

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 53.097/532.125

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ
ВИСМУТА BiFeO_3 И $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

© 2020 г. А. В. Егорышева^а, А. С. Краев^б, О. М. Гайтко^а, А. Е. Баранчиков^{а, *},
А. В. Агафонов^б, В. К. Иванов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 30.03.2020 г.

Принята к публикации 31.03.2020 г.

Проведен сравнительный анализ диэлектрических и электрореологических свойств суспензий высокодисперсных порошков ферритов висмута BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300. Определены диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь) суспензий в диапазоне частот 2.5–10⁶ Гц, установлен недебаевский характер релаксационных процессов в данных системах. Измерены величины диэлектрической проницаемости дисперсных ферритов висмута при нулевой и бесконечно большой частоте (ϵ_0 и ϵ_∞), которые составили 150 и 59 для BiFeO_3 , 22000 и 14 для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Проведен анализ электрореологических свойств суспензий ферритов висмута в статическом электрическом поле (до 5 кВ) при растяжении, сжатии и сдвиге. Установлено, что величины электрореологического эффекта для суспензий BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300 незначительны даже при высоких концентрациях дисперсной фазы (60 мас. %). Напротив, суспензии высокодисперсного $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ проявляют выраженный электрореологический эффект. Для 80 мас. %-ной суспензии $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ предел текучести при растяжении составил ~7 кПа в электрическом поле 5 кВ, а напряжение при сжатии – 12 кПа.

Ключевые слова: ферриты висмута, мультиферроики, реология, диэлектрические суспензии, диэлектрические материалы, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X20080048

ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой гетерогенные многокомпонентные системы, состоящие из жидкости с низкой диэлектрической проницаемостью и наполнителя [1–3]. Интерес к этим материалам продиктован прежде всего их способностью быстро и обратимо менять свои вязкоупругие характеристики (вязкость, предел текучести, модуль сдвига и др.) во внешних электрических полях. Такие системы являются типичными представителями “умных” материалов и перспективны для использования в различных областях машиностроения и робототехники, в частности, для создания демпфирующих устройств, гасителей вибрации, гидравлических систем и др. [4].

Функциональные свойства ЭРЖ определяют дипольным взаимодействием поляризованных частиц дисперсной фазы и динамикой образования ими пространственных структур во внешнем электрическом поле. В качестве дисперсных фаз в составе ЭРЖ было предложено использовать вы-

сокодисперсные оксиды кремния, титана, алюминия, графен, полимеры с полупроводниковыми свойствами и др. [5–14].

Точных критериев выбора дисперсной фазы, обеспечивающих максимальный электрореологический отклик материала, до настоящего времени не существует. В то же время, согласно эмпирическому критерию [15, 16], частицы дисперсной фазы должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, при этом величина тангенса диэлектрических потерь должна составлять ~0.10 при 1 кГц. Высокими значениями диэлектрической проницаемости, как правило, характеризуются сегнетоэлектрические материалы. Кроме того, способность сегнетоэлектриков изменять направление спонтанной поляризации под действием внешнего электрического поля также может обеспечить высокие значения электрореологического отклика. Действительно, суспензии на основе титаната бария (BaTiO_3) или титаната висмута ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [17–19], характеризующихся выраженными сегнетоэлектрическими свойствами,

проявляют заметный электрореологический эффект [20, 21].

В качестве наполнителей ЭРЖ весьма перспективными представляются сегнетоэлектрические дисперсные материалы, обладающие магнитным упорядочением, так называемые мультиферроики [22, 23]. Для них наложение внешнего магнитного поля может приводить к изменению поляризации, и, напротив, внешнее электрическое поле может изменять величину намагниченности. Примерами таких соединений являются BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, которые характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости (45 и 43 при 300 К соответственно) при величине тангенса диэлектрических потерь 0.09 и 0.2 соответственно (данные приведены для объемных керамических образцов) [24]. Необходимо подчеркнуть, что многие соединения висмута отличаются высокими диэлектрическими характеристиками, и ранее нами были получены ЭРЖ на основе $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ [25, 26]. В частности, использование в качестве наполнителя $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ обеспечило получение материалов, обладающих значительным электрореологическим эффектом (предел текучести в электрическом поле напряженностью 4 кВ/мм составил ~ 20 кПа) [26].

