

بررسی عوامل موثر در دستیابی به رنگ‌های پیزوالکتریک

امیر مسعود اعرابی^{۱*}، سید مهدی عطیفه^۲، رضا طبرزدی^۳، فرزاد لالوی^۲

۱- استادیار، گروه رنگدانه‌های سرامیکی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- پژوهشگر، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱

۳- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۸۷-۳۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۳/۱۲

چکیده

در این تحقیق خواص پیزوالکتریک رنگ‌های با درصد جامد بالا بدست آمده از اختلاط رنگدانه پیزوالکتریک (بالای ۸۵٪ وزنی) مورد بررسی قرار گرفت. رنگدانه پیزوالکتریک با قطبش بالای مورد استفاده در این تحقیق از قطعات بازیافتی دستگاه‌های سونار تهیه شد که پس از خردایش، الک و اصلاح سطح با استفاده از ترکیبات سیلانی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بررسی ساختاری نشان داد که الگوی پراش پرتو X خالص تیتانات زیرکونات سرب $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) در رنگ وجود دارد. ریزساختار، حضور ذرات زیر $50 \mu m$ را نشان می‌دهد که نسبتاً توده هستند که حالت توده‌ای برای ایجاد ریسمانی از ذرات پیزو برای ایجاد خاصیت پیزوالکتریک در زمینه رنگ، مطلوب می‌باشد. با توجه به مساله افت ضریب پیزوالکتریک (عدد d_{33}) با کاهش اندازه ذرات، میانگین اندازه ذرات در محدوده بیش از $38 \mu m$ (الک مش ۴۰۰) و کمتر از $106 \mu m$ (الک مش ۱۴۰) قرار گرفت. به همین دلیل، محدوده بهینه ضخامت فیلم در محدوده $500-1500 \mu m$ انتخاب شد. همچنین مشخص شد، نوع آماده‌سازی سطح فلز و استفاده از حلال تاثیر بسزایی در بهبود خواص پیزوالکتریک رنگ داشته است. نمونه رنگ قلیاشویی شده به عنوان رنگ بهینه ضریب پیزوالکتریک $22 pC/N$ را نشان داد. همچنین این رنگ، مقاومت به خوردگی مطلوب‌تری پس از ۲۰۰ ساعت آزمون مه نمکی را داشت. واژه‌های کلیدی: رنگ پیزوالکتریک، ضریب پیزوالکتریک، تیتانات زیرکونات سرب، الکتروسرامیک.

An investigation on the Effect of Different Parameters on Preparation of Piezoelectric Paints

M. Arabi^{1*}, S. M. Atifeh², R. Tabarzadi³, F. Lalavi⁴

1- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

2- Chemistry Department, Imam Hossein University of Iran, P. O. Box: 1698715461, Tehran, Iran

3- Ceramic department, Materials and Energy Research Center, P. O. Box: 31787-316, Tehran, Iran

Received: 07-01-2018

Accepted: 26-11-2018

Available online: 02-06-2019

Abstract

In this study, piezoelectric properties of high solid piezoelectric paints (upper than 85 wt% pigment) have been investigated. High polarity particles were obtained by recycling cores of sonar devices through crushing, milling, seizing anod surface modifying by silane groups. Structural studies revealed the presence of lead zirconate titanate (PZT) in the X-ray diffraction pattern (XRD) of paint. Microstructure confirmed the existence of PZT particles in the polymeric matrix of resin which were agglomerated to optimize piezoelectric values. Due to the loss of piezoelectric properties in submicron sizes, average of particle size was selected between $38 \mu m$ (400 mesh) and $106 \mu m$ (140 mesh). The optimized thickness was also set between $500-1500 \mu m$ for the same reason. Moreover, other studies showed that surface treatments and use of solvent in formulation had undeniable effects on piezoelectric properties of paints. The optimized Piezoelectric Coefficient d_{33} (22 pC/N) was achieved in the sample treated by alkaline solution. This sample also showed higher corrosion resistivity in 200 hours period of time. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 39-49©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Piezoelectric paints, Piezoelectric Coefficient d_{33} , Lead zirconate titanate, Electroceramic.

۱- مقدمه

مساله استفاده از رنگ‌ها و پوشش‌های می‌تواند جنبه‌های غیرحفاظتی نیز داشته باشد. خواصی همچون نشر گرمایی برای کاربرد در ماهواره‌ها [۱، ۲] و ایجاد پوشش‌های دارای ضریب گذردهی بالا و اتلاف پایین برای کاربردهای الکتریکی [۳] از این دست هستند. مساله استفاده از مواد پیزوالکتریک در زمینه رنگ و به عنوان رنگ پیزوالکتریک نیز مدتی است که مورد توجه محققین قرار گرفته است. پیزوالکتریسیته لغتی یونانی به مفهوم ایجاد جریان الکتریسیته در اثر فشار و بالعکس است. وقتی فشاری به ماده پیزوالکتریک اعمال می‌شود، ساختار شبکه‌ای آن تغییر حالت پیدا می‌کند که این امر ایجاد قطبش می‌کند. اصطلاحاً به این حالت ماده، حالت پلاریزه می‌گویند که پلاریزاسیون ایجاد شده ایجاد جریان الکتریکی می‌نماید [۴]. موادی همچون کوارتز، تورمالین، سدیم پتاسیم تارتارات در دسته بلورهای طبیعی، تیتانات و تیتانات - زیرکونات سرب (PZT) در دسته سرامیکی و پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) در دسته پلیمری از معروف‌ترین این مواد هستند [۵]. از جنبه ساختاری مهم‌ترین این مواد یعنی PZT ساختار پروسکایتی با فرمول شیمیایی ABO_3 است. در این ساختار هشت وجهی‌های TiO_6 در یک شبکه منظم غیرقطبی با تقارن بالا به یکدیگر متصل شده‌اند. در مرکز این مکعب Ti^{4+} با ظرفیت بالا قرار گرفته است که ایجاد حالت پلاریزه از جابجایی لحظه‌ای Ti^{4+} و O^{2-} به نسبت یون‌های Pb^{2+} باز می‌گردد [۶]. یکی از کاربردهای صنعتی این دسته به دلیل قدرت بالا در دریافت سیگنال در محدوده گسترده‌ای از فرکانس (به ویژه در محدوده ۱۵-۵، مگاهرتز) کاربردهای آزمون غیرمخرب است. معروف‌ترین ترکیبات مورد استفاده در این کاربرد PZT و PVDF است [۴]. در این مجموعه مبدل الکتروآکوستیک به عنوان یک دستگاه تبدیل‌کننده انرژی صوت به انرژی الکتریکی و برعکس می‌باشد. هنگامی که این دستگاه در زیر آب برای دریافت امواج صوتی عمل می‌کند، هیدروفون یا سیستم سونار زیر آبی است که هسته سونار برای شناسایی در محدوده ۱ kHz تا ۱ MHz کار است [۶].

به دلیل قدرت هم‌زمان بالای ترکیبات سرامیکی - پلیمری در این کاربرد، رنگ به عنوان بستر رزینی در بردارنده ذرات معدنی به‌عنوان گزینه مناسب برای مبدل‌های کرنشی که می‌تواند حس‌گر ارتعاشی باشد نیز مطرح شده است. با استفاده از این روش در سازه تحت عنوان مبدل کرنشی می‌توان تغییرات ارتعاشی یک سازه را ارزیابی کرد. مزیت استفاده از حس‌گر رنگ پیزوالکتریک نسبت به سایر حس‌گرها در (۱) توانایی پوشش‌دهی نواحی بزرگ‌تر، (۲) قابلیت اعمال به سطوح با شکل‌های مختلف، (۳) حضور یک لایه پیونددهنده از چسب بین حس‌گر و زمینه و (۴) استفاده به‌عنوان حس‌گر تک قدرتی می‌باشد [۷]. در سال‌های اخیر روش‌هایی برای ساخت حس‌گرهای فرکانس بالا با استفاده از رنگ پیزوالکتریک صورت گرفته است.

