

06.1

## **Анизотропные магнестрикционные металл-полимерные композиты для функциональных устройств**

© Т.Ю. Киселева, С.И. Жолудев, И.А. Ильиных, А.А. Новакова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Научно-исследовательский технический университет, МИСИС, Москва  
E-mail: Kiseleva.TYu@gmail.com, s.i.zholudev@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 июля 2013 г.

Исследованы новые металл/полимерные композиты, представляющие собой пространственно ориентированные в полимерной матрице механосинтезированные частицы сплава Fe–Ga магнестрикционного фазового состава размерами до 2 мкм. В качестве связующей полимерной матрицы для пространственной анизотропной стабилизации частиц использовался модифицированный полиуретан. Увеличение магнестрикционного эффекта достигалось направленной ориентацией частиц в магнитном поле в процессе полимеризации полиуретана. Пространственная анизотропия сформированного композита была проанализирована методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии с регистрацией резонансного рентгеновского излучения и сканирующей электронной микроскопии. Показана эффективность использования механосинтеза для получения частиц с увеличенными за счет микронапряжений значениями магнестрикции. Использование таких частиц при формировании функционального эластомерного композита позволяет получить материал со значимым магнестрикционным эффектом, а ориентация частиц магнитным полем позволяет увеличить этот эффект в несколько раз. Этот анизотропный магнестрикционный материал является, на наш взгляд, перспективным для создания интеллектуальных компонент для систем позиционирования, актуаторов и сенсорных устройств.

Современные технологии позволяют получать наночастицы металлов и их соединений заданных составов и размеров [1], а затем формировать из них с помощью различных матриц и стабилизирующих систем пространственные структуры, обладающие функциональными свойствами [2]. Миниатюризация интеллектуальных систем, функциональных устройств и приборов требует оптимального использования свойств каждой составляющей их компоненты. Уникальные физические свойства

проявляются в сложных композитных системах, включающих взаимодействующие ферро- или антиферромагнитные металлические частицы, распределенные в органических (полимерных) матрицах. Использование специфических характерных частиц-наполнителей позволяет формировать миниатюрные материалы с уникальными характеристиками, например магнитные сенсоры, актюаторы (системы позиционирования), уплотняющие магнитные прокладки и магнитные демпферы.

Среди известных методов синтеза металл-полимерных композитов можно отметить такие, как обработка полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, полимеризация различных металлсодержащих мономерных систем. Наиболее простым способом получения композитного материала представляется стабилизация частиц металла в полимерной матрице в процессе полимеризации жидкой гомогенизированной смеси металла и при условии контроля гомогенности, температурных режимов и ориентации частиц в процессе синтеза.

В нашей работе были синтезированы и исследованы новые композитные материалы, обладающие функционально перспективными магнитомеханическими свойствами. Эти композиты представляют собой пространственно ориентированные в органической матрице частицы сплава Fe–Ga магнитоэластичного фазового состава с размером меньше  $2\ \mu\text{m}$ .

Выбор системы FeGa для использования в качестве наполнителя органической матрицы обусловлен тем, что она относится к ряду систем, таких как Tb–Dy–Fe, Fe–Al, обладающих относительно высокими магнитоэластичными свойствами для вполне определенного фазового состава [3]. Магнитоэластические свойства напрямую связаны с микроструктурой материала, которая чувствительна как к составу, так и к способу получения. В существующем спектре работ по исследованию магнитных и механических свойств сплавов системы Fe–Ga максимальные значения магнитоэластичности обнаружены в монокристаллическом состоянии вблизи состава 17 at.% Ga, для которого равновесным состоянием является структура A2 оцк твердого раствора галлия в железе. Определенным направлением, вдоль которого магнитоэластичность максимальна, является [100] [4]. Следует отметить, что изготовление монокристаллов все еще довольно дорого и высокотехнологично. Кроме того, необходимы достаточно непростые приемы для

формирования из них функционально значимых элементов, например в виде пленок или образцов сложной формы. В связи с этим получили развитие технологии композиционных материалов с использованием текстурированного поликристаллического материала [5]. Несмотря на уменьшение магнитострикционного эффекта в таких материалах из-за поликристалличности, величина его все же достаточно велика, чтобы быть использованной в функциональных устройствах. Это относится к тонким поликристаллическим пленкам магнитострикционного состава. Уменьшение размеров поликристаллов до микронных размеров резко уменьшает величину магнитострикции на порядок. Однако, высокая механическая твердость магнитострикционного сплава не позволяет с легкостью компактировать из частиц функциональный материал и тем более ориентировать его вдоль оси максимального магнитострикционного эффекта.

