 3.18 - ПКР-1: зависимость анизотропии k_t/k_p от числа циклов переключения поляризации N . 1 - измерения проводились при остаточной поляризации, 2 - измерения проведены после дополяризации

На графиках показаны изменения анизотропии пьезосвойств (k_t/k_p), измеренной как отношение коэффициентов электромеханической связи продольной и планарной мод колебаний. По оси абсцисс отложен десятичный логарифм значений числа циклов переполяризации. Из графиков видно, что уже при $\lg N$ равном 4, что соответствует числу циклов переключения поляризации 10^4 , данная анизотропия достигает 1.9. При росте числа переключений еще на порядок эта величина возрастает до четырех, что говорит о том, что данный образец материала можно отнести к анизотропным. Следовательно, для пьезоматериала ПКР-1 можно сделать вывод, что у подвергнутых многократной циклической переполяризацией образцов данного материала наблюдается существенный рост анизотропии пьезосвойств. Также

из рисунка 3.18 видно, что последующая поляризация в постоянном поле снижает анизотропию пьезоэффекта подвергнутых переполаризации образцов ПКР-1.

Предположительно, некоторая обратимость результатов воздействия после дополяризации в постоянных полях вызвана изменением доменной структуры. Также у данного материала замечен рост коэффициента Пуассона ν от исходных 0.36 до 0.44 при максимальном воздействии, что можно увидеть на рисунке 3.19. Вероятно, этот эффект может быть связан с ростом числа дефектов при увеличении количества циклов переполаризации.

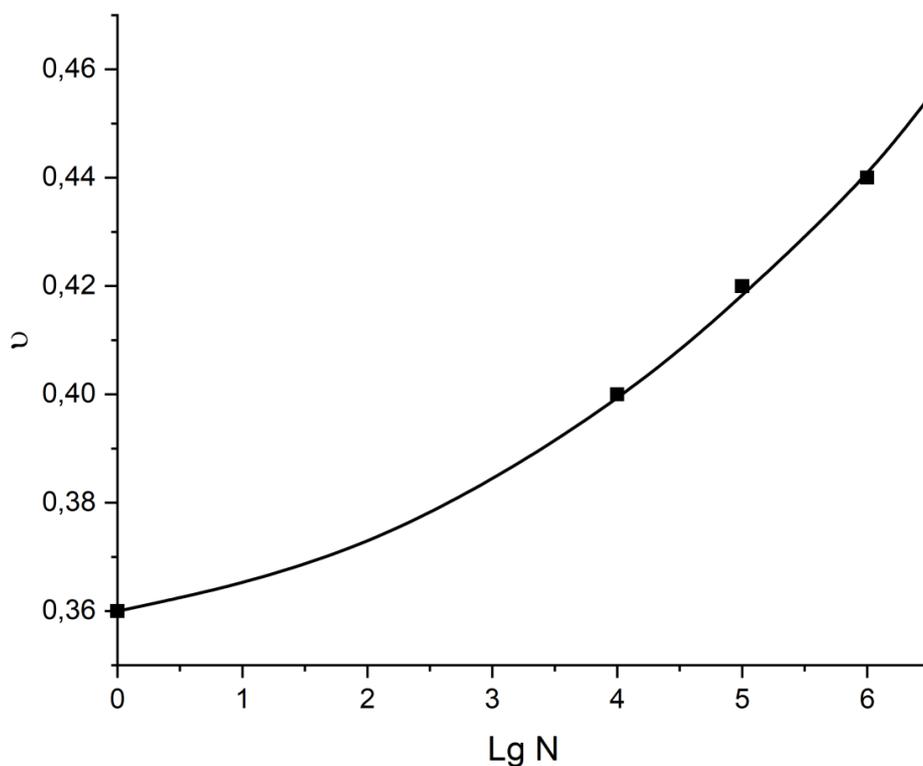


Рисунок 3.19 - ПКР-1: график зависимости коэффициента Пуассона ν от числа циклов переключения поляризации N

ПКР-7М

Материал $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - \text{PbW}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3 - \text{PbSb}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_3$ находится в морфотропной области на границе с тетрагональной фазой. Данная СПК относится к сегнетомягкой системе с малыми значениями электроотрицательности, принадлежащих данной системе элементов (Li, Sb, Mg, W), с большим количеством компонентов и наличием стронция в качестве сегнетомягкого модификатора. Он обладает структурой атомной решетки, относящейся к морфотропной области вблизи окрестности тетрагональной фазы. Отличается высокими значениями как относительной диэлектрической проницаемости, так и значительными величинами пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи. Однородный параметр деформации составляет $\delta = 0.007$. Данный материал оказался несколько более устойчив к воздействию циклической переполяризации по сравнению с ПКР-1. Тем не менее, у него также наблюдается значительный рост анизотропии образцов в результате указанного воздействия.

Влияние многократного циклического переключения поляризации на анизотропию образцов данного материала показаны на рисунке 3.20.

Из рисунка следует, что анизотропия монотонно растет при увеличении числа циклов переполяризации и достигает значения 1.9 при количестве циклов $N = 10^5$. Такие значения анизотропии не позволяют отнести обработанные данным образом образцы к анизотропным, но фактически двукратный рост анизотропии способен существенно расширить сферу применения данной СПК.

Следует отметить, последующая дополяризация, так же, как и в случае с ПКР-1, уменьшает анизотропию образцов данного материала. Изменения коэффициента Пуассона в результате воздействия не зафиксировано.

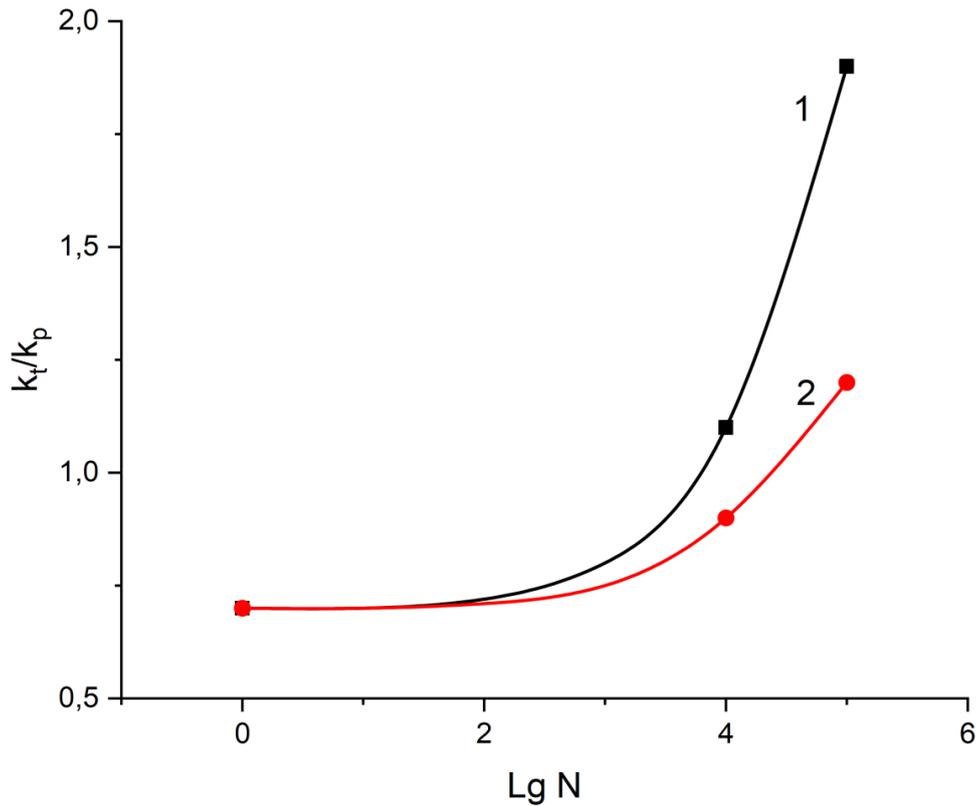


Рисунок 3.20 - ПКР-7М: Зависимость анизотропии k_t/k_p от числа циклов переключения поляризации N .

1 - измерения проводились при остаточной поляризации, 2 - измерения проведены после дополяризации

ЦТС-19

Данный материал является пьезоматериалом средней жесткости. Относительно высокие значения его пьезосвойств в сочетании с технологичностью делают этот материал наиболее распространенным в России и СНГ. У образцов данного материала, подвергнутых циклической переполаризации, также наблюдается рост анизотропии при увеличении числа циклов, однако этот рост менее значителен, чем у сегнетомягких материалов (рис. 3.21).

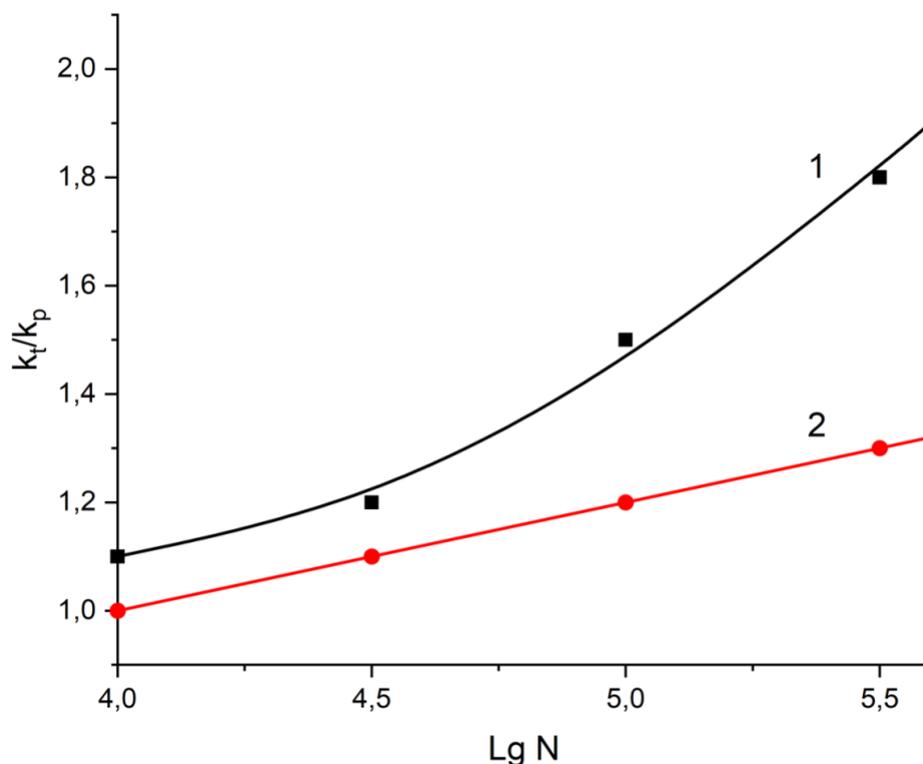


Рисунок 3.21 - Зависимость анизотропии k_t/k_p от числа циклов переключения поляризации N .

1 - измерения проводились при остаточной поляризации, 2 - измерения проведены после дополяризации

Здесь также наблюдается рост анизотропии пьезокерамики при увеличении количества циклов переполаризации, а ее последующее снижение происходит после процесса дополяризации (рис. 3.21). Соотношение коэффициентов электромеханической связи (k_t/k_p) возрастает до значения 1.8 при количестве циклов переполаризации $N = 10^{5.5}$. При этом, график 2 на рисунке, в отличие от аналогичных графиков для сегнетомягких пьезокерамик, возрастает практически линейно. Вероятно, это можно объяснить незначительностью изменения величины k_t/k_p в результате воздействия, которая не позволяет четко выявить характер данной кривой.

ПКР-8

Является сегнетожестким пьезоматериалом, имеет высокую механическую добротность и малый тангенс угла диэлектрических потерь, средние значения тензора диэлектрических проницаемостей и довольно высокие значения пьезосвойств. Имеет четырехкомпонентный состав $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$. Находится в тетрагональной области вблизи границы с морфотропным переходом.

Материал оказался достаточно устойчивым к воздействию многократной циклической реполяризации. На рисунке 3.22 показана зависимость анизотропии ПКР-8 от числа циклов реполяризации. Из рисунка следует, что при увеличении количества циклов N анизотропия ПКР-8 практически не изменяется.

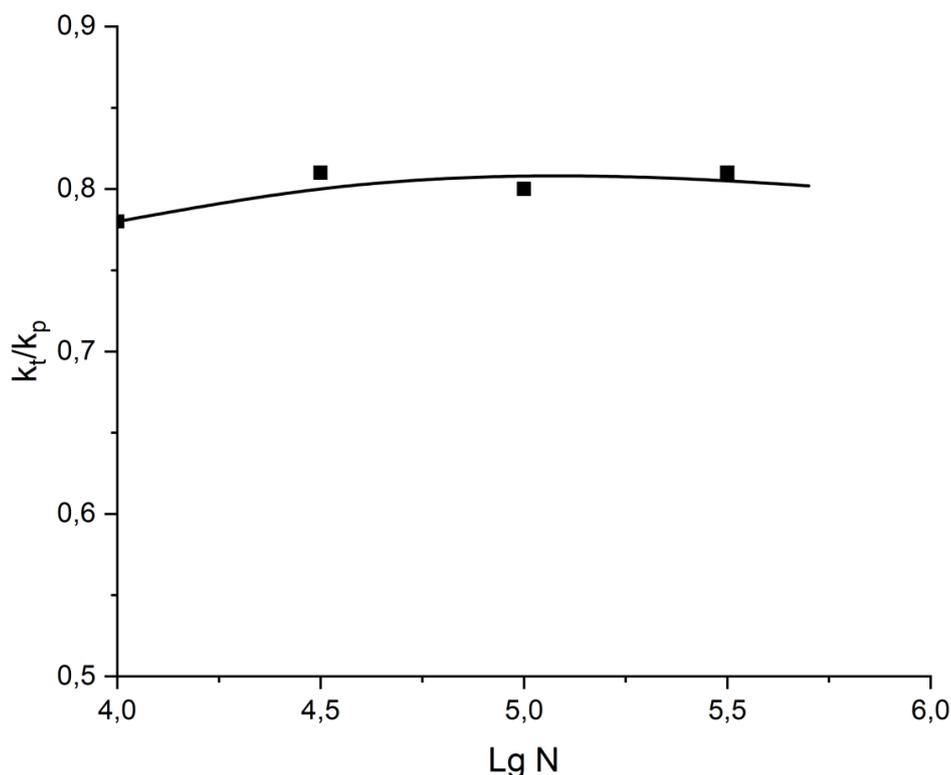


Рисунок 3.22 – График зависимости отношения k_t/k_p от числа циклов реполяризации N для материала ПКР-8

Исходя из приведенных выше исследований, можно утверждать, что воздействие многократным циклическим переключением поляризации на пьезокерамику различных составов по-разному влияет на их анизотропию. Симметрия составляющих пьезокерамику кристаллитов представляет собой наиболее существенное различие между СПК различных составов. Симметрия твердых растворов системы ЦТС может быть как тетрагональной, так и ромбоэдрической [149], также твердый раствор указанной системы может принадлежать к морфотропной области [150 - 153].

Поэтому, для выявления наиболее важных факторов, способных существенно влиять на рост или другое изменение анизотропии пьезосвойств при исследуемом воздействии, важно было изучить влияние этого воздействия на систему твердых растворов, обладающих различной симметрией, но при этом похожих по химическому составу. И если бы при этом входящие в систему таких твердых растворов составы имели бы близкие значения величин поляризации и коэрцитивных полей, то это бы существенно упростило такое исследование. С учетом всех этих факторов, были изучены ТР системы PbZrO_3 - $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ + Ta_2O_5 , состоящей из шести компонентов. Содержание титаната свинца изменялось от 29.0 до 36.0 мол.% с шагом от 0.5 до 5.0 мол.% в зависимости от концентрационных интервалов компонентов системы.

Целью исследования было изучение влияния циклической переполаризацией на имеющую морфотропную область систему ТР на основе ЦТС. Объектами исследования являлись образцы СПК данной системы в виде дисков толщиной 1 мм и радиусом 5 мм с электродами из воженного серебра. Образцы подвергались воздействию многократным циклическим переключением поляризации. После эксперимента проводилось сравнение анизотропии образцов после воздействия с предварительно измеренной анизотропией. Результаты этого сравнения показаны на рисунке 3.23.

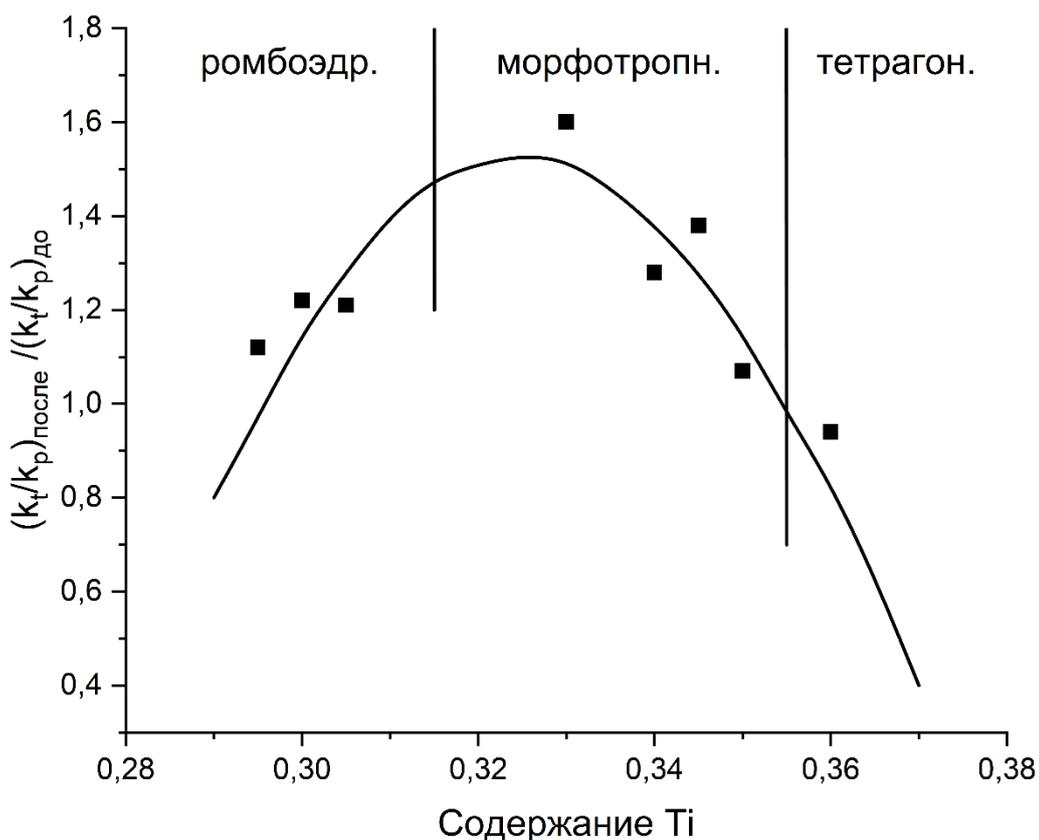


Рисунок 3.23 - Относительное изменение анизотропии пьезоэффекта k_t/k_p системы TP $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbW}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5$ в результате воздействия циклом переключений перепольаризации $N=10^5$

По результатам исследования установлено, что в наибольшей степени наблюдаются изменения анизотропии образцов, находящихся в морфотропной области со смещением к границе с ромбоэдрической фазой. Также следует отметить, что характер изменения анизотропии пьезосвойств образцов в зависимости от состава менялся на противоположный - если до воздействия на морфотропную область приходился минимум анизотропии пьезосвойств, то после - там находился максимум.

3.4 Влияние изменения доменной структуры на анизотропию пьезокерамики

Для того чтобы определить, что же происходит с образцами СПК в процессе переполяризации, рассмотрим доменные структуры всех исследуемых типов пьезоматериалов (ПКР-7М, ПКР-1, ЦТС-19, ПКР-8) до поляризации.

Доменная структура ПКР-1 до поляризации состоит, в основном, из 180-градусных доменов при возможном незначительном вкраплении не 180-градусных двойников [148].

Неполяризованный ПКР-7М также состоит из 180-градусных доменов, однако двойниковые структуры в этом пьезоматериале полностью отсутствуют.

Пьезоматериал ЦТС-19 обладает более развитой доменной структурой, которая характеризуется наличием тонкослоистых серий не 180-градусных доменов, имеющих размеры от 20 до 50 нм, сосуществующих с более крупноразмерной 180-градусной доменной структурой, имеющей характерные размеры 2 - 3 мкм [147].

Доменная структура неполяризованного ПКР-8 характеризуется наличием групп слоистых двойниковых структур, которые расположены хаотически [148].

Пьезокерамика является твердым телом, которое состоит из кристаллитов и межкристаллитной прослойки, жестко связывающей кристаллиты между собой [148, 154, 155]. При фазовом переходе из непьезоэлектрической парафазы в обладающую поляризацией сегнетофазу происходит спонтанная деформация кристаллитов. В частности, тетрагональные кристаллиты увеличиваются в одном измерении и уменьшаются в двух других. Это порождает механические напряжения внутри пьезокерамики. Если возникшие напряжения оказываются ниже второго предела упругости, то упруго-напряженное состояние кристаллитов сохраняется. Если же этот предел будет превышен, то кристаллиты двойникуются [148]. Такое двойникование как бы убирает одно независимое измерение деформации, и деформация становится «полоской». Вторичное двойникование превращает ее в «линейную» [156].

В работе [156] определено, что собственная деформация превращения кристаллитов при вторичном двойниковании является одноосным сжатием или растяжением вдоль одной из основных осей. При этом она пропорциональна объемному дефекту превращения. В кристаллах системы перовскита данный объемный эффект превращения незначителен, поэтому кристаллиты после вторичного двойникования практически сохраняют исходную форму. Это снимает механические напряжения, возникающие при фазовом переходе. При этом минимум таких напряжений соответствует системе бесконечно малых вторичных двойников. Определенные размеры двойников в кристаллитах определяются соотношением между упругой энергией в кристаллитах и энергией доменных стенок [155 - 158].

Появлению антипараллельных доменов могут способствовать нескомпенсированные поляризационные заряды. Зачастую скорость развития фазовых переходов опережает процессы экранирования, поэтому экранирующие заряды не могут полностью препятствовать появлению антипараллельных доменов, а способны только сводить к минимуму остаточные поля. Поэтому неполяризованная сегнетомягкая керамика в начальном виде состоит из 180-градусных доменных структур. Это означает, что в таких материалах кристаллиты находятся в упруго-напряженном состоянии. Об этом косвенно свидетельствуют регулярные разрушения образцов ПКР-1 и ПКР-7М, которые происходят при фазовом переходе, сопровождающимся подачей высокого напряжения в процессе поляризации в воздушной среде. Это может быть обусловлено малыми величинами спонтанной деформации, что препятствует преодолению кристаллитами второго предела упругости.

В сегнетожестких и среднежестких пьезокерамиках двойниковая структура образуется уже в начальном неполяризованном состоянии, что существенно снижает внутренние механические напряжения. Ниже приведены структуры, которые образуются в данных пьезоматериалах при воздействии на них многократным переключением поляризации.

У ПКР-1 после 10^5 циклов воздействия наблюдается исчезновение 180-градусной доменной структуры, сопровождаемое ростом концентрации двойников. Обычно, это неразвитые клинья-двойники с лежащими на кристаллитных границах основаниями. Это свидетельствует о том, что вызывающие рост двойников механические напряжения накапливаются именно на межкристаллитных границах [148].

Примерно также ведет себя и ПКР-7М. У него также наблюдается исчезновение 180-градусной доменной структуры, сопровождаемое ростом концентрации двойников. И также возникают двойниковые клиновидной структуры. Соответственно, в обоих случаях клинья оказываются вытянутыми поперек направления поля внешнего воздействия [143, 148].

У ЦТС-19 исчезновение 180-градусной доменной структуры наблюдается в результате поляризации, как это было отмечено ранее в работе [143]. На ее месте появляются слоистые серии не 180-градусных доменов, а также сложные полосчатые двойниковые структуры.

У ПКР-8 после 10^5 циклов переполаризации уже существующая двойниковая структура трансформируется в более сложноорганизованную структуру с преобладанием элементов вторичного двойникования.

Проанализировав данные результаты, можно прийти к определенному выводу. Воздействие циклической переполаризацией почти одинаково воздействует на доменную структуру всех материалов. А именно - оно увеличивает на единицу порядок механической двойниковой структуры кристаллитов. 180-градусная доменная структура трансформируется в не 180-градусную, двойниковые механические доменные структуры, в свою очередь, трансформируются в структуру вторичных двойников. Также ранее было установлено [143, 148], что доменная структура изменяется уже в ходе «формовки» пьезокерамики при 10^4 циклах переполаризации.

Тем не менее, анизотропия образцов после 10^4 циклов переполаризации незначительно возрастает, как это следует из рисунков 3.17 - 3.21, однако, рост анизотропии увеличивается с увеличением порядка числа переключений с

4 до 5. Это означает, что «формовка» существенно влияет на доменную структуру образцов, но не на их анизотропию пьезоэффекта.

Частичное восстановление исходной анизотропии в материалах после дополяризации свидетельствует о неопределяющем вкладе в анизотропию пьезоэффекта указанных материалов процессов необратимого накопления дефектов. Поляризация пьезокерамики, если отвлечься от изменения характера доменной структуры, характеризуется процессом поворота векторов поляризации доменов в кристаллитах таким образом, чтобы угол между данным вектором и направлением вектора напряженности поляризующего поля был минимальным из всех возможных вариантов. Полной считается такая поляризация, при которой подобным образом удастся развернуть все домены. Поскольку вектора поляризации доменов изначально расположены хаотично, то полная поляризация пьезокерамики всегда оказывается меньше поляризации монокристалла одного с ней состава.

Для тетрагональной пьезокерамики максимальное значение поляризации может достигать 0.83 от поляризации монокристалла соответствующего состава [155]. Для ромбоэдрической пьезокерамики это значение несколько выше и оказывается равным 0.866 [155]. Однако в изготовленных реальных образцах пьезокерамики этот показатель оказывается значительно ниже и не достигает 50% в сильном поддерживающем поле, а без поля составляет всего 20 - 35% [155]. Следовательно, можно сказать, что образцы реальных пьезоматериалов состоят из двух доменных подсистем, одна из которых переключается под воздействием поляризующего поля, другая - нет. Этот факт, несомненно, способен существенно влиять на анизотропию пьезокерамики.

В уже упомянутой работе [155] представлен геометрико-статистический образ пьезокерамики до поляризации. Это сфера единичного радиуса, от центра которой к ее поверхности идут вектора поляризации, концы которых покрывают сферу с равномерной плотностью. Эта сфера была определена как сфера ориентаций. Для неполяризованной пьезокерамики в тетрагональной фазе она имеет симметрию $\infty/\infty m$ [158]. Данная модель пренебрегает

возможной разностью величин векторов спонтанной поляризации доменов, которая неизбежно появляется вследствие возникающих при фазовом переходе внутренних механических напряжений.

