

УДК 234.2, 534.8.081.7

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА 0-3 НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ПОЛИСТИРОЛА

А. В. Смирнов¹, И. В. Синёв¹, А. М. Шихабудинов²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

²Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Получена 17 декабря 2012

Аннотация. В работе исследованы зависимости скорости звука, затухания и акустического импеданса на частоте 1 МГц для образцов композита 0-3 на основе вольфрама и полистирола от его плотности. Полученные значения параметров композита показали его перспективность для согласования ультразвуковых преобразователей с водой.

Ключевые слова: композит металл-полимер, акустическое согласование.

Abstract. The dependence of acoustic velocity, dissipation and acoustic impedance at 1 MHz frequency on the density of 0-3 polystyrene - wolfram composite was studied. The obtained parameters of the composite are promise for ultrasonic transducers – water matching.

Key words: metal-polymer composite, acoustic matching.

Введение

Важным фактором, обеспечивающим эффективную работу акустических излучателей и приёмников, является хорошее согласование со средой, в которой распространяется звук. Часто акустические приёмники и излучатели имеют высокий импеданс, а среда, в которой распространяется звук, имеет импеданс, близкий к импедансу воды. Имеются два направления, по которым ведутся исследования материалов с управляемым акустическим импедансом: разработка пьезоактивных материалов с низким акустическим импедансом [1-6]

и разработка композитных материалов для согласующих слоев, акустическим импедансом которых можно управлять путем изменения состава композита и/или технологии его формирования [7-13].

В данной работе приведены результаты исследования акустических параметров композита металл – полимер со связностью 0-3, сформированного методом горячего прессования из порошка вольфрама и аморфного полимера - полистирола. Данное исследование является развитием работы [14].

1. Исходные материалы

В качестве исходного материала для создания композита металл – полимер был использован вольфрам порошкообразный марок 9.0 и 20.0 СТО 00196144-0713-2004 Кировградского завода твердых сплавов. СЭМ изображения исходных порошков представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что зерна вольфрама имеют хорошую кристаллографическую огранку и распределены по размерам в широком интервале величин. Наряду с крупными зернами, соответствующими марке порошков, в образцах присутствует большое количество мелких зерен вплоть до нанометрового размера. Для улучшения однородности порошка вольфрам был дополнительно обработан. Схема установки для обработки порошка вольфрама приведена на рис. 2. Исходный порошок загружался в изогнутую S-образную трубку и промывался потоком дистиллированной воды. Изменение скорости протекания воды и угла наклона трубки позволяло получать на выходе разные фракции порошка, при этом наиболее крупный порошок оставался в колене.

На рис. 3 показаны СЭМ изображения порошка вольфрама 20.0 до обработки (рис. 3а) и после обработки (рис. 3б). Из рисунка видно, что мелкодисперсная фракция порошка вольфрама в результате процесса разделения удаляется. На рис. 4 представлено распределение зерен по размеру в исходном и очищенном порошках вольфрама. Видно, что обработка уменьшает долю мелких частиц в порошке.

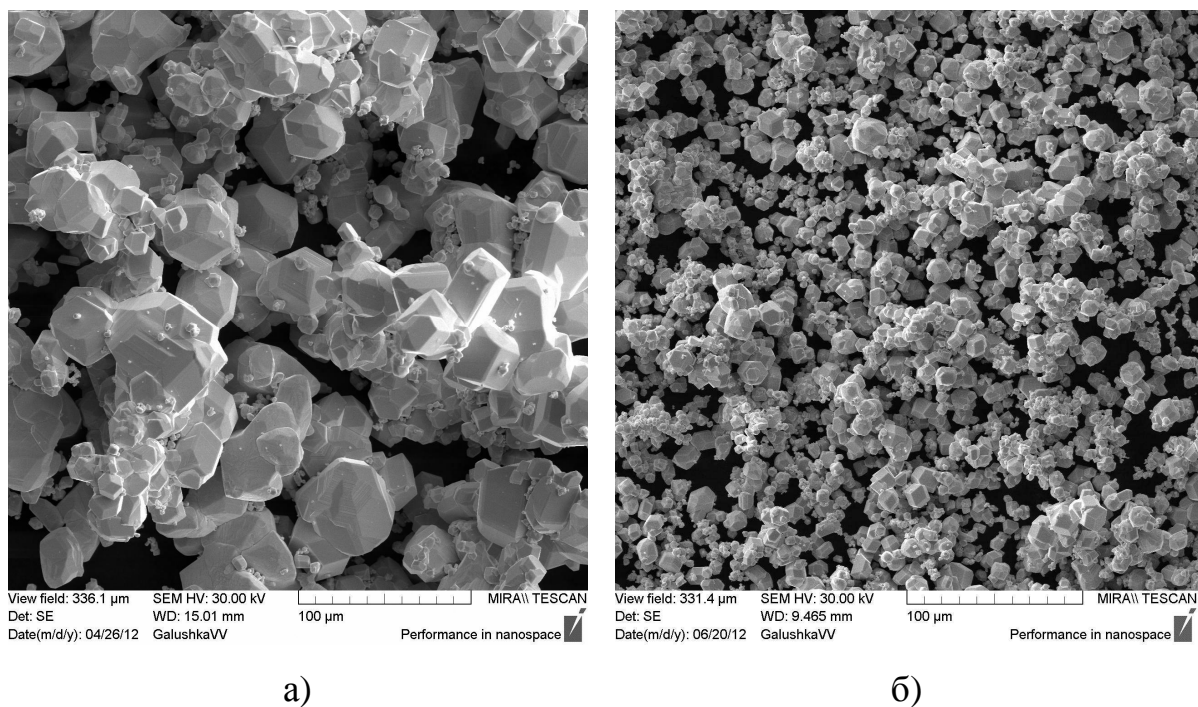


Рис. 1. СЭМ изображение порошков вольфрама марок: а) – 20.0, б) – 9.0.