Технология ориентирования и стабилизации частиц в полимерных матрицах позволяет достичь технологического упрощения создания из такого материала конструкций любой формы, наполнять этим материалом сложные конструкции, при этом полимерная матрица может быть легко удалена при сохранении структурирования и функциональности частиц.

Для формирования частиц Fe–Ga сплава в работе используется известный механохимический подход [1], позволяющий получить поликристаллические частицы определенного фазового состава и размера. Проведенные исследования особенностей механохимического взаимодействия железа и галлия при интенсивном механическом воздействии [6–7] позволили определить условия, в частности, временные и энергетические, формирования требуемой микроструктуры с узким распределением частиц по размерам  $< 2 \mu\text{m}$ .

В качестве стабилизирующей матрицы нами был выбран полиуретан. Термопластичные полиуретановые эластомеры относятся к полимерам, обладающим превосходными механическими и эластичными свойствами, высокой сопротивляемостью к истиранию и химической стойкостью. Полиуретан является блок полимером, чьи цепочки составлены из чередующихся твердых уретановых жестких сегментов, с температурой стеклования выше комнатной температуры и мягкими сегментами с низкой температурой стеклования. Соотношение между этими двумя сегментами обуславливает уникальный набор механических свойств

полиуретана для использования его в качестве стабилизирующей матрицы для различных функциональных материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и магнитных свойств сформированного металл-полимерного композита, направленное на выяснение перспектив его использования в качестве магнитоотрицательного функционального материала для интеллектуальных устройств.

Технологическая цепочка приготовления образцов состояла из следующих этапов. 1) Получение интерметаллических частиц сплава FeGa методом механосинтеза. Смесь карбонильного железа и галлия по ГОСТ-12797-77 в соотношении компонент 20 и 80 wt.% подвергалась механической активации в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона в течение 2 часов. После механической активации порошок выдерживался в мельнице в атмосфере аргона для пассивации. 2) Создание металл-полимерного композитного материала путем наполнения полимерной матрицы механосинтезированными интерметаллическими частицами и пространственное их ориентирование с помощью магнитного поля. Для пространственной стабилизации использовался модифицированный полиуретан. Концентрация интерметаллических частиц наполнителя составляла 25 wt.%. Эта концентрация по существующим публикациям рассматривается как оптимальная для значимого магнитоотрицательного эффекта. Гомогенизация частиц в полимере осуществлялась при помощи ультразвукового сонотрода 18 kHz (Bandelin HD2200) при перемешивании в течение 30 секунд. Приготовленные таким образом суспензии заливались в тефлоновую прямоугольную форму размером  $20 \times 10 \times 4$  mm. Окончательная полимеризация в форме проходила в двух режимах без наложения магнитного поля и в поле 0.5Т в электропечи.

