

06

Новый композитный пьезоактивный материал для аддитивных технологий на основе стереолитографии

© Д.И. Макаревич¹, Н.А. Швецова¹, А.В. Юдин²¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: dmakev@rambler.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2025 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2025 г.

Принято к публикации 21 апреля 2025 г.

Разработан новый пьезоактивный материал на основе композита полимер–пористая пьезокерамика, в котором в качестве полимера использовалась смола, отверждающаяся под воздействием ультрафиолета. Материал обладает высокими значениями продольного пьезомодуля и пригоден для использования в качестве рабочего материала при изготовлении активных элементов по технологии ультрафиолетовой стереолитографии. Приведены результаты исследования электромеханических свойств материала.

Ключевые слова: пьезоактивный композит, пьезокерамика, полимер, аддитивные технологии.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.14.60765.20318

В последнее время аддитивные технологии получили широкое распространение и применяются в целом ряде отраслей народного хозяйства, таких как медицина, строительство, порошковая металлургия и др. [1]. В связи с этим появляется возможность адаптации некоторых аддитивных технологий для трехмерной печати пьезоактивных элементов с целью увеличить эффективность производства и снизить затраты. Разработка новых пьезоактивных материалов и адаптация существующих аддитивных технологий для их производства открывают новые перспективы для создания более эффективных и функциональных пьезоэлементов. Исследования в области пьезоактивных материалов могут привести к созданию новых инновационных продуктов, таких как современные сенсорные устройства, активные элементы для акустических систем, медицинские устройства и многое другое. Кроме того, использование аддитивных технологий для изготовления пьезоактивных элементов позволит улучшить качество продукции, увеличить ее технические характеристики и сократить время производства. Следовательно, разработки в этой области могут привести к созданию более эффективных и инновационных технологий производства пьезоактивных материалов, что повысит их конкурентоспособность на рынке и улучшит качество и эффективность различных устройств и систем, использующих пьезоэлементы.

При анализе литературных данных нужно прежде всего отметить разработки в области технологии печати полурасплавленной полимерной нитью (FDM/FFF-метод), в которой в качестве рабочего материала используется полимерный материал поливинилиденфторид, обладающий пьезоэффектом. Однако его пьезомодуль d_{33} имеет значение порядка 30 pC/N. Есть сведения [2,3], что благодаря различным модификациям данного материала его пьезомодуль может достигать

100 pC/N. Перспективной является также технология селективной лазерной печати (SLM-метод) [4], одна из немногих аддитивных технологий, которая позволяет создавать керамический материал. Кроме того, нами проводились разработки композитного материала системы пьезокерамика–полимер, который может быть использован в качестве рабочего материала для технологии послойного склеивания порошков [5,6]. Данная технология отличается тем, что для нее нет существенных ограничений на размер частиц порошка, поэтому можно использовать пьезоактивные частицы макроскопических размеров (до 3–5 mm). Это позволяет создавать пьезоэлементы с малым числом слоев пьезоактивных частиц (вплоть до пьезоэлементов, состоящих только из одного слоя). Таким образом, появляется возможность изготавливать композитные материалы, имеющие пьезомодули, близкие по значению к пьезомодулям исходной пьезокерамики.

Еще одной аддитивной технологией, позволяющей использовать макроскопические частицы пьезокерамики, является послойная стереолитографическая засветка УФ-чувствительных смол (SLA/DLP-метод). Данная технология отличается высокой стабильностью формы изделий даже при работе с композитными материалами. Это обусловлено сравнительно небольшим количеством факторов, влияющих на технологическую пригодность состава, в число которых входят вязкость и оптическая проницаемость в ультрафиолетовом диапазоне (365–405 nm).

Несмотря на наличие трудностей, сопряженных с эффектами отражения и преломления на частицах добавки, их оседанием и порождаемыми этим внутрискруктурными дефектами и межслойными расслоениями, данная технология предлагает один из потенциальных путей развития концепции пьезоактивных композитов на по-

лимерной основе [7]. Так, некоторые смолы способны эффективно затвердевать на глубину до 2 мм, что сопоставимо с толщинами активных элементов коммерчески доступных пьезокерамических преобразователей. Это позволяет применить данную технологию для создания однослойных композитных пьезоэлементов с применением крупных частиц керамики миллиметрового диапазона, который может оказаться эффективным при работе с материалами на основе системы цирконата-титаната свинца (ЦТС).

В связи с этим целью настоящей работы является определение возможности создания пьезоактивного композита системы пьезокерамика–полимер, изготовленного по аддитивной технологии УФ-стереолитографии и обладающего пьезоактивными свойствами, в качестве пьезоактивных частиц которого применялись бы макроскопические частицы пористой пьезокерамики, а в качестве полимерной связки — фотополимерная смола ультрафиолетового отверждения.