اگوسا و ایواساوا [۸] حس‌گرهای تابش صوتی جهت استفاده در ۱،۲ مگاهرتز را مورد بررسی قرار دادند. لاکس استفاده از مبدل فراصوتی در محدوده ۲۰۰-۸۰ مگاهرتز را با استفاده از رنگ پیزوالکتریک ارزیابی کرد [۹]. ارزش این دسته از مواد در توانایی ضبط سیگنال‌های عبوری مواد زمینه‌ای است که به آنها برخورد می‌کند. این سیگنال‌ها ممکن است بطور مثال ناشی از ارتعاش، تشکیل شکاف، پیچیدگی، جابه‌جایی یا تغییر شکل مواد زمینه باشند. یکی از این دسته حس‌گرها در هواپیما استفاده می‌شود. در این سیستم از شبکه‌ای از حس‌گرها جهت نمایش نقص سازه‌ها با اهمیت بالا استفاده می‌شود. در بدنه یا بال هواپیما سیگنال‌های الکتریکی به یک ردیف از مبدل‌ها فرستاده می‌شود، سپس این امواج صوتی توسط ردیف دیگری از مبدل‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و نقص در ساختار به عنوان مثال شکاف موجود در بدنه شناسایی می‌شود [۱۰]. کاربرد دیگری که برای رنگ‌های پیزوالکتریک می‌توان بیان کرد استفاده از این نوع رنگ به‌عنوان رنگ‌های ضدخزه در صنایع دریایی می‌باشد. زمانیکه ارتعاش‌های فعال الکتریکی در یک فرکانس مشخص مابین زمینه و آب اعمال می‌شوند، اتصال خزه و سایر موجودات دریایی را سست می‌کنند [۱۱]. به این منظور در سازه‌های دریایی از فیلمی استفاده می‌شود که حاوی مواد پلیمری پیزوالکتریک است که به هنگام فعال‌سازی الکتریکی در فرکانسی انتخاب شده نوسان می‌کند که تعامل ایجاد شده در سطح تماس با آب مانع از اتصال جلبک‌ها و دیگر موجودات زنده در آب می‌شود [۱۲]. البته گزارش‌هایی مبتنی بر اینکه بسیاری از گونه‌های دریایی با این نوسانات جدا نمی‌شوند نیز وجود دارد. ضمن اینکه برای این فناوری، میدان الکتریکی قوی می‌بایست اعمال شود [۱۱]. مجموعه تحقیقات در مورد استفاده از مواد پیزوالکتریک در رفتار ضدخزه، متمرکز بر دو مجموعه فرانسوی و آلمانی است. مجموعه فرانسوی، تاثیر پوشش پیزو را بر بهبود مقاومت در برابر خزه را در قایق‌های پلی‌استر به اثبات رسانده‌اند. بررسی گروه آلمانی بر روی کشتی‌های فلزی بوده و چگالی خزه در مساحت سطوح مختلف پوشش داده شده و فرکانس‌های مختلف بررسی شده است. از فناوری به دست آمده در بالابردن مقاومت به یخ‌زدگی بدنه هواپیما نیز بهره گرفته شده است [۱۳].

در این بخش با عنایت به تمرکز مقاله بر مساله ایجاد رنگ به پیش زمینه‌ای از تحقیقات در مورد رنگ پیزوالکتریک به ویژه در تعامل رنگدانه و پوشش اشاره می‌شود. کاتگ و همکارانش [۱۴] به کاربرد رنگ پیزوالکتریک به عنوان حس‌گر ضربه و نوسان اشاره کردند. نکته جالب در این تحقیق توجه هم‌زمان به مساله سنتز و فرموله کردن رنگ بوده است. ماده پیزوالکتریک مورد استفاده، از

مواد پیزوالکتریک نرم بوده و به دلیل قطبش بهتر در آنها انتخاب شده‌اند. حس‌گر تهیه شده از شش منطقه تشکیل شده تا بتواند ضربه را احساس کند. با استفاده از سیستم طراحی شده، امکان آشکارسازی نیروی 10 N وجود دارد. در این حالت نمونه با نیروی چکش یا ایجاد ارتعاشات، عبور ولتاژ را نشان می‌دهد. چنین سیستمی مناسب برای تشخیص ارتعاشات در زلزله می‌باشد. همچنین به استفاده از PZT در چنین کاربردی اشاره کرده است. ضخامت رنگ مورد استفاده در این تحقیق $30\text{--}300\ \mu\text{m}$ بوده و رنگ پوشش داده شده برای ارتعاشی در محدوده بسامدی $250\text{--}1\text{ MHz}$ و صوتی $1\text{--}0\text{ MHz}$ مناسب بوده است [۱۵].

مساله کاربردی دیگر مبدل‌های کرنشی است. در تحقیقی که توسط هال و همکارانش [۱۶] انجام شد مساله استفاده از رنگ پیزوالکتریک در این کاربرد نیز مطرح شده است. البته استفاده از مواد پیزوالکتریک در این کاربرد مطرح بوده است ولی مساله رنگ، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. هدف این سیستم بررسی ارتعاشات سازه بوده است. رنگ ساخته شده برای ارتعاشاتی با بسامد 600 Hz مناسب است. مواد پیزوالکتریک در این کاربرد باید ثابت پیزوالکتریک بالا و قدرت چگالش بالایی داشته باشند. رزین مورد استفاده نیز می‌بایست توانایی سیالیت را در حضور درصد بالای پودر داشته باشد تا در ضخامت کم، پوشش مناسبی ایجاد کند و در حین پخت از هرگونه تخلخل جلوگیری نماید. ضمناً می‌بایست ضریب دی‌الکتریک بالایی داشته باشد (مقاومت الکتریکی بالایی داشته باشد) تا از اتصال کوتاه جلوگیری کند. لایه الکتروود نیز می‌بایست ضمن هدایت مناسب انعطاف پذیر نیز باشد که به روش چاپ اسکرین اعمال شده است. اندازه ذرات پودر زینتر شده PZT مورد استفاده در این تحقیق $2\ \mu\text{m}$ بوده‌اند. نتایج بررسی‌های این گروه نشان می‌دهد که ضخامت رنگ تاثیر بسزایی بر خواص دارد. محدوده پاسخ در این حس‌گر نیز در محدوده بسامدی $600\text{--}30\text{ Hz}$ می‌باشد که مناسب ارتعاشات سازه‌ای است.

عاملیت سطحی ذرات پیزو است. در تحقیقی که توسط فان و همکارانش [۱۸] انجام شده است، مساله اهمیت استفاده از عامل سطح سیلانی مورد بررسی قرار گرفته شده و نشان داده که سطح اتصال تیتانات باریم گرفت شده با سیلان به دلیل گروه‌های NH_2 از ثابت دی‌الکتریک بالاتری برخوردار است. همچنین گزارش شده است که استفاده از عامل اصلاح سطح منجر به اتصال‌زنی بهتر ذرات PZT در فیلم اپوکسی شده و در نتیجه امکان بارگیری بیشتر ذرات و در نتیجه قطبش بالاتر با ولتاژ قطبش پایین‌تر را فراهم می‌آورد [۱۹].