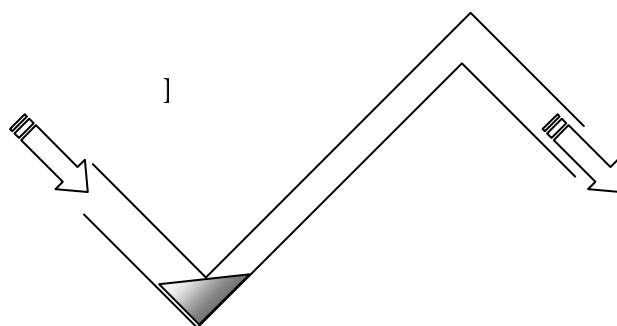
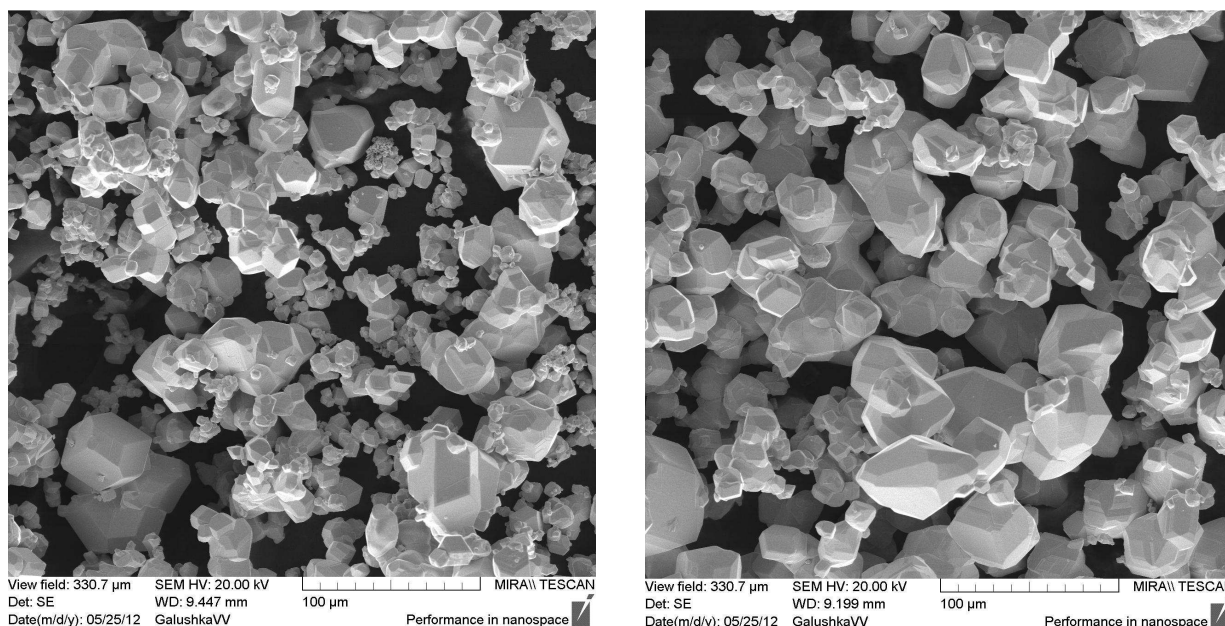


Рис. 2. Схема промывки порошка вольфрама



а)

б)

Рис. 3. СЭМ изображения порошков вольфрама марки 20.0: а) – до обработки, б) – после обработки.

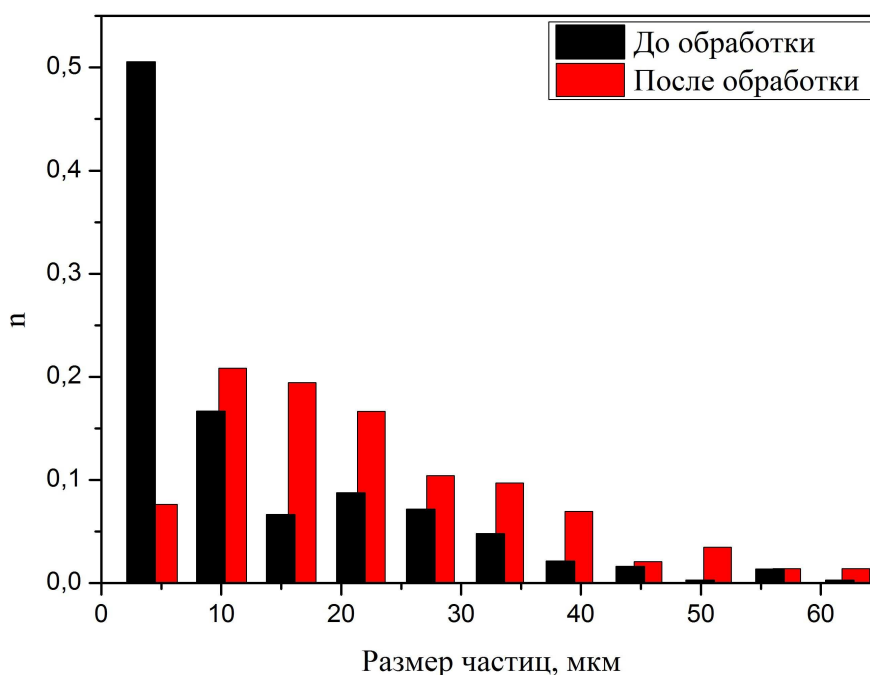


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в порошке вольфрама марки 20.0.