В качестве пьезоактивного компонента в композите использовались частицы пористой пьезокерамики [8]. Нужно отметить, что речь идет не о естественной пористости керамики, неизбежно возникающей при ее изготовлении. В данном случае применялась пьезокерамика, которая сознательно изготавливалась с заранее определенными размерами пор и их концентрацией. Данная технология была разработана в Южном федеральном университете [9]. В качестве пьезокерамических частиц в композите использовались частицы пористой пьезокерамики ЦТС-19 состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + 1\% Nb_2O_5$ [10]. Это наиболее распространенный пьезоматериал российского производства, обладающий сбалансированными электромеханическими свойствами, широко применяющийся в промышленности, в частности при производстве ультразвуковых преобразователей и др.

Исходная пористость пьезокерамики составляла 30 %, средний размер пор 50 мкм. Использовались частицы двух типоразмеров: 0.5–1.0 и 1.0–2.0 мм. Для отбора частиц использовались сита с размерами ячеек 0.5, 1.0 и 2.0 мм. Использование частиц пористой пьезокерамики вместо обычной предоставляет ряд решающих технологических преимуществ для композитов типа пьезокерамика–полимер, поскольку, во-первых, это избавляет от необходимости использовать алмазный инструмент при механической обработке образцов, что крайне затруднительно с учетом наличия полимерной связки. Во-вторых, механические параметры, такие как плотность и скорость звука, в пористой керамике можно контролировать, изменяя ее пористость, что позволяет акустически согласовывать полимерный и керамический компоненты композита.

В качестве полимерной связки использовалась прозрачная фотополимерная смола Anycubic High Clear Resin, выбор которой основан на результатах, представленных в [11,12]. Формование образцов в виде цилиндров диаметром 22 мм и высотой 1.5 мм осуществля-

лось в открытых разборных матрицах из прозрачного листового полиэтилена. Требуемый вес порошковой добавки в 1.6 г был рассчитан исходя из доли твердой фракции в 50 vol.%, плотностей керамики и смолы, равных 5.6 и 1.15 г/см³ соответственно, и объема заливочной формы в 0.57 см³. Частицы засыпались в матрицу, где равномерно распределялись по дну с помощью скребка, после чего рабочий объем заполнялся избыточным количеством смолы, излишки которой удалялись с поверхности также с помощью скребка. Отверждение композита осуществлялось путем засветки обоих торцов цилиндра с помощью двух ультрафиолетовых ламп, состоящих из шести диодов общей мощностью 6 W. Для облегчения извлечения после отверждения контур образцов был дополнительно очерчен импульсным оптоволоконным лазером с длиной волны 1065 нм, мощностью 30 W и частотой импульсов 30 kHz. Расчетная плотность образцов составила 3.38 г/см³. На плоские поверхности образцов наносились электроды в виде токопроводящей пасты на основе никеля. Поляризация образцов проводилась в воздушной среде при температуре 423 К и напряженности постоянного электрического поля 1 kV/mm. Напряженность коэрцитивного поля для данного материала составляла 900 V/mm при температуре 293 К. С ростом температуры ее значение снижалось. Внешний вид образцов композита после шлифовки без электродов показан на рисунке. Содержание пьезокерамических частиц после шлифовки материала составило 50 vol.%.

В таблице приведены основные электрофизические и электромеханические параметры полученных образцов композита и исходных пьезокерамических материалов. Здесь ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, d_{33} — продольный пьезомодуль, измеренный квазистатическим способом, g_{33} — пьезоконстанта, характеризующая чувствительность материала, равная отношению пьезомодуля d_{33} к диэлектрической проницаемости $\epsilon\epsilon_0$, K_t — коэффициент электромеханической связи толщиной моды колебаний.

Из таблицы видно, что диэлектрическая проницаемость образцов композита оказалась на порядок ниже диэлектрической проницаемости исходного материала. При этом пьезомодуль d_{33} уменьшился всего в 3–5 раз. Также композит характеризовался практически полным отсутствием пьезорезонансов, что не позволило измерить некоторые его электромеханические характеристики, такие как коэффициент электромеханической связи. Это можно объяснить наличием горизонтальных полимерных прослоек между частицами пьезокерамики, которые частично препятствуют прямому механическому контакту частиц пьезокерамики с электродами. При этом благодаря огромной разнице между относительными диэлектрическими проницаемостями полимерной связки ($\epsilon = 3$) и частиц пористой пьезокерамики ($\epsilon = 1150$) полимерные прослойки не позволяют электрическому полю проникать в частицы пьезокерамики. Это создает градиент поляризации внутри образцов, что отрицательно сказывается как на пьезосвойствах, так и на



Фотографии элементов, изготовленных из композита пористая пьезокерамика–фотополимер после шлифовки до нанесения электродов. *a* — композит с частицами керамики 0.5–1.0 mm, *b* — композит с частицами керамики 1.0–2.0 mm. Диаметр дисков составляет 20 mm.