Для поляризованной СПК геометрико-статистический образ также определяется как сфера единичного радиуса, но при этом плотность векторов поляризации в различных точках сферы будет разной при симметрии ∞m . Благодаря такой симметрии, вместо геометрико-статистического образа в виде сферы для реальной СПК, можно рассматривать ее срез по m без потери информации.

Представим пьезокерамику с кристаллитами, которые до поляризации состоят только из структур 180-градусных доменов. Это вполне реальное предположение, поскольку, как это было указано выше, именно такими керамиками являются сегнетомягкие СПК ПКР-1 и ПКР-7М. На рисунке 3.24 представлена микрофотография пьезокерамики ПКР-1, которая обладает именно такой доменной структурой. Фигуры травления, хорошо различимые на рисунке, соответствуют 180-градусным доменным структурам.

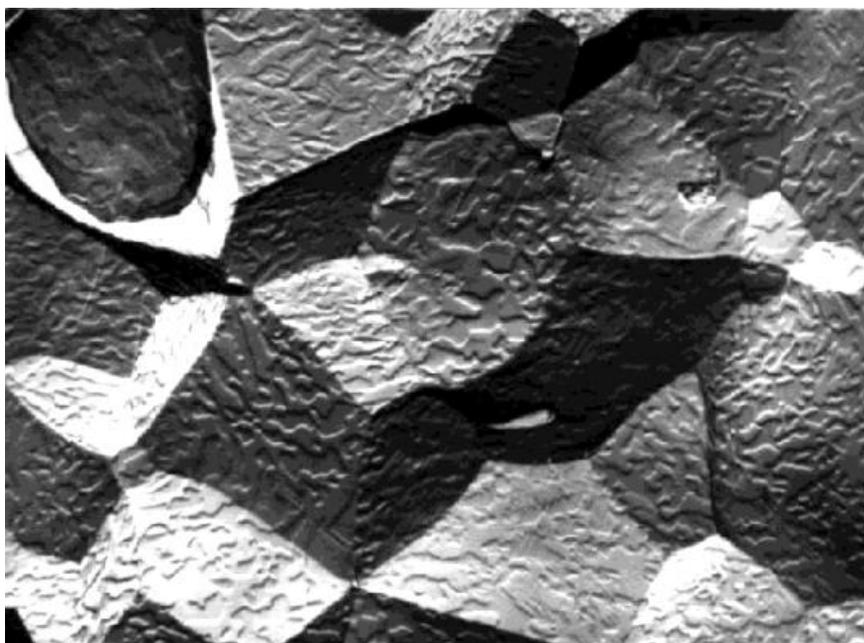


Рисунок 3.24 - ПКР-1. Фотография доменной структуры до поляризации. Наблюдаемые фигуры травления соответствуют наличию исключительно 180-градусных доменных структур (x10000)

Схематическое изображение пяти различных ориентаций доменных структур, показано на рисунке 3.25. Все фигуры представляют 180-градусные ДС. Цифрами 1 и 5 обозначены структуры, с векторами поляризации, направленными под углами 90° и 270° к направлению вектора поляризующего поля. Под цифрами 2 и 4 - соответственно под углами 45° и 225° и под цифрой 3 - 0° и 180° . Фигуры 1 и 5 при этом практически идентичны.

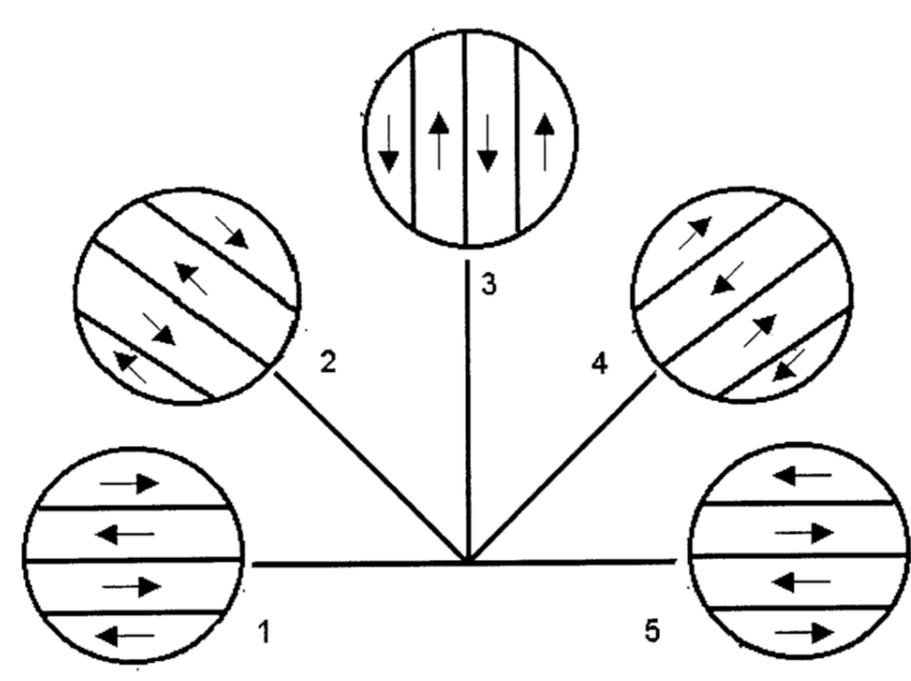


Рисунок 3.25 - Схематическое изображение возможных ориентаций структур 180- градусных доменов

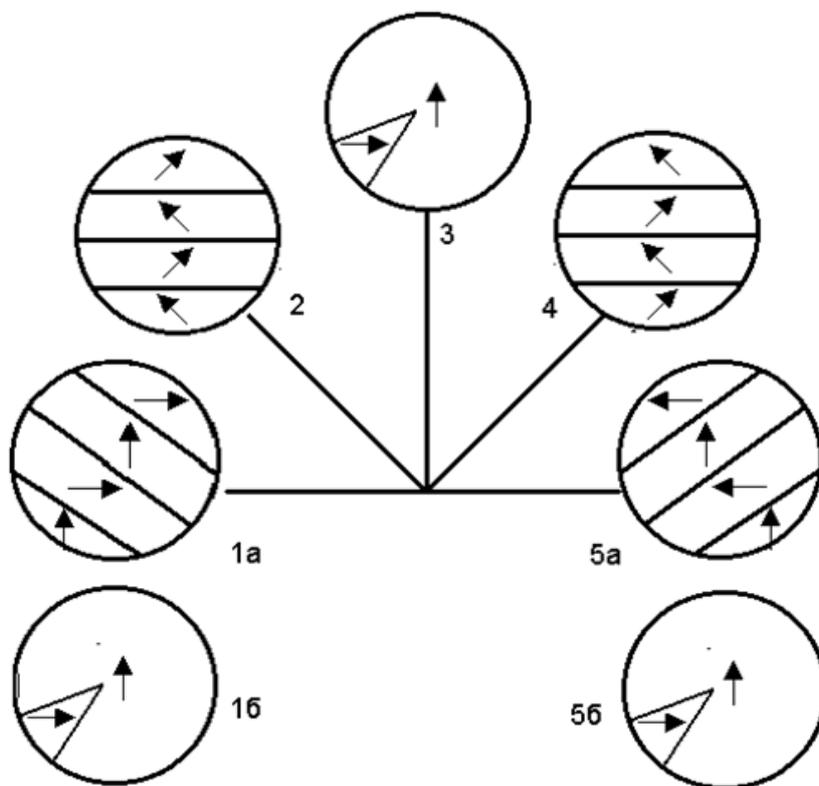


Рисунок 3.26 - Схематическое изображение изменения доменных структур, показанных на рисунке 3.25 после многократной циклической переполаризации

После воздействия многократной циклической переполаризацией структуры из рисунка 3.25 переходят в структуры, показанные на рисунке 3.26. Доменная структура фигуры 3, показанной на рисунке 3.25, трансформируется в практически монокристаллическую структуру с незначительными включениями клиньев механических двойников, показанную на фигуре 3 рисунка 3.26, то есть представляет собой практически монокристаллический кристаллит. Естественно, анизотропия такого кристаллита аналогична соответствующей величине монокристаллического кристалла. 180-градусные доменные структуры, показанные на фигурах 2 и 4 рисунка 3.25, имеют возможность перейти только в доменные структуры, представленные на соответствующих фигурах рисунка 3.26.

К появлению систем механических двойников приводит 45-градусный поворот вектора поляризации кристаллита. Это связано с тем, что вектор спонтанной поляризации имеет возможность проходить только по одной из кристаллографических осей.

При этом, максимальная поляризация структуры достигается на доменных границах, ориентированных поперек вектора напряженности поляризующего поля. Анизотропия пьезосвойств такой системы будет значительно отличаться от соответствующей анизотропии монокристалла, так как поперечные деформации доменных слоев могут компенсировать друг друга вследствие того, что в соседних слоях тангенциальные относительно поляризующего поля проекции векторов спонтанной деформации направлены противоположно, в то время как нормальные проекции сонаправлены. Следовательно, наличие таких структур существенно снижает поперечный пьезоэффект и значительно менее - продольный. Как следствие, анизотропия пьезоэффекта такой структуры возрастает.

На фигурах 1 и 5 рисунка 3.25 изображены доменные структуры, которые при переключении поляризации испытывают наиболее значительные механические напряжения. В этом случае возможны два варианта:

1. При повороте векторов поляризации создаются механические напряжения, превосходящие второй предел упругости. В данном случае, возникает система механических двойников, векторы спонтанной поляризации P_s которых направлены вдоль либо поперек поляризующего поля E_p . Такие структуры показаны на фигурах 1а и 5а рисунка 3.26. В этом случае, доменные стенки располагаются под углом 45° относительно направления поля поляризации E_p . Кроме того, спонтанные поляризации, направленные перпендикулярно поляризующему полю, у всех доменов одной доменной системы направлены в одну сторону. Этот факт не способствует росту анизотропии образцов пьезокерамики, так как анизотропия доменов с P_s параллельным E_p совпадает с анизотропией монокристалла, а сдвиговые деформации, генерирующиеся доменами со спонтанной поляризацией, направленной поперек поляризующего поля, компенсируются на уровне зерен.

2. Второй предел упругости не преодолевается и механические напряжения, появляющиеся при повороте вектора поляризации, оказываются недостаточными для появления процесса двойникования. В таком случае

возникают монодоменные структуры с незначительными клиновидными вкраплениями двойников, аналогичные показанным на фигуре 3 рисунка 3.26.

Следовательно, можно утверждать, что при воздействии многократной циклической реполяризацией на материалы данного типа в кристаллитах возникают и закрепляются структуры механических двойников. При этом возникают двойниковые структуры, имеющие повышенную анизотропию пьезосвойств. Анизотропия пьезоэффекта реальных образцов пьезоматериала зависит от соотношения имеющихся доменных структур. Из рисунка 3.27 видно, что все приведенные выше доменные структуры проявляются уже при количестве циклов реполяризации $N = 10^5$.

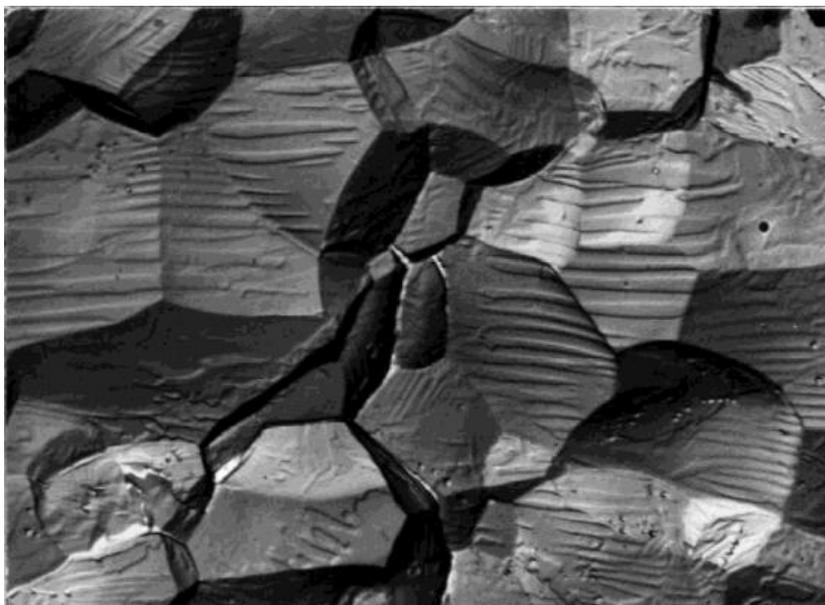


Рисунок 3.27 - ПКР-1: Фотография доменной структуры после многократной циклической реполяризации при $N=10^5$ ($\times 10^4$)

На рисунке показана фотография образца пьезоматериала ПКР-1 после воздействия многократной циклической реполяризацией при количестве циклов $N = 10^5$. Видные на рисунке периодические полосчатые фигуры травления соответствуют механическим двойникам с 90-градусными доменными стенками, которые ориентированы в основном поперек направлению поля поляризации.

Кроме того, на фото (рис. 3.27) наблюдаются фигуры травления в форме неправильных замкнутых линий, которые соответствуют 180-градусным двойникам. Они расположены справа в верхнем и нижнем углах рисунка 3.27. Значительная концентрация механических двойников, по-видимому, объясняется выбором объекта с максимальным количеством двойников для снятия изображения, так как, в общем случае, объемная концентрация двойниковых структур не может превышать 50%. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что в образцах ПКР-1, подвергнутых циклической переполаризацией, наблюдаются все виды доменных структур, показанных на рисунке 3.26.

Рост анизотропии образцов при увеличении количества циклов переполаризации объясняется повышением концентрации структур механических двойников с перпендикулярно ориентированными относительно поляризующего поля стенками. Как было показано, анизотропия пьезоэффекта таких структур превышает анизотропию монокристалла.

Также это следует из рисунка 3.28, на котором приведены графики зависимостей остаточной поляризации ($P_{ост}$), работы по переключению материала (A) и коэрцитивного поля (E_k) от количества циклов переполаризации. Видно, что с ростом числа циклов переполаризации наблюдается снижение указанной работы и поляризации при повышении коэрцитивного поля.

Рост коэрцитивной силы можно объяснить накоплением дефектов в результате воздействия, так как при этом просто уменьшается количество переключаемых доменов. Этим можно объяснить и снижение работы переключения поляризации при увеличении коэрцитивного поля.

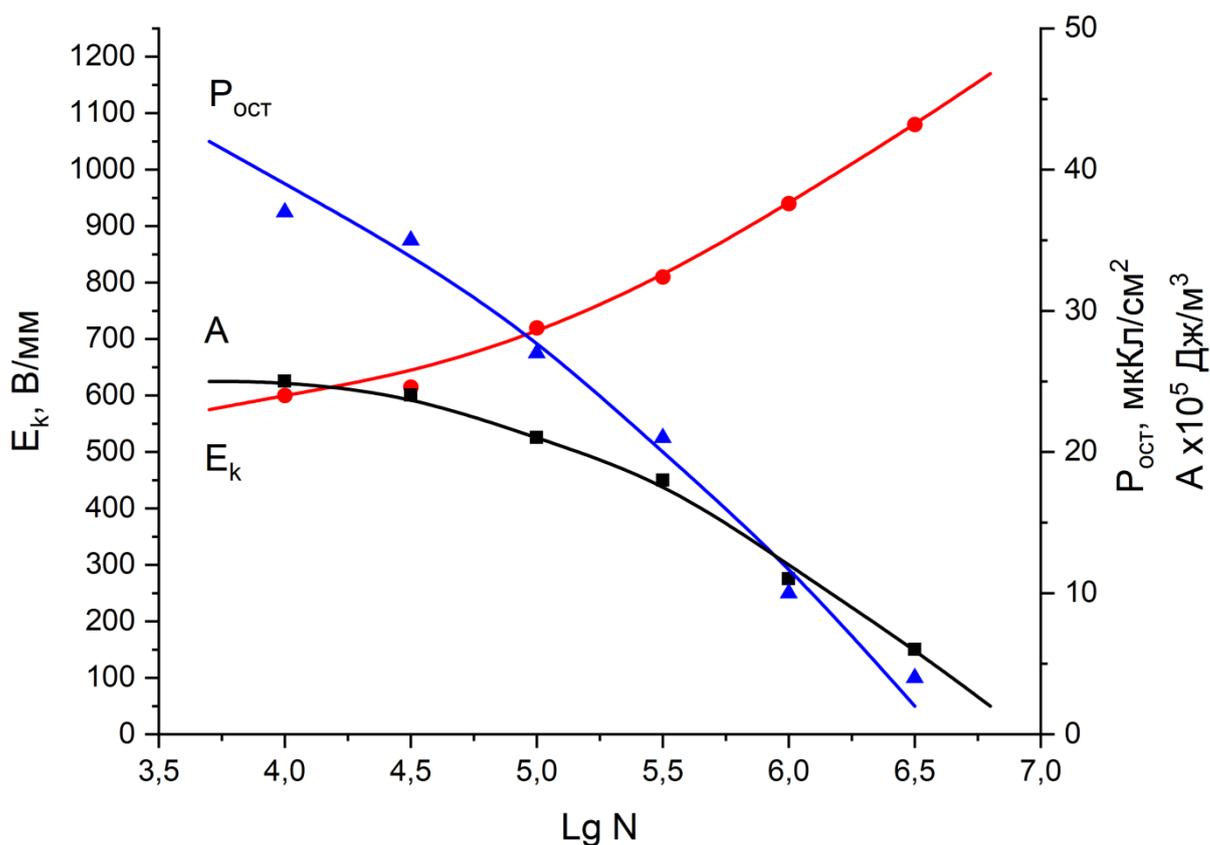


Рисунок 3.28 - ПКР-1: Графики зависимостей остаточной поляризации ($P_{ост}$), работы по переключению материала (A) и коэрцитивного поля (E_k) от количества циклов переполаризации

При увеличении концентрации дефектов как на межзеренных границах, так и в самих кристаллитах между переключающейся и не переключающейся подсистемами происходит количественное перераспределение. Нейтральные дефекты в равной мере способны перевести домен из переключающейся системы в не переключающуюся и наоборот. В то же время, заряженные дефекты способны экранировать поле поляризации, поэтому они способствуют исключительно переходу в не переключающуюся подсистему. Поэтому увеличение числа заряженных дефектов увеличивает долю не переключающейся подсистемы в образце.

Увеличение концентрации дефектов, в основном, обусловлено движением доменных стенок. При этом в полосчатой структуре не 180-градусных доменов с доменными стенками, расположенными перпендикулярно внешнему полю поляризации, переключение происходит без движения доменных стенок. Такой способ оказывается энергетически наиболее экономичным. Следовательно, можно предположить, что при росте числа переключений поляризации в образцах пьезоматериалов будут появляться энергетически оптимальные подсистемы и переход доменов в непереключающуюся подсистему замедлится. При этом возможна стабилизация значений работы переключения и поляризации при росте числа циклов переключения поляризации.

Однако, такой стабилизации у образцов не наблюдалось. При росте N работа переключения и поляризация постепенно снижались практически у всех сегнетомягких и среднежестких материалов. У ПКР-1 при $N = 10^{6.5}$ пьезосвойства исчезали. Это может быть следствием полного перехода в непереключающуюся подсистему всех доменов. Наблюдающийся при этом рост анизотропии пьезоэффекта можно объяснить тем, что наиболее анизотропная структура механических двойников, стенки которой располагаются перпендикулярно полю поляризации, оказывается наиболее устойчивой к воздействию и перестает переключаться в последнюю очередь.

На рисунке 3.29 показана фотография доменной структуры ЦТС-19 после воздействия циклическим переключением поляризации с количеством переключений $N = 10^5$. В данном материале наблюдаются, в основном, полосчатые структуры, которые оказываются ориентированными различным образом. Также наблюдается небольшие включения 180-градусных доменных структур. Доменные структуры данного образца, в основном, соответствуют показанным на рисунке 3.26. В данном случае, преобладание доменных структур одного типа нивелирует различие реакций на воздействие циклической переполяризацией доменных структур различных типов. В связи с чем, анизотропия пьезосвойств данного материала менее подвержена изменению при росте числа переключений, как это видно из рисунка 3.20.

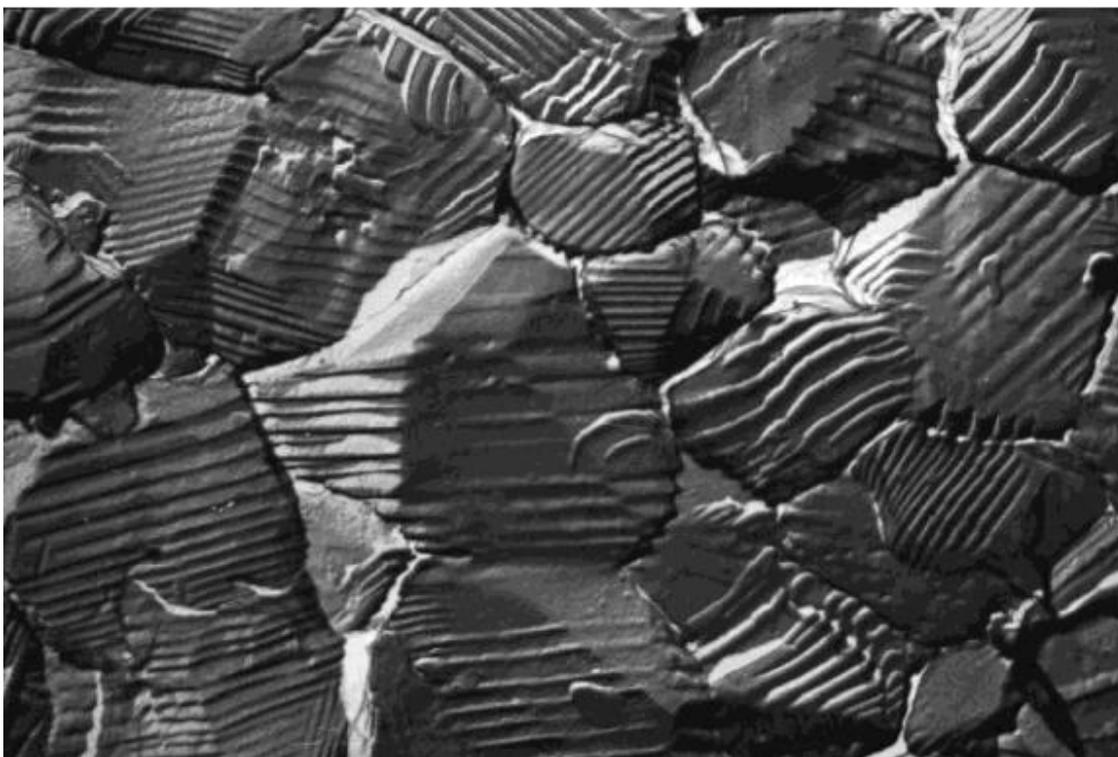


Рисунок 3.29 - ЦТС-19: Фотография доменной структуры после воздействия циклической переполаризацией с количеством циклов $N=10^5$ ($\times 10^4$)

3.5 Влияние циклической переполаризации на сдвиговую моду колебаний

Ранее мы обсудили, что при воздействии на СПК в ее зернах образуются двойниковые доменные структуры, часть которых может пересекать доменные стенки и захватывать сразу несколько зерен. Поскольку в процессе переполаризации участвуют 180-градусные доменные переключения, расположенные в относительно протяженных областях, которые разделены сегнетоэластичными стенками [147], то можно сказать, что эти области по размерам больше зерен керамики.

Мы исследовали керамику толщиной 0.5 - 1 мм, что превышает области переключения в 30 - 120 раз (размеры зерен у керамики варьируются в пределах от 7 до 15 мкм). Данные размерные отличия (размер элемента много больше его элементарных составляющих) в образце СПК и определяет некоторые его свойства, например, симметрии.

Если не соблюдать условие размерности образца СПК, то в процессе воздействия на него поляризующим полем у образца возникнет сдвиговая мода, так как вектор поляризации у поляризованного элемента может не совпасть с направлением поля поляризации.

Мы провели ряд экспериментов, подвергая образцы СПК, изготовленные из ПКР-8, ПКР-1, ПР-7М и ЦТС-19 циклической переполаризации, с целью выявить наличие у них сдвиговой колебательной моды. Полученные результаты приведены в таблице 3.1 [А3 - А5].

Результаты экспериментов показывают, что появление сдвиговой моды у некоторых образцов СПК связано с тем, что закон больших чисел имеет ограничения при работе с реальной сегнетопьезокерамикой. В связи с этим, при рассмотрении свойств СПК правильнее применять статистическое усреднение соответствующих свойств монокристаллов, составляющих образцы.

Таблица 3.1 - Зависимость появления сдвиговой моды от количества циклов переполаризации сегнетоэлектрических элементов

Материал	Количество переполаризаций, N	Число измеряемых элементов, шт	Из них со сдвиговой модой, шт	Элементы со сдвиговой модой, %
ПКР-1	10^4	4	1	25
	10^5	6	2	33
	10^6	3	0	0
ПКР-7М	10^5	10	2	20
ЦТС-19	10^5	10	1	10
ПКР-8	10^5	11	0	0

Проведенные исследования позволили нам сделать следующие выводы:

1. Анизотропия пьезоэлектрического эффекта у образцов средней жесткости и сегнетомягких материалов, подвергнутых воздействию многократной переполаризацией, растет.

2. Анизотропия пьезоэлектрического эффекта у сегнетожестких образцов, подвергнутых воздействию многократной переполаризацией, не изменяется существенно.

3. В СПК, имеющих малую анизотропию пьезоэлектрического эффекта, таких как ЦТС-19, ПКР-1, ПКР-7М, заметное увеличение анизотропии происходит при возрастании концентрации кристаллитов, формирующих доменную структуру образца, состоящих из слоя двойников и, которые ориентированы перпендикулярно направлению поляризации поля E_p .

4. Анизотропия пьезоэлектрического эффекта у образцов ПКР-13 и ПКР-8 не изменяется после многократной циклической переполаризации и появления в доменной структуре элементов вторичных двойников.

5. Материалы, которые находятся вблизи ромбоэдрической границы морфотропной области, гораздо легче подвергаются воздействию многократной циклической переполаризации.

Исходя из приведенных выше результатов и выводов, можно сформулировать выносимые на защиту **первое** и **второе** научные положения:

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 ЦТС различной сегнетожесткости от многократной циклической переполаризации.