Аналогично был обработан порошок вольфрама марки 9.0, результаты представлены на рисунках 5 и 6.

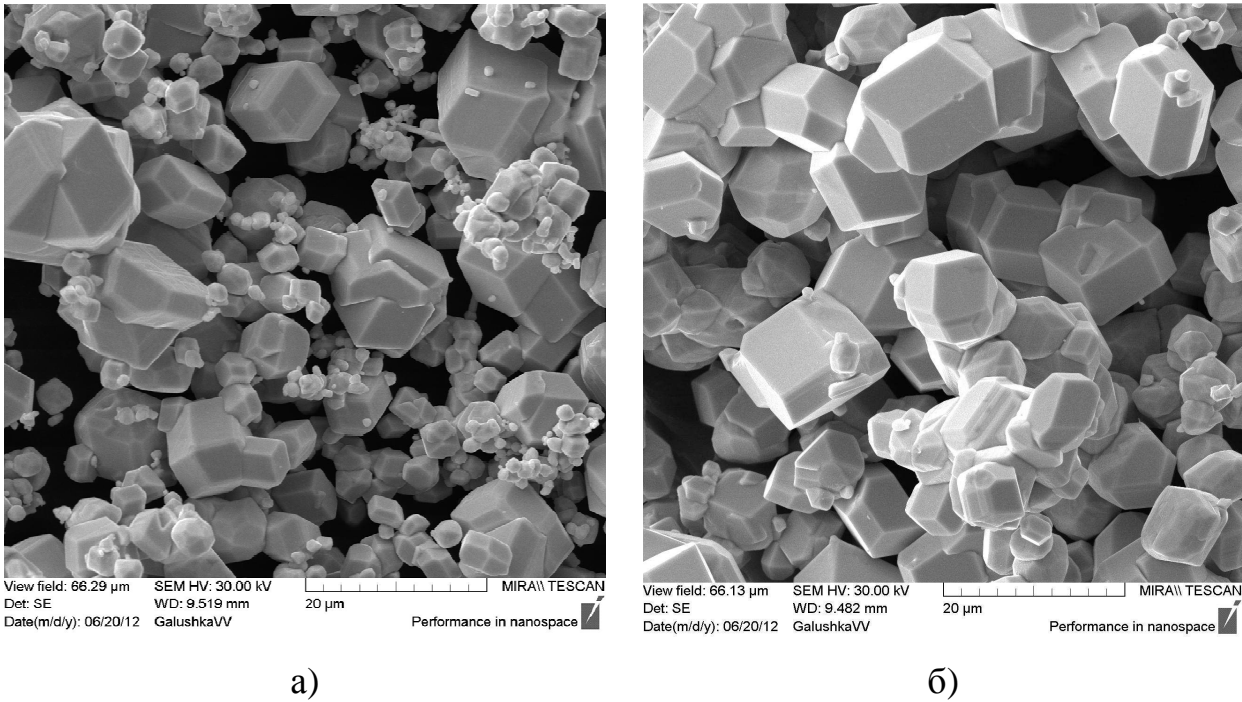


Рис. 5. СЭМ изображения порошков вольфрама марки 9.0: а) – до обработки, б) – после обработки.

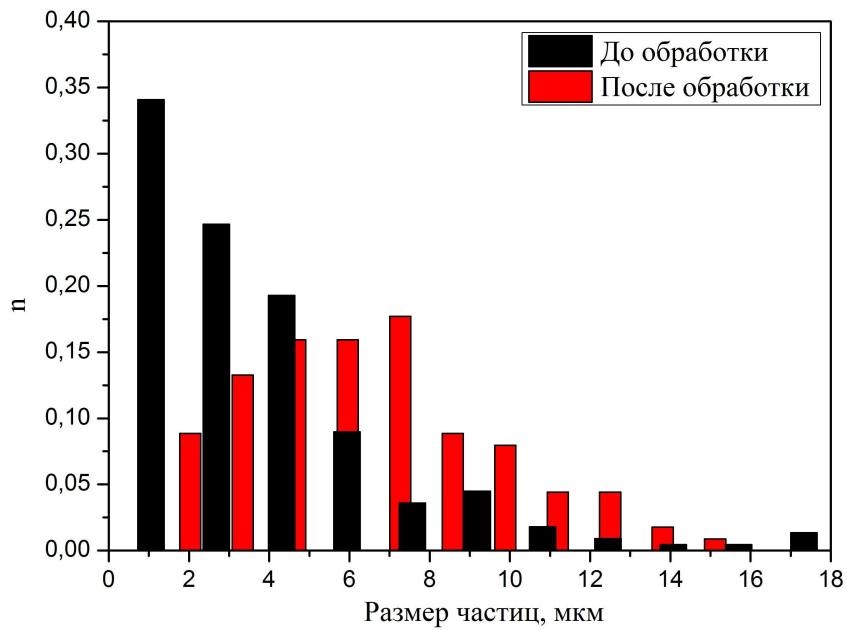


Рис. 6 Распределение частиц по размерам в порошке вольфрама марки 9.0

В качестве полимера для приготовления композита металл – полимер использовался полистирол марки 500 производства ОАО «Нижекамскнефтехим» по ТУ 2214-126-05766801-2003 [36].