بررسی دیگری بر روی کامپوزیت دوتایی پیزوالکتریک شامل پلی‌متیل متاکریلات و PZT در نسبت‌های حجمی $30, 40, 50, 60$ ، $50, 50, 40, 60$ و $30, 70, 30$ انجام گرفت. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده ارتباط خطی بین ثابت دی‌الکتریک و خواص پیزوالکتریک و درصد حجمی PZT می‌باشد. در این بررسی یک روش جدید جهت آشکارسازی ترک سطح با استفاده از حس‌گر پیزوالکتریک به همراه یک الکتروود چند گانه بدست آمد [۲۰]. مخلوط نانولوله کربنی چندجداره و تک‌جداره با پلی‌وینیلیدین دی‌فلوراید توسط لوی و همکارانش [۲۱] بررسی شد. نانولوله کربنی به میزان $0,1$ تا 1 ٪ وزنی به پوشش اضافه شد. نتایج به دست آمده نشان داد پلیمر حاوی 1 ٪ وزنی نانولوله کربنی تک‌جداره بالاترین خواص پیزوالکتریک را دارد. این بهبود ناشی از تغییر شبکه بلوری زمینه پلیمری در اثر افزودن نانو مواد می‌باشد. آنچه از مجموعه نظرات محققین در مورد ذرات پیزوالکتریک بر می‌آید، ذرات مورد استفاده می‌بایست ترجیحاً کمتر از 5 میکرومتر بوده، کمتر توده شده و رفتار پیزوالکتریک قوی داشته باشند ($d_{33} \geq 300\text{ pC/N}$). زمینه پلیمری نیز باید انتشار تنش خوب به ذرات پیزوالکتریک، چسبندگی مناسب به زمینه، قابلیت تغییر شکل، خواص مناسب تحت بار دینامیکی و عایق الکتریکی باشد [۲۲].

در این تحقیق عوامل موثری همچون اندازه ذره، حلال، نوع زیر لایه و نحوه آماده‌سازی پوشش به عنوان عوامل موثر جهت بهبود خواص پیزوالکتریک، بررسی شده‌اند. از جمله نوآوری‌های این تحقیق استفاده از مواد پسماند صنعت می‌باشد، که امروزه بسیار مورد توجه است.

در حوزه نانوفناوری نیز تحقیقات جالبی در سال‌های اخیر در مورد نانو کامپوزیت‌های پیزوالکتریک صورت گرفته است. به عنوان نمونه، فیلم نانو کامپوزیت سه‌تایی نانورقه گرافیت، پلی‌وینیلیدین فلوراید / تیتانات باریم ($128\text{--}85$ نانومتر) توسط فیلم‌کش توسط لی و همکارانش [۱۷] ساخته شد. در این بررسی جهت ساخت نانو کامپوزیت، مقدار $4\text{--}1$ ٪ نانورقه گرافیت به ترکیب $80\text{--}20$ ٪ پلی‌وینیلیدین فلوراید / تیتانات باریم اضافه گردید. در این ترکیب نانورگرافیت به عنوان جز سوم یا پرکننده هیبریدی خاصیت عبور ترکیب دو تایپ پلی‌وینیلیدین فلوراید / تیتانات باریم را افزایش می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان داده که افزودن $2,5$ ٪ از نانو گرافیت به ترکیب، سبب بهبود چشم‌گیری در اجازه عبور دی‌الکتریک می‌شود. یکی از نکات مهم در فیلم‌ها و رنگ‌های پیزوالکتریک مساله

۲- بخش تجربی

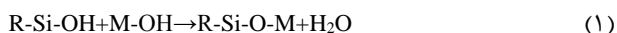
۲-۱- مواد اولیه

پودر اولیه PZT مورد استفاده محصول شرکت Morgan Electro Ceramics Piezoelec بودند. جهت سیلان دار کردن از دو نوع سیلان با نام‌های تری اتوکسی متیل سیلان و (۳-آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان شرکت مرک استفاده شد. جهت تهیه فیلم حاوی رنگدانه از رزین اپوکسی با درصد جامد بالا با نام تجاری EPIRAN-06 استفاده

۲-۳- اصلاح سطح ذرات رنگدانه توسط سیلان

۲-۳-۱- روش سیلان دار کردن ذرات

به دلیل به هم جوش خوردگی ذرات حین فرآیند زینتر قطعات سونار، سطح ذرات ابتدا می‌بایست هیدروکسیل دار گردد تا امکان واکنش با سیلان طبق واکنش ۱ فراهم گردد.



جهت هیدروکسیل دار کردن سطح ذرات ابتدا محلولی قلیایی با pH حدود ۱۰ توسط هیدروکسید سدیم ۱ مولار تهیه شد. سپس ذرات به این محلول اضافه شده و محلول به مدت دو ساعت در دمای ۵۰ °C هم خورد. بعد از زمان دو ساعت، محلول فوق صاف شده و با آب فاقد یون شسته شده سپس در گرم‌خانه جهت خشک شدن قرار داده شد. پس از خشک شدن پودر بدست آمده از روش زیر جهت اصلاح سطح ذرات توسط سیلان استفاده گردید. از ترکیب آب فاقد یون و اتانل با ۱ گرم MTS استفاده شد. محلول آماده شده در pH حدود ۴ توسط اسید کلریدریک ۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت جهت آبکافت سیلان هم‌زده شد. سپس میزان اسیدی بودن محلول توسط هیدروکسید سدیم در محدوده ۹-۸ تنظیم گردیده و ذرات به سیستم اضافه شد. این محلول در دمای ۹۰ °C به مدت ۲ ساعت تقطیر برگشتی گردید. سپس نمونه صاف شده و در آن ۸۵ °C خشک شد.

۲-۴- روش ساخت رنگ

۲-۴-۱- ساخت رنگ طبق فرمولاسیون ۱

جهت ساخت رنگ، ابتدا رزین اپوکسی به همراه ۰.۸٪ وزنی از ذرات و عامل پخش‌کننده به میزان ۰.۱٪ وزنی رنگدانه در هم‌زن با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت دو ساعت قرار داده شد. پس از باز شدن کامل رنگدانه درون رزین عامل پخت اضافه گردیده و پس از صاف کردن، رنگ ساخته شده بر روی صفحه آلومینیم با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر توسط فیلم‌کش اعمال گردید. جهت اعمال رنگ به مقدار بسیار کم از حلال DMF استفاده شد. دلیل استفاده محدود از حلال، ممانعت از حبس آن پس از پخت فیلم است. پس از اعمال رنگ بر روی صفحه آلومینیم، این صفحه به مدت دو ساعت درون گرم‌خانه خلا جهت خروج حلال قرار داده شد. سپس صفحه فوق جهت پخت رنگ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ دقیقه گرفت.

۲-۴-۲- ساخت رنگ طبق فرمولاسیون ۲

ساخت رنگ با میزان ۰.۸۵٪ وزنی از هر دو نوع پودر (الک شده با مش ۱۴۰ و الک شده با مش ۴۰۰) انجام گرفت. مساله استفاده از درصد

شد. به منظور پخت این رزین از سخت‌کننده پلی آمین با نام تجاری F 205 استفاده شد. جهت پخت رزین اپوکسی نسبت ۲:۱ رزین پلی آمین به اپوکسی با هم مخلوط گردید. به منظور پخش هر چه بهتر ذرات PZT در رزین اپوکسی از عامل پخش‌کننده با نام تجاری DELTA-DC 4044 استفاده گردید. جهت تهیه فیلم حاوی رنگدانه از رزین اپوکسی الاستومر ساخت شرکت پوشش صنعت الوان استفاده گردید. رزین مورد استفاده به این دلیل انتخاب شده تا هم‌زمان خاصیت انعطاف‌پذیری جهت بهبود خواص ذاتی پیزوالکتریکی پوشش، قابلیت پذیرش درصد بالای جامد و پسابندگی مناسب به زیرلایه‌های مختلف را داشته باشد. به منظور پخت این رزین از سخت‌کننده پلی آمین ساخته شده در شرکت فوق استفاده شد. جهت پخت رزین اپوکسی الاستومر نسبت ۱:۱/۲۵ رزین پلی آمین به اپوکسی با هم مخلوط گردید. به منظور پخش هر چه بهتر ذرات PZT درون رزین اپوکسی الاستومر از عامل پخش‌کننده با نام تجاری DELTA-DC 4065 استفاده شد. تمامی حلال‌های مورد استفاده از درجه آزمایشگاهی بودند.