Особенностью висмутсодержащих материалов является высокая кристаллографическая плотность (8.37 г/см³ для BiFeO_3 и 6.48 г/см³ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [27, 28]), что затрудняет их использование в составе ЭРЖ. Однако наш успешный опыт применения высокоплотных порошков, например WO_3 с плотностью 7.2 г/см³ [29], показывает, что такие материалы также могут выступать в качестве наполнителей ЭРЖ, обеспечивая их высокие функциональные характеристики.

В настоящей работе впервые проанализированы электрореологические свойства диэлектрических суспензий ферритов висмута BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ во внешнем статическом электрическом поле напряженностью до 5 кВ/мм и определены частотные зависимости их диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Sigma-Aldrich) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Sigma-Aldrich). Перед проведением синтеза молярная масса соединений была уточнена методом термогравиметрического анализа.

Высокодисперсный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ был получен гидротермально-микроволновым методом по описанной ранее методике [30]. Для этого $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.455 г) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.424 г)

растворяли в 10 мл 70 мас. %-ной HNO_3 , затем к полученному раствору добавляли водный раствор NaOH (8 моль/л, 20 мл). Полученную суспензию помещали в тефлоновый автоклав объемом 100 мл (степень заполнения 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой обработке на установке Berghof Speedwave MWS-3+ при 230°C в течение 3 ч.

В силу термодинамических особенностей в ходе твердофазного синтеза BiFeO_3 наряду с формированием целевой фазы происходит ее частичная диссоциация и образование $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [31–33]. Для получения однофазных порошков BiFeO_3 был использован метод соосаждения с последующим отжигом [34]. Синтез осуществляли следующим образом: 0.1–0.3 М азотнокислый смешанный раствор нитратов висмута и железа (в мольном соотношении 1 : 1) добавляли в 25 мас. %-ный водный раствор аммиака. Полученную суспензию диспергировали с использованием ультразвуковой обработки (60 Вт/см², 1.5 ч), после чего тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали при 50°C и подвергали кратковременному (15 мин) изотермическому (650°C) отжигу на воздухе в платиновых тиглях путем внесения высушенного порошка в предварительно нагретую муфельную печь.

Фазовый состав синтезированных высокодисперсных порошков ферритов висмута анализировали методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом $0.02^\circ 2\theta$). Расчеты методом Ритвельда осуществляли с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Морфологию и химический состав изучали методами растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа (микроскоп Carl Zeiss NVision 40, ускоряющее напряжение 1–20 кВ). Удельную площадь поверхности оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор текстурных характеристик Катакон АТХ-06, диапазон парциальных давлений азота 0.05–0.25).

Для анализа диэлектрических и электрореологических свойств использовали суспензии BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300 (PENTA Silicones, Россия), приготовленные тщательным растиранием навесок порошков и полидиметилсилоксана в агатовой ступке. Концентрация BiFeO_3 в суспензии составляла 60 мас. % (14.8 об. %), концентрация $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – 60, 70 или 80 мас. % (18.5, 26.1, 37.6 об. % соответственно). Диэлектрические свойства электрореологических жидкостей исследовали с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartan SI 1260 в цилиндрической ячейке конденсаторного типа с электродами из полированной нержавеющей стали. Измерения проводили при комнатной