В исходном виде полимер представляет собой гранулы с характерным размером около 4 мм. Для улучшения однородности смеси вольфрам - полимер полистирол измельчался с помощью планетарной микромельницы Pulverisette 7 (Fritch, Германия). На рис. 7 представлено СЭМ изображение порошка полистирола после измельчения.

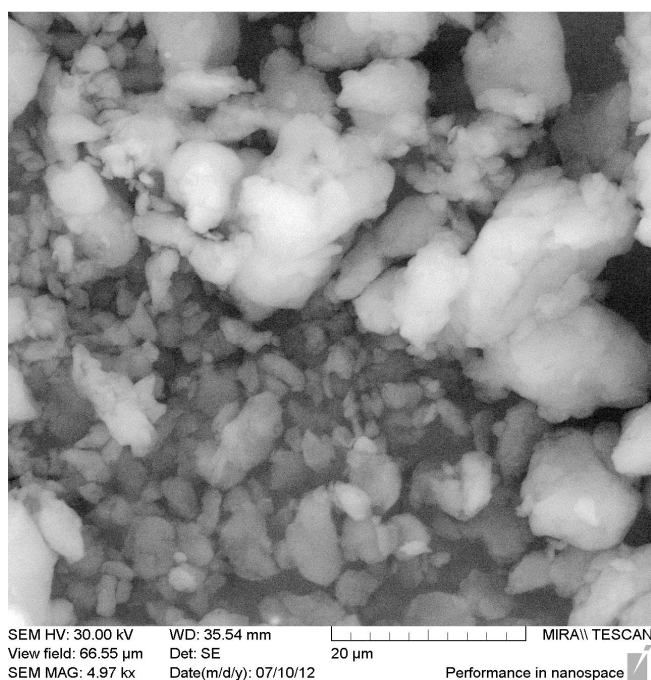


Рис. 7. СЭМ изображение порошка полистирола после помола.

2. Формирование композита металл – полимер

На основе порошков вольфрама марок 20.0 и 9.0 был изготовлен ряд образцов, различающихся по объемному содержанию вольфрама в композите. Объемная доля вольфрама рассчитывалась по следующей формуле:

$$c_W = \frac{1}{1 + \frac{m_{PS} \cdot \rho_W}{\rho_{PS} \cdot m_W}}, \quad (1)$$

где m_W – масса вольфрама, ρ_W – плотность вольфрама, m_{PS} – масса полистирола, ρ_{PS} – плотность полистирола. Как следует из формулы, пористость и наличие

газовых включений в композите не учитывались. При этом плотность таблетки, сформированной из чистого порошка полистирола, отличается от табличных значений плотности полистирола менее чем на 1%.

Материалы для составления композита отмерялись с помощью аналитических весов EP214C (Ohaus Corporation, USA) с точностью 0,0001 г.

Для расчета плотность вольфрама принималась равной 19,25 г/см³, плотность полистирола - 1,05 г/см³.

Навески вольфрама и полистирола помещались в герметично закрываемую пробирку из полиэтилена объемом 30 мл. Также внутрь пробирки помещались 10 шаров из карбида вольфрама диаметром 5 мм для улучшения перемешивания. Пробирки с навесками помещались в установку для перемешивания порошков (Glas-Col, США), представляющую собой вращающийся относительно горизонтальной оси держатель пробирок. Время перемешивания составляло приблизительно 48 часов, частота вращения была равна 30 об/мин.

Полученные порошки спекались под давлением в пресс – форме, представляющей собой полый цилиндр с внутренним диаметром 14 мм.

Спекание производилось при температуре 155°С, после чего торцы образцов шлифовались.

На рис. 9. показана зависимость плотности композита от содержания в нем вольфрама. Из рисунка видно, что плотность композита увеличивается прямо пропорционально объемной доли вольфрама в образце и не зависит от марки добавляемого в композит порошка вольфрама (размера зерна порошка). Экстраполяция зависимости в диапазоне 0 – 50 % к 100% содержанию вольфрама дает табличную плотность вольфрама. При доле вольфрама, превышающей 50%, плотность композита начинает отклоняться от прямой линии. Экстраполяция к 100 % совпадает с насыпной плотностью порошка вольфрама. Такое поведение плотности от состава можно объяснить тем, что при расчёте объемной доли вольфрама не учитывается образование пор между

отдельными зернами, которые в случае малой доли полистирола заполнены воздухом.