4 ОДНОСЛОЙНЫЙ КОМПОЗИТ СИСТЕМЫ «СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКА - ПОЛИМЕР» КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ПЕЧАТИ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ

4.1 Технология послойного склеивания порошков

Как уже было сказано выше, существует множество аддитивных технологий. Среди них наиболее распространенными являются послойное наплавление (Fused Deposition Modeling, FDM), стереолитография (Stereolithography, SLA), выборочное лазерное спекание (Selective Laser Sintering, SLS), выборочное тепловое спекание (Selective Heat Sintering, SHS), выборочная лазерная плавка (Selective Laser Melting, SLM), цифровая светодиодная проекция (Digital Light Processing, DLP), прямое лазерное спекание металлов (Direct Metal Laser Sintering, DMLS), метод многоструйного моделирования (Multi-jet Modeling, MJM), электронно-лучевая плавка (Electron Beam Melting, EBM), струйная трехмерная печать (Three Dimension Print, 3DP), печать способом ламинирования (Laminated Object Manufacturing, LOM), технология послойного склеивания порошков и др.

Существенная часть из этих технологий, в принципе, может быть применена для создания элементов из активных материалов на основе сегнетопьезокерамики [А6, А7]. Это такие технологии, как послойное наплавление, выборочное лазерное спекание, прямое лазерное спекание, стереолитография, ламинирование, послойное склеивание порошков. Среди этой группы технологий следует выделить технологию выборочного лазерного спекания, прямого лазерного спекания и послойного склеивания порошков, которые представляются наиболее перспективными. Из этих технологий технологии селективного и прямого лазерного спекания являются родственными и различаются только тем, что при селективном лазерном спекании материал спекается при помощи лазера в точке, а при прямом лазерном спекании лазером спекается сразу слой материала.

Эти технологии также выделяются тем, что являются одними из немногих аддитивных технологий, при помощи которых можно изготовить изделие из керамических или поликристаллических активных материалов, в том числе и керамоматричных композитов [А8 - А12]. Технология послойного склеивания порошков не дает такой возможности, поскольку согласно данной технологии необходимо применение жидкого клеящего состава, который, как правило, является полимером. Конечно, в данной технологии возможно применение цементной связки на основе порошка цемента, жидким связующим компонентом которого является вода. В этом случае, поскольку цемент является разновидностью керамики, возможно создать полностью керамическое изделие. Однако такое изделие все равно не будет полностью состоять из активных материалов. Оно будет композитным. Мы выбрали технологию послойного склеивания порошков как основную по ряду причин:

- возможность использования в качестве одного из компонент 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.

Коротко о сути данной технологии. По классической технологической методике 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.

Как видно из описания, методика достаточно несложная. Кроме того, на первом этапе мы не планировали изготавливать сложные по форме изделия, и у нас не было задачи максимально сократить время изготовления. Это позволяет еще более упростить технологию. Данную технологию легко адаптировать для производства активных материалов в виде смесевых композитов системы «пьезокерамика - полимер», которые представляют собой комбинацию пьезокерамических частиц, помещенных в полимерную матрицу. Действительно, если в качестве порошка использовать частицы пьезокерамики, а в качестве клея полимерную связку, то можно получить подобный композитный материал. Но, как обычно, простые методы предъявляют высокие требования ко всем составляющим. В частности, к материалам, используемым в качестве рабочих при создании активных элементов по данной технологии, предъявляются следующие требования:

1. Высокая скорость полимеризации полимерной матрицы.
2. Акустическая согласованность полимерной и пьезоэлектрической составляющих композита.

3. Высокая адгезия между компонентами.

4. Согласованность механических свойств компонент.

Для того, чтобы соответствовать этим требованиям, пришлось внести некоторые изменения в технологию. В качестве полимерных связок 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, другая - жидкость.

Однокомпонентные клеи, как правило, имели большое время полимеризации. Для клеев с низкой вязкостью это, в большинстве случаев, приводило к растеканию клея за пределы рабочего стола. При этом частицы пьезокерамики размером более 1 мм не могли быть покрыты полностью одним слоем такого клея, что вынуждало наносить несколько слоев таких клеев на один слой пьезокерамических частиц. Это резко увеличивало время и количество операций при процессе изготовления композита, что не может быть признано технологичным. Применение в качестве рабочего стола емкостей, ограничивающих растекание, еще более увеличивало время полимеризации полимерной связки и усложняло технологический процесс.

Для высоковязких клеев и клеев средней вязкости наблюдался другой эффект - они не всегда успевали заполнить все промежутки между частицами за время полимеризации. В результате получался композит с несовершенной полимерной матрицей. Это приводило к высокому разбросу свойств элементов из композитов, изготовленных таким способом.

Двухкомпонентные жидкие клеи можно было применять двумя различными способами. Первый способ: смешать одну из компонент с частицами пьезокерамики и полученную массу наносить на рабочий стол, вторую компоненту наносить на полученный слой из картриджа. Этот метод обладает двумя существенными недостатками. Во-первых, с полученной массой было гораздо сложнее работать, чем с порошком. Во-вторых, для качественной полимеризации, жидкие компоненты необходимо тщательно перемешивать. В данной технологии это практически невозможно, поэтому качественную полимерную матрицу в этом случае можно получить только в достаточно тонком слое. Это делает применение такой технологии для крупных частиц керамики (более 0.5 мм) невозможным.

Этих недостатков можно избежать, применив другой способ - смешивать обе компоненты в картридже и наносить уже готовую к применению смесь двух компонент. Но при этом следует учитывать, что в этом случае время полимеризации слоя оказывается равным времени полимеризации клея в картридже. Поэтому такие картриджи оказываются одноразовыми. Причем, одноразовыми не в смысле «один элемент - один картридж», а в смысле «один слой - один картридж». Это настолько усложняет технологию, что делает ее практически неприменимой. От этого недостатка можно избавиться путем изготовления картриджа с двумя емкостями для двух различных компонент клея, который будет снабжен камерой смешивания компонент клея перед непосредственным нанесением его на частицы пьезокерамики. Но в этом случае подобное устройство не будет иметь существенных преимуществ перед относительно простым картриджем с однокомпонентным клеем.

Применение термоклеев показало, что их возможно использовать в качестве полимерной связки при изготовлении композитов системы «пьезокерамика - полимер» с применением технологии склеивания порошков. При этом они обладают рядом недостатков. Это высокая зависимость вязкости клея от температуры нагрева, что вынуждает учитывать температуру окружающей среды; длительное время остывания; возможность растапливания нижнего слоя композита верхним, что нарушает геометрию изделий и, как следствие, снижает их повторяемость.

Применение цементов полностью отвечает всем требованиям изготовления материала по данной технологии. Частицы пьезокерамики можно смешать с цементным порошком и нанести данный состав на рабочий стол, а в качестве клея использовать обычную воду или другую отверждающую жидкость. Существуют составы цементов с малым временем отверждения и высокой прочностью. Следует отметить, что цемент не является полимером, это керамика. Поэтому полученный композит нельзя будет назвать композитом системы «пьезокерамика - полимер». При этом, как у всех керамик, у цемента

низкая прочность на изгиб, поэтому из композита «пьезокерамика - цементный раствор» довольно сложно получить тонкий элемент большой площади.

Двухкомпонентные связки, один из компонентов которых находится в твердой фазе в виде порошка, а другой - в жидкой, также могут использоваться в качестве основы для полимерной матрицы композита системы «пьезокерамика - полимер». Твердый компонент связки следует смешать с частицами пьезокерамики, затем полученный состав можно наносить в качестве порошка на рабочий стол. Жидкий компонент может быть распылен на слой состава из картриджа. Использование связок данного вида предоставляет существенные преимущества. Это, во-первых, возможность создания слоев композита, толщиной в несколько миллиметров, что, в свою очередь, позволяет использовать крупные частицы пьезокерамики. Действительно, если твердую компоненту предварительно смешать с частицами пьезокерамики, то мы решим проблему неоднородности пространственного распределения двух компонент. При этом структура слоя позволит жидкой компоненте проникнуть в глубину такой смеси на несколько миллиметров до начала полимеризации, даже если время полимеризации составляет менее одной минуты. Во-вторых, сочетание пластичной полимерной связки и твердых частиц пьезокерамики придает подобным композитам высокие прочностные характеристики, благодаря которым появляется возможность изготавливать из них элементы толщиной менее миллиметра. Это позволяет создавать на основе таких композитов пьезоэлектрические устройства с рабочими частотами до 10 МГц.

Принимая во внимание данные преимущества, мы взяли за основу полимерной связки в композите системы «пьезокерамика - полимер» двухкомпонентную полимерную связку, одна из компонент которой представляла порошок, а другая жидкость. На данный момент не выработалось какого-либо определенного термина для расходных материалов 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.

4.2 Диэлектрическая проницаемость многослойных композитов системы «пьезокерамика - полимер»

Нами были изготовлен ряд элементов из многослойного композита системы «пьезокерамика - полимер». Для этого была доработана аддитивная технология склеивания порошков. В качестве основы полимерной матрицы применялся двухкомпонентный полимерный состав, один из компонентов которого представлял собой полимерный порошок, другой была жидкостью. Частицы пористой пьезокерамики составов ПКР-1 и ЦТС-19 были использованы в качестве пьезокерамических частиц [37, А13 - А18]. Применение пористой пьезокерамики вместо плотной обладает рядом преимуществ [159].

1. Пористая керамика лучше акустически согласована с полимерной связкой. Все материалы характеризуются удельным акустическим сопротивлением, которое численно определяется как произведение скорости звука материала на его плотность $Z = \rho c$, где Z - удельное акустическое сопротивление материала, ρ - механическая плотность материала, c - скорость звука в материале. Акустические сопротивления двух материалов характеризуют их акустическое согласование. В частности, коэффициент отражения акустической волны от границы раздела двух сред:

$$K = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2},$$

где K - коэффициент отражения акустической волны на границе раздела двух сред, Z_1 - удельное акустическое сопротивление первой среды, Z_2 - удельное акустическое сопротивление второй среды [160]. Из формулы видно, что при равенстве Z двух сред коэффициент отражения оказывается равным нулю. Это означает, что две среды акустически согласованы. Если данный коэффициент отличен от нуля, то наблюдается акустическое рассогласование двух сред.

Удельные акустические сопротивления основной массы полимеров находятся в диапазоне от 1 до $8 \cdot 10^6$ кг/(м²с), удельные акустические сопротивления плотной пьезокерамики ЦТС (цирконата-титаната свинца) - от 30 до $35 \cdot 10^6$ кг/(м²с). Следовательно, коэффициент отражения акустической волны на границе раздела пьезокерамики и полимера будет иметь значение от 0.58 до $0.95 \cdot 10^6$ кг/(м²с). Это означает, что данные материалы являются акустически рассогласованными. Удельное акустическое сопротивление пористой пьезокерамики ЦТС меняется в более широком диапазоне: от 10 до $30 \cdot 10^6$ кг/(м²с). Следовательно, и коэффициент отражения на границе раздела полимера и пористой пьезокерамики может иметь значение от 0.11. Значит, пористая пьезокерамика может быть гораздо лучше акустически согласована с полимерами.

2. Меньшая скорость звука. Частота механического резонанса и механическая добротность тела определяются его формой, размерами, однородностью, степенью изотропности, симметрией и скоростью звука в веществе, из которого оно изготовлено. Если тело изготовлено из композитного материала, компоненты которого имеют разные скорости звука, то это неизбежно скажется на добротности механических колебаний этого тела. И чем больше разница скоростей звука, тем это сильнее скажется на добротности. Здесь могут реализоваться две возможности. Во-первых, может наблюдаться общее снижение добротности колебаний тела с ростом разницы скоростей компонентов. Либо появятся несколько новых связанных мод колебаний.

В самом простом таком случае материал может распасться на две условно независимые моды, когда каждая подсистема (пьезокерамика и полимерная связка) будут колебаться каждая на своей частоте, демпфируя друг друга. В более сложных случаях могут появиться несколько связанных мод колебаний. При этом снижение общей механической добротности материала может привести к исчезновению планарных мод колебаний или к снижению их эффективности. Таким образом, соотношение скоростей звуков компонент композита является одним из важнейших факторов, влияющих на его свойства и, как следствие, на его возможные практические применения.

Следует отметить, что сама по себе высокая или низкая механическая добротность материала не является его положительной или отрицательной характеристикой. Существуют практические применения, требующие высокой добротности. Например, силовой ультразвук, узкополосные акустические приемники и др. Также есть практические применения, для которых необходимо использовать пьезоэлементы с низкой механической добротностью. Это широкополосные преобразователи, импульсные излучатели и приемники ультразвука и т.д.

Скорость звука в обычной пьезокерамике системы ЦТС для толщинных и планарных мод колебаний составляет от 3 000 до 5 000 м/с в зависимости от марки материала и моды колебаний. В частности, скорость звука первой толщинной (поршневой) моды колебаний для ЦТС-19 составляет 4 200 м/с. Скорости звука большинства наиболее распространенных пластиков изменяются в диапазоне от 1 300 до 3 000 м/с. Значения некоторых скоростей звука в полимерах приведены в таблице 4.1 [4].

Скорость звука в пористой керамике зависит от ее пористости. У пористой керамики системы ЦТС скорость звука толщинных колебаний может меняться в пределах от 1 200 до 4 000 м/с. При этом крайне важным фактором является то обстоятельство, что пористость, а значит и скорость звука керамики, может быть задана при ее изготовлении. Таким образом, меняя пористость частиц пьезокерамики в композите, можно добиваться полного

согласования скоростей звука полимерной связки и пьезоактивного компонента композита.

Таблица 4.1 - Величины скоростей звука в некоторых полимерных веществах

Наименование полимера	Значение скорости звука продольных колебаний, м/с
Оргстекло	2 550 - 2 700
Капролон	2 640
Полистирол	2 350
Резина	1 480
Фторопласт	1 350
Полиэтилен	2 000
Смола эпоксидная	2 700

3. Меньшая механическая прочность пористой керамики. При механической обработке композита «пьезокерамика - полимер» возникает проблема подбора рабочего инструмента. Дело в том, что плотную керамику системы ЦТС обычно обрабатывают алмазными инструментами или их аналогами. Но эти инструменты не предназначены для работы по пластику. При обработке пластика алмазным инструментом при рабочих режимах, необходимых для мехобработки керамики, происходят так называемые «затиры», при которых пластик покрывает рабочие частицы инструмента. В результате эффективность применения инструмента и скорость мехобработки резко падают. Шлифовка композитов «пьезокерамика - полимер» с использованием абразивов вообще не представляется возможной, поскольку частицы шлифпорошка «въедаются» в полимер и удалить их без разрушения композита крайне затруднительно. Прочность пористой керамики значительно меньше прочности плотной. Это позволяет уже при пористости 15% производить мехобработку пористой пьезокерамики обычным инструментом,

который может быть также эффективно применен при механической обработке пластика.

4. Пористая пьезокерамика имеет более развитую поверхность по сравнению с пьезокерамикой, изготовленной по обычной технологии. Это повышает прочность соединения ее частиц с полимерной матрицей. Элементы изготавливались в виде дисков. Применялась двухкомпонентная полимерная матрица, твердым компонентом которой являлся порошок полимера на основе акрила, в качестве отверждающего реагента использовалась жидкая смесь акрилового мономера, перекиси бензоила 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. Элементы формировались в виде дисков. Число слоев изменялось от трех до семи. На противоположные поверхности дисков наносились электроды из токопроводящей пасты. Элементы поляризовались в полиэтиленсилоксановой жидкости при температурах 130 - 150 °С и полях 3 - 5 кВ/мм. Время выдержки составляло 1 - 2 часа. Исходя из литературных данных [161, 162], полученный композит должен был обладать некоторым пьезоэффектом. Однако, измерения спектральных характеристик элементов, а также измерения их пьезомодулей квазистатическим методом показали, что данные композиты пьезоэффектом не обладают.

Для выяснения причин отсутствия пьезоэффекта были проведены измерения электродинамических характеристик композитов, прежде всего, диэлектрической проницаемости. Относительная диэлектрическая проницаемость полимерной связки составила 3.2. Данные о диэлектрических проницаемостях пористых материалов, составляющих пьезоактивные компоненты композита частиц, приведены в таблице 4.2. Относительная диэлектрическая проницаемость измерялась на образцах в форме дисков, диаметром 10 - 20 мм, толщиной 0.3 - 2 мм.

Таблица 4.2 - Относительные диэлектрические проницаемости материалов ЦТС-19 и ПКР-1 с различной пористостью

Наименование материала	Плотная пьезокерамика	Пористая пьезокерамика		
		20%	30%	40%
ПКР-1	600	455	385	320
ЦТС-19	1 300	1 050	8	1

Зависимости диэлектрических проницаемостей композитных материалов системы «пьезокерамика - полимер» от числа слоев в композите для различных составов приведены на рисунках 4.1 - 4.6. На рисунках ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость композита, N - число слоев.

В составах изменялись доля полимерной связки - 1, 1.5 и 2% массовой доли полимерного порошка в смеси, что соответствует 20%, 30% и 40% объемной доли связки в композите. Также менялась марка пьезокерамики. Исследовались образцы с частицами пьезокерамики марок ПКР-1 и ЦТС-19. Пористость частиц пьезокерамики составляла 20%, 30% и 40%.