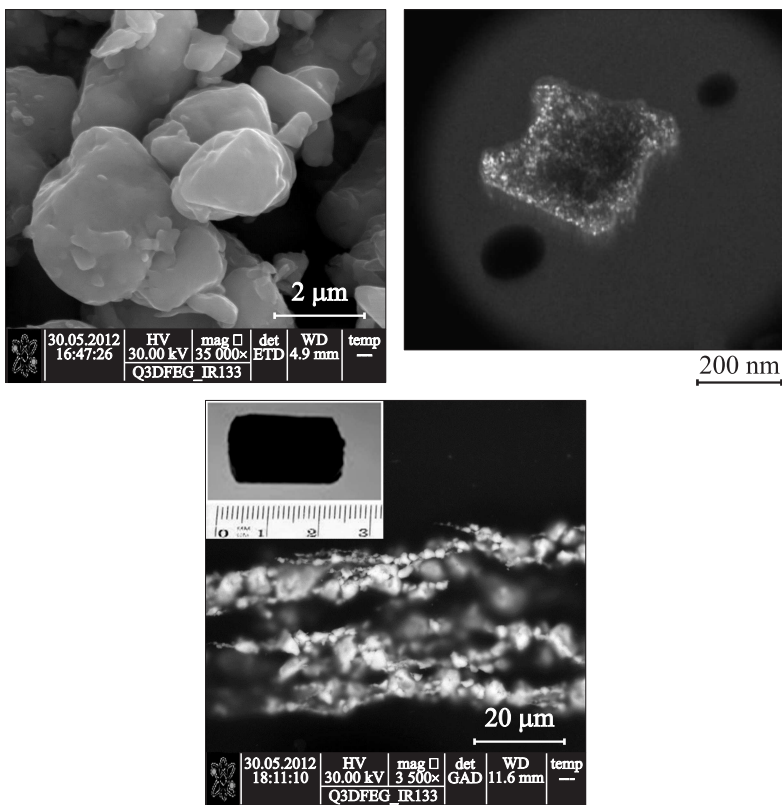
Рентгенодифракционный анализ как частиц наполнителя, так и самих композитов проводился на дифрактометре Empyrean PAnalytical ( $\text{CuK}\alpha\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брега–Брентано, обработку рентгенограмм проводили с использованием программы HighScore Plus и базы данных JSPDS. Анализ микроструктуры и морфологии проводился на просвечивающем LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss) и сканирующем Quanta 3D FEG электронных микроскопах. Мессбауэровские спектры были получены на установке MS1104 Em при температуре 300 К в традиционной геометрии на пропускание гамма-

излучения с использованием  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ . Пространственная анизотропия сформированных композитов анализировалась методом селективной по глубине конверсионной мессбауровской спектроскопии [8] с регистрацией конверсионного рентгеновского излучения. Модельная расшифровка спектров проводилась с использованием программы обработки мессбауровских спектров Univem MS. Результат аналитической обработки представлен в виде диаграммы количественного анализа железосодержащих фаз в образце. Измерения магнитострикции выполнялись на лабораторном оборудовании при температуре 300 К в полях до 1 Т.

Анализ морфологии и размеров механосинтезированных частиц, представленный на рис. 1, *a*, показывает, что результатом сплавления Fe и Ga в шаровой мельнице являются композитные частицы с размерами от 200 nm до 2  $\mu\text{m}$ . Доминирующим размером являются частицы 200–500 nm. Частицы имеют сплюснутую и вытянутую форму пластинок. Такая форма характерна для материалов, полученных методом интенсивной механохимической обработки. Их микроструктура по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *b*) и мессбауровской спектроскопии (рис. 2, *a*) представляет собой твердый раствор  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ga})$  с моноразмерными интерметаллическими включениями фазы  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ .

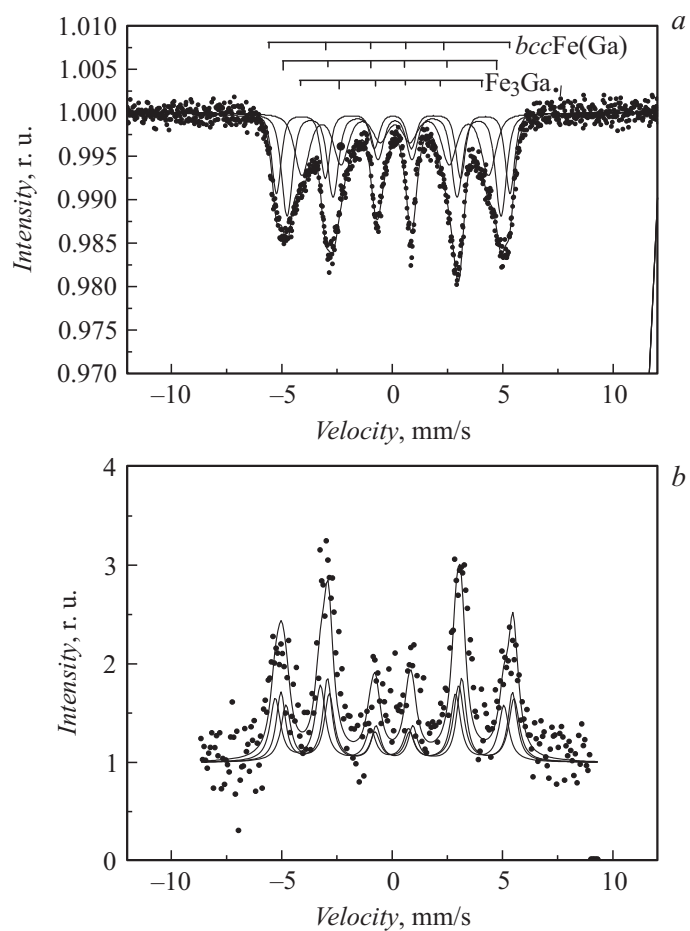
Результаты рентгеновской дифракции и мессбауровской спектроскопии резонансного рентгеновского излучения (рис. 2, *b*) взаимодействия частиц с полиуретаном в процессе синтеза композита не произошло. Фазовый состав композита, определенный из анализа параметров мессбауровского спектра с учетом того, что метод позволяет определить тип и количество соединений с железом, их валентное и структурное состояние, совпадает со спектром частиц. Ухудшение качества спектра обусловлено уменьшением вероятности эффекта и связано с меньшим количеством железа в композитной системе по отношению к общему объему образца. Единственный обнаруженный отличиям от спектра частиц оказалось изменение относительных интенсивностей линий магнитного сверхтонкого расщепления, характеризующее появление некоторого выделенного (преимущественного) направления среднего магнитного момента в композитном образце.