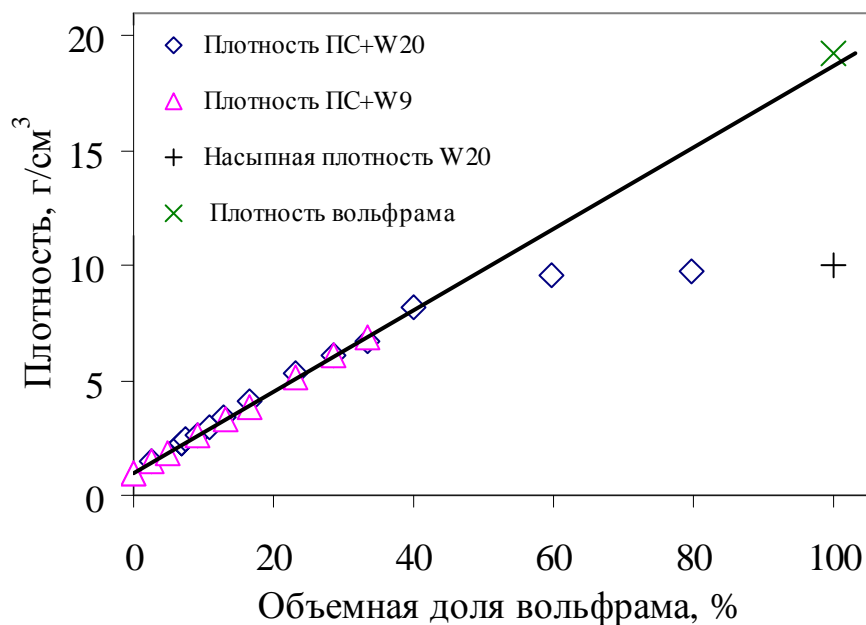


Рис. 9. Зависимость плотности металл - полимерного композита от объемного содержания в нем вольфрама.

3. Влияние состава композита на его акустические свойства

Для определения влияния состава композита металл – полимер на его акустические свойства была проведена оценка скорости звука и затухания на частоте 1 МГц.

Скорость распространения звука в образцах измерялась по времени задержки модулированного частотой 1 МГц импульса, передаваемого от источника звука к приемнику через образец композита. Скорость звука рассчитывалась по следующей формуле:

$$v = \frac{d}{\tau}, \quad (2)$$

где d – толщина образца, τ - время задержки.

Затухание звука в образцах оценивалось по уменьшению амплитуды импульса, обусловленному введением между источником звука и приемником исследуемого образца.

Импеданс рассчитывался по следующей формуле:

$$Z = \rho \cdot v, \quad (3)$$

где ρ – плотность композита.

На рисунке 10 и 11 показаны зависимости скорости звука и затухания, а также импеданса от объемной доли вольфрама марки 20.0. Видно, что изменяя содержание вольфрама в композите можно управлять величиной скорости звука в диапазоне от 1700 до 1200 м/с. Уменьшение скорости звука при одновременном росте затухания в области большого содержания вольфрама можно объяснить появлением в композите воздушных включений из-за нехватки полимера для заполнения промежутков между частицами вольфрама. При объемном содержании вольфрама 80 % и выше, композит становится хрупким и легко разрушается.

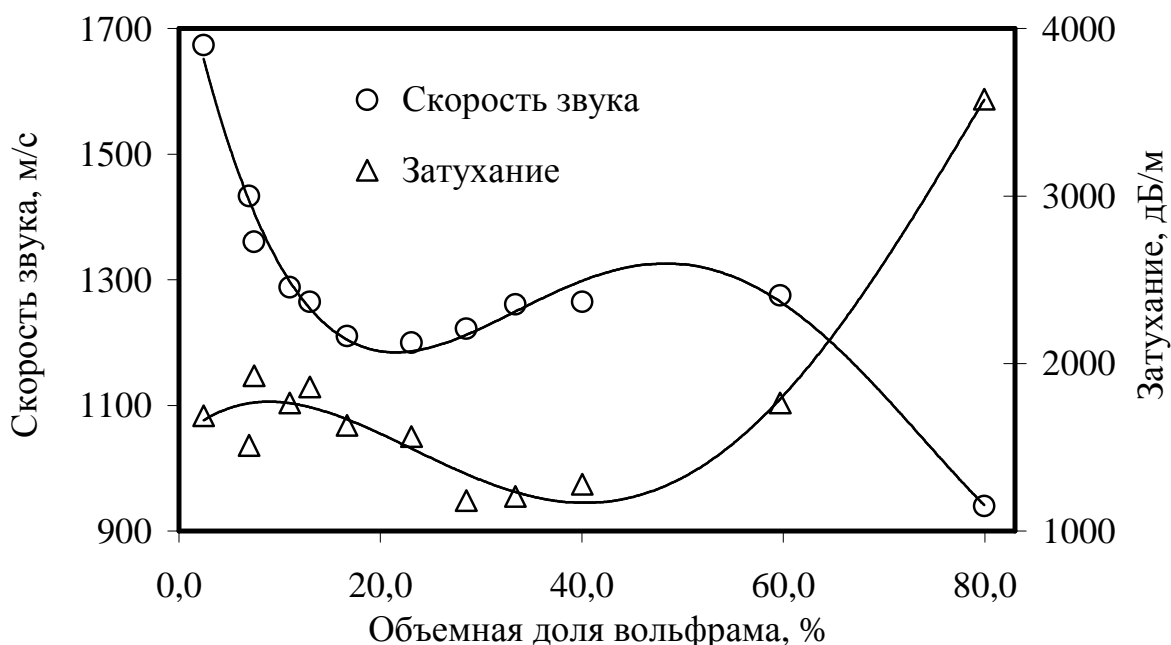


Рис. 10. Зависимость скорости звука и затухания в композите металл - полимер от объемной доли вольфрама марки 20.0

