

Полимерные композиционные материалы на основе мультиферроика ортоферрита висмута, синтезированного различными методами

Бука А.В., Дятлова Е.М.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск,
lesha_buka@hotmail.com

Композиционные материалы представляет двух и более компонентную систему, один из которых – матрица, а другой – наполнитель. В современном мире чаще стали применяться композиты, в которых матрицей является полимер, а наполнителем – керамика. Данные композиционные материалы применяются в радиоэлектронике при производстве пьезодатчиков, различных подложек и компонентов для устройств электронной техники.

Целью данного исследования является получения композиционного материала на основе керамического сегнетоэлектрика ортоферрита висмута, синтезированного различными методами и ряда часто используемых в промышленности полимеров.

В качестве матрицы в композиционном материале выбран ряд полимеров, отвечающих основным показателям электрофизических свойств: полиамид-6 (ПА-6), термоэластопласт Б2-ИБ, полиэфирэфиркетон (4ПЭЭК). Выбор полимерных материалов обусловлен комплексом эксплуатационных, физических, электрофизических и химических свойств. Данные полимеры длительное время могут эксплуатироваться в атмосферных условиях без изменения основных свойств, обладают низким значением водопоглощения (~0,2 %), также материалы имеют высокое значение удельного объемного электрического сопротивления (~ 10^{14} – 10^{16} Ом·см), ввиду того, что они не обладают носителями зарядов, не могут накапливать поверхностные заряды, что положительно сказывается на пробивной напряженности материала. Полимеры имеют достаточно низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь (~0,01–0,03) [1–3]. Керамическим материалом в композитах является модифицированный ортоферрит висмута (модифицирующий ион La^{3+}), синтезированный традиционным методом спекания (ВС) и энергоэффективным нитрат-цитратным методом (НЦМ).

Для получения композиционных материалов в системе «керамика-полимер» применяли смеси материалов в соотношении от 25:75 до 75:25 с шагом 25 мас. %. Шихтовые составы композиционных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Шихтовые составы композиционных материалов

Наименование компонентов	Номера составов и содержание компонентов, мас. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ортоферрит висмута (ВС)	25	50	75	50	50	–	–	–
Ортоферрит висмута (НЦМ)	–	–	–	–	–	25	50	75
Полиамид-6 (ПА-6)	75	50	25	–	–	–	–	–
Термоэластопласт Б2-ИБ	–	–	–	50	–	–	–	–
Полиэфирэфиркетон (4ПЭЭК)	–	–	–	–	50	75	50	25

Для получения керамического мультиферроика модифицированного ортоферрита висмута нитрат-цитратным методом использовали кристаллогидраты солей железа и висмута, а также нитрат модифицирующего иона, в качестве восстановителя применялась лимонная кислота, а в качестве окислителя – нитрат аммония. По уравнению реакции рассчитано содержание каждого компонента. Растворенные в дистиллированной воде соли металлов совместно смешивали при температуре 60 °С до образования геля. Затем гель обезвоживался в термopосуде при температуре 95 °С. Полученный порошок измельчался в микрошаровой мельнице и направлялся на термическую обработку при температуре 950 °С со скоростью подъема температуры 10 °С/ мин в течении 60 мин, после чего полученные агрегаты направлялись на повторное тонкое измельчение.

Синтез ортоферрита висмута, полученный по традиционному методу спекания включал в себя: гомогенизацию и помол в микрошаровой мельнице исходных порошков оксида железа (III), оксида висмута (III), оксида лантана. Затем проводился обжиг в электрической печи при температуре 850 °С со скоростью подъема температуры 5 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 60 мин. После спекания материал подвергался тонкому измельчению.

Порошки полимерных материалов изначально были с заданным гранулометрическим составом и в предварительной подготовке не нуждались.

Для получения композиционных материалов были приготовлены исходные смеси. Составы подвергались измельчению в микрошаровой мельнице. Затем с помощью гидравлического пресса получены образцы композитов в виде дисков с диаметром 12 мм и толщиной 3 мм, в качестве связки применялся раствор поливинилового спирта. Использовалось двухступенчатое прессование для недопущения запрессовки воздуха в материал. После формования образцы подвергались термической обработке в электрической печи в диапазоне температур от 220 до 400 °С, что обусловлено температурой деструкции и плавления полимера, определенной по кривым ДСК, изображенным на рисунке 1.