На микрофотографии рис. 1, *c* хорошо видна самоорганизация частиц в полиуретановой матрице. Стабилизация частиц в процессе полимеризации внешним магнитным полем приводит к их пространственно-



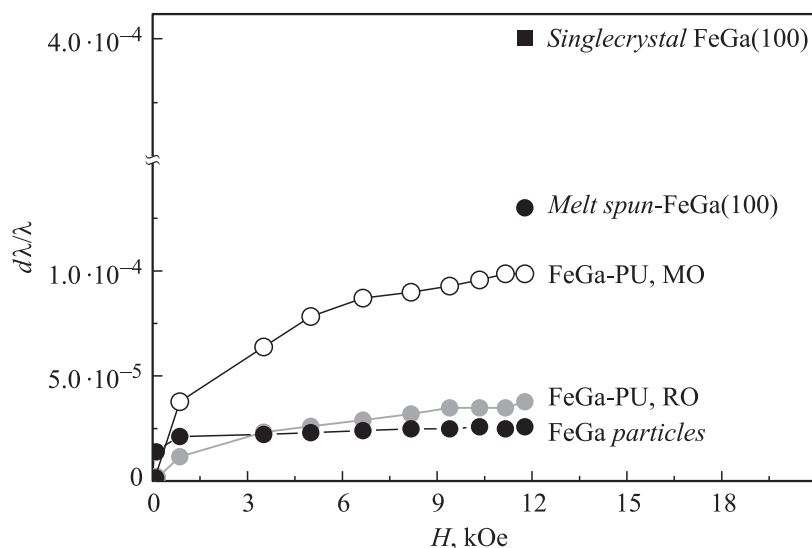
**Рис. 1.** Микрофотографии механосинтезированных частиц, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (*a*), микроструктура частицы, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (*b*), микроструктура металл-полимерного композита, синтезированного в магнитном поле (*c*). На вставке — размеры и форма композита.

анизотропному расположению в матрице вдоль силовых линий магнитного поля: цепочки больших частиц покрыты цепочками частиц малого размера. Такое неоднородное расположение частиц вдоль линий обусловлено комплексным действием магнитных, гравитационных сил и вязкостью полимера, и характерно для полимерных композитов с



**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр механосинтезированных частиц (a), КЭМС спектр металл-полимерного композита (b).

магнитными частицами [9]. В работе [10] было показано, что интенсивная механическая обработка частиц железа (объемно-центрированной кубической структуры) в шаровой планетарной мельнице приводит к формированию в частицах наведенной деформацией магнитной анизо-



**Рис. 3.** Полевые зависимости магнитострикции для частиц FeGa, композита со свободной ориентацией частиц (FeGa-PU RO), композита с ориентированными магнитным полем частицами (FeGa-PU MO), поликристаллической пленки FeGa (meltspun) и монокристалла FeGa (singlecrystal) [3].