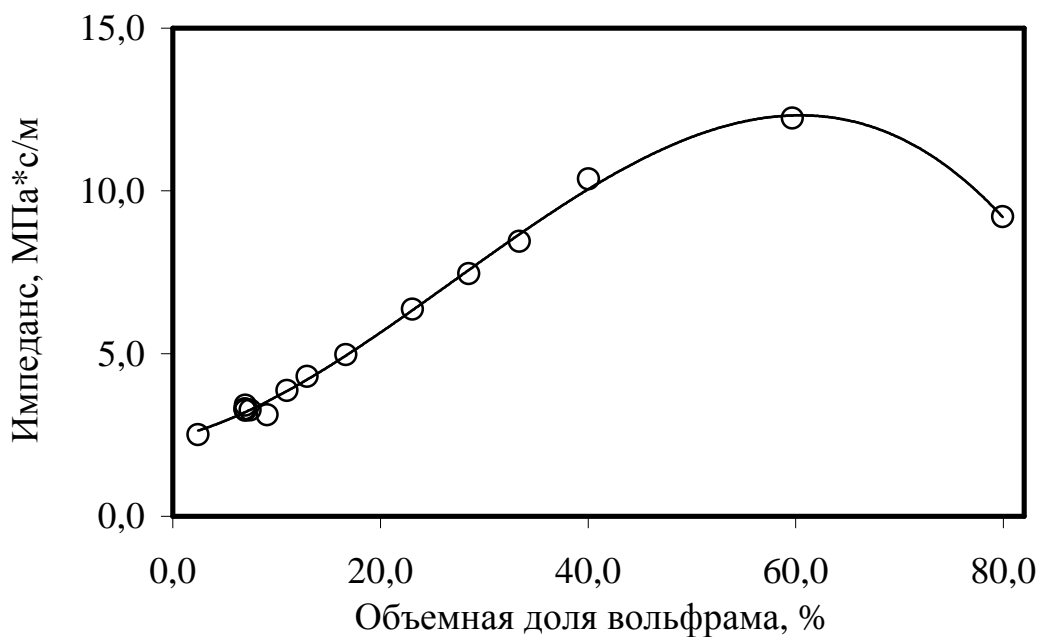


Рис. 11. Зависимость импеданса от объемной доли вольфрама марки 20.0.

На рисунке 12 и 13 показаны зависимости скорости звука и затухания, а также импеданса от объемной доли вольфрама марки 9.0.

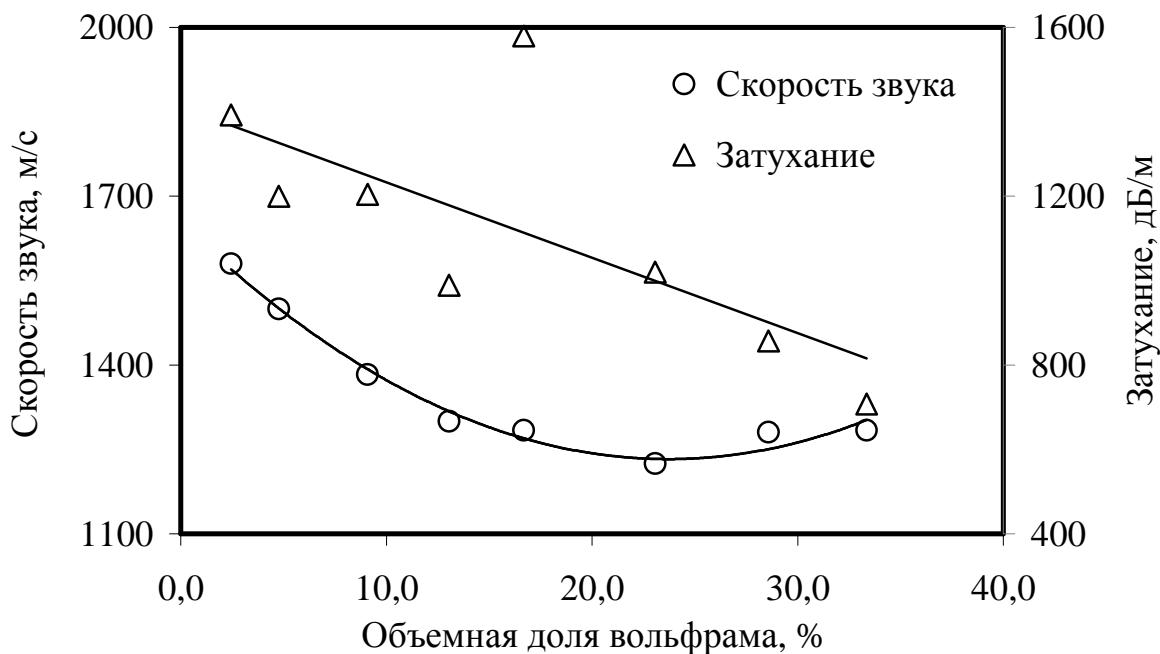


Рис. 12. Зависимость скорости звука и затухания в металл - полимерном композите от объемной доли вольфрама марки 9.0.