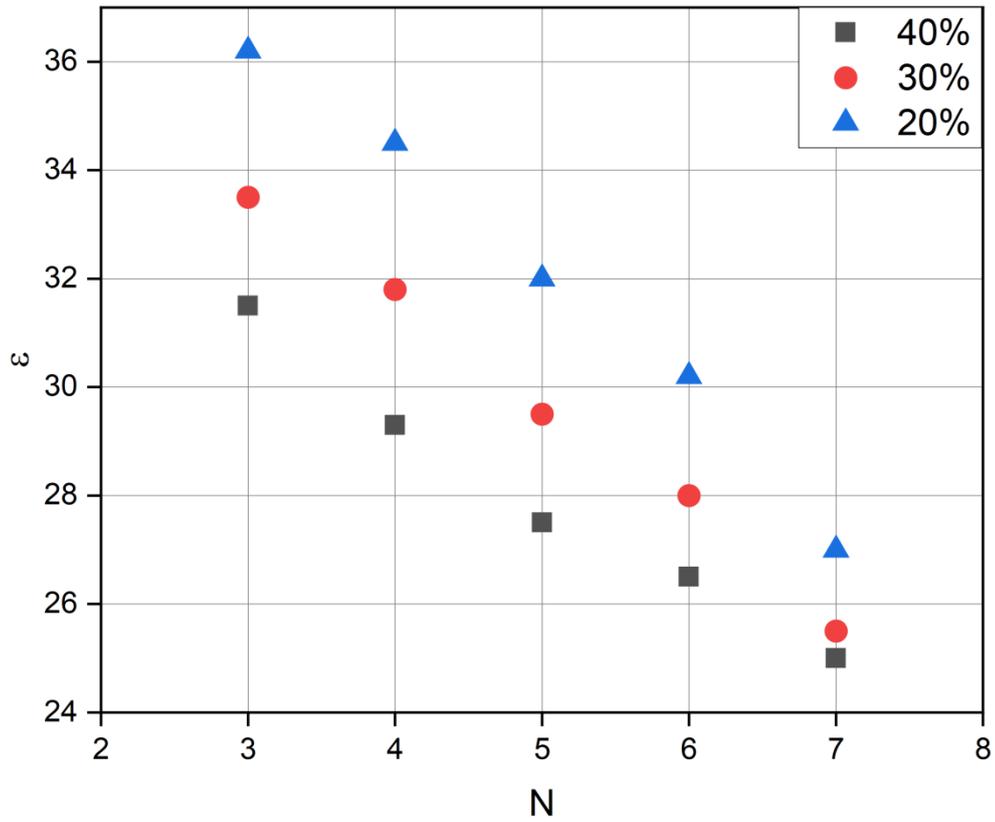


Рисунок 4.1 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 20% для ЦТС-19

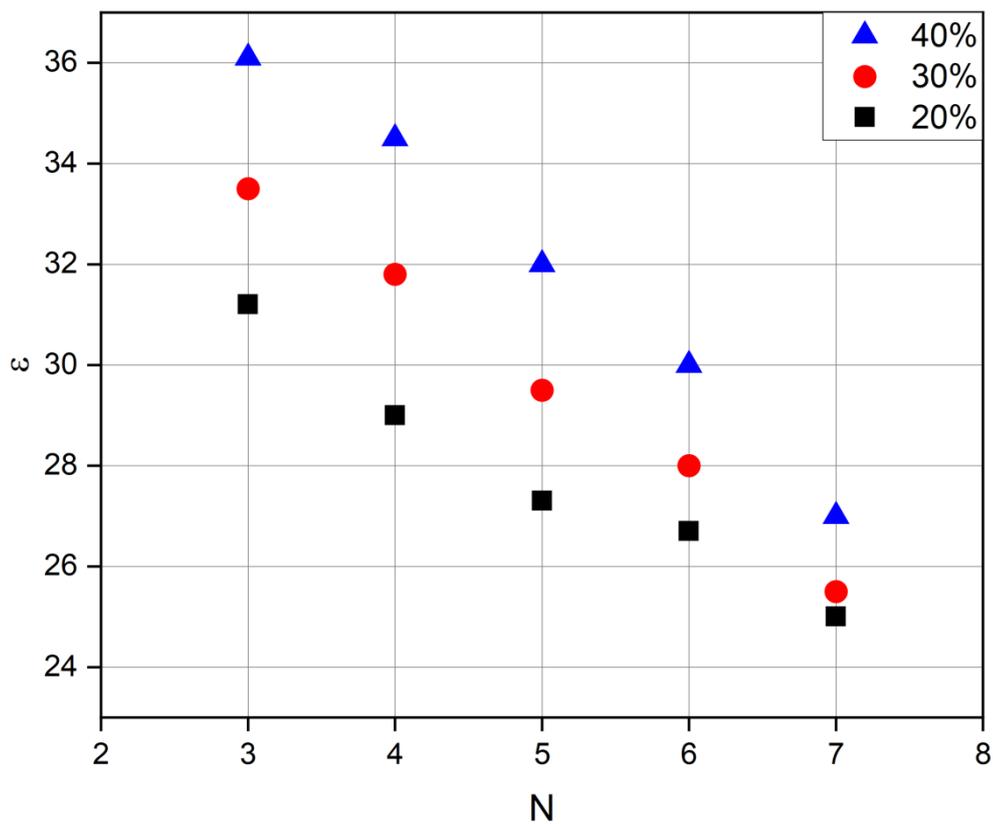


Рисунок 4.2 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 20% для ПКР-1

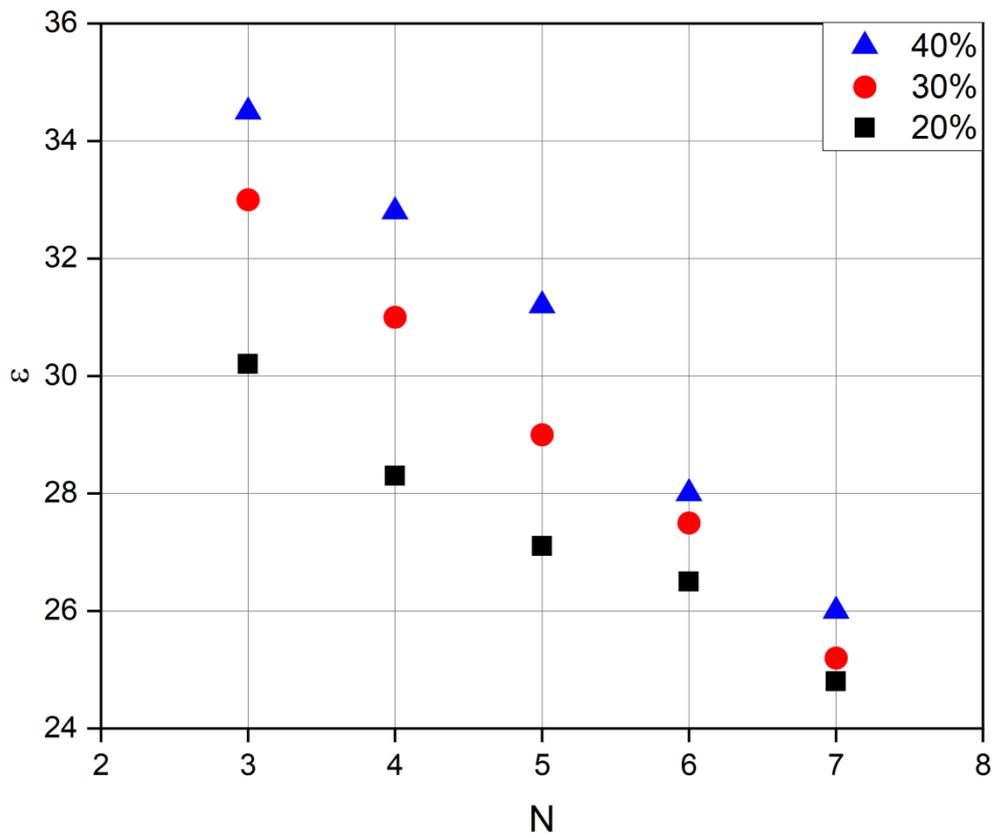


Рисунок 4.3 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 30% для ЦТС-19

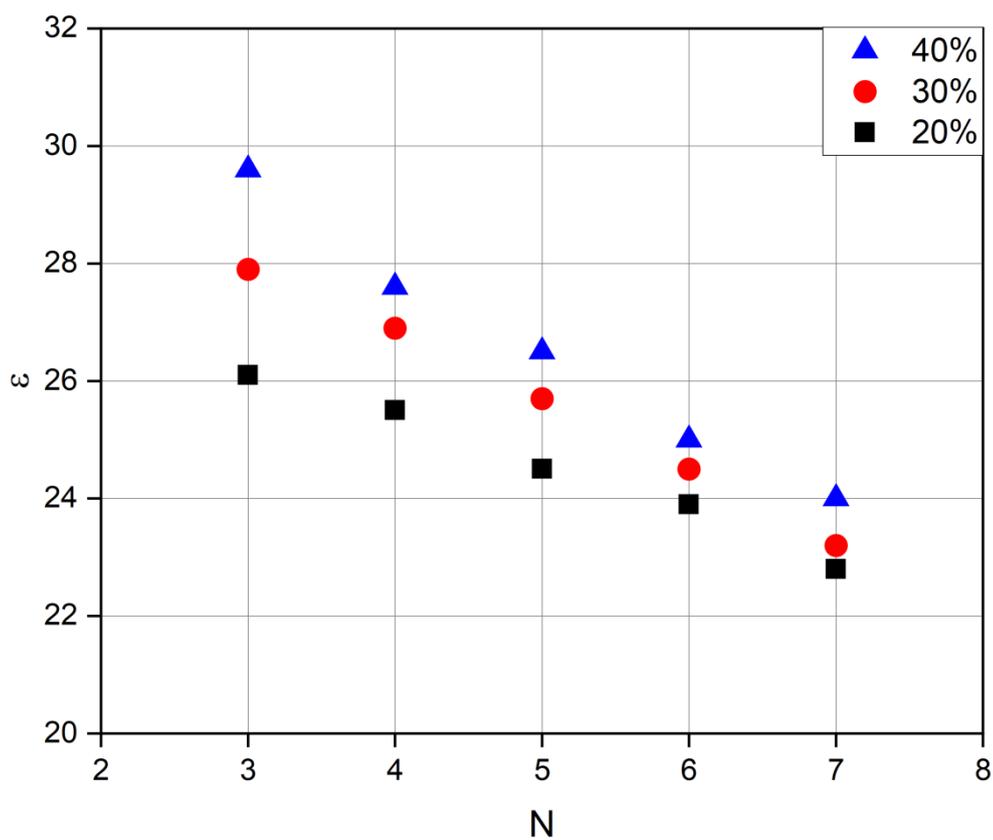


Рисунок 4.4 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 30% для ПКР-1

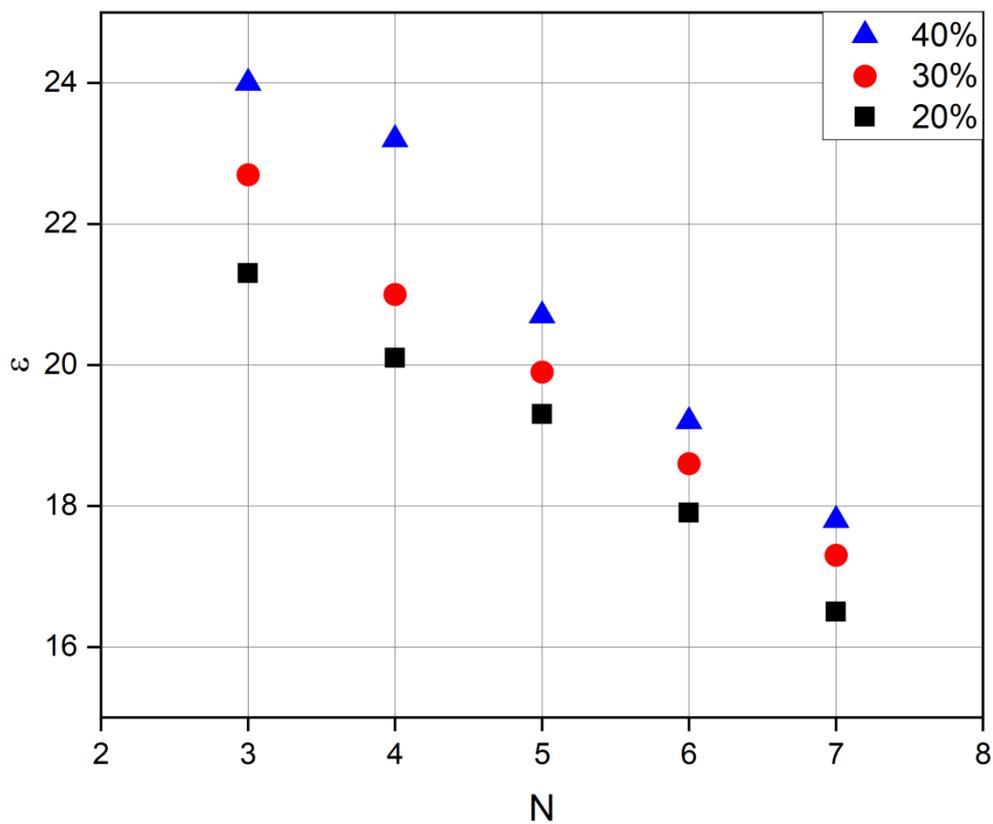


Рисунок 4.5 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 40% для ЦТС-19

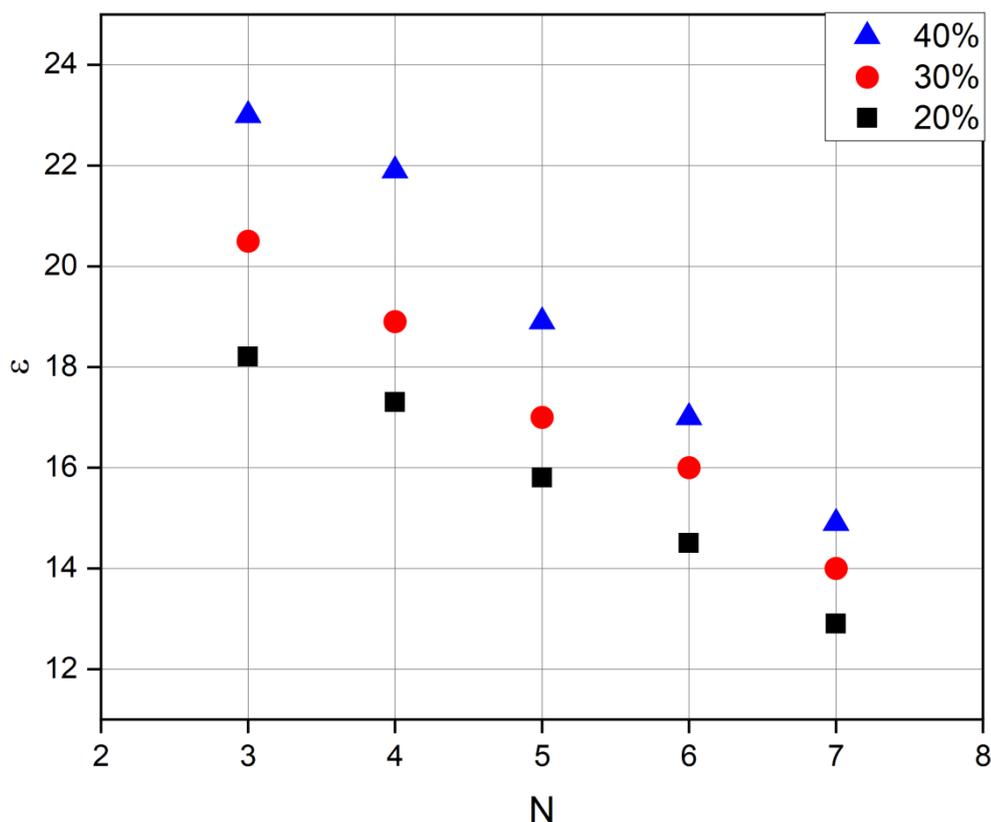


Рисунок 4.6 - Зависимость диэлектрической проницаемости от числа слоев композита "пьезокерамика - полимер" с объемной долей полимерной связки 40% для ПКР-1

Из рисунков 4.1 - 4.6 видно, что диэлектрическая проницаемость композита зависит от числа слоев в элементе, а именно - с увеличением числа слоев она монотонно уменьшается. Также отметим, что диэлектрическая проницаемость композита оказалась примерно на порядок меньше диэлектрических проницаемостей, составляющих композиты частиц пьезокерамики. С ростом числа слоев в композите растет вероятность появления сплошных полимерных прослоек между электродами.

Из курса общей физики известно, что на границе раздела двух сред нормальная составляющая вектора напряженности электрического поля претерпевает разрыв, пропорциональный отношению диэлектрических проницаемостей этих сред

$$E_{n1} \varepsilon_1 = E_{n2} \varepsilon_2.$$

Здесь E_{n1} и E_{n2} - нормальные составляющие векторов напряженности электрического поля в первой и второй средах, ε_1 и ε_2 - относительные диэлектрические проницаемости этих сред.

Диэлектрические проницаемости компонент данного композита различаются на два порядка. Это означает, что если между электродом и частицей пьезокерамики оказывается даже очень тонкая прослойка пьезокерамики, 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 диэлектрической проницаемости. Характерный пример одной из таких закономерностей приведен на рисунке 4.7.

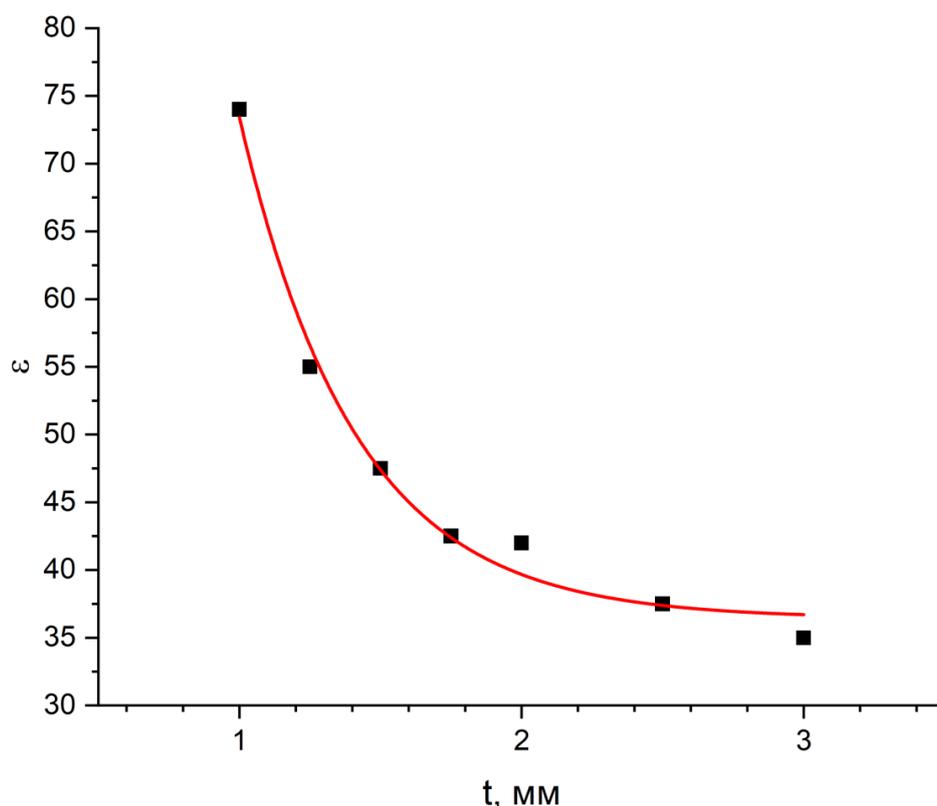


Рисунок 4.7 - Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) от толщины (t) элемента из смесового композита «пористая пьезокерамика ПКР-1- полимер» с размерами частиц пьезокерамики от 0.2 до 0.7 мм и пористостью 40% при его последовательной шлифовке.

Объемная доля связки составляла 20%

Из рисунка 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. Шлифовка до меньших толщин оказалась невозможной, так как образцы разрушались. То есть, на данном примере мы наблюдаем значительный рост диэлектрической проницаемости при неизменном соотношении пьезоэлектрической компоненты композита и полимерной связки. Единственный параметр, который меняется - это соотношение среднего размера, составляющих композит частиц пьезокерамики, и толщины элемента.

Очевидно, что чем меньше это соотношение, тем меньше полимерных прослоек между частицами. Причем, при шлифовке количество вертикальных (перпендикулярных электродам) прослоек остается неизменным, а количество горизонтальных (параллельных электродам) падает. Сравнение с керамоматричными композитами, лишенными такой проблемы, показывает [A19 - A24], что там нет подобных зависимостей.

Отсюда можно сделать вывод, что основным фактором, снижающим диэлектрическую проницаемость композитов вида «пьезокерамика - полимер», являются неустраняемые полимерные прослойки между частицами пьезокерамики и электродами. Они же препятствуют поляризации элементов. Поэтому на данном этапе исследований основной задачей стал поиск способов устранения данного препятствия.

4.3 Однослойный композит системы «пьезокерамика - полимер»

Существует несколько способов обойти описанное в предыдущем пункте препятствие: механическое устранение полимерных прослоек между составляющими композит частицами пьезокерамики и электродами элементов; обеспечение электрического и механического контакта между частицами пьезокерамики в композите через существующие прослойки; создание дополнительных проводящих слоев в композите. Естественно, что все эти способы должны быть достаточно удобными с точки зрения применения их в рамках изготовления пьезоэлементов по одной из аддитивных технологий.

В качестве реализации первого способа, был разработан однослойный смесевой композит системы «пористая пьезокерамика - полимер», пригодный для использования в качестве рабочего материала при изготовлении пьезоэлементов по технологии *Binding powder by adhesives* (последовательного склеивания порошков) [A3, A25 - A33]. Основной особенностью этого материала является использование исходных частиц пьезокерамики, размеры которых превосходят конечную толщину пьезоэлемента из данного материала

[А34 - А37]. Такой подход позволяет избавиться от горизонтальных прослоек полимера между частицами пьезокерамики, наличие которых катастрофически снижает эффективность смесевых композитов систем «пьезокерамика - полимер». При этом, для доведения до нужных размеров образец данного материала необходимо перед нанесением электродов подвергнуть механической обработке путем шлифовки или механической обработке на 3D-фрезере, как это показано на рисунке 4.8.

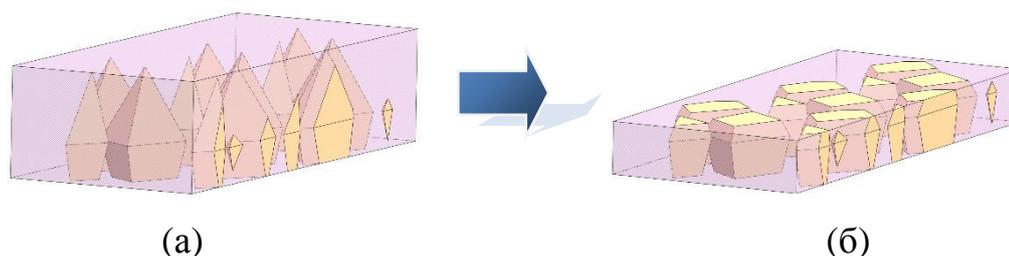


Рисунок 4.8 - Пьезокомпозит до односторонней мехобработки (а), пьезокомпозит после односторонней мехобработки (б). Розовым цветом обозначен полимер, песочным - пьезокерамика

В качестве рабочего порошка была взята смесь 3 - 10% массовой доли полимера и 90 - 97% массовой доли пористой пьезокерамики с пористостью от 20 до 40% . В качестве отверждающего реагента использовалась жидкая смесь акрилового мономера, перекиси бензоила, и N, N - диметил-р-толуидина. После полимеризации образцы подвергались механической обработке. В результате получался композитный материал с объемной доли пьезокерамики 60 - 80%. Из данного материала формировались экспериментальные образцы в виде дисков толщиной 0.25 - 5 мм и диаметром 15 мм. На образцы была нанесены электроды из токопроводящей пасты. Поляризация образцов проводилась в силиконовом масле (полиэфирсилоксановой жидкости) при температуре 423 К, под полем с напряженностью 3 кВ/мм и выдержкой 1 час. В качестве иллюстрации, ниже приведено подробное исследование характеристик данного композита с 80% объемной доли для пьезокерамики ЦТС-19 с пористостью 40%.



Рисунок 4.9 - Схема технологического процесса изготовления однослойного композита системы «пористая сегнетопьезокерамика-полимер»

Из однослойного пьезокомпозита, по указанной выше технологии, схема которой приведена на рисунке 4.9, были изготовлены несколько пьезоэлементов, каждый из которых последовательно подвергался односторонней шлифовке от толщины t 5 мм до 0.25 мм.

После шлифовки до $t = 3.5$ мм на поверхность пьезоэлемента наносился электрод, и проводились электрофизические измерения. Затем элемент снова подвергался односторонней шлифовке, и аналогичные измерения проводились после каждой шлифовки пьезоэлемента на 0.25 мм. Фотографии всех таких шлифов одного элемента приведены на рисунке 4.10.

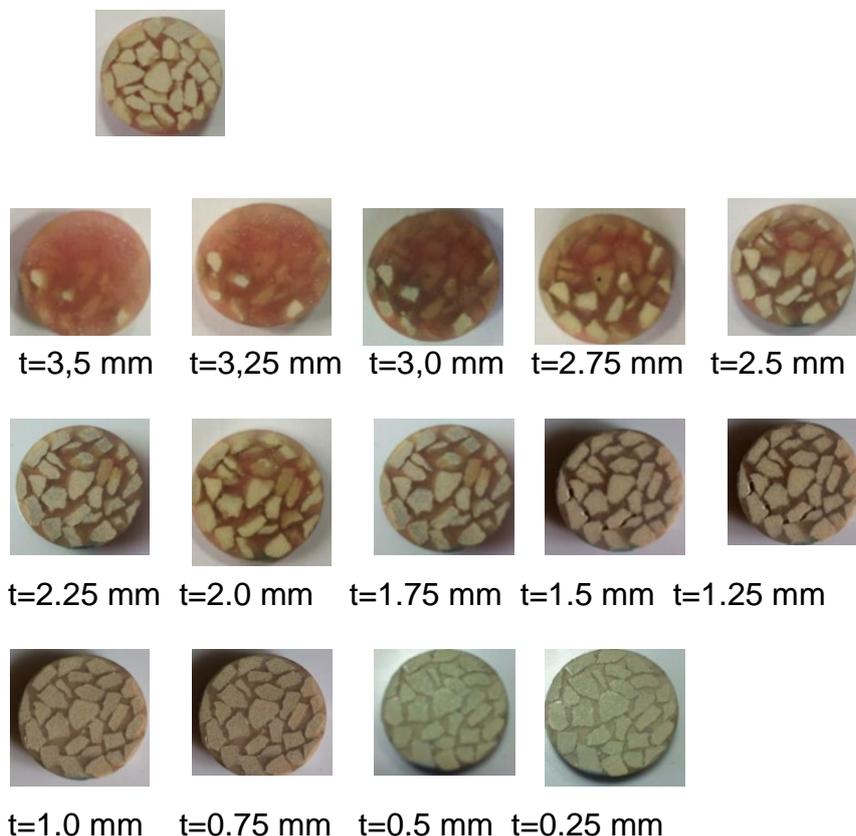


Рисунок 4.10 - Фото последовательных шлифов образца сверхкрупнозернистого композита, сделанные через каждые 0.25 мм

На верхнем фото (см. рис. 4.10) изображена поверхность пьезоэлемента, не подвергавшегося шлифовке, на остальных приведены изображения шлифов противоположной поверхности, сделанных с шагом толщины пьезоэлемента равным 0.25 мм. На фото видно, как постепенно растет доля пористой пьезокерамики на поверхности образца (светлый цвет на снимках) и падает доля 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, который препятствовал, 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 значительный 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 не типичная 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 на рисунке 4.11.

Здесь (рис. 4.11) четко просматриваются 3 области: область стабильно низкой диэлектрической проницаемости образца, область ее резкого роста и область стабилизации диэлектрической проницаемости на новых значениях. В области значений d/t от 0.33 до 0.5 наблюдаются стабильно низкие уровни диэлектрической проницаемости композита, в области значений от 0.5 до 1.5

наблюдается резкий рост этой величины от 50 до 375 и в области значений d/t от 1.5 до 4 наступает стабилизация значений диэлектрической проницаемости.

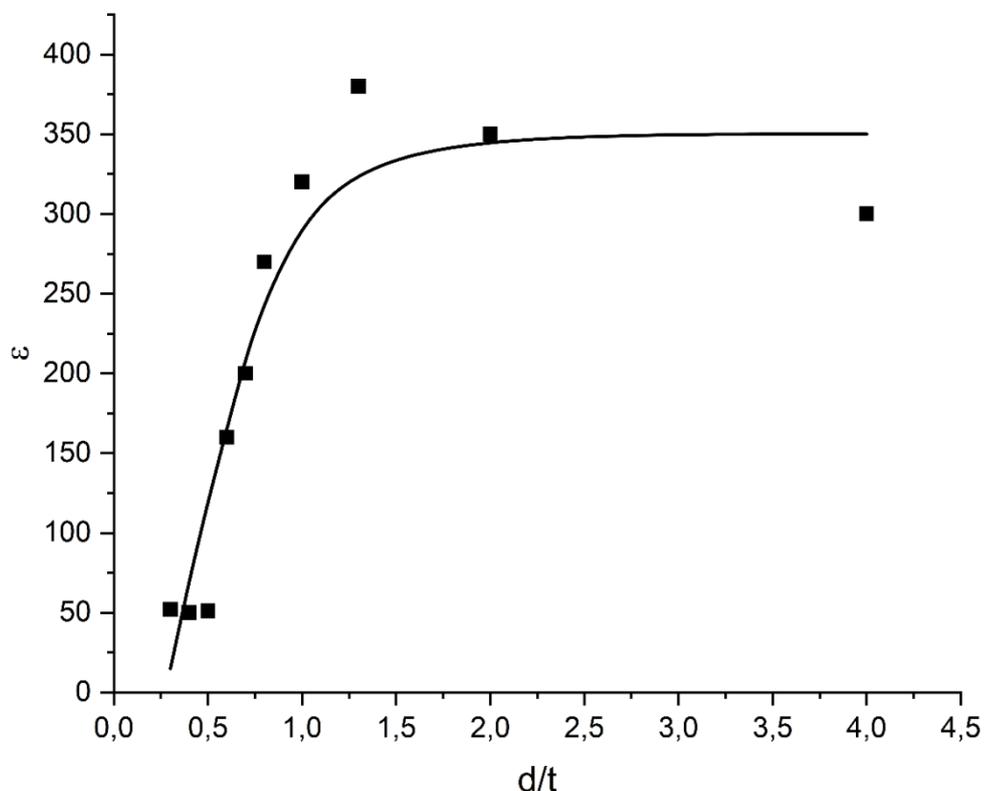


Рисунок 4.11 - Зависимость диэлектрической проницаемости однослойного композита «пьезокерамика - полимер» от соотношения исходного размера частиц, составляющий образец пьезокерамики (d), и толщины образца (t)

Природа этого явления становится очевидной при анализе фотографий 4.10. При односторонней шлифовке образца однослойного композита отчетливо проявляются три фазы такой механической обработки. При первой фазе обработки на поверхность образца выходят только самые крупные зерна пьезокерамики, но основную долю поверхности образца составляет полимер. Эта фаза соответствует области стабильно низких значений диэлектрической проницаемости. При следующей фазе шлифовки начинается массовый выход частиц пьезокерамики на подвергаемую шлифовке поверхность. Соответственно, доля пьезокерамики на этой поверхности начинает резко

расти, эта фаза соответствует области резкого роста диэлектрической проницаемости (рис. 4.11). Наконец, наступает момент, когда на подвергаемую шлифовке поверхность выходят все, даже самые маленькие частицы пьезокерамики, при этом соотношение полимера и пьезокерамики на подвергаемой шлифовке поверхности стабилизируется. Эта фаза соответствует области стабилизации значений диэлектрической проницаемости на новом уровне. Некоторое снижение ее значений связано с тем, что большинство частиц пьезокерамики имеют форму выпуклого полиэдра и при односторонней шлифовке образца до толщин, меньших половины их исходного размера, доля полимера в композите начинает возрастать, что и приводит к снижению значений диэлектрической проницаемости образца.

Следует также отметить, что полимер, применяемый в качестве связующего вещества, является полупрозрачным, поэтому видимый выход частицы пьезокерамики на поверхность элемента не всегда соответствует реальному выходу этой частицы на поверхность на поверхность.

Пьезомодуль d_{33} данного композита, измеренный квазистатическим методом, составил 350 пКл/Н против 400 пКл/Н у исходной пористой пьезокерамики системы титаната-цирконата свинца с пористостью 40%. Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t , измеренный резонансным методом, составил 0.5, что соответствует k_t исходного пьезоматериала. Относительно высокие значения коэффициентов электромеханической связи и пьезомодулей данного материала создают хорошие предпосылки для создания на основе однослойных композитов системы «пористая пьезокерамика - полимер» пьезоматериалов для аддитивных технологий. Следовательно, можно утверждать, что создание пьезоматериала для использования в качестве рабочего материала для аддитивных технологий на основе смесевых композитов системы «пористая пьезокерамика-полимер» возможно, но при этом может потребоваться дополнительная механическая обработка материала перед нанесением электродов.

Следует отметить, что с целью определения возможных значений электрофизических параметров однослойных композитов, а также сравнения влияния на эти параметры способа получения композита, были изготовлены образцы композитов двух типов А и Б. В образцах композита типа А использовались предварительно поляризованные частицы пьезокерамики, расположенные так, чтобы их векторы поляризации были сонаправлены и перпендикулярны плоскостям электродов. Композиты типа Б были изготовлены способом, который в дальнейшем планировался применяться как основной способ изготовления однослойных композитов. В этом случае частицы пьезокерамики были изначально неполяризованы, и их поляризация производилась после изготовления образцов композита. Следует отметить, аддитивную технологию склеивания порошков не планировалось адаптировать для создания композитов типа А.

Целью изучения композитов типа А было исключительно определение максимально возможных параметров однослойных композитов и сравнение этих параметров и параметрами композитов типа Б, полученных с использованием основной технологии. Для создания композитов, так же, как и в предыдущем случае, использовались частицы пористой пьезокерамики ЦТС-19 с пористостью 40%. Элементы изготавливались в виде дисков толщиной 2 мм и диаметром 15 мм.

В таблице 4.3 показаны значения некоторых электрофизических параметров композитов обоих типов. Из таблицы видно, что пьезомодуль d_{33} композитов типа А выше, чем у композитов типа Б и приближается к значениям соответствующего пьезомодуля соответствующей пористой керамики. Значения коэффициентов электромеханической связи первой толщинной моды колебаний k_t и механической добротности Q практически совпадают, как у обоих типов композитов, так и у исходной пористой пьезокерамики.

Таблица 4.3 - Значения коэффициентов электромеханической связи k_t механических добротностей Q и пьезомодулей d_{33} пористой пьезокерамики ЦТС-19 с пористостью 40% и образцов композитов типа А и Б

Наименование	d_{33} , pC/N	k_t	Q
Пористая пьезокерамика ЦТС-19 с пористостью 40%	320	0.6	>10
Лабораторный образец смесового композита «пьезокерамика - полимер», тип А	300	0.5 - 0.7	>5
Лабораторный образец смесового композита «пьезокерамика - полимер», тип Б	250	0.5 - 0.7	>5

4.4 Влияние акустического согласования компонентов на механические свойства композита

Низкая механическая добротность пьезоэлементов, наряду с их хорошим акустическим согласованием со средами с низким акустическим сопротивлением, такими как вода, масла, пластики, нефти и нефтепродукты и др., позволяет изготавливать на основе этих элементов широкополосные импульсные ультразвуковые преобразователи для таких применений, как дефектоскопия, медицина, гидроакустика и др. Однако для работы на эти же среды существует потребность в преобразователях со средней шириной полосы пропускания частот (20 - 40%) по уровню 6 дБ. Это радиоимпульсные ультразвуковые преобразователи, такие как доплеровские медицинские датчики, преобразователи для ультразвуковых расходомеров, гидроакустические преобразователи и др.