Сравнение параметров исходной пьезокерамики и полученных композитов

Наименование	ϵ	d_{33} , pC/N	g_{33} , mV · m/N	K_t
ЦТС-19	1600	340	24.0	0.48
ЦТС-19 с пористостью 30 %	1150	350	34.4	0.55
Композит с частицами 0.5–1.0 mm	48	60	141.2	–
Композит с частицами 1.0–2.0 mm	105	130	140.0	–

резонансных свойствах композита. Также на отсутствие пьезорезонансов влияет значительная рассогласованность акустических сопротивлений компонентов композита. Вместе с тем наличие достаточно высоких значений пьезомодуля и низких значений диэлектрической проницаемости обеспечивает очень высокие значения пьезоконстанты g_{33} , которая характеризует чувствительность пьезоматериала, работающего в режиме приема механических колебаний. Практическое отсутствие механических резонансов материала позволяет использовать его, в частности, в качестве активных элементов для широкополосных приемников ультразвуковых волн.

Таким образом, можно утверждать, что возможно создать композитный пьезоматериал на основе макроскопических частиц пористой пьезокерамики и фотополимерной смолы, обладающий пьезосвойствами, который может быть использован в качестве рабочего материала при производстве пьезоэлементов по аддитивной технологии УФ-стереолитографии. Благодаря уникальным свойствам данного пьезоактивного материала его можно использовать для создания высокоэффективных пьезоэлектрических устройств, таких как широкополосные приемники ультразвука, пьезоэлектрические генераторы энергии, сейсмоприемники и др. Результаты исследований электромеханических свойств материала позволяют

сделать вывод о его перспективности для промышленного применения в сфере электроники и мехатроники.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2023 г., проект № FENW-2023-0010/(GZ0110/23-11-ИФ)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.В. Шишковский, *Основы аддитивных технологий высокого разрешения* (Питер, СПб., 2016).
- [2] E. Venkatragavaraj, B. Satish, P.R. Vinod, M.S. Vijaya, J. Phys. D, **34** (4), 487 (2001). DOI: 10.1088/0022-3727/34/4/308
- [3] H. Kim, T. Fernando, M. Li, Y. Lin, T.-L.B. Tseng, J. Compos. Mater., **52** (2), 197 (2018). DOI: 10.1177/0021998317704709
- [4] R.J. Smith, M. Hirsch, R. Patel, W. Li, A.T. Clare, S.D. Sharples, J. Mater. Proc. Technol., **236**, 93 (2016). DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.05.005

- [5] D.I. Makarev, A.N. Rybyanets, J. Nano- Electron. Phys., **8** (4), 04089 (2016). DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04089
- [6] Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбянец, Г.М. Маяк, Письма в ЖТФ, **41** (7), 22 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015040124 [D.I. Makarev, A.N. Rybyanets, G.M. Mayak, Tech. Phys. Lett., **41** (4), 317 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015040124].
- [7] K. Kim, W. Zhu, X. Qu, C. Aaronson, W.R. McCall, S. Chen, D.J. Sirbulu, ACS Nano, **8** (10), 9799 (2014). DOI: 10.1021/nn503268f
- [8] A. Newton, *Advances in porous ceramics* (Nova Science Publ. Inc., N.Y., 2017).
- [9] A.N. Rybyanets, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **58**, 1492 (2011). DOI: 10.1109/TUFFC.2011.1968
- [10] И.А. Глозман, *Пьезокерамика* (Энергия, М., 1967).
- [11] Q. Du, C. Zhang, C.-L. Liu, W. Zhou, F. Zeng, K. Li, K. Zou, G. Fan, Sh. Jiang, Q. Fu, J.-M. Wu, G. Zhang, Addit. Manuf., **66** (11), 103454 (2023). DOI: 10.1016/j.addma.2023.103454
- [12] А.В. Юдин, Ю.И. Юрасов, П.С. Пляка, М.И. Толстуннов, О.А. Беляк, Изв. ЮФУ. Технические науки, № 6, 280 (2024). DOI: 10.18522/2311-3103-2024-6-280-291