۲-۲- تهیه کردن ذرات (PZT)

جهت تهیه قطعات پیزوالکتریک، مقدار معینی پودر در قالب با شکل استوانه یا رینگ، جهت شکل دهی ریخته می‌شود. سپس قالب محتوی پودر در کوره با دمای ۱۳۰۰ °C در اتمسفر هوا پخت می‌شوند. پس از اعمال الکتروود نقره، عمل قطبش (هم‌راستا شدن نواحی الکتریکی دانه‌ها) توسط جریان ۴ KV/mm و به مدت نیم ساعت انجام می‌شود. مرحله بعدی ماشین‌کاری است. قطعه تهیه شده که به عنوان هسته سونار مورد استفاده قرار گرفته، دارای دانه‌هایی با قطبش بالا هستند. در این مرحله، قطعه‌هایی که سالم نیستند (ترک، شوک، تلرانس ابعادی و یا تخلخل)، رد می‌شوند ولی به دلیل تشکیل ساختار PZT مناسب و تاثیرپذیری مناسب تحت میدان الکتریکی، قابلیت بازیافت در کاربردهای پودری به ویژه در بستر رنگ را دارا هستند. قطعاتی که سالم نیستند، جهت بازیابی مجدد می‌تواند آسیاب شده و استفاده شود. به منظور صابون‌زدایی از سطح قطعات، عملیات حرارتی درون کوره و در دمای ۶۰۰ °C به مدت دو ساعت انجام شد. به دلیل سختی بالای قطعات پس از خرد کردن اولیه در هاون عقیق، عمل خردایش به وسیله آسیاب ماهواره‌ای شرکت Fritch در ظرف زیرکونیا با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه انجام شد. سپس پودر به دست آمده با مجموعه‌ای از سرندها در محدوده ابعادی بیش از ۳۸ μm (الک مش ۴۰۰) و کمتر از ۱۰۶ μm (الک مش ۱۴۰) به صورت خشک آسیاب شدند. هم‌زمان و به جهت مقایسه از نمونه‌های گرانول PZT زیر میکرون جهت مقایسه استفاده شد.

قلیاشویی شده و عامل اصلاح سطح اعمال گردید.

۲-۴-۴- اعمال و پخت رنگ پیزوالکتریک

رنگ ساخته شده به روش‌های اعمال با فیلم‌کش و اسپری بر روی صفحه آلومینیمی و صفحه استیل جهت بررسی اثر زیرآیند بر خواص پیزوالکتریک اعمال شد. رنگ ساخته شده جهت بررسی اثر حلال نیز در حضور حلال‌های مختلفی از جمله بوتیل استات و بوتیل گلیکول ساخته و اعمال گردید. هنگام اعمال بر روی صفحه نیز جهت رقیق‌سازی رنگ ساخته شده یک بار از حلال بوتیل استات و بار دیگر از حلال بوتیل گلیکول استفاده گردید. آخرین رنگ ساخت شده جهت یکنواختی هرچه بیشتر قبل از اعمال از الک با مش ۸۰ عبور داده شد. رنگ اعمال شده به مدت ۴۸ ساعت جهت خروج حلال در دمای آزمایشگاه قرار داده شده و سپس جهت خشک‌شدن صفحه و ورق تفلون درون گرم خانه با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده شدند.

۲-۵- آزمون‌ها

بررسی ساختار نمونه توسط دستگاه XRD مدل و ریخت‌شناسی ذرات در پوشش توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) LEO مدل انجام شد. تغییرات ترکیب شیمیایی ذرات توسط FT-IR مدل Perkin-Elmer صورت پذیرفت. خواص مکانیکی نمونه‌ها توسط دستگاه‌های مورد ارزیابی قرار گرفت. ضریب پیزوالکتریک رنگ توسط دستگاه‌های d_{33} meter ساخت شرکت KCF technology مدل PM 3500 جهت تعیین عدد d_{33} و Impedance analyzer شرکت HP مدل 4194A جهت تعیین ضریب گذردهی (ε) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار

شکل ۱، الگوی پراش پرتو X رنگ بهینه شده از نظر خواص پیزوالکتریک را نشان می‌دهد. مطابق الگو ساختار ایجاد شده مربوط به $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ یا همان PZT با ساختار رمبوهدرال با شماره کارت JCPDS ۱۲۸۰-۰۸۹-۰۱ می‌باشد که از خلوص فازی نسبتاً بالایی برخوردار است. با عنایت به استفاده از باز یافت قطعات پیزوالکتریک در تولید رنگ و با توجه به اینکه این قطعات زینتر کامل شده‌اند، نمونه آسیاب با توجه به شمار پراش دریافت شده از درجه بلوری شدن بالایی برخوردار است. این امر از مزیت‌های استفاده از ذرات زینتر شده و سپس آسیاب شده در مقایسه با استفاده مستقیم از ذرات زیر میکرون سنتز شده است. میانگین اندازه بلورک‌ها تخمین زده شده به روش شرر در حدود ۱۹ nm است که نشان از رشد نسبی آن دارد. به عبارت دیگر با وجود اینکه فرآیند آسیاب بر روی ریز کردن بلورک‌ها تاثیر گذاشته است ولی نمونه از شدت بلوری شدن مناسبی

بالای رنگدانه در تحقیقات محققین نیز مورد توجه بوده است. به عنوان نمونه اگوسا [۲۲] میزان ۷۰٪ وزنی رنگدانه مورد استفاده قرار داده است. همچنین وایت و همکارانش [۲۳] به درصدهای وزنی بالای ۷۵ اشاره کرده‌اند. پودر تهیه شده با نسبت ۸۵٪ وزنی به هر دو جزء سخت‌کننده و رزین به همراه عامل پخش‌کننده در چندین مرحله اضافه گردید. ترکیب‌های به دست آمده به مدت یک ساعت به کمک هم‌زن با دور ۳۰۰۰ بر دقیقه هم‌زده شد. سپس با نسبت ۱:۱،۲۵ رزین پلی‌آمین به اپوکسی ترکیب گشته و رنگ ساخته شده بر روی صفحه آلومینیمی و ورق تفلون جهت تهیه فیلم آزاد با ضخامت‌های مختلف (۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ میکرومتر) اعمال شد. رنگ ساخته شده فاقد هرگونه حلال بود. جهت خشک‌شدن رنگ اعمال شده، صفحه و ورق تفلون درون گرم‌خانه با دمای ۸۰ °C به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده شدند.

در هنگام ساخت رنگ، حلال بوتیل گلیکول به میزان ۵٪ وزنی به هرکدام از دو جز رزین و سخت‌کننده اضافه گردید. ترکیب‌های به دست آمده به مدت یک ساعت به کمک هم‌زن با دور ۳۰۰۰ بر دقیقه هم‌زده شد. سپس با نسبت ۱:۱،۲۵ رزین پلی‌آمین به اپوکسی ترکیب گشته و رنگ ساخته شده بر روی صفحه آلومینیمی و ورق تفلون جهت تهیه فیلم آزاد با ضخامت‌های مختلف (۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میکرومتر) و درصدهای مختلفی از حلال‌های مختلف اعمال گردید.