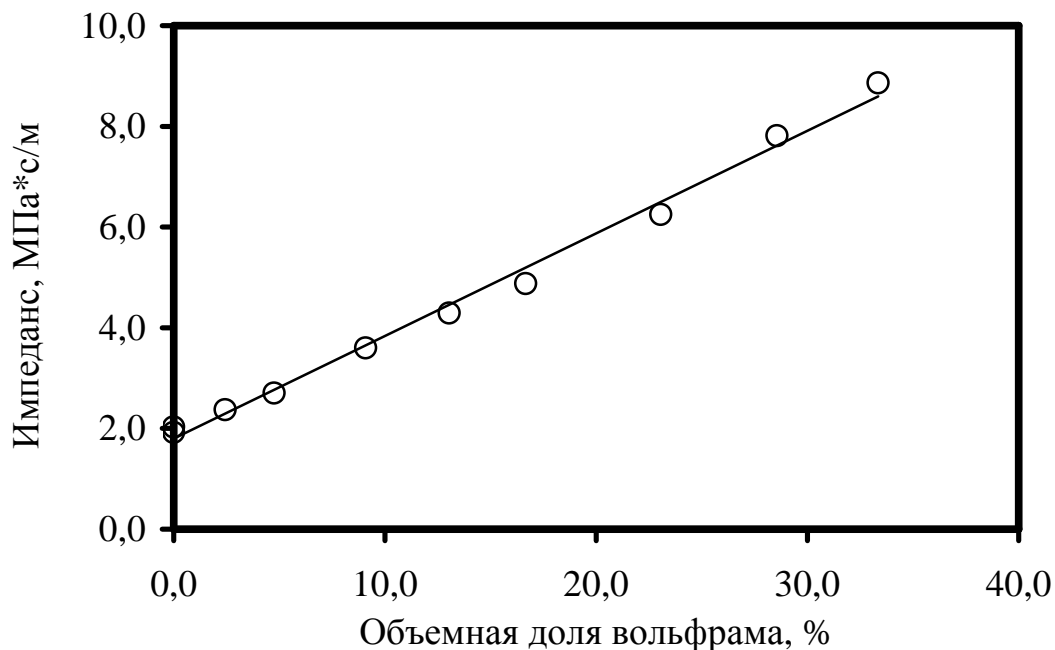


Рис. 13. Зависимость импеданса композита от объемной доли вольфрама марки 9.0 в нем.

4. Оценка воспроизводимости результатов

Для оценки воспроизводимости результатов исследования были сформированы четыре образца одинакового состава на основе порошка вольфрама марки 20.0, и были измерены их свойства.

Результаты измерений сведены в таблице 1. Как видно из таблицы, разброс значений плотности, скорости звука и акустического импеданса в разных образцах не превышает 2 %. Большой разброс результатов измерения затухания можно объяснить недостатками выбранной методики измерения.

Будем считать образцы 11А и 11Б, принадлежащими первой серии экспериментов, 11В и 11Г – второй серии. Произведем оценку воспроизводимости в соответствии с методикой, предложенной в работе [15]. В таблице 2 приведены результаты расчета критерия Кохрена и его табличное значение. На основании представленных результатов можно сделать вывод об однородности дисперсий и воспроизводимости экспериментов.

Таблица 1. Результаты проверки воспроизводимости технологии и измерений. Доверительный интервал рассчитан для вероятности 0,95.

№ образца	Плотность, г/см ³	Скорость звука, м/с	Затухание, дБ/м	Импеданс, МПа*с/м
11А	2,25	1433	1512	3,23
11Б	2,32	1417	1176	3,29
11В	2,31	1433	1628	3,32
11Г	2,29	1483	1163	3,39
Среднее	2,29	1442	1370	3,31
Доверительный интервал %	1,4	1,9	16,9	2,0

Таблица 2. Оценка воспроизводимости характеристик образцов.

	Расчетное значение критерия Кохрена	Табличное значение критерия Кохрена. (P=0.95, N=2, f=1)
Плотность	0,88	0,999
Скорость звука	0,90	
Затухание	0,66	
Импеданс	0,57	

5. Расчет согласующего слоя

Для акустического согласования двух сред, имеющих разный импеданс, можно применить согласующий слой толщиной в четверть длины волны, импеданс которого должен быть равен:

$$Z_{\text{согл}} = \sqrt{Z_1 \cdot Z_2}, \quad (4)$$

где Z_1, Z_2 - импедансы согласуемых сред.

Согласно рисунку 13 на основе исследуемого композитного материала можно создавать согласующие слои с импедансом от 2 до 9 МПа*с/м. Таким

образом, данный материал подходит для согласования сред, имеющих импеданс в диапазоне от 3 до 54 МПа*с/м, с водой (1,5 МПа*с/м). Оценим целесообразность применения этих слоев для согласования стали с водой. В таблице 3 приведены табличные значения величин, необходимых для расчета.

Таблица 3. Табличные величины параметров стали и воды.

	Скорость звука, м/с	Плотность, кг/м ³	Импеданс, МПа*с/м
Сталь	6000	7900	47,4
Вода	1500	1000	1,5

В соответствии с формулой (4) согласующий слой должен иметь импеданс $Z_{\text{согл}}=8,43$ МПа*с/м. Как видно из рисунка 13, соответствующим импедансом обладает композит металл - полимер на основе порошка W 20.0 с объемной долей вольфрама 34%. Согласно рисунку 12 скорость звука в этом материале 1261 м/с, следовательно, толщина согласующего слоя:

$$\frac{\lambda}{4} = \frac{v}{4 \cdot \nu} = 0.315 \text{ mm}$$

Без согласующего слоя коэффициент пропускания может быть рассчитан по формуле:

$$\alpha_t = \frac{4 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}. \quad (5)$$

Таким образом, пропускание без согласующего слоя составит 12% падающей на границу раздела двух сред мощности. Согласующий слой снижает отражение, но вносит потери. Согласно рисунку 12 затухание в композите, содержащем 28% вольфрама марки 20.0, составляет 1100 дБ/м. Следовательно, в слое толщиной 0,3 мм будет потеряно 17% мощности. Отсюда следует, что металл - полимерный слой на границе раздела стали с водой должен повысить мощность, проходящую через систему более чем в 6,2 раз.