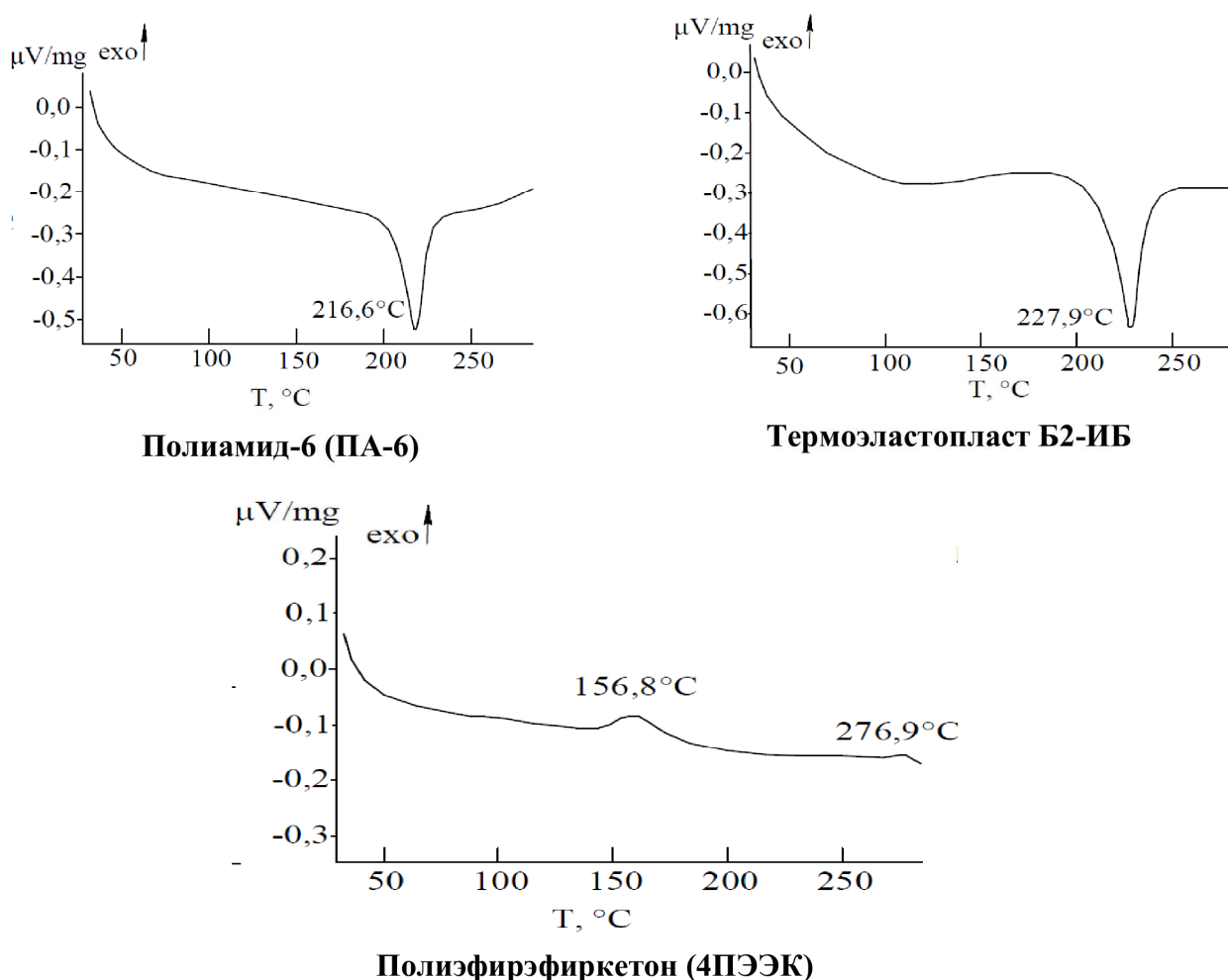


Рисунок 1 – Кривые ДСК полимерных материалов

Как видно, что на кривых ДСК полиамида-6 и термоэластопласта присутствуют эндотермические эффекты при температурах 216,6 °С и 227,9 °С, что обусловлено процессами плавления полимеров. На кривой ДСК полиэфирэфиркетона видны два неярко выраженных экзотермических эффекта при температурах 156,8 °С и 276,9 °С, вероятно, что эти эффекты связаны с реструктуризацией полимерного материала с образованием новых структурных групп с меньшей свободной энергией.

Проведено измерение электрического сопротивления для образцов композитов, рассчитано удельное объемное электрическое сопротивление материалов. Построены графические зависимости логарифма удельного объемного электрического сопротивления от температуры измерения, представленные на рисунке 2 и 3.