۲-۴-۳- آماده‌سازی سطح صفحه

ایجاد یک پوشش با چسبندگی خوب به نحوه زدودن چربی‌ها از سطح بستگی دارد. چربی‌ها مانع از فعال‌شدن سطح در مراحل مختلف اسیدشویی، فعال‌سازی و پوشش‌کاری می‌شوند. ابتدا سطح صفحات آلومینیمی جهت چربی زدایی با آب و مایع و سپس با استن بطور کامل تمیز شد. جهت آماده‌سازی سطح صفحه روش‌های گوناگونی از جمله اسیدشویی، قلیاشویی و پوشش سطح با پوشش سیلانی انجام گرفت. جهت اسیدشویی صفحات، یک میلی‌مول از بنزاکسازول به عنوان بازدارنده خوردگی درون محلول اسیدی ساخته شده با اسید سولفوریک (pH=3) اضافه گردید. صفحات آلومینیمی به مدت تنها چند ثانیه درون محلول فوق‌التراز قرار گرفته و سپس با آب دیونیزه فراوان شسته شده و سطح صفحات با سشوار خشک گردید. جهت قلیاشویی صفحات محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم ساخته شده و بر روی گرم‌کن جهت رسیدن به دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از رسیدن به این دما صفحات به مدت ۳۰ ثانیه درون این محلول غوطه‌ور شده و سپس با آب دیونیزه فراوان شسته شده و با سشوار خشک گردیدند. جهت سیلان دار کردن سطح صفحات از سیلان APTS استفاده شد. ابتدا محلول سیلانی ساخته شده و پس از ۲۴ ساعت آبکافت بر روی صفحات اسیدشویی،

از نوع ۳-۰ است. بدین معنی که ذرات سرامیکی پیزوالکتریک در یک زمینه پلیمری متصل سه بعدی توزیع شده‌اند [۲۳].

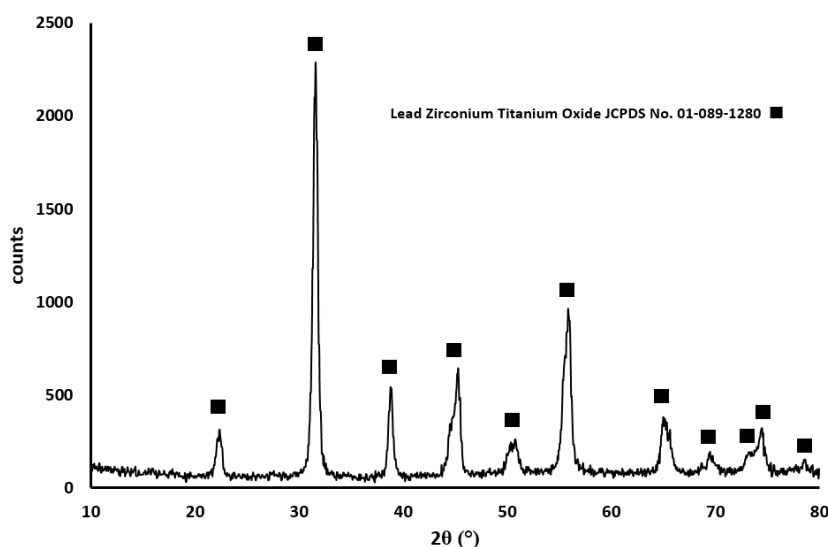
۳-۳- اصلاح سطح

در شکل ۳ و در نمودار FTIR، وجود پیکی در محدوده 600 cm^{-1} - 500 مربوط به مد ارتعاشی (Zr,Ti)AO ذرات PZT است. دو پیک قوی در محدوده 1030 و 1120 مربوط به پیوندهای ASiAO و ASiAOASiAO ذرات می‌باشد که ناشی از تراکم بخشی گروه‌های سیلانی با گروه‌های OH ذرات می‌باشد [۲۴]. پیک‌های شاخص جذبی ترکیبات سیلانی بین فاصله 3200 تا 3600 cm^{-1} مربوط است به باند OH-Si. پیک جذبی در فاصله 1000 تا 1100 cm^{-1} مربوط به پیوند باند Si-O-Si و پیک جذبی در محدوده 900 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-OH می‌باشد. به نظر می‌رسد کاهش شدت پیک جذبی در ناحیه 3400 cm^{-1} می‌تواند ناشی از واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطح با سیلان باشد. وجود پیک‌های باریک و تیز در نمونه سیلان‌دار شده نشان از جذب سیلان روی سطح ذرات است [۲۵].

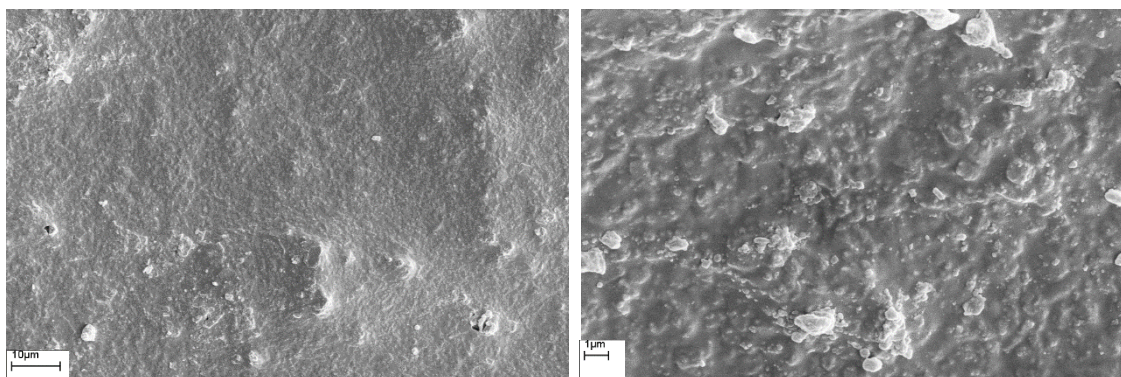
برخوردار و به عبارت دیگر یک نانوساختار مطلوب است.

۲-۳- بررسی ریزساختار

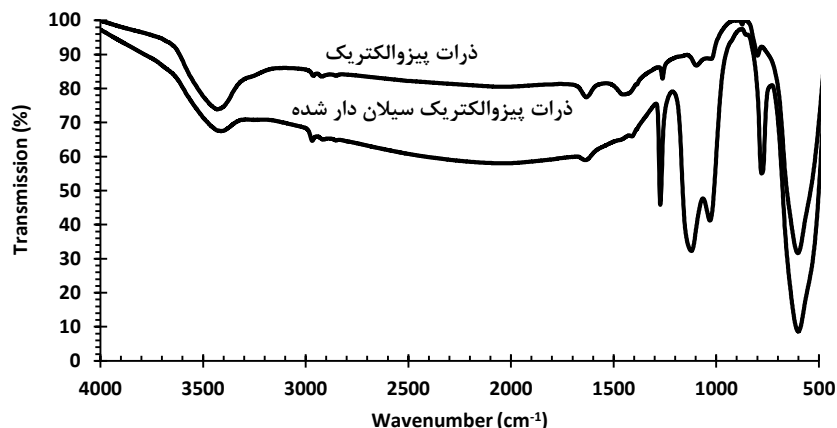
تصاویر SEM رنگ بهینه شده از نظر خواص پیزوالکتریک در شکل ۲ نشان داده شده است. در ریزساختار مشاهده شده، روند توده‌ای شدن در ذرات پیزوالکتریک اتفاق افتاده است. از طرفی به دلیل چگالی بالای ذرات (که به وجود سرب در ساختار باز می‌گردد) تمایل به نشست در زمینه کامپوزیتی فراهم می‌آید ولی مساله ریز شدن و قرارگیری درصدی از ذرات در مقیاس زیر میکرون و نانو، تمایل آن به پخش شدن را افزایش می‌دهد و در نتیجه حالتی مطابق شکل ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر تلفیقی از توده‌ای شدن به فرم دانه تسبیحی در شکل دیده می‌شود. درصدی از توده‌ای شدن ذرات به عنوان الزام انتقال نوسانات میان ذره‌ای برای بروز مناسب رفتار نوسانی پیزوالکتریک الزامی به نظر می‌رسد. از طرفی توزیع مناسبی از ذرات با ابعاد زیر میکرون و در تجمعات $3-5\text{ }\mu\text{m}$ دیده می‌شود که به صورت یکسان در زمینه پلیمری توزیع شده‌اند. اتصال ایجاد شده



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X رنگ پیزوالکتریک بهینه.