6. Выводы

В работе представлены результаты исследования композита металл-полимер на основе измельченного полистирола и порошков вольфрама двух видов, различающихся средним размером зерна. Были изготовлены образцы с содержанием вольфрама в диапазоне 0-80 % по объему. Была определена зависимость плотности композита от объемной доли вольфрама. В диапазоне 0-40 % зависимость линейная, экстраполяция к 100% содержания вольфрама даёт плотность вольфрама. При концентрациях выше 40 % зависимость становится сублинейной, экстраполяция к 100% содержания вольфрама даёт насыпную плотность вольфрама.

Была определена зависимость скорости звука и затухания от объемного содержания вольфрама на частоте 1 МГц. В зависимости от концентрации вольфрама скорость звука изменяется от 900 до 1700 м/с. В диапазоне 0-40 % скорость звука имеет минимум для обоих марок порошков вольфрама, достигаемый при 23% для вольфрама марки 9.0 и 21 % для вольфрама марки 20.0. При высоком содержании вольфрама (> 50%) скорость звука вновь уменьшается. Величина затухания также имеет минимум при 40 % для порошка вольфрама марки 20.0, и линейно уменьшается при увеличении концентрации вольфрама (в диапазоне 0-33%) марки 9.0.

Было показано, что полученные слои могут быть использованы для согласования сред с импедансом от 3 до 54 МПа*с/м с водой.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №8862).

Литература

1. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. Ceramic piezocomposites: modeling, technology, and characterization// IEEE transactions on ultrasonics ferroelectrics, and frequency control. – 2011. – v.58. – №9. – p.1757-1773.

2. Akdogan E.K., Allahverdi M., Safari A. Piezoelectric composites for sensor and actuator applications// IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control. – 2005. – v.52. – №5. – p.746-775.
3. Керимов М.К., Курбанов М.А., Мехтили А.А., Алиев Г.Г., Султанахмедова И.С., Татардар Ф.Н., Юсифова У.В., Кулиева Г.Х., Яхъяев Ф.Ф. Пьезоэлектрические материалы на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов// Журнал технической физики. – 2011. – том 81. – вып.8. – с.127-134.
4. Daan A. van den Ende, Wilhelm A. Groen, Sybrand van der Zwaag The effect of calcining temperature on the properties of 0-3 piezoelectric composites of PZT and a liquid crystalline thermosetting polymer//J Electroceram. – 2011. – v.27. – p.13-19.
5. Ende D. A., Bory B. F., Groen W. A., Zwaag S. Improving the d and g properties of 0-3 piezoelectric composites by dielectrophoresis// Journal of Applied Physics. – 2010. – v.107. – №024107.
6. Лущейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы// Физика твёрдого тела. – 2006. – т.48. – вып.6. – с.963-964.
7. Son K.T., Lee C.C. Bonding and impedance matching of acoustic transducers using silver epoxy// Ultrasonics. – 2011 – v.52№4 – p.555-563.
8. Saffar Saber, Abdullah Amir Determination of acoustic impedances of multi matching layers for narrowband ultrasonic airborne transducers at frequencies <2.5 MHz – Application of a genetic algorithm// Ultrasonics — 2012 – v.52 №1 – p.169-185.
9. Mihai State, Peter J. Brands, Frans N. van de Vosse Improving the thermal dimensional stability of flexible polymer composite backing materials for ultrasound transducers// Ultrasonics – 2010 – v.50 – p.458-466.
10. Nguyen Anh-Tuan Thai, Manh Tung, Hoff Lars, Johansen Tonni Franke, Jensen Geir Uri Fabrication of silicon-polymer composite acoustic matching layers for

- high frequency transducer// IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), 11-14 Oct. – 2010 – p.2064-2067.
11. Tiefensee F., Becker-Willinger C., Heppe G., Herbeck-Engel P., Jakob A. Nanocomposite cerium oxide polymer matching layers with adjustable acoustic impedance between 4 MRayl and 7 MRayl// Ultrasonics. – 2010 – v.50 №3 – p.363-366.
12. D’Aguanno G., Le K. Q., Trimm R., Alù A., Mattiucci N., Mathias A. D., Aközbek N., Bloemer M. J. Broadband metamaterial for nonresonant matching of acoustic waves // Scientific Reports. – 2012 – v.2 – p.340.
13. Toda M. Thompson M. Novel multi-layer polymer-metal structures for use in ultrasonic transducer impedance matching and backing absorber applications.// IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control – 2010 – v.57№12 – p.2818-2827.
14. Кузнецова, И.Е. Зайцев Б.Д., Шихабудинов А.М. Влияние плотности материала наночастиц на акустические параметры нанокompозитных полимерных материалов // Письма ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – В. 16. – С. 48-54.
15. Саутин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии // – Ленинград: Химия, 1975. 48 с.