Так же существует потребность в акустически хорошо согласованных с данными средами силовых импульсных излучателях, в частности, в силовом ультразвуковом излучателе, работающем на нефть и нефтепродукты, способном производить ультразвуковую обработку скважин в импульсном режиме [А36, А38 - А52]. Исходя из нашего опыта изготовления ультразвуковых преобразователей [А53 - А68], мы можем утверждать, что для таких применений нужны пьезоэлементы с добротностью, минимум в 2 раза превышающей добротность, изготовленных на их основе ультразвуковых преобразователей. Это необходимо, чтобы иметь возможность нанести на пьезоэлемент демпфер, протектор или согласующий слой, применение которых обычно расширяет полосу пропускания частот преобразователя, снижая тем самым его добротность.

Следовательно, можно утверждать, что существует потребность в создании ряда изготавливаемых по одной технологии пьезоматериалов, добротностью которых можно было бы управлять без существенного изменения технологии их изготовления. Управлять добротностью данного однослойного композита можно, заменяя связующий полимер или пьезоматериал, изменяя концентрацию частиц пьезокерамики в композите, а также, варьируя пористость частиц пьезокерамики. Последний способ представляется нам наиболее перспективным, поскольку позволяет плавно корректировать различные свойства композита, сохраняя высокими значения его пьезомодулей.

По нашему мнению, на добротность данного композита отрицательно влияет акустическая рассогласованность двух основных составляющих данный композит подсистем - пьезокерамики и полимера. Причем, различие их скоростей звука играет более значительную роль, чем различие плотностей, поскольку из-за несовпадения скоростей звука не совпадают и частоты механических резонансов этих подсистем, а это не может не сказаться на общей механической добротности композита.

Таким образом, изучение влияния соотношения скоростей звука двух основных составляющих однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер» на его добротность достаточно важно, поскольку владея информацией о том, как их соотношение влияет на свойства композита, можно будет получать на его основе цифровые пьезоматериалы с управляемой механической добротностью, которые могли бы быть изготовлены по модифицированной аддитивной технологии склеивания порошков [А69].

В качестве исходного материала была взята смесь 99 об.% из частиц пористой пьезокерамики ПКР-1 размерами 1-3 мм и 1 об.% акрилового полимера. Отверждающим реагентом была жидкая смесь акрилового мономера, перекиси бензоила и N, N - диметил-р-толуидина. Полученный композитный материал имел 80 об.% пористой пьезокерамики. Из данного композита были изготовлены дисковые элементы с толщиной 2.5 мм и диаметром 20 мм.

Скорость звука в пористой пьезокерамике существенно зависит от ее пористости, в частности, скорость звука пористой пьезокерамике ПКР-1, вычисляемая по антирезонансной частоте пьезоэлементов в виде тонких дисков, плавно нелинейно меняется от 1 200 м/с при пористости 40% до 4000 м/с при пористости, близкой к нулевой [А69]. Скорость звука, в составляющем данный композит акриловом полимере, была измерена нами на дисках из этого полимера диаметром 20 мм и толщиной 2, 3, 5 мм на частоте 5 МГц импульсным ультразвуковым методом. Среднее значение скорости звука составило 2 700 м/с, что соответствует центру диапазона изменения скорости звука в пористой пьезокерамике ПКР-1 в зависимости от пористости. Поэтому, оказалось удобным проследить зависимость добротности материала от соотношения скоростей звука пористой пьезокерамики и полимера, изменяя пористость пьезокерамики и, оставляя состав полимера неизменным.

Стандартные методы измерения добротности оказались неприменимы для элементов с такой низкой добротностью, поэтому добротность композита считалась, как отношение действительной и мнимой частей модуля упругой жесткости C_{33}^D . Измерения выполнялись на анализаторе импеданса Hioki 3532.

Расчеты проводились при помощи программы PRAP. Зависимость добротности однослойного смесового композита, состоящего из частиц пористой пьезокерамики ПКР-1 в полимерной матрице, от пористости пьезокерамики показана на рисунке 4.12.

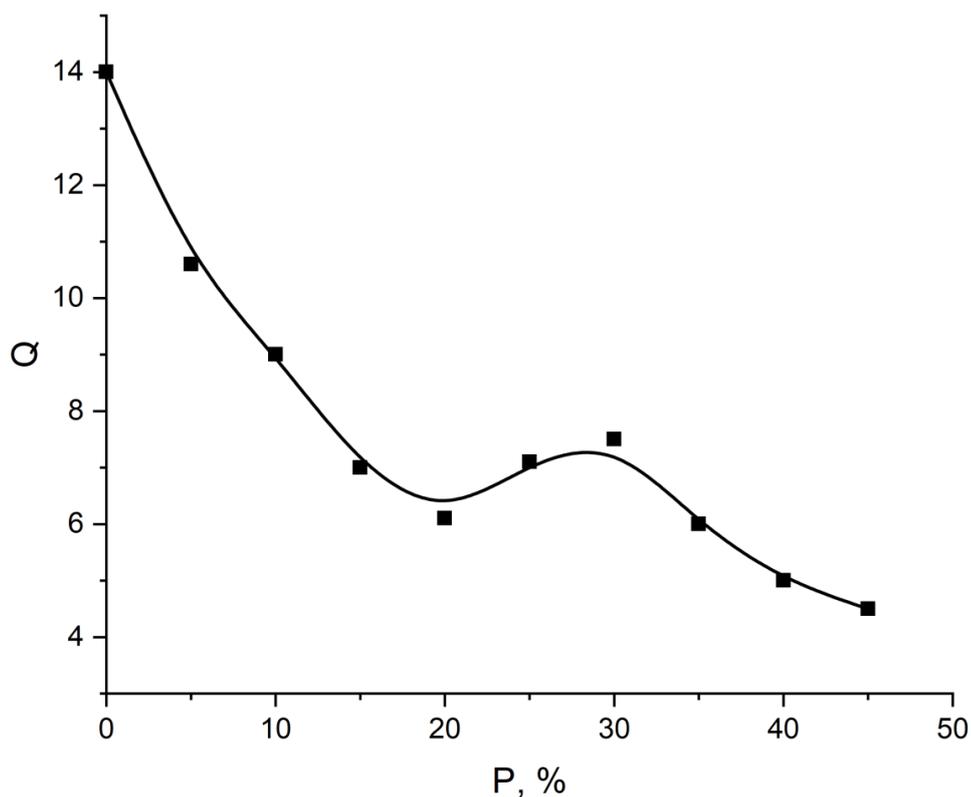


Рисунок 4.12 - Зависимость механической добротности однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер» от пористости, составляющей данный композит пьезокерамики ПКР-1, при скорости звука в полимере 2700 м/с

Из рисунка 4.12 видно, что максимальная добротность приходится на нулевую пористость, что вполне объяснимо, поскольку максимум добротности исходной пьезокерамики также приходится на нулевую пористость. При этом добротность исходной пьезокерамики монотонно падает по мере увеличения пористости и при пористости 60% достигает значения 0.2 от добротности пьезокерамики при нулевой пористости [37]. В отличие от этого, данный

график (рис. 4.12) имеет локальный максимум в области 30%-й пористости. Пористая пьезокерамика ПКР-1 с пористостью 30% имеет скорость звука 2 800 м/с, что практически совпадает со скоростью звука входящего в композит полимера.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что полимерная и пьезокерамическая подсистемы композита, в этом случае, имеют механические резонансы на одной частоте, и это совпадение частот ведет к росту механической добротности. Соответственно, совпадение скоростей является причиной существования локального максимума на графике (рис. 4.12). Значение добротности в локальном максимуме достигают 7, что говорит о пригодности такого материала для изготовления ультразвуковых преобразователей со средней полосой пропускания частот.

Внешний вид однослойного пьезокомпозита без электродов показан на рисунке 4.13.



Рисунок 4.13 - Фотография образца однослойного композита «пьезокерамика - полимер», диаметр диска 20 мм

Видимые на фотографии светлые частицы являются частицами пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью 30%, более темное полупрозрачное вещество между частицами - связующий полимер. Таким образом, можно сделать вывод, что в однослойных композитах системы «пьезокерамика - полимер» соотношение скоростей звука пьезокерамики и полимера влияет на добротность этих композитов [A70 - A72]. При совпадении данных скоростей наблюдается локальный максимум добротности композита, добротность достигает значений, позволяющих создавать на основе данного композита ультразвуковые преобразователи для различных применений, в том числе, дефектоскопии, медицины, гидроакустики и т.д.

Используя этот факт, можно создавать однослойные композиты с широким набором свойств, варьируя согласованность скоростей звука в пьезокерамике и полимере путем изменения пористости входящих в композит частиц пьезокерамики. На рисунке 4.14 показаны спектральные характеристики однослойного композита системы «пористая пьезокерамика - полимер».

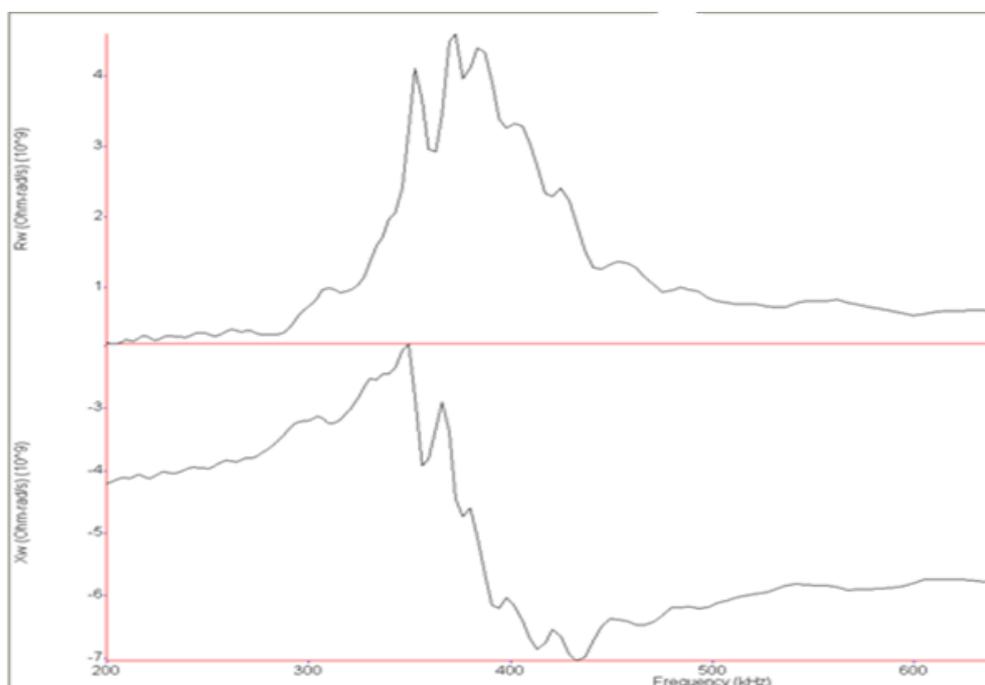


Рисунок 4.14 - Спектральные характеристики образца однослойного композита системы «пористая пьезокерамика - полимер»

4.5 Анизотропия электромеханических параметров однослойного композита

При разработке импульсных широкополосных ультразвуковых преобразователей, а также ряда других устройств, важное значение имеет отсутствие реверберационных шумов и других паразитных колебаний, генерируемых планарными модами пьезоэлемента, который используется в данных преобразователях в качестве активного элемента. Характеристики данных мод обусловлены, прежде всего, величиной пьезомодуля d_{33} и соответствующей механической добротностью пьезоэлемента. В то время, как полезные для данных применений свойства, в основном, зависят от характеристик толщинных мод колебаний пьезоэлемента, которые, в свою очередь, во многом зависят от величины пьезомодуля d_{33} .

В связи с этим возникает потребность в получении анизотропных пьезоматериалов, то есть материалов, имеющих высокие значения одного из пьезомодулей при низких или нулевых величинах остальных. Это особенно важно это для пьезомодулей d_{33} и d_{31} , поскольку часто именно отношение этих пьезомодулей и определяет возможность пьезоматериала для конкретных применений. Увеличение анизотропии электромеханических свойств пьезоэлементов является основной причиной создания пьезокомпозитов типа 1-3, 2-2, 3-0 и других [163]. Эти композиты представляют собой периодическую структуру тонких пьезоактивных стержней (1-3 композит), либо тонких пьезопластин (2-2 композит) в диэлектрической матрице, 3-0 композит представляет собой объемный пьезоактивный материал с локальными включениями диэлектрика [164, 165]. Изготовление таких композитов сопряжено с рядом технических трудностей, связанных, прежде всего, с необходимостью прецизионной механической обработкой керамики. Более технологичным материалом является матричный композит системы «пьезокерамика - полимер», который представляет собой хаотичную структуру пьезоактивных частиц в полимерной матрице. В данном разделе нами была исследована анизотропия пьезосвойств подобного пьезокомпозита, состоящего

из одного слоя пьезочастиц в полимерной матрице [A73]. В качестве материала для пьезоактивных частиц был выбран пористый пьезоматериал ЦТС-19 на основе ЦТС с пористостью 30%. В качестве материала для полимерной связки был подобран двухкомпонентный полимер, один из компонентов которого представлял собой твердый акриловый порошок, другой был жидкостью. Частицы пьезокерамики смешивались с порошком, затем на полученную смесь распрылялся жидкий компонент. Образцы были изготовлены в виде дисков высотой 2.5 мм и диаметром 18.5 мм. Также были нанесены электроды из токопроводящей пасты. Коэффициенты электромеханической связи радиальной k_p и толщиной k_t мод колебаний, добротности, а также пьезомодули d_{33} и d_{31} , определялись при помощи модуля сбора данных PRAP [166]. На рисунке 4.15 представлены спектральные характеристики толщиной (1) и радиальной (2) мод колебаний.

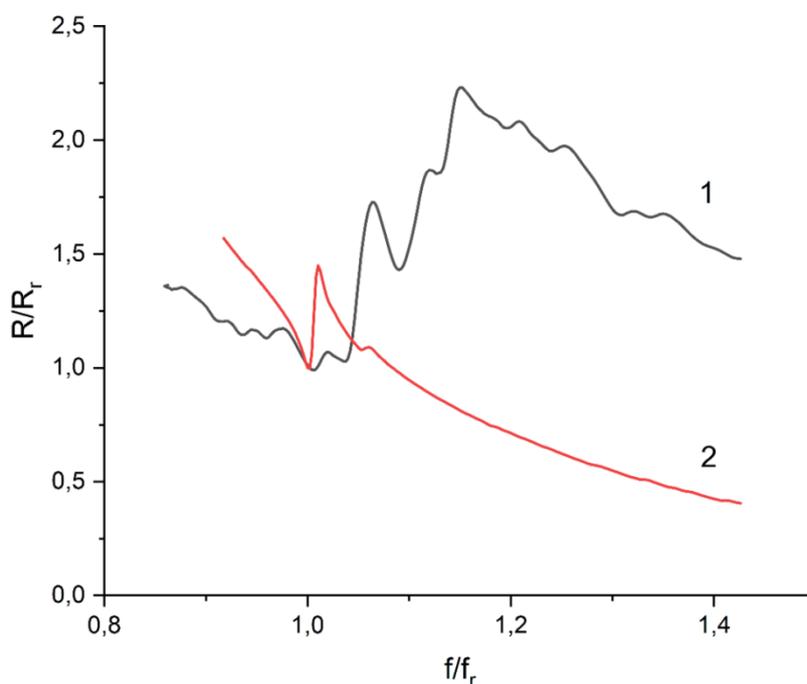


Рисунок 4.15 - Амплитудно-частотные характеристики толщиной (1) и радиальной (2) мод колебаний образца композита в относительных единицах. f_r - резонансная частота соответствующей моды колебаний, R_r - электрическое сопротивление на резонансной частоте

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.

Из рисунка 4.15 видно, что резонансный промежуток радиальной моды колебаний значительно меньше резонансного промежутка толщинной моды. Следовательно, образец материала имеет низкие значения коэффициента электромеханической связи радиальной моды и высокие значения соответствующего коэффициента толщинной моды колебаний. Это свидетельствует о высокой анизотропии электромеханических свойств данного материала. На рисунке 4.15 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 4.4.

Таблица 4.4 - 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 4.4 следует, что коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний существенно превосходит аналогичный коэффициент для радиальной моды. Их соотношение k_t/k_p 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} составляет 7.57. 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. Известно [37], что 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.

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

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

2. Удельная 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.

3. Указанные выше структуры не обладают значимыми значениями пьезоэффекта.

4. 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.

5. Наличие пьезоэффекта в указанной выше структуре обусловлено отсутствием сплошных полимерных прослоек между электродами.

6. Значение пьезомодулей в данной структуре может достигать 85% от соответствующих пьезомодулей исходной пьезокерамики.

7. Механическая добротность пьезокомпозита системы «пористая пьезокерамика - полимер» зависит от согласованности удельных акустических сопротивлений пьезокерамических частей и полимерной матрицы.

8. Свойствами пьезокомпозита системы «пористая пьезокерамика - полимер» можно управлять путем изменения пористости частиц пьезокерамики, составляющих пьезоактивный компонент композита.

На основе приведенных выше результатов и выводов можно сформулировать **третье** и **четвертое** научные положения, выносимые на защиту:

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 МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ «СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИКА - ПОЛИМЕР» КАК ОСНОВА ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ПЕЧАТИ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ

Как было показано выше, основной проблемой при создании работоспособных композитов системы «пьезокерамика - полимер» является сочетание двух факторов: отсутствие непосредственного механического и электрического контактов между частицами пьезокерамики и огромное различие между значениями относительной диэлектрической проницаемости полимера и частиц пьезокерамики. Существует несколько способов обойти данную проблему, один из которых - однослойный композит - был предложен в предыдущей главе. Однако с точки зрения применения однослойного композита в качестве цифрового материала, он обладает рядом недостатков. Это, прежде всего, необходимость дополнительной механической обработки при изготовлении элемента перед нанесением электродов. Сам факт механической обработки, который ведет к перерасходу материала, свидетельствует о том, что данную технологию можно лишь условно назвать аддитивной.

Действительно, классическая аддитивная технология - это технология, которая руководствуется принципом не «отсечь все лишнее» при производстве изделия, а «добавить только необходимое». Этот принцип позволяет экономить материалы и благоприятно влияет на экологию. Однако при такой классификации в аддитивные технологии не попадает ряд родственных 3-D технологий. Это, прежде всего, технологии многомерного фрезерования, лазерной гидроабразивной резки. Все эти технологии роднит наличие программируемой механической трехкоординатной системы, при помощи которой рабочий инструмент доставляется в нужную точку.

При изготовлении однослойного композита необходимо будет применять 3D фрезер или иную мехобработку. Это оставляет процесс в рамках 3D технологий, но частично выводит за рамки аддитивных. Причем, в данном

случае важна не классификация, которая, как и все классификации, достаточно условна, а сам факт наличия дополнительной технологической операции. Другим недостатком одномерного композита является необходимость подбора исходных размеров частиц пьезокерамики под каждое конкретное изделие. Например, для изготовления элемента толщиной 1 мм нужно использовать частицы пьезокерамики с характерными размерами 1.2 - 1.5 мм, а для изделия толщиной 0.5 мм - размерами от 0.7 до 1.0 мм. Это достаточно серьезно затрудняет применение такой технологии.

Для того чтобы преодолеть данные недостатки, нами предложены другие способы решения проблемы разрыва диэлектрической проницаемости и отсутствия непосредственной электрической связи между частицами в композитах. Это - создание композитов с электропроводными прослойками полимера между частицами пьезокерамики и создание многослойных композитных сэндвичных структур.

5.1 Пьезоматериал на основе смесового композита системы

«сегнетопьезокерамика - 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 полимера. Поскольку диэлектрическая проницаемость пьезокерамик системы ЦТС, как правило, на два порядка превышает диэлектрическую проницаемость связующего полимера, то для того, чтобы поляризовать внешним полем частицу пьезокерамики, находящейся в полимерной оболочке, нужно в этой оболочке создать напряженность электрического поля, превышающую напряженность коэрцитивного поля пьезокерамики на два порядка. Для пьезокерамик системы ЦТС это составит десятки кВ/мм, что обычно превышает поля пробоя в композитах системы

«пьезокерамика - полимер». Но даже, если бы удалось создать поляризованную пьезокерамику в полимерной оболочке, например, покрыв полимером уже поляризованную частицу пьезокерамики, то все равно, вследствие огромного падения напряженности электрического поля на границе раздела полимер - пьезокерамика, эффективный пьезомодуль такого композита в десятки раз уступал бы пьезомодулю соответствующей пьезокерамики.

Частично обойти создавшуюся проблему удалось путем создания однослойного композита [A73 - A76]. 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 [161]. Значения 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 наполяризовать.

Это наблюдается при поляризации стопки, снабженных электродами, пьезоэлементов. Если к внешним электродам такой стопки приложить нужное напряжение, то вся стопка будет наполяризована, и средние электроды никак не будут мешать поляризации. Однако, если удельное сопротивление полимерной матрицы будет равно нулю, то она просто замкнет 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 настолько большим, чтобы это препятствовало пьезосвойствам композита. В то же время, проводимость не должна быть настолько большой, чтобы помешать проявиться пьезосвойствам композита, вследствие замкнутости электродов элемента из данного композита.

На практике это означает, что $\operatorname{tg}\delta$ - величина, характеризующая соотношение мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, не должна превышать 10%. При этом нужно, 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, требование можно выполнить.

Этого можно достичь, если внести в полимер частицы металла [A77]. Частицы могут соприкасаться друг с другом и образовывать внутри полимера цепочки или кластеры частиц с высокой проводимостью. Допустим, при определенной концентрации и размере частиц металла в полимере вероятность того, что одна частица соприкоснется с другой, равна P_2 . Соответственно, вероятность того, что к этим двум частицам присоединится третья, равна k_2P_2 , где k_2 - корректирующий коэффициент, связанный с геометрическими размерами пары частиц и изменением среднего расстояния между несоприкасающимися частицами в результате образования пары. Таким образом, вероятность образования цепочки или кластера из трех частиц будет равна

$$P_3 = k_2P_2^2.$$

Здесь, P_3 - вероятность появления системы трех соприкасающихся частиц, обладающих электрическим контактом между собой. Соответственно, вероятность появления цепочки или кластера из четырех частиц будет равна

$$P_4 = k_3P_2^3.$$

Здесь, P_4 - вероятность появления системы четырех соприкасающихся частиц, обладающих электрическим контактом между собой, k_3 - соответствующий корректирующий коэффициент. И так далее.

Экстраполируя это для концентраций частиц, меньших порога перколяции, 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.

Объемную проводимость обеспечивают цепочки с высокими значениями n , минимальное значение числа звеньев в такой цепочке можно оценить, как

$$n_{Vmin} = \left[\frac{h}{r} \right] + 1 \quad (5.1)$$

Здесь n_{Vmin} - минимальное количество частиц, необходимых для создания проводящего канала между электродами элемента, h - толщина, высота или минимальное расстояние между электродами элемента, r - характерный размер проводящих частиц.

При этом следует отметить, что подсчитано именно минимально возможное количество частиц. На практике для создания проводящего канала между электродами, обычно, требуется на два - три порядка больше частиц, чем это указано в формуле (5.1).

Для обеспечения высокой проводимости в тонком слое достаточно коротких цепочек с малыми значениями n :

$$n_{lmin} = \left[\frac{l}{r} \right] + 1.$$

Здесь, n_{lmin} - минимальное количество частиц, необходимое для создания проводящего канала между двумя соседними частицами пьезокерамики в композите, l - расстояние между двумя соседними частицами пьезокерамики в композите.

Для больших n P_n стремится к нулю. 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. Это позволит создать материал с нужными свойствами.

Для исследования электрофизических свойств полимер - металлической матрицы были изготовлены образцы без содержания частиц пьезокерамики. Состав полимер - металлической композиции 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 5.1.

Из рисунка 5.1 видно, 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 взята частицы пористой [A78, A79] 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.

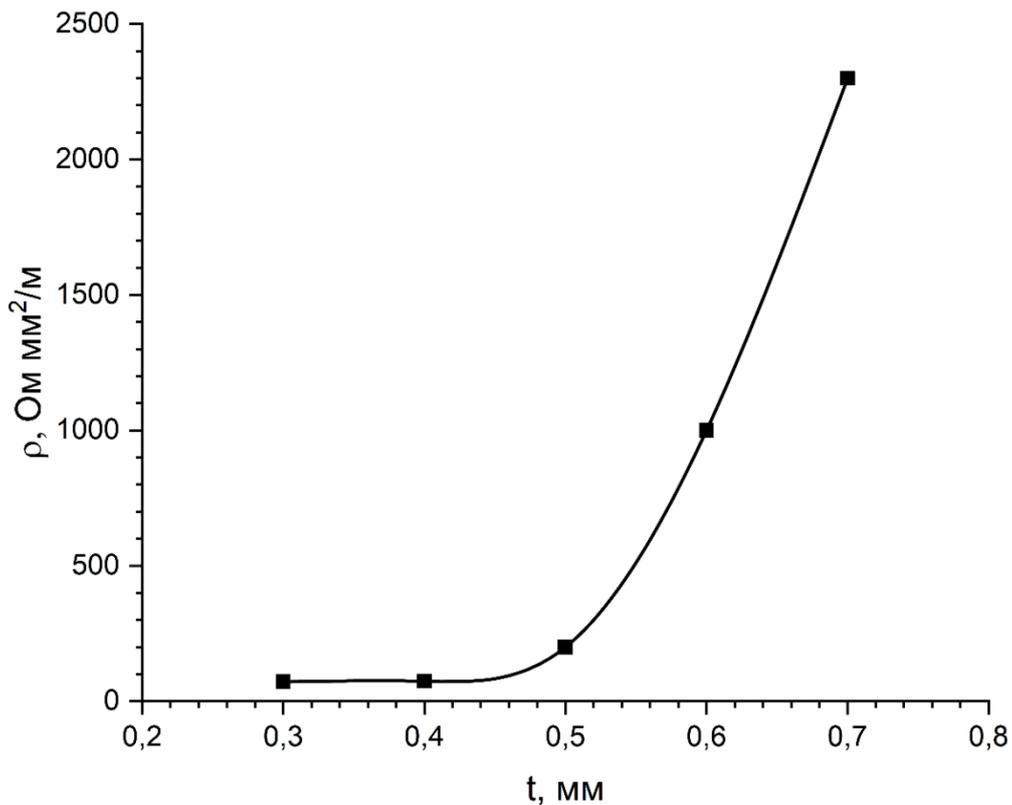


Рисунок 5.1 - Зависимость удельного сопротивления образца полимер - металлической матрицы с объемным содержанием медного порошка 28% от толщины

Были изготовлены два типа элементов из композита данного состава: с периодической и хаотической структурами. 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. Частицы каждого слоя располагались в одной плоскости с равными расстояниями между ними. При этом, плоскости частиц с размерами 1x2 мм располагались параллельно плоскости слоя. Расстояния между частицами в одном слое составляло 0.2 - 0.5 мм, расстояние между слоями - 50 - 70 мкм.