тропии. Показано, что при используемых параметрах механического воздействия частицы железа измельчаются и расплющиваются в вытянутые пластинки, при этом ось легкого намагничивания лежит вдоль плоскости расплющивания. В процессе полимеризации в магнитном поле частицы выстраиваются вдоль оси легкого намагничивания. Результаты измерений магнитострикции ( $d\lambda/\lambda$ ) от величины приложенного поля ( $H$ ) (рис. 3) демонстрирует зависимость величины эффекта от ориентации частиц в композите. Следует отметить, что достижение насыщения осуществляется в полях больше 3–4 кОе, как в случае ориентированных полем частиц, так и хаотически расположенных в полимерной матрице. Величина магнитострикции максимальна для частиц ориентированных магнитным полем в полиуретане и достигает значения  $1 \cdot 10^{-4}$ . Это значение значительно меньше величин, характерных для монокристаллического и поликристаллического [3] состояния FeGa



сплава. Направленное ориентирование частиц в полимере позволило увеличить величину магнитострикции в 3 раза.

Однородное магнитное поле, приложенное к образцу, вызывает явление магнитострикции, механизм которой обусловлен рядом факторов. Один из них связан с появлением у тела собственного макроскопического (размагничивающего) поля, величина и пространственное распределение которого определяются формой тела и общим содержанием в нем магнетика. Этот эффект вызывает удлинение образца, то есть магнитострикция формы положительна. Еще один фактор обусловлен неоднородностью локальных полей. По этой причине формируемый им вклад в общую величину магнитострикции существенно зависит от типа ближнего порядка в подсистеме магнитных частиц, внедренных в эластомерную матрицу. Кроме того, для образца заданных размеров при заданной концентрации частиц-наполнителя полимерной матрицы величина магнитострикции должна зависеть от наличия пространственных межчастичных корреляций. Определяющим фактором авторы [11] считают соотношение между численностями изолированных частиц и частиц, агрегированных в цепочные кластеры, причем влияние цепочек на общую деформацию тем значительнее, чем больше их длина. Следует отметить, что в нашей работе для формирования композита используются частицы материала, который сам по себе принадлежит к классу высокомагнитострикционных материалов. Наличие упругих напряжений в частицах вследствие механохимического способа их получения, является усиливающим фактором увеличения в них магнитострикционного эффекта.

Таким образом, в связи с возросшим интересом к композитным и гибридным системам, в частности, для интеллектуальных устройств, где величины достигаемых магнитострикционных эффектов по расчетам могут составлять  $\sim 10\%$ , весьма перспективным представляется способ формирования таких структур, в которых возможно повысить магнитострикционный эффект за счет эффектов, обусловливаемых композиционным составом, структурой, размером, количеством и анизотропией пространственного расположения частиц в эластичной матрице.

Авторы благодарят Министерство образования и науки, Фонд РФФИ, а также Программы развития МГУ и НИТУ МИСИС за финансовую и техническую поддержку проводимых исследований.

## Список литературы

- [1] *Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф.* Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 463 с.
- [2] *Nicolais L., Carotenuto G.* Metal–polymer nanocomposites. 2005. Willey&Sons. 319 p.
- [3] *Atulaismba J., Flatau A.B.* // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. P. 043 001.
- [4] *Rafique S., Cullen J.R., Wuttig M., Cui J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. N 11. P. 6939–694.
- [5] *Hristoforou E., Ktena A.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 316. P. 372–378.
- [6] *Kiseleva T.Yu., Levin E.E., Novakova A.A.* et al. // Proceedings of 10<sup>th</sup> bi-national workshop „The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides etc“. 2011. Chernogolovka. P. 1–9.
- [7] *Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю.* и др. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. N 6. С. 607–614.
- [8] *Новикова А.А., Киселев А.А., Кузьмин Р.Н., Сидорова Г.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. V. 43. N 7. P. 321–324.
- [9] *Novakova A.A., Smirnov E.V., Gendler T.S.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 300. N 1. P. e354–e356.
- [10] *Novakova A.A., Agladze O.V.* et al. // Journal of surface in investigations. X-ray, synchrotron and neutron techniques. 2001. V. 16. N 12. P. 1863–1867.
- [11] *Райхер Ю.Л., Столбов О.В.* // Вычислительная механика сплошных сред. 2009. Т. 2. № 2. С. 85–95.