شکل ۲: تصاویر SEM نمونه رنگ بهینه پیزوالکتریک در دو بزرگنمایی.



شکل ۳: نمودار FT-IR ذرات پیزوالکتریک سیلان دار شده.

۳-۴- بررسی خواص پیزوالکتریک رنگ

نمونه‌های آماده‌سازی شده طبق واکنش ۱ جهت آزمون تعیین عدد d_{33} مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل از این آزمون نشان از افت کامل خاصیت پیزوالکتریک در نمونه سیلان‌دار دارد. اینگونه بنظر می‌رسد که حضور لایه سیلانی بر روی ذرات PZT مانع عملکرد این ذرات به عنوان ذرات پیزو الکتریک می‌شود. به نظر می‌رسد حضور عامل سطح از حالت دانه‌تسبیحی ذرات ممانعت می‌کند. لی و همکارانش [۲۵] به مساله افت خواص دی‌الکتریک اشاره کرده‌اند و دلیل آن را پایین بودن ذاتی ϵ_r عامل اصلاح سطح در مقایسه با ذرات می‌دانند. در مقالات [۲۴، ۲۵] به تاثیر مناسب استفاده از عامل اصلاح سطح در بهبود رفتار پیزو الکتریک اشاره شده است که علت عدم سازگاری نتایج با این دسته تحقیقات مربوط به استفاده از منبع بازیافتی پیزوالکتریک است. این دسته مقالات معمولاً پودر پیزو را به روش هم رسوبی و سپس کلسیناسیون تهیه کرده‌اند.

نتایج نمونه‌های تهیه شده طبق فرمولاسیون دوم و با دو اندازه ذره (الک مش ۴۰۰ و ۱۴۰) در جدول ۱ آورده شده است. در مورد این ذرات نتایج آزمون پیزوالکتریک نشان می‌دهد که با بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات و افزایش ضخامت لایه اعمال شده، خواص پیزوالکتریک رنگ بهبود یافته است. به عبارت دیگر، معمولاً در بستر رنگ از ذرات زیر الک مش ۱۵۰۰ استفاده می‌شود تا پراکنه مناسبی از ذرات ایجاد شود ولی در رنگ پیزو الکتریک زیر اندازه ذرات μm ۳۸ عملاً خاصیت پیزوالکتریک از دست می‌رود، به این منظور در ادامه تحقیق اندازه ذرات μm ۱۰۶ استفاده شد. تاثیر اندازه ذره بر روی عدد d_{33} قبلاً نیز مورد تحقیق قرار گرفته است. جایی که علت تفاوت تاثیر میدان الکتریکی بر دو فیلم کامپوزیتی شامل رزین اپوکسی الاستومر حاوی دو نوع ذره PZT و PbTiO_3 به اختلاف اندازه ذره آنها نسبت داده شده است [۲۶].

جدول ۱: عدد d_{33} مربوط به نمونه‌های رنگ پیزوالکتریک به روش دوم.

اندازه ذره (میکرون) / الک مش	ضخامت فیلم اعمال شده (میکرو متر)	ضریب پیزوالکتریک d_{33} (PC/N)
۱۰۶,۱۵۰	۵۰۰	۱۲,۴
۱۰۶,۱۵۰	۱۰۰۰	۱۳
۱۰۶,۱۵۰	۱۵۰۰	۱۴,۲
۳۸,۴۰۰	۱۰۰۰	۹

رفتار پیزوالکتریک رنگ اعمال شده به صورت فیلم آزاد و بر سطح صفحه آلومینیمی در حضور ۱٪ حلال بوتیل گلیکول و اعمال شده در ضخامت‌های مختلف در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. علت افت خواص در مورد نمونه اعمال شده بر سطح صفحه می‌تواند ناشی از حالت صلب صفحه باشد که مانع از نوسان مطلوب رنگ اعمالی بر سطح صفحه می‌شود و یا به حفرات میان سطحی و رنگ پیزوالکتریک باز می‌گردد که در مجموع باعث افت خواص پیزوالکتریک می‌شود. در مورد افت خواص با ضخامت، نیز دلیل اصلی می‌تواند حبس حلال در ضخامت‌های بالا می‌باشد.

جدول ۲: نتایج حاصل از آزمون پیزوالکتریک برای فیلم آزاد در ضخامت‌های مختلف در حضور ۱٪ حلال بوتیل گلیکول.

ضخامت فیلم اعمال شده (میکرون)	ضریب d_{33} (PC/N) پیزوالکتریک
۵۰۰	۱۵,۵
۱۰۰۰	۷,۵
۲۰۰۰	۶

در مورد کامپوزیت‌های PZT گزارش شده است [۲۶].

با عنایت به بهبود چشم‌گیر خواص در مورد نمونه‌های حاوی ۱۰٪ حلال اعمال شده بر روی سطح شیشه و با هدف بهبود خواص، قبل از اعمال نمونه بر سطح صفحه عمل آماده‌سازی مطابق فرآیندهای ارائه شده در جدول ۴ انجام شد که نتایج نیز در جدول ۵ مشاهده می‌شود. هنر و همکاری‌اش [۲۶] به بررسی رفتار کامپوزیت‌های PZT پرداختند. نتایج آنها نیز در محدوده بهینه pC/N ۲۵-۲۸ قرار داشت. با عنایت به محدودیت ضخامتی رنگ در مقایسه با کامپوزیت، به نظر افت مقدار در بهترین نمونه یعنی نمونه B مربوط به مساله ضخامت و محدودیت‌های درصد جامد می‌باشد.

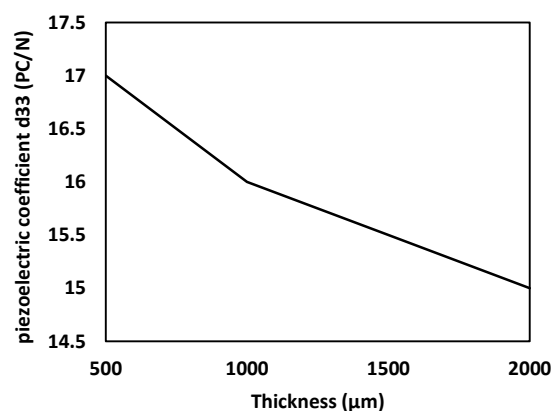
جدول ۴: انواع آماده‌سازی‌های سطح صفحه مورد استفاده قبل از اعمال رنگ.