Элементы изготавливались по методике, имитирующей технологию послойного склеивания: на плоскости в регулярном порядке с указанными выше параметрами располагались пьезокерамические частицы, промежутки между ними заполнялись смесью порошка акрилового полимера и порошка меди, эта же смесь наносилась поверх пьезокерамических частиц равномерным слоем, толщиной 100 - 120 мкм. Затем на полученную конструкцию при помощи распыливающего устройства наносился отвердитель. После затвердевания слоя, поверх него аналогичным образом наносились второй и последующие слои. Поверхности внешних слоев были снабжены электродами из токопроводящей пасты.

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, остальные составляющие композита не отличались от аналогичных составляющих композита с регулярной структурой. Исходный состав подготавливался следующим образом. Порошкообразные полимерные и металлические компоненты смешивались в определенной пропорции до однородной массы, затем эта смесь добавлялась к массе, состоящей из частиц пьезокерамики. Данный состав перемешивался до однородной массы. Затем полученная смесь наносилась на ровную поверхность слоем, толщиной 1.2 мм, поверх него через распыливающее устройство наносился отвердитель. После отверждения первого слоя, поверх него таким же образом наносился второй, третий и последующие слои. Элементы также снабжались электродами из токопроводящей пасты. Поляризация элементов обоих типов производилась в полиэфирсилоксановой жидкости. На электроды элементов подавалось постоянное электрическое поле напряженностью 3 кВ/мм при температуре 150 °С, время выдержки составляло 1 час. Схема технологического процесса получения композита с хаотической структурой пьезоактивных частиц представлена на рисунке 5.2.

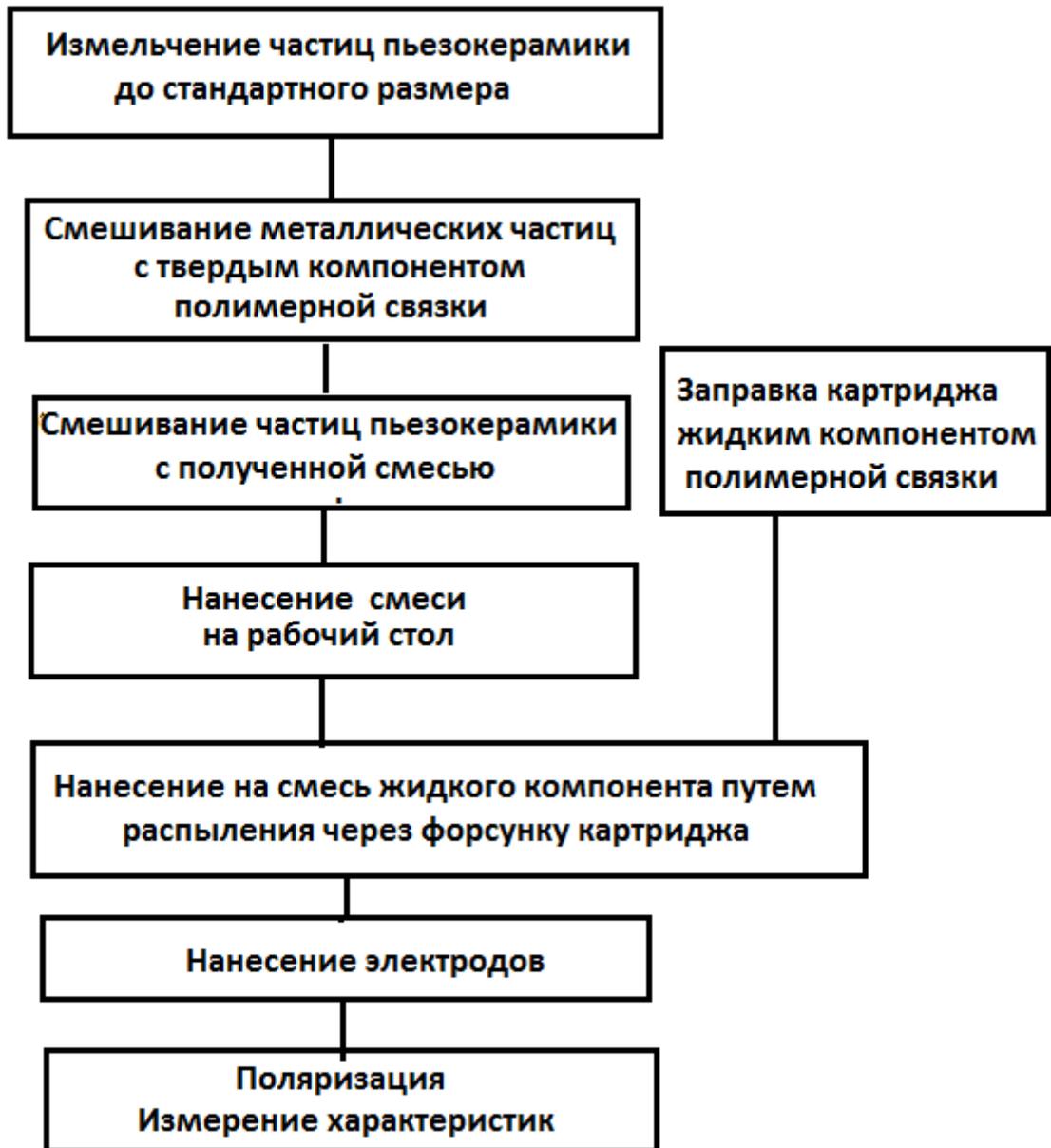


Рисунок 5.2 - Схема технологического процесса изготовления композита системы «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл»

Полученные образцы композита «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл» имели диаметр 12 - 15 мм, толщину 2 - 6 мм, объемную долю пьезокерамики 50 - 75%, содержание медного порошка 1.4 - 7% объемной доли. При нормальных условиях все образцы имели удельное электрическое сопротивление, превышающее 10 МОм/мм, измеренное в слабых электрических полях.

При помещении образцов в сильные поля и нагреве их до 120 °С, в процессе поляризации, у образцов с содержанием медного порошка 7% объемной доли наблюдался значительный рост проводимости, электрических пробоев при этом не наблюдалось. Это обстоятельство не позволило наполяризовать данные образцы. По-видимому, они нуждаются в смене режима поляризации. В частности, применение импульсного режима поляризации в ряде случаев не позволяло сформироваться процессам, обеспечивающим высокую проводимость в сильных полях. В остальных случаях образцы были наполяризованы. Их характеристики приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Основные параметры пьезокомпозитов системы «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл» с регулярной и хаотичной структурами

	Композит с регулярной структурой			Композит с хаотичной структурой		
	3.7	2.5	1.4	3.7	2.5	1.4
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	2 300	2 300	2 300	2 400	2 400	2 400
Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н	17	15	15	11	10	6
Пьезомодуль g_{33} , мВ·м/Н	41	41	47	31	32	23
Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t , %	20	18	18	-	-	-

Из таблицы 5.1 видно, что диэлектрическая проницаемость и $\text{tg}\delta$ незначительно снижаются со снижением 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.

Пьезомодуль g_{33} , характеризующий чувствительность пьезоматериала в режиме приема механических колебаний, оказался достаточно высоким, благодаря низкой удельной диэлектрической проницаемости образцов. Пьезоматериалы с высоким g_{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 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. 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.

5.2 Применение одномерных стержней в качестве металлической компоненты в композите

В описанном выше композите «пьезокерамика - полимер - металл» в качестве проводящей компоненты применялись частицы металла, у которых все три характерных размера были близкими друг к другу. При этом, к

полезному эффекту приводило образование проводящих цепочек или кластеров из этих частиц. Поскольку электрический контакт между частицами мог быть обеспечен возникновением между частицами проводящей цепочки из нескольких частиц, то возникла идея [А80] заменить такие цепочки металлическими стержнями, один из размеров которых был настолько больше двух остальных, что их можно было бы считать условно одномерными или квазиодномерными.

Были изготовлены образцы композитов «пьезокерамика - полимер - металл», аналогичные образцам с объемными частицами металла, только вместо объемных частиц были применены медные стержни диаметром 25 мкм и длиной 100 - 200 мкм.

С целью изучения электрофизических параметров полимер - металлической матрицы были изготовлены образцы композитов без содержания пьезокерамики, состав полимер - металлической композиции в которых соответствовал составу полимер - металлической связки в исследуемых композитах.

На рисунке 5.3 приведена зависимость удельной проводимости σ от отношения толщины t и длины металлических стержней l в композите для образца полимер - металлической матрицы с объемным содержанием медных стержней 28%.

Из рисунка 5.3 видно, что при соотношении $t/l > 18$ проводимость матрицы оказывается низкой, и не превышает 200 См/м. По мере уменьшения этого соотношения, проводимость растет, и при соотношении $t/l = 10$ она стабилизируется на значениях около 14 кСм/м.

Основные параметры композитов данного типа приведены в таблице 5.2.

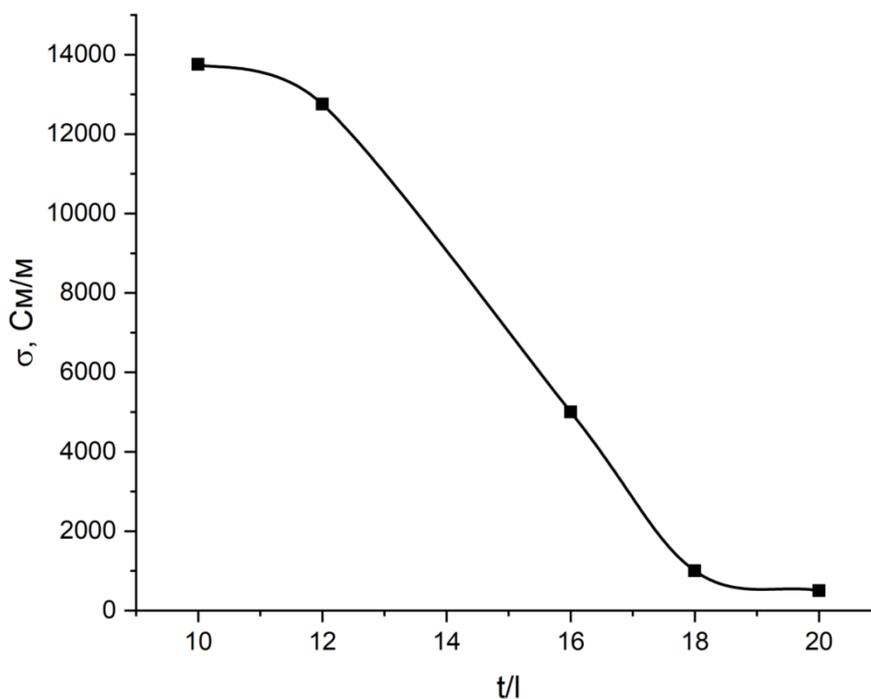


Рисунок 5.3 - Зависимость удельной электропроводности образца полимер - металлической матрицы с объемным содержанием медных стержней 28% от соотношения толщины t и средней длины стержней l

Из сравнения таблиц 5.1 и 5.2 видно, что относительная диэлектрическая проницаемость композита со стержнями соответствует диэлектрической проницаемости композитов с металлическими частицами. Это же относится и к величине $\text{tg}\delta$, которая, в данном случае, является важной характеристикой, поскольку характеризует объемную проводимость материала. Электромеханические характеристики композитов со стержнями ближе к композитам с регулярной структурой. Однако, существенных преимуществ перед последними не наблюдается.

Таким образом, можно утверждать, что добавление металлических стержней в полимерную матрицу композита «пьезокерамика-полимер» приводит к появлению пьезоэлектрических свойств у модифицированного композита «пьезокерамика - полимер - металл» системы 0-3-1.

Элементы из композитов подобного типа можно изготовить методом аддитивной технологии склеивания порошков. Параметры полученного материала позволяют применять его, как высокочувствительный низкочастотный пьезоматериал.

Таблица 5.2 - Основные параметры пьезокомпозитов системы «пористая сегнетопьезокерамика - полимер - металл» с тонкими стержнями в качестве металлической составляющей

Концентрация медных стержней, % объемной доли	3.9	2.9	2.0	1.4
Относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ	45	38	35	33
$\text{tg}\delta$, %	3	5	5	4
Скорость звука, м/с	2 350	2 300	2 300	2 300
Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н	18	15	15	14
Пьезомодуль g_{33} , мВ·м/Н	40	39	41	42
Коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t , %	20	18	17	18

5.3 Пьезоматериал на основе многослойных композитов системы «сегнетопьезокерамика - полимер»

Применение однослойного композита для печати пьезоэлементов по адаптированной технологии послойного склеивания порошков не лишено некоторых недостатков. Например, необходимость механической обработки усложняет техпроцесс и не соответствует идее аддитивных технологий. Кроме того, исходный размер частиц приходится подбирать практически под каждое конкретное изделие. Все это существенно усложняет работу по такой технологии. Поэтому, появляется потребность создания метода получения

пьезоэлементов различных размеров при использовании стандартных исходных частиц пьезокерамики. Толщина однослойного композита, изготовленного на основе частиц пьезокерамики определенного размера, может меняться в небольших пределах. Обычно этот размер составляет от 0.4 до 0.75 от исходного размера частиц. Поэтому изготовить элементы однослойного композита более широкого диапазона толщин из частиц пьезокерамики одного размера не получится. Но можно изготовить элементы, состоящие из нескольких одинаковых слоев. При этом, между слоями композита необходимо нанести токопроводящую прослойку, чтобы обеспечить электрический контакт между частицами из различных слоев. Таким образом, многослойный композит будет состоять из n слоев однослойного композита, $n - 1$ внутренних проводящих прослоек между слоями и внешних электродов [А81], как это показано на рисунке 5.4.

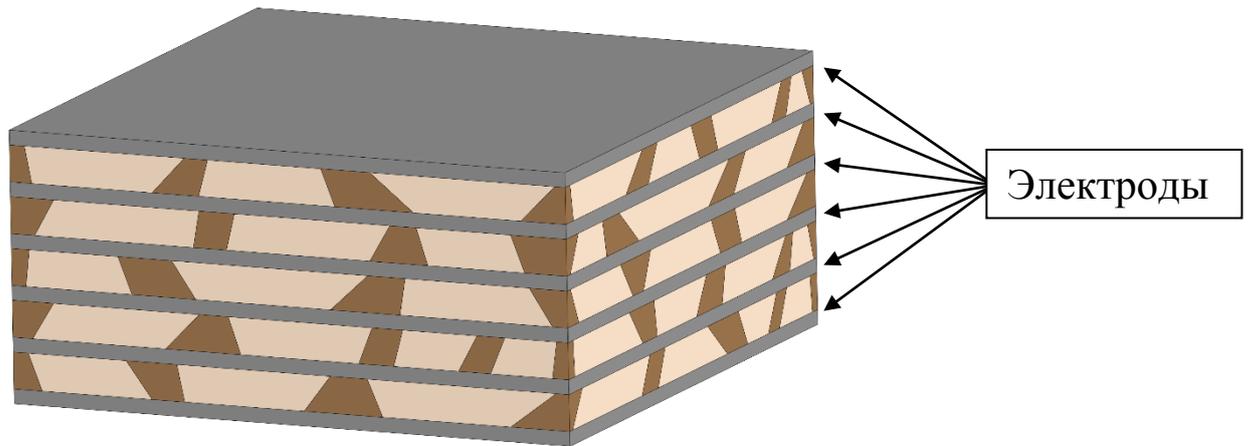


Рисунок 5.4 - Схема многослойного композита системы
«пьезокерамика - полимер»

Были изготовлены образцы пьезоэлементов из композита данного типа. В качестве пьезоактивных частиц были использованы частицы пористой СПК и ЦТС-19. Пористость СПК составляла 40%. В качестве связки применялся акриловый полимер, один из компонентов которого представлял собой

порошок, другой был жидкостью. Элементы изготавливались с толщиной слоев 0.5 и 1 мм. Фото трехслойного композита представлено на рисунке 5.5.

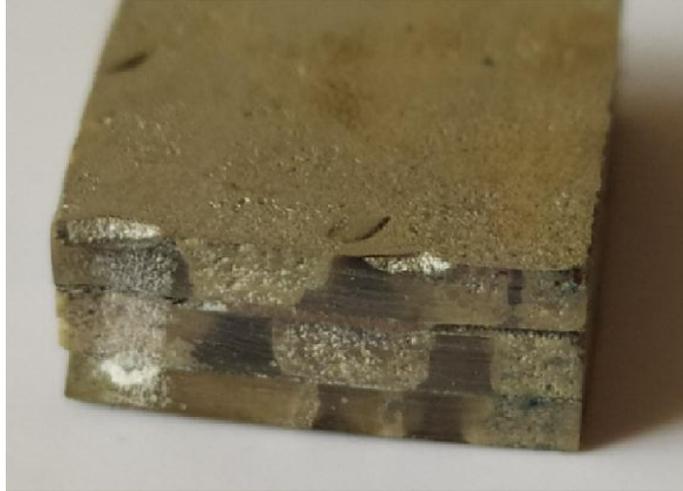


Рисунок 5.5 - Многослойный композит, состоящий из нескольких слоев однослойного композита с проводящими прослойками между слоями

Измерения коэффициентов электромеханической связи проводились резонансным методом, а пьезомодулей - квазистатическим. Амплитудно-частотная характеристика толщинной моды колебаний вблизи первой резонансной частоты одного из образцов многослойного композита с числом слоев, равным пяти, представлена на рисунке 5.6.

Широкий резонансный промежуток свидетельствует о хороших пьезосвойствах образца. Низкие значения отношения сопротивлений минимума и максимума электрического сопротивления говорят о его низкой механической добротности.

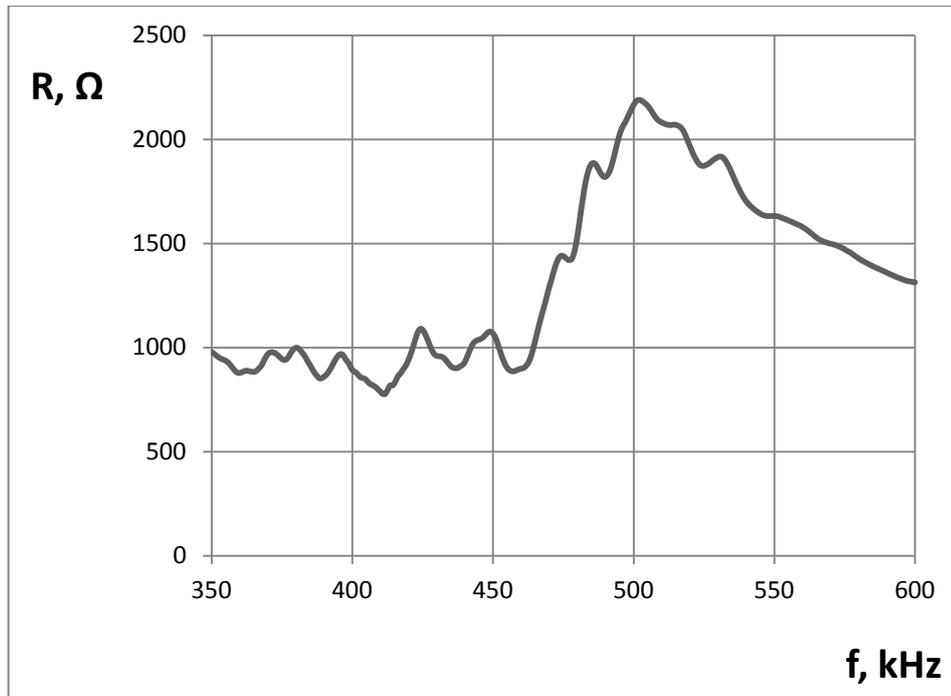


Рисунок 5.6 - Спектральная характеристика толщинной моды колебаний образца композита с числом слоев $n = 5$

В таблице 5.3 представлены значения коэффициентов электромеханической связи радиальной и толщинной мод колебаний, их отношения и пьезомодуля d_{33} для образцов с различным числом слоев.

Таблица. 5.3 - Электромеханические параметры образцов одно-, трех- и пятислойных композитов

Параметр	1 слой	3 слоя	5 слоев
коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний, k_t	0.42	0.38	0.37
коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний, k_p	0.11	0.09	0.09
k_t/k_p	3.75	4.2	4.1
пьезомодуль d_{33} , pC/N	280	245	220

Из таблицы 5.3 видно, что значения обоих коэффициентов для 3-х и 5-слойных образцов ниже, чем у однослойного композита. Их отношение, напротив, растет по сравнению с однослойным композитом. Данное отношение характеризует анизотропию пьезосвойств образца и является важной характеристикой для ряда применений, например, для изготовления широкополосных ультразвуковых преобразователей и др. Значения пьезомодуля падают при росте числа слоев в композите.

В целом, можно утверждать, что электромеханические параметры многослойных композитов незначительно снижаются по сравнению с однослойными. Вместе с тем, многослойные пьезокомпозиты системы «пьезокерамика - полимер» могут быть изготовлены по аддитивной технологии послойного склеивания порошков. Изготовленные таким образом композиты обладают достаточно высокими пьезосвойствами и могут быть использованы в качестве активных элементов для ряда практических применений.

На основании изложенного в данном разделе можно сделать следующие выводы:

1. 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.
2. Высокая концентрация металлических частиц в полимерной связке препятствует поляризации композита.
3. Форма металлических частиц в непьезоактивной связки композита «пористая пьезокерамика - полимер - металл» влияет на ее проводимость.
4. При определенных значениях концентрации металлических частиц в полимерной связке в композите «пористая пьезокерамика - полимер - металл» появляются пьезосвойства.

5. Многослойные цифровые материалы, состоящие из нескольких слоев однослойного смесового композита системы «пьезокерамика - полимер», обладают пьезосвойствами и могут быть использованы в качестве активных элементов.

6. Электромеханические параметры таких материалов незначительно снижаются по сравнению с параметрами однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер».

Приведенные выше результаты и выводы позволили сформулировать **пятое** научное положение, выносимое на защиту:

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенных в данной работе материалов можно сделать следующие выводы:

1. После воздействия на образцы 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 пьезокерамика - 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 «пьезокерамика - полимер» позволяет обеспечить электрический контакт между частицами пьезокерамики, что приводит к появлению пьезосвойств в многослойных композитах данной системы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СПК - сегнетопьезоэлектрическая керамика

ЦТС - цирконат - титанат свинца

ТР - твердые растворы

d_{33} - пьезомодуль продольных мод колебаний пьезоэлемента

d_{31} - пьезомодуль планарных мод колебаний пьезоэлемента

d_{15} - пьезомодуль сдвиговых мод колебаний пьезоэлемента

k_t - коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний пьезоэлемента

k_p - коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний пьезоэлемента

P_s - спонтанная поляризация кристалла

$\varepsilon_{11}^\sigma, \varepsilon_{33}^\sigma$ - тензоры диэлектрических проницаемостей кристалла

Q_{11}, Q_{12}, Q_{44} - коэффициенты электрострикции

ε - диэлектрическая проницаемость

E - напряженность электрического поля

E_k - коэрцитивное поле

E_n - поляризующее поле

P - поляризация

$P_{ост}$ - остаточная поляризация

$\text{tg } \delta$ - тангенс угла (коэффициент) диэлектрических потерь

Q_M - механическая добротность

ГП - горячее прессование

$\Delta L/L$ - относительная дилатация

\dot{N} - акустоэмиссионная активность

V_p - скорость звука радиальной моды колебаний

V_t - скорость звука толщинной моды колебаний

ОКР - область когерентного рассеяния

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. Горищ, А. В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Физика сегнетоэлектрической керамики : в 2 т. Т. 1 / А. В. Горищ, В. П. Дудкевич, М. Ф. Куприянов [и др.] - М.: Издат. предпр. ред. жур. «Радиотехника», 1999. - 368 с.
4. 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.
5. Ультразвуковые преобразователи для неразрушающего контроля изделий и конструкций из полимерных и композиционных материалов / Г. И. Ладакин, А. Ф. Шадов, Ю. А. Вусевкер // Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники. Сборник трудов Международной конференции «Пьезотехника-95». - 1995. - Т. 3. - С. 165-167.
6. The effect of domain structure on electromechanical properties of PbTiO_3 -based ferroelectrics / V. Yu. Topolov, E. I. Bondarenko, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // Ferroelectrics. - 1993. - V. 140. - I. 1-4. - P. 175-181.
7. Nature of anisotropy of lead titanate piezoelectric coefficients / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov, E. I. Bondarenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. - 1997. - V. 57. - P. 1027-1030.

8. Topolov, V. Yu. Domain structure and unusual piezoelectric anisotropy in LiNbO_3 crystals / V. Yu. Topolov, A. V. Turik // *Technical Physics Letters*. - 1994. - V. 20. - P. 610-611.
9. Topolov, V. Yu. On the piezoelectric anisotropy in modified PbTiO_3 ceramics / V. Yu. Topolov, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // *Ferroelectrics*. - 1994. - V. 154. - I. 1-4. - P. 271-276.
10. Topolov, V. Yu. On the mechanism of high piezoelectric anisotropy in lead titanate-based ferroelectrics / V. Yu. Topolov, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // *Crystallography Reports*. - 1994. - V. 39. - P. 805-809.
11. Topolov, V. Yu. Anisotropy of electromechanical properties in KnbO_3 crystals with S-type domain boundaries / V. Yu. Topolov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1995. - V. 7. - P. 7405-7408.
12. Turik, A. V. On unusual behaviour of piezoelectric coefficients of lead titanate type ferroelectric ceramics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov // *Ferroelectrics*. - 1997. - V. 190. - P. 137-142.
13. Turik, A. V. Ferroelectrics ceramics with a large piezoelectric anisotropy: a review / A. V. Turik, V. Yu. Topolov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 1997. - V. 132-136. - P. 1044-1047.
14. 90° domain structure of grains and piezoelectric anisotropy in the PbTiO_3 -based ceramics / V. Yu. Topolov, E. I. Bondarenko, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // *The Dielectric Society, 25th Anniversary Meeting in Conjunction with ECAPD-2 and IWIF-1*. - 1992. - P. 129.
15. The effect of domain structure on electromechanical properties of PbTiO_3 -type ferroelectrics / V. Yu. Topolov, E. I. Bondarenko, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // *2nd International Symposium on Domain Structure of Ferroelectrics and Related Materials (ISFD-2)*. - 1992. - P. 87.
16. О природе анизотропии пьезомодулей титаната свинца / А. В. Турик, В. Ю. Тополов, А. И. Чернобабов, Е. И. Бондаренко // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. - 1993. - Т. 57. - № 6. - С. 82-85.