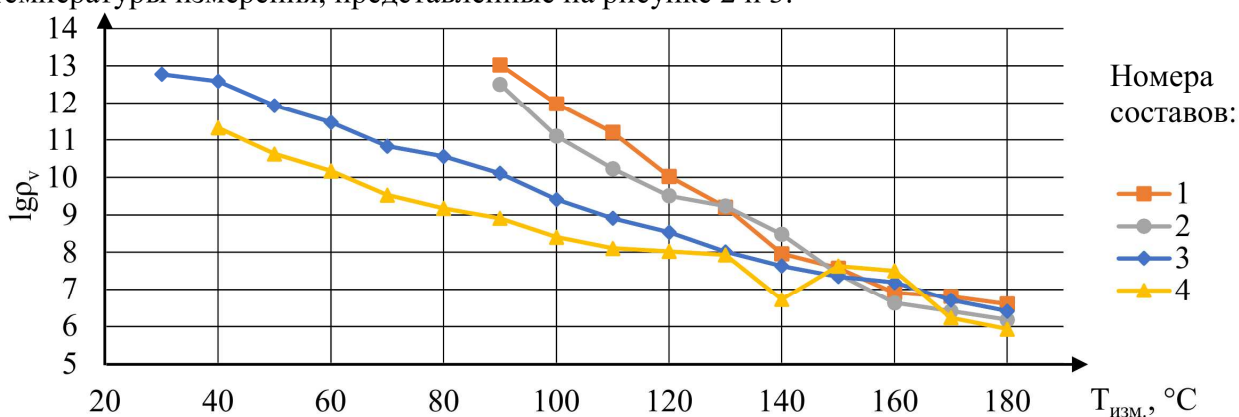


Рисунок 2 – Зависимость логарифма удельного объемного электросопротивления опытных образцов композитов от температуры измерения

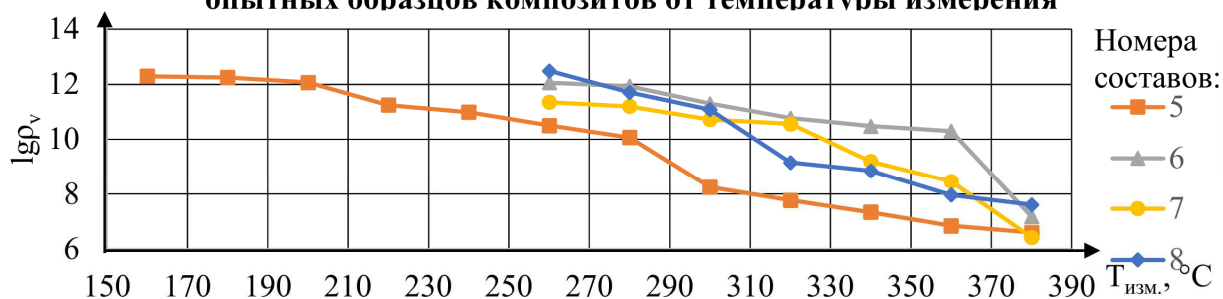


Рисунок 3 – Зависимость логарифма удельного объемного электросопротивления опытных образцов композитов от температуры измерения

Ввиду того, что опытные образцы содержат полимеры, их электрическое сопротивление перекрывает сопротивление керамического мультиферроика, но при температурах выше 180 °C значение удельного объемного электрического сопротивления падает и образцы ведут себя как полупроводники ($\rho_v - [10^5-10^6] \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Полимеры вносят значительный вклад в общее сопротивление материала, а именно повышая его, что связано с тем, что полимеры не обладают достаточным количеством носителей заряда. На каждой зависимости виден характерный перепад значений удельного объемного электрического сопротивления, что связано с полиморфным превращением кристаллической структуры мультиферроика – точкой Кюри. Также на графиках видно, что значение ρ_v у образцов, которые содержат феррит висмута, синтезированный нитрат-цитратным методом, значительно меньше, чем при традиционном спекании, что обусловлено большей степенью тетрагональности перовскитовой структуры у BiFeO_3 (НЦМ), более ярко выраженным поляризационным эффектом.

Опытные образцы, содержащие наименьшее количество полимерного материала, отвечают заданному комплексу электрофизических и эксплуатационных свойств, что выражается в достаточно низком значении удельного объемного электрического сопротивления, способности работы в атмосферных условиях с сохранением ключевых параметров, а также достаточно высокой механической прочности, что обеспечивает полимерный материал.

Список литературы:

1. Полимеры [Электронный ресурс] / Полиамид ПА6 (капрон). – Москва, 2008 – 2021. Режим доступа: <https://poliamid.ru/poliamid-pa6-kapron.html>. – Дата доступа: 05.04.2021.
2. Эй Пи Си Групп [Электронный ресурс] / РЕЕК (Полиэфирэфиркетон). – Санкт-Петербург, 2003 – 2021. Режим доступа: <https://plastimet.ru/plastiki/poliefirefirketon-peek-peek-t-260s.html>. – Дата доступа: 06.04.2021.
3. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.