توضیحات	کد نمونه
نمونه فاقد هر گونه اصلاح سطح	BL
نمونه اسیدشویی شده	A
نمونه قلیاشویی شده	B
نمونه اسیدشویی سیلان‌دار شده	AS
نمونه قلیاشویی سیلان‌دار شده	BS

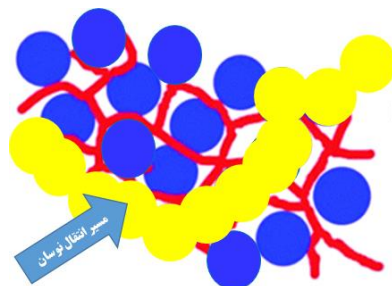
جدول ۳: نتایج حاصل از آزمون پیزوالکتریک برای فیلم اعمال شده بر روی صفحه آلومینیمی در ضخامت‌های مختلف در حضور ۱٪ حلال بوتیل گلیکول.

ضخامت فیلم اعمال شده (میکرون)	d_{33} (PC/N) ضریب پیزوالکتریک
۵۰۰	۸
۱۰۰۰	۵
۲۰۰۰	۶

با اعمال درصدهای بالاتر حلال، روند بهبود یافته‌ای از رفتار پیزوالکتریک مشاهده می‌شود به اینصورت که نتایج حاصل از آزمون پیزوالکتریک بر روی فیلم آزاد در حضور ۱۰٪ حلال بوتیل گلیکول و اعمال شده در ضخامت‌های مختلف توسط فیلم کش در شکل ۳ نشان داده شده است. بهبود محسوس رفتار پیزوالکتریک در درصدهای بالاتر حلال به این عامل بازمی‌گردد که حضور سیال بالاتر و گرانیروی کمتر، اجازه اتصال دانه تسبیحی ذرات را در زمینه پلیمری رنگ می‌دهد و این عامل، بهبود نوسان به سمت خارج فیلم را برقرار می‌کند و نمایی ساده از این اتفاق در شکل ۴ آمده است. اهمیت مساله عوامل تنظیم کننده رئولوژی فیلم در بررسی محققین



شکل ۳: نمودار تغییرات ضخامت بر رفتار پیزوالکتریک نمونه‌های حاوی درصد حلال بوتیل گلیکول.



شکل ۴: نمایی ساده از نحوه انتقال نوسان در رنگ پیزوالکتریک.

جدول ۵: نتایج حاصل از آزمون ضریب پیزوالکتریک رنگ پاشیده شده با حلال بوتیل استات بر روی صفحه آلومینیمی اصلاح سطح شده.

کد نمونه	d_{33} (pC/N) ضریب پیزوالکتریک
BL	۱۲
A	۲۰
B	۲۲
AS	۱۹
BS	۱۸

در ادامه نتایج آزمون پیزوالکتریک و ثابت دی‌الکتریک مربوط به رنگ بهینه شده الکتروگذاری شده توسط نقره در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از اعمال خمیر نقره و پس از پخت و به دلیل نفوذ نقره هادی در بستر رنگ، خواص پیزوالکتریک افت کرده است. این امر بیانگر این واقعیت است که ایده اساسی استفاده از مواد پیزوالکتریک زینتر شده در دمای 1200°C ، آسیاب شده در محدوده مناسب توزیع در بستر رنگ و استفاده در زمینه رنگ فاقد رفتار مناسب پیزوالکتریک، پاسخ مناسب‌تری از استفاده از گرانول‌های پیزوالکتریک دارد اما نقطه گلوگاه تعیین روش مناسب اتصال‌گذاری برای استفاده از رنگ در مدار الکترونیکی است. همچنین نتایج ضریب گذردهی خلا (E) نشان می‌دهد سازگاری مناسبی میان عدد پیزوالکتریک و این ضریب وجود دارد. عدد ضریب گذردهی نیز تطابق خوبی با نتایج سایر محققین دارد. به عنوان نمونه لی و همکارانش [۱۷] در مورد فیلم پیزوالکتریک عدد E، 492 pF را گزارش کرده است و در مجموع نمونه بهینه از خواص پیزو مطلوبی برخوردار است. بنابراین ارتباط مستقیمی میان کیفیت اتصال لایه و بهبود خواص پیزوالکتریک با معیارهای کمی d_{33} و E دارد.

جدول ۶: نتایج آزمون ضرایب پیزوالکتریک قبل و بعد از الکتروگذاری به همراه ضریب گذردهی خلا.

کد نمونه	ضریب پیزوالکتریک d_{33} (PC/N)		ضریب گذردهی (PF) ϵ_r
	قبل از اعمال نقره	بعد از اعمال نقره	
BL	۱۲	۶	۲۳۸
A	۲۰	۱۲	۳۵۹
B	۲۲	۱۲	۴۸۳
AS	۱۹	۱۱	۳۹۷
BS	۱۸	۳	۳۲۵

۳-۵- استحکام پوشش

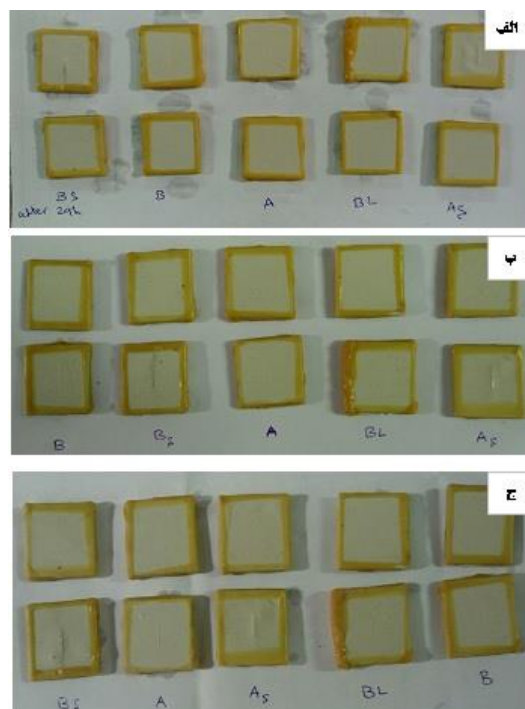
بررسی کیفیت پوشش توسط دو آزمون مهنمکی و چسبندگی انجام شد. تصاویر ارائه شده در شکل ۵ نتایج آزمون مهنمکی در زمان‌های مختلف است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، کیفیت پوششی نمونه B از مابقی نمونه‌ها بهتر است و در نتیجه و همان‌طور که در مورد ارتباط مستقیم آن با خواص پیزوالکتریک بیان شد، این نمونه بهترین رفتار را از خود بروز داده است.

جدول ۷ و شکل ۶، نتایج آزمون چسبندگی را نشان می‌دهد. اساساً با عنایت به تمرکز بر بهبود خواص پیزوالکتریک در این مقاله، بهبود فرمولاسیون با هدف بهبود چسبندگی و رسیدن به حداقل 5 Mpa عدد چسبندگی صورت نگرفت با این وجود و از این منظر نیز نمونه B بهترین چسبندگی را نشان داد. این گونه بنظر می‌رسد که لایه اکسیدهای طبیعی ایجاد شده روی سطح آلومینیم در محلول قلیایی راحت‌تر از محلول اسیدی حذف شده و چسبندگی پوشش به سطح با حذف این لایه اکسیدی افزایش می‌یابد.

جدول ۷: نتایج چسبندگی نمونه‌های اعمال شده بر سطح صفحه آلومینیمی آماده‌سازی شده.