17. On the relation of dielectric and piezoelectric properties of lead titanate-based ferro/piezoelectric ceramics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov // The Russian Scientific-Technical Conference on Physics of Dielectrics with International Participation "Dielectrics93". - 1993. - Pt. II. - P. 160-161.
18. On the piezoelectric anisotropy in modified PbTiO_3 ceramics / V. Yu. Topolov, A. V. Turik, A. I. Chernobabov // The Eighth International Meeting on Ferroelectricity. Program Summary and Abstract Book. - 1993. - P. 161.
19. Piezoelectric ceramics with the large anisotropy of piezoelectric coefficients. A review / A. V. Turik, V. Yu. Topolov // The Ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics. - 1994. - P. 10.
20. Some physical aspects of large piezoelectric anisotropy problem in ferroelectric ceramics. An overview / A. V. Turik, V. Yu. Topolov // Electroceramics IV-4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications. - 1994. - V. 1. - P. 517.
21. Turik, A. V. Domain switching and anisotropy of piezoelectric moduli in PbTiO_3 -type ceramics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov // Ibid. - 1994. - P. 519-522.
22. Turik, A. V. On relation between single-crystal and ceramic physical properties in PbTiO_3 -based ferroelectrics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov // Ibid. - 1994. - P. 523-526.
23. Piezoceramic materials with very large anisotropy of piezoelectric coefficients / A. V. Turik, V. Yu. Topolov // Physical aspects of the problem. ISAF-94. Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. - 1994. - P. 142-143.
24. Turik, A. V. Averaging physical constants and the problem of connection between piezoelectric properties of single-crystal and ceramic ferroelectrics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov // Ibid. - 1994. - P. 141-145.
25. On unusual behaviour of piezoelectric coefficients of lead-titanate type ferroelectric ceramics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov //

International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures- ISFD-4. - 1996. - P. 44.

26. Topolov, V. Yu. The role of microstructural elements in anisotropy of electromechanical properties of ferroactive composites / V. Yu. Topolov // Ibid. - 1994. - P. 58-59.

27. Topolov, V. Yu. Ferroelectric crystals with S-type domain boundaries: crystallographic aspects, elastic and physical properties / V. Yu. Topolov // Ibid. - 1994. - P. 137.

28. Domain-switching degree and field dependences of piezoelectric constants in ferroelectric ceramics / A. V. Turik, V. Yu. Topolov, A. I. Chernobabov // Electroceramics V-International Conference on Electronic Ceramics & Applications. - 1996. - Book 1. - P. 157-160.

29. Electromechanical interactions and physical properties of perovskite-type ferroelectric ceramics / V. Yu. Topolov, A. V. Turik // Proceedings of the Meeting of the European Society of Ceramics. - 1997.

30. Влияние электрического поля на свойства поликристаллических твердых растворов на основе PbTiO_3 / Л. Д. Гринева, В. А. Алешин, О. Н. Разумовская [и др.] // Изв. АН СССР. Серия физическая. - 1990. - Т. 54. - № 4. - С. 772-775.

31. Исследование влияния поляризующего поля на прочность анизотропной пьезокерамики на основе PbTiO_3 / Л. Д. Гринева, В. Н. Зацаринный, В. А. Алешин [и др.] // Киев: Проблемы прочности. - 1993. - № 4. - С. 34-38.

32. Гринева, Л. Д. К вопросу об анизотропии пьезопараметров сегнетокерамики на основе PbTiO_3 / Л. Д. Гринева // Пьезоактивные материалы. Физика, технология, применение в приборах. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1991. - Вып. 9. - С. 65-70.

33. Новые анизотропные пьезокерамические материалы для многоэлементных преобразователей / Л. Д. Гринева, Л. М. Слесарева, В. А.

Сервули, [и др.] // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Пьезотехника-92». - 1992.

34. Лучанинов, А. Г. Пьезоэлектрические, диэлектрические и упругие свойства электрически деполяризованной керамики $BaTiO_3$ / А. Г. Лучанинов, Л. А. Шувалов // Кристаллография. - 1999. - Т. 44. - № 2. - С. 297-303.

35. Лучанинов, А. Г. О пьезоэффекте в поляризованных и электрически деполяризованных сегнетоструктурах / А. Г. Лучанинов, А. В. Шильников, Л. А. Шувалов // Кристаллография. - 1999. - Т. 44. - № 2. - С. 289-296.

36. Marutake, M. A calculation of physical constants of ceramic barium titanate / M. Marutake // J. Phys. Soc. Jap. - 1956. - V. 11. - P. 807-814.

37. Рыбьянец, А. Н. Микроструктурные особенности, электрофизические свойства и волновые процессы в пространственно-неоднородных сегнетоактивных и диссипативных средах: специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Рыбьянец Андрей Николаевич ; Южный федеральный университет. - Ростов н/Д, 2018. - 397 с.

38. Пенобетон : [сайт]. - 2021. - URL: <http://www.penostroy.ru/allarticles/for-beginners/monolitnyj-penobeton-penobloki.html> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

39. Структура ячеистого бетона : [сайт]. - 2021. - URL: <http://www.penostroy.ru/allarticles/for-beginners/monolitnyj-penobeton-penobloki.html> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

40. Фильтрующая керамика : [сайт]. - 2021. - URL: <http://www.teh-keramika.narod.ru/Files/Filtruyuschaya.html> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

41. Влияние выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда / А. В. Беляков, З. Е. Моу, Н. А. Попова, Ё. А. Мин // Техника и технология силикатов. - 2017. - Т. 2. - № 24. - С. 18-22.

42. Камышная, К. С. Пористый проницаемый керамический материал на основе ZrO_2 и Al_2O_3 : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Камышная Ксения Сергеевна. - Томск, 2019. - 165 с.

43. Тресвятский, С. Г. Зависимость прочности пористых керамических материалов каркасного строения от радиуса зерна / С. Г. Тресвятский, В. Д. Ткаченко, Е. П. Гармаш // Физико-химическая механика материалов. - 1976. - № 5. - С. 56 - 60.

44. Влияние формы частиц порошка монофракционного электрокорунда на физико-механические свойства образцов из пористой проницаемой керамики / Б. П. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. М. Усс // Стекло и керамика. - 2009. - № 11. - С.23-25.

45. Свойства пористой проницаемой керамики на основе монофракционных порошков корунда и нанодисперсного связующего / Б. П. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. П. Кутейникова // Стекло и керамика. - 2009. - № 6. - С.18-21.

46. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $Al(OH)_3$ / Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji // J. Am. Ceram. Soc. - 2001. - № 84. - P. 485-91.

47. Гузман, И. Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение / И. Я. Гузман // Стекло и керамика. - 2003. - № 9. - С. 28-31.

48. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Устенко. - М.: Стройиздат, 1980. - 399 с.

49. Ратько, А. И. Влияние добавок на пористую структуру керамики на основе кристаллического SiO_2 / А. И. Ратько, А. И. Иванец, С. М. Азаров // Неорганические материалы. - 2008. - Т. 44. - № 7. - С.883-889.

50. Новые материалы. Создание, структура, свойства / А. О. Ануфриев, С. П. Бужкова, В. В. Промахов // Сборник трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием. - 2013.- С. 194-198.

51. Влияние выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда / А. В. Беляков, З. Е. Моу, Н. А. Попова, Й. А. Мин // Техника и технология силикатов. - 2017. - Т. 2. - № 24. - С. 18-22.
52. Waste water purification using new porous ceramics prepared by recycling waste glass and bamboo charcoal / N. Tetsuaki, A. Morimoto, Y. Yamamoto, S. Kubuki // Applied Water Science. - 2017. - V. 7. - N 8. - P. 4281-4286.
53. Microstructural comparison of porous oxide ceramics from the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prepared with starch as a pore-forming agent / Z. Zivcova-Vlckova, J. Locs, M. Keuper, M. Chmelickova // Journal of the European Ceramic Society. - 2012. - V. 32. - N 10. - P. 2163-2172.
54. Gregorova, E. Porous ceramics prepared using poppy seed as a poreforming agent / E. Gregorova, W. Pabst // Ceramics International. - 2007. - N 33. - P. 1385-1388.
55. Alzukaimi, J. The preparation and characterization of porous alumina ceramics using an eco-friendly pore-forming agent / J. Alzukaimi, R. Jabrah // Int. J. Appl. Ceram. Technol. - 2019. - N16. - P. 820–831.
56. Моччиаро, А. Ceramic material porous structure prepared using poreforming additives / А. Моччиаро, М. В. Lombardi, А. N. Scian // Refractories and Industrial Ceramics. - 2017. - N 58. - P. 65-68.
57. Гузман, И. Я. Химическая технология керамики: учебное пособие / И. Я. Гузман. - М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. - 496 с.
58. Numerical simulation of production process of aluminum foam by air injecting and melt stirring / H. Liu, M. Z. Xie, K. Li, D. Q. Wang // Chin. J. Process. Eng. - 2007. - V. 7. - N 5. – P. 889-894.
59. Апкарьян, А. С. Управление физико-химическими процессами вспучивания и порообразования стеклокерамических гранулированной пеностеклокерамики / А. С. Апкарьян // Экология промышленного производства. - 2016. - № 2(94). - С. 8-11.

60. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов и изделий / Ю. П. Горлов. - М.: Высшая школа, 1989. - 384 с.
61. Processing routes to macroporous ceramics: a review / A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. I. Gauckler // Journal of the American Ceramic Society. - 2006. - N 89(6). - P. 1771-1789.
62. Song, H. Y. A novel method to fabricate porous hydroxyapatite body using ethanol bubbles in a viscous slurry / H. Y. Song, S. Islam, B. T. Lee // J. Am. Ceram. Soc. - 2008. - V. 91. - N 9. - P. 3125-3127.
63. Литунов, С. Н. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 1 / С. Н. Литунов, В. С. Слободенюк, Д. В. Мельников // Омский научный вестник. - 2016. - № 1(145). - С. 12-17.
64. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 2 / С. Н. Литунов, В. С. Слободенюк, Д. В. Мельников [и др.] // Омский научный вестник. - 2016. - № 5(149). - С. 20-24.
65. US patent 4575330. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography / C. W. Hull: 11.03.1986.
66. DLP-высокие показатели точности печати : [сайт]. - 2021. - URL: <https://can-touch.ru/blog/3d-printing-dlp/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.
67. US patent 5121329. Apparatus and method for creating threedimensional objects / S. Crump: 09.06.1992.
68. Экструзионная печать : [сайт]. - 2021. - URL: <https://3dboom.su/3d-pechat/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.
69. Моделирование методом наплавления : [сайт]. - 2021. - URL: <https://can-touch.ru/blog/fused-deposition-modeling/?from=technologies&view=fdm> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.
70. US patent 6159411. Rapid prototyping method and apparatus with simplified build preparation for production of three dimensional objects / R. B. Kulkarni, C. R. Manners: 12.12.2000.

71. US patent № 4752352. Apparatus and method for forming an integral object from laminations / M. Feygin: 21.06.1988.

72. Технологии 3D печати: LOM : [сайт]. - 2021. - URL: <https://www.foroffice.ru/articles/74681/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

73. US patent 5204055. Three-dimensional printing techniques / Sachs Haggerty, Cima & Williams: 20.04.1993.

74. Технологии 3D печати : [сайт]. - 2021. - URL: <https://www.orgprint.com/wiki/3d-pechat/obzor-tehnologij-3d-pechati/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

75. US patent 4863538. Method and apparatus for producing parts by selective sintering / C. Deckard: 05.09.1989.

76. Селективное лазерное спекание (SLS) : [сайт]. - 2021. - URL: <https://3ddevice.com.ua/selektivnoe-lazernoe-spekanie-sls/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

77. German patent DE 19649865. Selective Laser Sintering at melting temperature / Meiners, Wissenbach & Gasser: 12.02.1998.

78. Лазерные аддитивные технологии. Перспективы применения : [сайт]. - 2021. - URL: <https://additiv-tech.ru/publications/lazernye-additivnye-tehnologii-perspektivy-primeneniya.html/> (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

79. Выборочное тепловое спекание (SHS) : [сайт]. - 2021. - URL: https://3dtoday.ru/wiki/SHS_print// (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

80. Финогеев, Д. Ю. Аддитивные технологии в современном производстве деталей точного машиностроения / Д. Ю. Финогеев, О. П. Решетникова // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2020. - № 3(86). - С. 63-71.

81. Промышленные 3D принтеры для печати металлом по технологии электроннолучевой плавки (EBM) : [сайт]. - 2021. - URL:

https://mosinductor.ru/productsiya/oborudovanie_dlya_3d_prototipirovaniya/promys_hlennye-3d-printery-dlya-pechati-metallom-po-tehnologii-elektronnoluchevoy-plavki-ebm/ (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

82. Manufacturing of Polyvinylidene fluoride and Evaluation of its Mechanical Properties / D. M. Esterly // M. S. thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University. - 2002.

83. Piezoelectric polymers / S. Bauer // Materials Research Society Symposium Proceedings. - 2006. - V. 889.

84. Mao, D. Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene Copolymer / D. Mao, B. Gnade, M. Quevedo-Lopez // Ferroelectrics. Physical Effects. - 2010. - P. 77-100.

85. 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.

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

87. Bauer, S. Piezoelectric Polymers and Their Applications / S. Bauer, F. Bauer // Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology. - 2008. - V. 114. - P. 157-177.

88. The Development of an All-polymer-based Piezoelectric Photocurable Resin for Additive Manufacturing / X. Chen [et al.] // Procedia CIRP. - 2017. - V. 65. - P. 157-162.

89. US non-provisional Patent Application 15/006,371. Apparatus and Methods for Printing Three Dimensional Objects / K. C. Aw, R. Finch, M. Evans, T. Giffney: 26.01.2016.

90. Incropera, F. P. Fundamentals of heat and mass transfer. 3-th Edition / F. P. Incropera, D. P. DeWitt. - New York: Wiley, 1990.

91. 3D optical printing of piezoelectric nanoparticle-polymer composite materials / K. Kim, et al. // ACS Nano. - 2014. - V. 8(10). - P. 9799-806.
92. Electric Poling-Assisted Additive Manufacturing Process for Lead-Free Piezoelectric Device Fabrication / C. Lee, J. A. Tarbutton // 43rd North American Manufacturing Research Conference. - 2015. - V. 43(1). P. 320-326.
93. Lee, C. Electric poling-assisted additive manufacturing process for PVDF polymer-based piezoelectric device applications / C. Lee, J. A. Tarbutton // Smart Materials and Structures. - 2014. - V. 23(9).
94. Waller, D. Corona Poling of PZT Ceramics and Flexible Piezoelectric Composites / D. Waller, A. Safari // Ferroelectrics. - 1988. - V. 87: - P. 189-195.
95. Integrated 3D printing and corona poling process of PVDF piezoelectric films for pressure sensor application / H. Kim, F. Torres, Y. Wu, [et al.] // Smart Mater. Struct. - 2017. - V. 26. - P. 085027.
96. Yen, H. J. Flexible Multi-Colored Electrochromic and Volatile Polymer Memory Devices Derived from Starburst Triarylamine-Based Electroactive Polyimide / H. J. Yen, C. J. Chen, G. S. Liou // Advanced Functional Materials. - 2013. - V. 23(42). - P. 5307-5316.
97. Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells / J. W. Lim, [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2012. - V. 105. - P. 69-76.
98. Novel aromatic polyimides with pendent triphenylamine units: Synthesis, photophysical, electrochromic properties / K. Zhang, [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2012. - V. 682. - P. 101-109.
99. Photophysical, electrochemical and thermal properties of new (co)polyimides incorporating oxadiazole moieties / M. Grucela-Zajac, [et al.] // Synthetic Metals. - 2014. - V. 188. - P. 161-174.
100. High-Efficiency Photoluminescence Wholly Aromatic Triarylamine-based Polyimide Nanofiber with Aggregation-Induced Emission Enhancement / H.J. Yen, [et al.] // Advanced Optical Materials. - 2013. - V. 1(9). - P. 668-676.

101. In Situ Preparation of Polyimide/Amino-Functionalized Carbon Nanotube Composites and Their Properties / J.H. Wang, [et al.] // *Polymer Composites*. - 2014. - V. 35(10). - P. 1952-1959.

102. Tabatabaei-Yazdi, Z. Polyether-imide and related sepiolite nanocomposites: investigation of physical, thermal, and mechanical properties / Z. Tabatabaei-Yazdi, S. Mehdipour-Ataei // *Polymers for Advanced Technologies*. - 2015. - V. 26(4). - P. 308-314.

103. One-Step Solvent Evaporation-Assisted 3D Printing of Piezoelectric PVDF Nanocomposite Structures / S. Bodkhe, [et al.] // *Acs Applied Materials & Interfaces*. - 2017. - V. 9(24). - P. 20833-20842.

104. Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application / Y. Rao, [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2002. - V. 83(5). - P. 1084-1090.

105. Sebastian, M. T. Polymer-Ceramic Composites of 0-3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review / M. T. Sebastian, H. Jantunen // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. - 2010. - V. 7(4). - P. 415-434.

106. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites / E. Venkatragavaraj, [et al.] // *Journal of Physics D-Applied Physics*. - 2001. - V. 34(4). - P. 487-492.

107. Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO₃ - Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites / Z.M. Dang, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2010. - V. 114(31). - P. 13204-13209.

108. Low percolation threshold in melt-blended PC/MWCNT nanocomposites in the presence of styrene acrylonitrile (SAN) copolymer: Preparation and characterizations / S. Maiti, [et al.] // *Synthetic Metals*. - 2013. - V. 165. - P. 40-50.

109. Fabrication and characterization of 3D printed BaTiO₃/PVDF nanocomposites / H. Kim, [et al.] // *Materials Research Society (MRS) Conference*. - 2017.

110. 3D optical printing of piezoelectric nanoparticle-polymer composite materials / K. Kim, [et al.] // ACS Nano. - 2014. - V. 8 (10). - P. 9799-9806.

111. Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional Microsystems / S.Z. Guo, [et al.] // Small. - 2013. - V. 9(24). - P. 4118-4122.

112. Guo, S. Z. Properties of polylactide inks for solvent-cast printing of three-dimensional freeform microstructures / S. Z. Guo, M. C. Heuzey, D. Therriault // Langmuir. - 2014. - V. 30(4). - P. 1142-50.

113. Заключительный научно-технический отчет за период с 01.01.95 по 31.12.95 г., этап 3 по гранту «Прогнозирование свойств сегнетоэлектрических твердых растворов многокомпонентных систем и создание материалов для электроники и радиотехники с предельными характеристиками» (Шифр Рост Ф-173). – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1995. - 47 стр.

114. Фесенко, Е. Г. Новые пьезокерамические материалы / Е. Г. Фесенко, А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. - 160 с.

115. Глозман, И. А. Пьезокерамика / И. А. Глозман. - М.: Энергия, 1972. - 288 с.

116. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введ. с 01.01.1988., группа Э10. - С. 141.

117. Данцигер, А. Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы (справочник) / А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская, Л. А. Резниченко. - Ростов-на-Дону: АО «Книга», 1994. - 32 с.

118. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска / А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская, Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина. - Ростов-на-Дону: Изд-во «Пайк», 1995. - 94 с.

119. Фесенко, Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. - М.: Энергия, 1976. - 336 с.

120. Данцигер, А.Я. Сегнетоэлектрические твердые растворы многокомпонентных систем сложных оксидов и высокоэффективные пьезокерамические материалы на их основе / А.Я. Данцигер // Диссертация на

соискание степени доктора физико-математических наук. - Ростов-на-Дону: Издательство РГУ, 1985. - 480 с.

121. Влияние электрического поля на доменную структуру модифицированного титаната свинца / В. З. Бородин, Е. И. Экнадиосянц, С. Б. Расторопов, А. Н. Пинская // Неорганические материалы. - 1992. - Т. 28. - № 9. - С. 1964-1966.

122. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. - М.: Энергия, 1976. - 336 с.

123. Влияние режимов поляризации на свойства пьезокерамики на основе титаната свинца / В. З. Бородин, С. Б. Расторопов, А. Е. Панич, А. В. Приходьков // Неорганические материалы. - 1992. - Т. 28. - № 9. - С. 1960-1963.

124. Application of Transcutaneous Laryngeal Ultrasonography in the Diagnosis of Vocal Fold Polyps / H. Wang, X. Yang, J. Hou, [et al.] // Ultrasound in Medicine and Biology. - 2020. - V. 46. - I. 9. - P. 2293-2302.

125. Textor, S. C. Renovascular hypertension and ischemic nephropathy / S. C. Textor, L. Lerman // Am. J. Hypertens. - 2010. - V. 23. - P. 1159-1169.

126. Novel Time Reversal Based Microwave Imaging System / A. Tayebi, P. R. Paladhi, L. Udpa, S. Udpa // Progress in Electromagnetic Research C. - 2016. - V. 62. - P. 139-147.

127. Time-efficient auto-focusing algorithms for ultrasonic inspection of dual layered media using full matrix capture / M. Weston, P. Mudge, C. Davis, A. Peyton // NDT&E International. - 2012. - V. 47. - P. 43-50.

128. The application features of sonar systems for control of underwater engineering structures and monitoring area / P. P. Pivnev, V. A. Voronin, S. P. Tarasov, G. V. Soldatov // Exploration and Monitoring of the Underwater Environment of the Shelf Zone. - 2018. - P. 267-291.

129. Digital chirp sonar / Changle Fang // Shanghai International Ocean Development Conf. - 1999.

130. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. - М.: Мир, 1974. - 288 с.

131. Turik, A. V. Ferroelectric ceramics with a large piezoelectric anisotropy / A. V. Turik, V. Y. Topolov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 1997. - V. 30. - N 11. - P. 1541-1549.
132. Bowen, C. R. Eelectromechanical coupling factors and their anisotropy in piezoelectric and ferroelectric materials / C. R. Bowen, V. Y. Topolov, H. A. Kim // *Springer Series in Materials Science*. - 2016. - V. 238. - P. 23-57.
133. Особенности доменного строения кристаллов титаната свинца / Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, М. А. Мартыненко [и др.] // *Кристаллография*. - 1973. - Т. 18. - С. 1014.
134. Фридкин, В.М. Домены и сегнетоэлектричество / В. М. Фридкин // *Кристаллография*. - 2017. - Т. 62. - № 2. - С. 175-179.
135. Shur, V. Y. Crystal growth and domain structure evolution / V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev // *Ferroelectrics*. - 1993. - V. 142. - N 1. - P. 1-7.
136. Topolov, V. Y. Anisotropy factors and hydrostatic parameters of 1-3-type piezo-active composites with auxetic polymer matrices / V. Y. Topolov, S. E. Filippov, P. Bisegna // *Ferroelectrics*. - 2012. - V. 432. - N 1. - P. 92-102.
137. Highly anisotropic 1-3-0 composites based on ferroelectric ceramics: microgeometry - volume-fraction relations / V. Y. Topolov, S. E. Filippov, A. E. Panich, E. A. Panich // *Ferroelectrics*. - 2014. - V. 460. - N 1. - P. 123-127.
138. Саморазрушение сегнетокерамики / Е. И. Бондаренко, В. Д. Комаров, Л. А. Резниченко, В. А. Чернышков // *Журнал технической физики*. - 1988. - Т. 58. - № 9. - С. 1771-1774.
139. Тополов, В. Ю. Электромеханические эффекты в гетерогенных сегнетоэлектриках и родственных материалах : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Тополов Виталий Юрьевич ; Ростовский государственный университет. - Ростов-на-Дону, 1999. - 417 с.
140. Digital chirp sonar / Changle Fang // *Shanghai International Ocean Development Conf*. - 1999.

141. Борзов, П. А. Пьезоэлектрический отклик и особенности микрогеометрии нового композита на основе сегнетопьезокерамики ЦТС-19 / П. А. Борзов, В. Ю. Тополов, А. А. Воронцов, О. Е. Брыль // Нано- и микросистемная техника. - 2015. - № 6 (179). - С. 22-29.

142. Пьезокерамика для частотно-селективных устройств / С. В. Гавриляченко, Л. А. Резниченко, А. Н. Рыбьянец, В. Г. Гавриляченко. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 1999. - 240 с.

143. Экнадиосянц, Е. И. Доменная структура сегнетомягких керамик на основе титаната-цирконата свинца / Е. И. Экнадиосянц, А. Н. Пинская, В. З. Бородин // Кристаллография. - 1999. - Т. 44. - № 3. - С. 502-507.

144. Фесенко, Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. - М.: Атомиздат, 1972.

145. Куприянов, М. Ф. Сегнетоэлектрические морфотропные переходы / М. Ф. Куприянов, Г. М. Константинов, А. Е. Панич. - Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1992.

146. Акустические кристаллы: Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова [и др.] - М.: Наука, 1982.

147. Шувалов, Л. А. / Л. А. Шувалов // Кристаллография. - 1957. - Т. 2. - С.119.

148. Морфотропные фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах / М. Ф. Куприянов, Г. П. Жаваронко, Л. А. Шилкина, А. Е. Панич // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. - 1979. - Т. 15. - № 5. - С. 861-864.

149. Особенности поведения пьезокерамики системы $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ вблизи ОМП / А. В. Турик, М. Ф. Куприянов, Е. Н. Сидоренко, С. М. Зайцев // ЖТФ. - 1980. - Т. 50. - Вып. 10. - С. 2146-2150.

150. Турик, А. В. О природе области морфотропного перехода в сегнетоэлектриках системы $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ / А. В. Турик // Кристаллография. - 1981. - Т. 26. - Вып. 1. - С. 171-173.

151. Гуфан, Ю. М. Структурные фазовые переходы / Ю. М. Гуфан. - М.: Наука, 1982.
152. Поляризация пьезокерамики. - Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского ун-та, 1968.
153. Ройтбурд, А. Н. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии / А. Н. Ройтбурд // УФН. - 1974. - Е. 113. - № 1. - С. 105-128.
154. Кенциг, В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / В. Кенциг. - М.: Изд-во ИЛ, 1960.
155. Желудев, И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. - М.: Автомиздат, 1973.
156. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные материалы / М. Лайнс, А. Гласс. - М.: Мир, 1981.
157. Baerwald, H. G. Clewite Research Center Memorandum / H. G. Baerwald // Phys. Rev. - 1957. - V. 105(2). - P. 480.
158. Исследование пьезоэлектрических текстур / А. В. Шубников, И. С. Желудев, В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова. - М.: изд-во АН СССР, 1955.
159. Topolov, V. Yu. Piezoelectric response of porous ceramic and composite materials based on $PB(ZR, TI)O_3$: experiment and modeling / V. Yu. Topolov, S. V. Glushanin, C. R. Bowen // Advances in Applied Ceramics. - 2005. - V. 104. - N 6. - P. 300-305.
160. Кайно, Г. Акустические волны. Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов / Г. Кайно. - М.: Мир, 1990.
161. 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.
162. Алешин, В. И. О прогнозировании свойств двухфазных композиционных материалов с пьезоактивным компонентом / В. И. Алешин, Е. С. Цихоцкий, В. К. Яценко // ЖТФ. - 2004. - Т. 74. - В. 1. - С. 62-67.

163. 1-3-type composites based on ferroelectrics: electromechanical coupling, figures of merit, and piezotechnical energy-harvesting applications / C. R. Bowen, Y. Zhang, V. Y. Topolov, A. A. Panich // *Energy Technology*. - 2018. - V. 6. - I. 5. - P. 813-828.

164. Elastic properties and frequency characteristics of a piezo-active 3-0-type corundum-containing composite / P. A. Borzov, S. E. Filippov, O. E. Brill [et al.] // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. - 2018. - V. 1. - N 3. - P. 558-566.

165. Тополов, В. Ю. Пьезоэффект и анизотропия электромеханических свойств новых 1-0-3-композигов на основе сегнетопьезокерамики / В. Ю. Тополов, С. Е. Филиппов, А. А. Воронцов // *Нано- и микросистемная техника*. - 2011. - № 9 (134). - С. 13-19.

166. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. : [сайт]. - 2021. - URL: www.tasitechnical.com (дата обращения 20.04.2021). - Текст : электронный.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. Патент № 2616683 С1 Российская Федерация, МПК 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 ; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет".

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. - URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32659777>

A3. 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. - No 1. - P. 29-32. - URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888222>

A4. Высокоанизотропные материалы на основе титаната свинца / Д.И. Макарьев, А.Н. Резниченко, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2022. – № 4(168). – С. 29-33.

A5. Высокоэффективные пьезоматериалы с пониженным содержанием свинца / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, А. А. Науменко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 145-147. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22623154>

А6. Перспективы создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 148-149. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22623154>

А7. Возможность использования смесевых композитов системы «пьезокерамика - полимер» в качестве цифровых материалов для аддитивных технологий / Д. И. Макарьев, М. А. Луговая, Е. И. Петрова [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 124-126.

А8. Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических композитов цирконат-титанат свинца/ α - Al_2O_3 / А. Н. Рыбьянец, Г. М. Константинов, А. А. Науменко [и др.] // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - Вып. 3. - С. 515-518. – URL: <http://journals.ioffe.ru/ftt/2015/03/page-515.html.ru>

А9. 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. – URL: <https://novapublishers.com/shop/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/>

A10. Microstructural Peculiarities and Electrophysical Characteristics of Ceramomatrix Composites ("Ceramics-Crystal") / M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova [et 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. – URL: <https://novapublishers.com/shop/proceedings-of-the-2017-international-conference-on-physics-mechanics-of-new-materials-and-their-applications/>

A11. Study of microstructure and electromechanical properties of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α -Al₂O₃ / S. A. Shcherbinin, M. A. Lugovaya, A. N. Reznichenko [et al.] // Ferroelectrics. - 2021. - V. 576. - No 1. - P. 70-74. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888262>

A12. Акустическая спектроскопия керамоматричных пьезокомпозиатов / Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного технического университета, 2019. - С. 103-105. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=40939383>

A13. Rybyanets, A. N. Recent Advances in Porous Piezoceramics Applications / A. N. Rybyanets, D. I. Makarev, N. A. Shvetsova // Ferroelectrics. - 2019. - V. 539. - No 1. - P. 101-111. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2019.1570019>

A14. Aging characteristics of porous piezoceramics / A. N. Rybyanets, D. I. Makarev, A. A. Naumenko [et al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 85-87. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36329788&pff=1>

A15. Влияние величины удельной поверхности на электрофизические свойства пористой пьезокерамики / А. Н. Рыбьянец, Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы (PSP&PT3) : Материалы 3-го Международного междисциплинарного симпозиума, (Лоо - Ростов-на-Дону, 17-21 сентября 2013 г.) : - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2013. - С. 177-183.

A16. Особенности старения пористых пьезокерамик / А. Н. Рыбьянец, Д. И. Макарьев, А. А. Науменко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 272-275.

A17. Пористая пьезокерамика на основе магниониобата свинца для ультразвуковых применений / А. Н. Рыбьянец, А. А. Науменко, М. А. Луговая [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 276-279.

A18. Fabrication technology of lead titanate and lead methaniobate porous piezoceramics / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, M. A. Lugovaya [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 1. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 96-98. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35096107&pff=1>

A19. 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. - No 1. - P. 142-147. – URL: <https://www.tandfonline.com/eprint/TXBNJSIEKTXPPFGHCEID/full?target=10.1080/00150193.2020.1736927>

A20. Акустическая спектроскопия керамоматричных пьезокомпозиатов / Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец // Известия РАН. Серия физическая. - 2020. - Т. 84. - № 9. - С. 1286-1289. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43832611>

A21. Микроструктурные особенности и электромеханические характеристики керамоматричных пьезокомпозиатов керамика-кристалл / М. А. Луговая, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100) : Сборник тезисов Международной онлайн-конференции, (Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г.) : - Екатеринбург : Издательство Уральского федерального университета, 2020. - С. 87.

A22. Исследование микроструктуры и электрофизических свойств керамоматричных пьезокомпозиатов ЦТС/ α -Al₂O₃ / С. А. Щербинин, М. А. Луговая, А. Н. Резниченко [и др.] // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100) : Сборник тезисов Международной онлайн-конференции, (Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г.) : - Екатеринбург : Издательство Уральского федерального университета, 2020. - С. 107.

A23. New Ceramic Matrix Piezocomposites for Underwater Ultrasonic Applications / M. A. Lugovaya, E. I. Petrova, D. I. Makariev [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2019) : труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 25-27 сентября 2019 г.) : в 2 томах. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2019. - С. 307-312.

A24. Микроструктурные особенности и экстремальные электромеханические характеристики сегнетопьезокерамик на основе титаната свинца / Н. А. Швецова, А. Н. Рыбьянец, М. А. Луговая [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем. (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2020) : труды Девятого Международного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 28-30 декабря 2020 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. - С. 231-236.

A25. 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. – URL: <https://novapublishers.com/shop/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/>

A26. 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. – URL: <https://novapublishers.com/shop/proceedings-of-the-2016-international-conference-on-physics-mechanics-of-new-materials-and-their-applications/>

A27. 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. – URL: <http://journals.ioffe.ru/pjtf/2015/07/p22-27.pdf>

A28. 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. - No 1. - P. 33-36. – URL: <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888223>

A29. Разработка фундаментальных основ создания цифровых функциональных материалов и аддитивных технологий их получения / М. А. Луговая, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, С. А. Щербинин // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015)* : труды Четвертого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2015 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 326-328. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32843691>

A30. Dielectric, piezoelectric and elastic properties of ceramic matrix piezocomposites / N. A. Shvetsova, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov [at al.] // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015)* : труды Четвертого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 02-06 сентября 2015 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 267-270. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32814496>

A31. Сверхкрупнозернистый композит на основе смесевых композитов системы «пьезокерамика-полимер» как основа цифровых пьезоматериалов для аддитивных технологий / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, А. Н. Резниченко, А. М. Луговая // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015)* : труды Четвертого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 02-06 сентября 2015 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 364-367. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32858781>

A32. Возможность создания пьезоэлементов для ультразвуковых преобразователей по аддитивной технологии на основе сверхкрупнозернистых пьезокомпозиатов / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, А. А. Науменко, Е. И. Петрова // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015) : труды Четвертого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 02-06 сентября 2015 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 368-370. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32858720>

A33. Dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PZT ceramic piezocomposites / N. A. Shvetsova, M. A. Lugovaya, A. N. Rybyanets [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. - Р. 218. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39236415&pff=1>

A34. Крупнозернистый пьезокомпозиат «керамика-полимер» как исходный материал для аддитивных технологий изготовления пьезоэлементов / С. А. Щербинин, Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) : труды Пятого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 12-16 сентября 2016 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 329-331. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44411044>

A35. The possibility of using mixed composites of the "piezoceramic-polymer" system as digital materials for additive technologies / D.I. Makariev, M.A. Lugovaya, A.N. Reznichenko, A.N. Rybyanets // 2017 International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2017)» : Abstracts&Schedule, (Jabalpur, India, 14-16 октября 2017 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2017. - Р. 138. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32611704>

A36. Частотные зависимости комплексных констант бессвинцовой сегнетопьезокерамики / Н. А. Швецова, Д. И. Макарьев, Е. И. Петрова, А. Н. Рыбьянец // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного технического университета, 2019. - С. 115-117. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=40939406>

A37. Частотная зависимость электромеханических свойств цифровых материалов на основе смесевых композитов системы "пьезокерамика-полимер" / Д. И. Макарьев, М. А. Луговая, А. Н. Резниченко, А. Н. Рыбьянец // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного технического университета, 2019. - С. 155-156. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40939455>

A38. 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. 535-542. – URL: <https://novapublishers.com/shop/proceedings-of-the-2016-international-conference-on-physics-mechanics-of-new-materials-and-their-applications/>

A39. 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. – URL: <https://novapublishers.com/shop/proceedings-of-the-2017-international-conference-on-physics-mechanics-of-new-materials-and-their-applications/>

A40. Влияние режима ультразвуковой обработки на реологические свойства тяжелых нефтей и нефтепродуктов / Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, А.Н. Рыбьянец // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 127-129.

A41. 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. – No 29. – Art. No 99457. – URL: <http://www.indjst.org/index.php/indjst/article/view/99457/72166>

A42. 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. – No 42. – Art. No 104272. – URL: <http://www.indjst.org/index.php/indjst/article/view/104272>

A43. 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. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44154387>

A44. Influence of high-power ultrasound on the viscosity of dark petroleum products / D. I. Makariev, A. N. Rybyanets, V. L. Sukchorukov [at al.] // 2016 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2016) : Abstracts&Schedule, (Surabaya, Indonesia, 19-22 июля 2016 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - P. 174. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43994984>

А45. Особенности использования бессвинцовой сегнетопъезокерамики для создания мощных ультразвуковых излучателей при изучении воздействия высокоинтенсивного ультразвука на нефтепродукты / Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова, А. Н. Резниченко, А. Н. Рыбьянец // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) : труды Пятого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 12-16 сентября 2016 г.) : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 308-311. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43143633>

А46. Влияние режима ультразвуковой обработки на реологические свойства тяжелых нефтепродуктов / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, В. Л. Сухоруков, А. Н. Резниченко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) : труды Пятого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 12-16 сентября 2016 г.) : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 312-314. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43143630>

А47. Изменение реологических характеристик высокомолекулярных углеводов после высокоинтенсивной ультразвуковой обработки / Д. И. Макарьев, А. Н. Резниченко, М. А. Луговая, А. Н. Рыбьянец // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного технического университета, 2019. - С. 186-188. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40939475>

А48. Процессы тепловой релаксации в вязкоупругих средах при воздействии ультразвуковых волн / А. Н. Рыбьянец, С. А. Щербинин, И. А. Швецов, Д. И. Макарьев // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного

технического университета, 2019. - С. 194-195. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40939484>

A49. Силовой ультразвуковой излучатель с изменяемыми частотными характеристиками на основе горячепрессованной сегнетопьезокерамики ПКР-78 / А. Н. Резниченко, Д. И. Макарьев, И. А. Швецов, С. А. Щербинин // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100) : Сборник тезисов Международной онлайн-конференции, (Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г.) : - Екатеринбург : Издательство Уральского федерального университета, 2020. - С. 234.

A50. The Effect of Ultrasound Sonication on the Rheological Properties of Heavy Oil. Part 2 / I. A. Shvetsov, D. I. Makarev, N. A. Kolpacheva [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 358-361.

A51. Изменение реологических характеристик высокомолекулярных углеводов после высокоинтенсивной ультразвуковой обработки / Д. И. Макарьев, А. Н. Резниченко, Н. А. Швецова, А. Н. Рыбьянец // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем. (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2020) : труды Девятого Международного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 28-30 декабря 2020 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. - С. 117-120.

A52. The Effect of Ultrasound Sonication on the Rheological Properties of Heavy Oil. Part 1 / M. A. Lugovaya, D. I. Makarev, I. A. Shvetsov [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого

Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 100-102.

A53. HIFU transducers designs and treatment methods for hemostasis of deep arterial bleeding / A. N. Rybyanets, A. E. Berkovich, T. V. Rybyanets [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 / I. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, V. Yu. Topolov. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2016. – Chapter 64. – P. 485-492. – URL: <https://novapublishers.com/shop/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/>

A54. 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. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187538921500841X>

A55. 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. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32659778>

A56. New methods and transducers designs for ultrasonic diagnostics and therapy / I. A. Shvetsov, S. A. Shcherbinin, N. A. Shvetsova [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2015): труды Четвертого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 02-06 сентября 2015 г.) : в 2 т. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 255-258. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32774231>

A57. New methods and transducers designs for ultrasonic diagnostics and therapy / A. N. Rybyanets, S. A. Shcherbinin, N. A. Shvetsova, D. I. Makariev // 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. 199. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39117837&pff=1>

A58. HIFU Transducers designs and treatment methods for hemostasis of deep arterial bleeding / A. N. Rybyanets, D. I. Makariev, T. V. Rybyanets, A. N. Reznitchenko // 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. 198. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39115688&pff=1>

A59. Ultrasonic apparatus for charging of accumulator for active implanting medical devices / D. I. Makariev, A. N. Rybyanets, I. A. Shvetsov [at al.] // 2016 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2016) : Abstracts&Schedule, (Surabaya, Indonesia, 19-22 июля 2016 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - P. 173. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43994862>

A60. Method of complex ultrasound diagnostic and activation of heavy oil bearing layers / A. N. Rybyanets, D. I. Makariev, I. A. Shvetsov [at al.] // 2016 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2016) : Abstracts&Schedule, (Surabaya, Indonesia, 19-22 июля 2016 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - P. 220. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44077868>

A61. Исследование электрофизических параметров фокусирующих пьезокерамических ультразвуковых преобразователей / П. А. Астафьев, И. И. Лукьянов, Д. И. Макарьев [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и

родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 102-104. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36284043>

A62. Ultrasonic standing waves methods for body aesthetics applications. Part 2 / P. A. Astafyev, I. A. Shvetsov, N. A. Kolpacheva [at al.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 105-110. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36286701>

A63. HIFU Transducers Designs and Treatment Methods for Hemostasis of Deep Arterial Bleeding / A. N. Rybyanets, I. A. Shvetsov, N. A. Kolpacheva [at al.] / Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2019) : труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 25-27 сентября 2019 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2019. - С. 155-160. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42425385>

A64. Разработка системы ультразвуковой коагуляции для автоматической манжеты остановки кровотечения / А. Н. Рыбьянец, А. Е. Беркович, А. А. Науменко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014) : Материалы Третьего Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 2-6 сентября 2014 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 360-361.

A65. Simulation of ultrasonic waves propagation in inhomogeneous anisotropic ceramic piezocomposites / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, M. A. Lugovaya [at al.] // Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-17) : труды Семнадцатого Международного симпозиума, (Туапсе, 5-10 сентября 2014 г.) : - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 258-264.

A66. New piezoelectric materials and transducer designs for energy harvesting devices / A. N. Rybyanets, A. A. Naumenko, M. A. Lugovaya [at al.] // Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-17) : труды Семнадцатого Международного симпозиума, (Туапсе, 5-10 сентября 2014 г.) : - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2014. - С. 265-285.

A67. Surface Acoustic Waves Method for Piezoelectric Material Characterization / A. N. Reznichenko, D. I. Makarev, E. I. Petrova, A. N. Rybyanets // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2019) : труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 25-27 сентября 2019 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2019. - С. 125-130.

A68. Ультразвуковые методы исследования релаксационных явлений в диссипативных средах / И. А. Швецов, Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова, А. Н. Рыбьянец // Релаксационные явления в твердых телах (RPS-24) : Материалы XXIV международной конференции, (Воронеж, 24-27 сентября 2019 г.) : - Воронеж : Издательство Воронежского государственного технического университета, 2019. - С. 125-126. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40939413>

A69. 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. – No 4. – Art. No 04089. – URL: http://jnep.sumdu.edu.ua:8080/ru/component/content/full_article/2117

A70. Влияние акустических свойств компонентов на механическую добротность цифрового смесового пьезокомпозита / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, Н. А. Швецова, А. Н. Резниченко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2016) : труды Пятого Международного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 12-16 сентября 2016 г.) : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - С. 304-307. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43143638>

A71. Конструктивные особенности композитов системы «пьезокерамика-полимер», предназначенных для использования в качестве цифровых материалов для аддитивных технологий / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, Н. А. Швецова, А. Н. Резниченко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2019) : труды Восьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 25-27 сентября 2019 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2019. - С. 17-19.

A72. Влияние соотношения пьезоактивных и полимерных компонентов на электромеханические свойства однослойных матричных композитов «пьезокерамика-полимер» / Д. И. Макарьев, А. Н. Резниченко, Н. А. Швецова, А. Н. Рыбьянец // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко - систем. (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2020) : труды Девятого Международного симпозиума, (Ростов-на-Дону, 28-30 декабря 2020 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. - С. 111-114.

A73. Анизотропия электромеханических параметров в образцах однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер» / Д. И. Макарьев, Н. А. Швецова, А. Н. Резниченко, М. А. Луговая // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия

сегнетоэлектричества (СЭ-100) : Сборник тезисов Международной онлайн-конференции, (Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г.) : - Екатеринбург : Издательство Уральского федерального университета, 2020. - С. 88.

A74. 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. - No 1. - P. 23-26. – URL: <https://www.tandfonline.com/eprint/RNAWJRHFZBFDHKMXYN2U/full?target=10.1080/00150193.2020.1736908>

A75. Digital piezoelectric material based on extracoarse-grained piezocomposite "Porous ceramic - 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) devoted to 100-year Anniversary of the Southern Federal University, Azov, Russia, May 19-22, 2015 : Abstracts&Schedule, Rostov-on-Don : Southern Federal University Press, 2015. – P. 156. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38231796&pff=1>

A76. Development of the digital materials and additive manufacturing technologies of functional ceramic and composite elements / M. A. Lugovaya, N. A. Shvetsova, S. A. Shcherbinin [at al.] // 2016 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2016) : Abstracts&Schedule, (Surabaya, Indonesia, 19-22 июля 2016 г.) : – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. - P. 170. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43994791>

A77. 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. – No 1. – P. 79-83. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2019.1570015>

A78. Взаимосвязь диэлектрической проницаемости и геометрической структуры смесевых композитов «пьезокерамика-полимер» / Д. И. Макарьев,

А. Н. Рыбьянец, И. А. Швецов, С. А. Щербинин // Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-18) : труды Восемнадцатого Международного симпозиума, (Туапсе, 5-10 сентября 2015 г.) : - Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2015. - С. 208-210.

A79. Development of the digital materials and additive manufacturing technologies of functional ceramic and composite elements / М. А. Lugovaya, N. А. Shvetsova, D. I. Makarev, А. N. Rybyanets // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития. (LFPM-2017) : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2-6 сентября 2017 г.) : [в 2 томах]. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017. - С. 92-95.

A80. Электромеханические свойства цифрового пьезоматериала на основе матричных композитов «пьезокерамика-полимер-металл» с квазиодномерными металлическими стержнями в качестве проводящей компоненты / Д. И. Макарьев, М. А. Луговая, А. Н. Резниченко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2018) : труды Седьмого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, (Ростов-на-Дону - Туапсе, 20-24 сентября 2018 г.) : в 2 томах. Т. 2. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2018. - С. 122-126. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38480150>

A81. Электромеханические свойства многослойных структур композитов «сегнетопьезокерамика - полимер» / Д. И. Макарьев, А. Н. Резниченко, А. Н. Рыбьянец, Л. А. Резниченко // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100) : Сборник тезисов Международной онлайн-конференции, (Екатеринбург, 17-19 августа 2020 г.) : - Екатеринбург : Издательство Уральского федерального университета, 2020. - С. 89-90.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты внедрения результатов работы

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского
института физики ЮФУ

И.А. Вербенко

« 2022 г.



АКТ

О внедрении результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И., в учебный процесс образовательной программы «Физика, химия и технология функциональных материалов», отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ

Настоящим актом подтверждается, что результаты научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики» использовались в учебном процессе образовательной программы «Физика, химия и технология функциональных материалов», отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ. В частности, методика увеличения анизотропии пьезоэффекта пьезоматериалов, а также технология получения и результаты исследования электромеханических свойств композитов системы «пьезокерамика-полимер» использовались в блоках Б1.В.ОД.1 «Исследование перспективных материалов», в том числе в Б1.В.ОД.1.1 «Методы создания функциональных материалов», в Б1.В.ОД.1.2 «Радиофизические методы исследования функциональных материалов», Б1.В.ОД.1.5 «Функциональные материалы в микро- и нанoeлектронике», а также в Б2.Н «Научно-исследовательская работа».

Зам директора по научно-образовательной деятельности,

ведущий научный сотрудник, к.х.н, доцент

Бураева Е.А.,

Руководитель программы,

д.ф.-м. наук, профессор

Резниченко Л.А.

УТВЕРЖДАЮ
 Директор Научно-исследовательского
 института физики ЮФУ
 И.А. Вербенко
 « _____ 2022 г.

АКТ

Об внедрении результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И., в учебный процесс образовательной программы «Физика интеллектуальных материалов и моделирование экосистем», НИИ физики ЮФУ

Настоящим подтверждается, что результаты научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики» использовались в учебном процессе образовательной программы «Физика интеллектуальных материалов и моделирование экосистем» НИИ физики ЮФУ. Методика получения композитных функциональных материалов системы «пьезокерамика полимер» включена в учебный процесс в дисциплинах «Методы создания интеллектуальных материалов: от молекулярного дизайна к производственным технологиям» и «Современное материаловедение», результаты исследования электрофизических свойств анизотропных пьезоматериалов использованы в дисциплине «Радиофизические методы исследования функциональных материалов»

Зам директора по научно-образовательной деятельности,
 ведущий научн. сотрудник, к.х.н, доцент

Бураева Е.А.

Руководитель программы,
 д.ф.-м. наук, профессор

Рудская А.Г.

ЦЕНТР НАУЧНО ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛУГ “ЭКОЦЕНТР”

3479009г. Таганрог
ул. Солодухина 85а
Телефон: (8634) 67 - 93 – 73,

АКТ

Об использовании в научно-производственной деятельности ООО Центр научно-технических услуг «Экоцентр» результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И. «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики»

Настоящим актом подтверждается, что анизотропные композитные пьезоматериалы, полученные в результате научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики» использовались при изготовлении широкополосных многоканальных иммерсионных ультразвуковых толщиномерных преобразователей П211-5,0 ; П211-10,0 и ультразвуковых дефектоскопических преобразователей П211-2,5 .

Преобразователи Т02.28 П211-8-6,3-5,0-Т, Т02.27 П211-4-12,5-2,5-Д входят в состав системы неразрушающего контроля мод. ДЭК0Т 96. На их основе созданы автоматизированные комплексы УЗКонтроля трубной продукции, обеспечивающие измерение толщины стенки металлических труб, контроль расслоения, несплошности продольной, поперечной и наклонной ориентации.

Качество и достоверность контроля подтверждено заключениями заказчиков по результатам промышленной эксплуатации автоматизированных комплексов неразрушающего контроля труб.

Директор

ЦНТУ «Экоцентр»,
кандидат технических наук



Саламаха Н.П.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Вертекс»

ИНН 6168031761 КПП 616501001

Адрес: 344069, г. Ростов-на-Дону, ул. Таганрогская, 100, кв. 18, тел.: 8 928 904 6555

№ 6/22 от 14.11. 2022 г.
 на № _____ от _____ 2022 г.

АКТ

Об использовании в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах ООО «Вертекс» результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И. «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики»

Настоящим подтверждается, что результаты научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики» использованы ООО «Вертекс» при выполнении следующих научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ:

- «Разработка и изготовление пьезокерамических и композиционных пьезоэлементов для медицинской диагностической аппаратуры» (Договор № 6/2019 от 26.07.2019 г., Договор № 9 от 18.09.2020 г.);
- «Разработка и изготовление ультразвуковых преобразователей для медицинской диагностической аппаратуры, аппаратуры НРК и диагностики» (Договор № 3 от 21.02.2019 г., Договор № 2 от 19.01.2021 г.);
- «Разработка и изготовление пьезокерамических и композиционных пьезоэлементов для медицинской диагностической аппаратуры» (Договор № 3 от 23.03.2020 г., Договор № 6 от 26.04.2021, Договор № 4 от 01.03.2022 г.)

Генеральный директор _____ Швецова Н.А.
 М.П. (подпись)



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«ГалОмедТех»

ИНН 6168025623 КПП 616101001

Адрес: 344114, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, Орбитальная ул, дом № 66/2, кв.11,

Акт

Об использовании в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах ООО «ГалОмедТех» результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И. «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики»

г. Ростов-на-Дону

25 ноября 2022г.

Настоящим подтверждается, что результаты научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики» использованы ООО «ГалОмедТех» при выполнении договорных обязательств (Договор № 1/574 от 16.02.2021 г., Договор № 3 от 18.04.2022 г.) по разработке и изготовлению пьезокерамических элементов для преобразователей акустической скважинной аппаратуры, для ультразвуковых датчиков каверномеров, а также источников излучения средних частот (8-10 кГц).

Директор по маркетингу ООО ГалОмедТех



Лагутина А.Л.



ООО "АМД"

ОГРН: 1146311002310

ИНН/КПП 6311151116 / 631901001

443063, г. Самара, ул. Ново-Вокзальный тупик, д.21/36, комната № 5,

Тел.: 8 (846) 221-00-36

Моб: +7 (937) 644-14-04,

E-mail: Uvarov163@gmail.com

www.AMD163.ru

Дата: 01.12.2022

АКТ

Об использовании в научно-производственной деятельности ООО «АМД» результатов, полученных в диссертационной работе Макарьева Д.И. «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики»

Настоящим подтверждается, что в научно производственной деятельности ООО «АМД» использовались результаты научной работы Макарьева Дмитрия Ивановича «Разработка физико-технологических основ создания высокоанизотропных пьезоматериалов и материалов для аддитивных технологий на основе сегнетопьезокерамики», в частности, применялись элементы из материала ПКР-7М с повышенной анизотропией пьезоэффекта, полученной путем циклической переполаризации.

Генеральный директор ООО «АМД»



/Уваров А.В.