کد نمونه	MPa
BL	۱,۴۹
A	۱,۰۸
B	۱,۸۷
AS	۰,۴۸
BS	۰,۷

علت پایین بودن چسبندگی، مساله بالابودن درصد وزنی ذرات پیزوالکتریک (۸۵٪ وزنی) است. به عبارت دیگر در مراحل بعد می‌بایست با افزایش کیفیت ذرات از منظر خواص پیزوالکتریک از طریق جداسازی کامل اتصال نقره قبل از خردکردن قطعات ضایعاتی و یا با استفاده از قطعات با کیفیت بالاتر، عدد d_{33} ذرات را به صورت ماهیتی بالا برد تا با درصد وزنی کمتر خواص پیزوالکتریک مطلوب ایجاد شود، در این حالت امکان دست‌یابی به خواص فیزیکی مکانیکی مطلوب‌تر برای رنگ وجود دارد. البته مساله کاربرد عمده این پوشش‌های در کاربردهای حس‌گر ارتعاشی و عدم تماس مستقیم فیزیکی با سیستم‌های سایشی، اعداد مذکور را در محدوده مطلوب برای حس‌گر قرار می‌دهد که نیازمند تحقیقات بیشتر می‌باشد.



شکل ۵: تصاویر آزمون مهنمکی نمونه‌های رنگ پیزوالکتریک پس از (الف) ۲۴، (ب) ۹۶ و (ج) ۱۴۴ ساعت.



شکل ۶: تصویر نمونه‌ها بعد از کندن دالی جهت آزمون چسبندگی.

می‌شود. در میان روش‌های اصلاح سطح نیز صفحه قلیاشویی شده نتیجه مطلوب‌تری در کلیه آزمون‌های به عمل آمده از پوشش نشان دادند. نمونه صفحه قلیاشویی شده نتیجه مطلوب‌تری در مقاومت در برابر خراش پس از ۲۰۰ ساعت آزمون مهنمکی نشان داد. تلفیق نتایج ضریب پیزوالکتریک d_{33} و خصوصیات فیزیکی - مکانیکی پوشش از ارتباط مستقیم میان بهبود کیفیت پوشش و رفتار پیزوالکتریک دلالت داشت.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق رنگ پیزوالکتریک با ضریب پیزوالکتریک d_{33} مطلوب (تاثیر پذیری مناسب از میدان الکتریکی) تهیه شدند. اندازه ذرات پیزوالکتریک در محدوده زیر 106 nm بهینه سازی شد. خواص، به ویژه در حضور ده درصد حلال بوتیل گلیکول بهینه شد که عدد پیزوالکتریک مناسب ($20-22 \text{ pC/N}$) را در ضخامتی در حدود $1 \mu\text{m}$ نشان داد. سایر نتایج نشان داد که استفاده از عامل فعال سطح باوجود تاثیرگذاری بر کیفیت رنگ، موجب افت رفتار پیزوالکتریک

۵- مراجع

- M. Mashayekhi, K. Ghani, R. Shoja Razavi, A. Shokrolahi, N. Kiomarsipour, Development of spacecraft black thermal control coatings using the synthesized mesoporous Co_3O_4 pigment. *Prog. Color. Colorants. Coat.* 8 (2015), 169-176.
- ن. کیومرثی پور، ر. شجاع رضوی، ک. قانی، ارزیابی تأثیر نسبت رنگدانه به رزین بر خواص نوری-حرارتی و عمومی پوشش‌های کنترل گرمایی سفید سیلیکاتی به کار رفته در ماهواره، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۱۳-۱۱۷، ۷(۱۳۹۲).
- P. Ctibor, J. Sedlacek, M. Janata, Dielectric strontium zirconate sprayed by a plasma torch. *Prog. Color. Colorants. Coat.* 10 (2017), 225-230.
- Antonio Arnau Vives, Piezoelectric transducers and applications. Springer. 2004, 2-5.
- R. Asthana, A. Kumar, N. Dahotre, Materials processing and manufacturing science. butterworth-heinemann, 2006, 236-240.
- A. Safari, E. Koray Akdogan, Piezoelectric, Acoustic materials for transducer applications. Springer. 2008, 42-52.
- I. Payo, J. M. Hale, A piezoelectric paint thick-film sensor for vibration monitoring purposes. in Proceedings of ISMA 2010 : 24th International Conference on Noise and Vibration Engineering including USD2010, Leuven, Belgium, (2010), 1045-1053.
- S. Egusa, N. Iwasawa, Application of piezoelectric paints to damage detection in structural materials. *J. Reinf. Plast. Compos.* 15(1996), 806-817.
- M. Lukacs, M. Sayer, D. Knapik, R. Candela, F. S. Foster, Novel PZT films for ultrasound biomicroscopy, in Proceedings of IEEE Ultrasonics Symposium, Missouri-Kansas, USA, 2 (1996) 901-904.
- T. Zawada, K. Hansen, K. Astafiev, E. Ringgaard, Flexible piezoelectric material, production and use thereof, EP pat. 2 608 287 A1, 2011.
- D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Prog. Org. Coat.* 50 (2004), 75-104.
- B. J. Wooden Dickerson, S. Edleman, S. Springe, piezoelectric polymer antifouling coating, US pat. 4283461, 1981.
- L. H Kang, J. R. Lee, Piezoelectric paint sensor for impact and vibration monitoring, in proceedings of 7th European Workshop on Structural Health Monitoring, 2014.
- S. Egusa, N. Iwasawa, Piezoelectric paints as one approach to smart structural materials with health-monitoring capabilities. *Smart. Mater. Struct.* 7 (1998), 438-445.
- J. M. Hale, J. Tuck, a novel thick-film strain transducer using piezoelectric paint, proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C. *J. Mech. Eng. Sci.* 213(1999), 613-622.
- C. J. Hu, Y. H. Lin, C. W. Tang, M. Y. Tsai, W. K. Hsu, H. F. Kuo, ZnO-Coated carbon nanotubes: Flexible piezoelectric generators, *Adv. Mater.* 23(2011), 2941-2945.
- Y. C. Li, S. C. Tjong, R. K. Y. Li, Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their manographite doped hybrid. *Express Polym. Lett.* 5(2011), 526-534.
- T. Tuyet Mai, P. Ngoc, C. C. Van, B. Luua, H. Nguyen, X. Duc, T. Pham, b. Martinc, P. Carrière, Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO_3 nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/ BaTiO_3 nanocomposites. *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 1 (2016), 90-97.
- N. Saber, J. Ma, H. Y. Hsu, S. H. Lee, D. Marney, Effect of surface modification of lead zirconate titanate particles on the properties of piezoelectric composite sensors, in proceedings of Fourth International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, 2013.
- F. K. Chang, Structural Health Monitoring 2003: From Diagnostics & Prognostics to structural health management, Destech, California. 2003, 1667-1672.
- N. Levi, R. Czerw, S. Xing, P. Iyer, D. L. Carroll, Properties of Polyvinylidene Difluoride-Carbon Nanotube Blends. *Nano. Lett.* 4 (2014), 1267-1271.
- J. R. WHITE, Piezoelectric paint: Ceramic-polymer composites for vibration sensors. *Mater. Sci.* 39(2004), 105 - 3114.
- C. Yang, C-P Fritzen, Piezoelectric paint: characterization for further applications, *Smart Mater. Struct.* 21(2012), 045017.
- T. T. Nguyen, T. T. M. Phan, N. C. Chu, V. B. Lu, X. H. Nguyen, I. Martin, P. Carriere, Elaboration and dielectric property of modified PZT/Epoxy nanocomposites. *Polym. Composites.* 2014, 1-7.
- R. Li, L. Zhang, Z. Shi and J. Pei, Effects of coupling agents on the structure and electrical properties of PZT-poly(vinylidene fluoride) composites. *Appl. Sci.* 6(2016), 282.
- K. A. Hanner, A. Safari, R. E. Newnham, J. Runt. THIN film 0-3 polymer/piezoelectric ceramic composites : piezoelectric paints. *Ferroelectr.* 100(1989), 255-260.