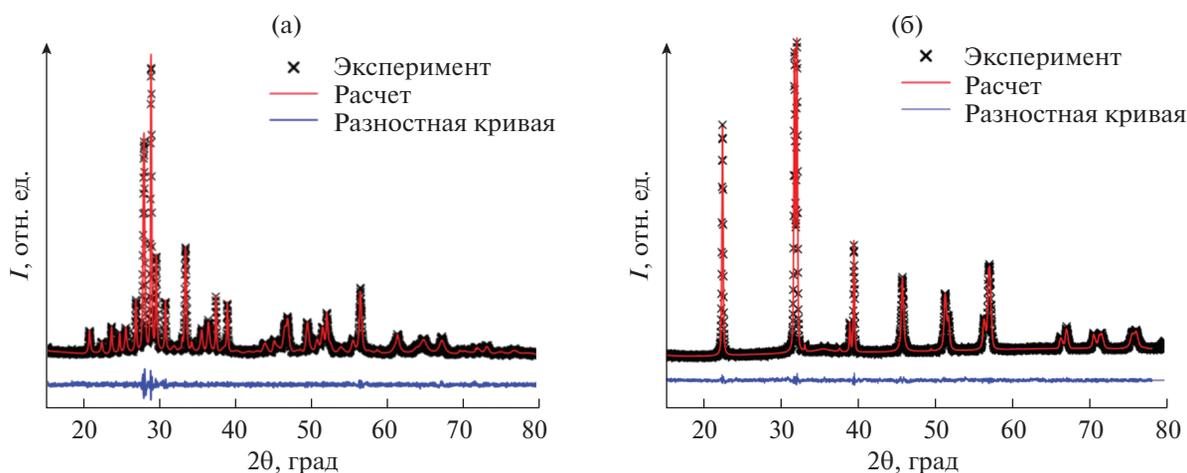


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы, а также разность между ними для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (а) и BiFeO_3 (б).

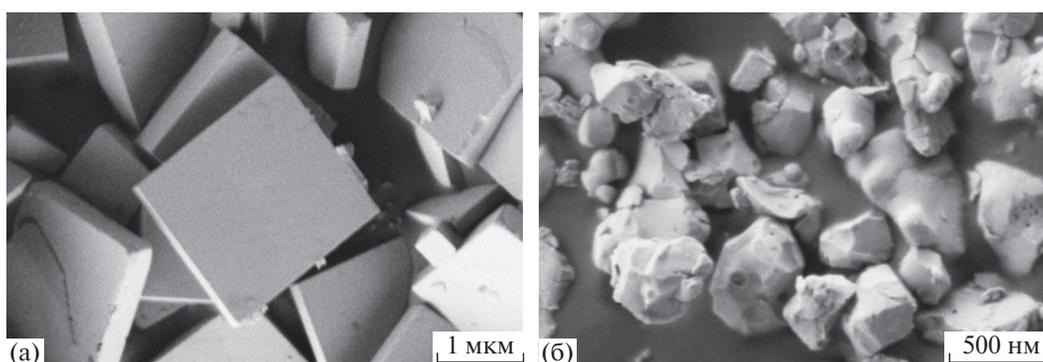


Рис. 2. Микрофотографии порошков $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (а) и BiFeO_3 (б).

температуре в диапазоне частот $25\text{--}10^6$ Гц, амплитуда напряжения на электродах 1 В. Электрореологические измерения проводили по методике, описанной нами ранее [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным, использованные нами методы синтеза позволили получить однофазные порошки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и BiFeO_3 . Расчет по методу Ритвельда подтвердил (рис. 1), что синтезированный $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеет орторомбическую структуру (пр. гр. $Pbam$) и параметры элементарной ячейки $a = 7.961(5)$, $b = 8.442(8)$, $c = 5.987(6)$ Å ($R_{wp} = 1.71$), что согласуется с данными PDF2 01-077-1098. Синтезированный BiFeO_3 имеет тригональную искаженную перовскитоподобную структуру (пр. гр. $R3c$) и параметры элементарной ячейки $a = 5.578(1)$, $c = 13.872(2)$ Å ($R_{wp} = 1.67$), что с высокой точностью согласуется с данными PDF2 01-070-5668.

Анализ микроструктуры методом растровой электронной микроскопии показал, что порошок $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоит из субмикронных пластинчатых частиц с узким распределением по размерам (рис. 2а). Габитус частиц представлен кристаллографическими плоскостями (001) , (110) и (-110) , что характерно для кристаллов со структурой муллита. Порошок BiFeO_3 состоит из частиц неправильной формы, размер которых составляет от 0.3 до 1 мкм. Удельная поверхность порошков $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и BiFeO_3 составляет 4 и 6 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

Диэлектрические и электрореологические характеристики диэлектрических суспензий BiFeO_3 . Частотная зависимость диэлектрической проницаемости 60 мас. %-ной суспензии высокодисперсного порошка BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300 (рис. 3) удовлетворительно описывается в координатах уравнения Гаврильяка–Негами:

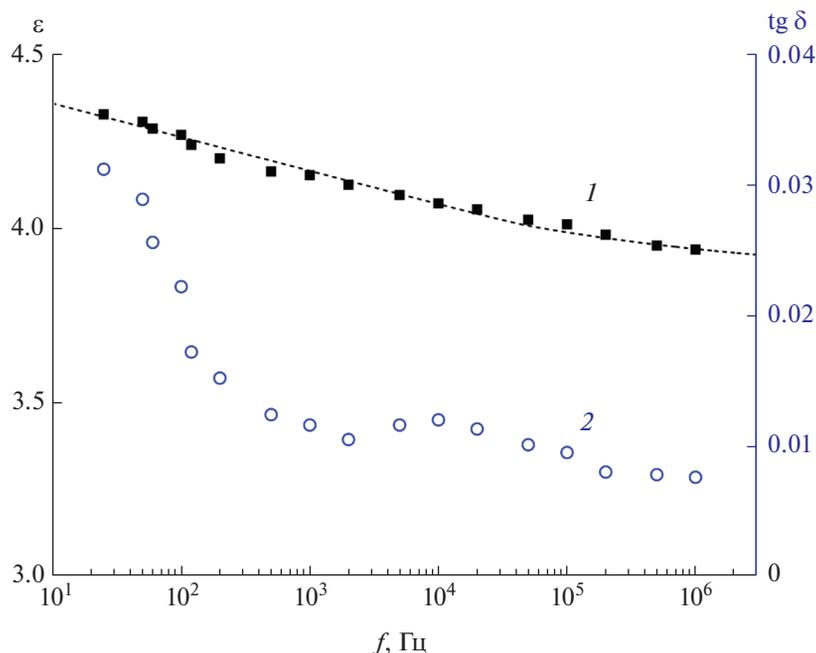


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (1) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (2) для 60 мас. %-ной суспензии BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$, ϵ^* – диэлектрическая проницаемость суспензии при круговой частоте ω , Гц; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость суспензии при нулевой частоте; ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость суспензии при бесконечно большой частоте; α и β – параметры, отражающие распределение характеристических времен релаксации τ , с. Обработка экспериментальных данных позволила определить значения параметров уравнения (1): $\epsilon_0 = 3.86$, $\epsilon_\infty = 4.44$, $\tau = 0.0247$ с, $\alpha = 0.5$, $\beta = 0.37$.

Расчет диэлектрической проницаемости дисперсной фазы проводили по уравнению Лихтенеккера:

$$\ln \epsilon = \Theta_f \ln \epsilon_f + \Theta_s \ln \epsilon_s,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость суспензии при нулевой или бесконечно большой частоте, Θ_f и Θ_s – объемные доли дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно, ϵ_f и ϵ_s – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно. Показано, что значение диэлектрической проницаемости дисперсного BiFeO_3 при нулевой частоте (ϵ_0) составляет ~ 150 , а при бесконечно большой частоте (ϵ_∞) – 59, что указывает на большую поляризуемость материала и соответствует выполненным ранее оценкам [35].

Несмотря на высокие значения диэлектрической проницаемости дисперсной фазы, для суспензий BiFeO_3 релаксационный характер частотной зависимости диэлектрических характеристик не наблюдается, в частности, на зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты отсутствует характерный максимум. Измеренные значения $\text{tg } \delta$ составляют величины, существенно меньшие 0.1, при этом значение $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ составляет лишь 0.58. Указанные обстоятельства не позволяют ожидать высоких значений электрореологического эффекта, необходимых для практического применения [36, 37].

Экспериментальная оценка электрореологических свойств диэлектрической суспензии BiFeO_3 подтвердила данное предположение. Тем не менее для нее характерен выраженный электрореологический эффект – физико-механические характеристики ЭРЖ на основе BiFeO_3 в заметной степени зависят от напряженности электрического поля (рис. 4 и 5).

Кривые растяжения ЭРЖ на основе BiFeO_3 в координатах относительное удлинение ($[L - L_0]/L_0$) – напряжение при растяжении (τ , Па) (рис. 4а) указывают на относительно невысокий предел текучести полученного материала (положение максимума на кривой растяжения составляет ~ 650 Па при начальной напряженности электрического поля 5 кВ/мм). Величина модуля Юнга, определенная на основании значений тангенса углов наклона

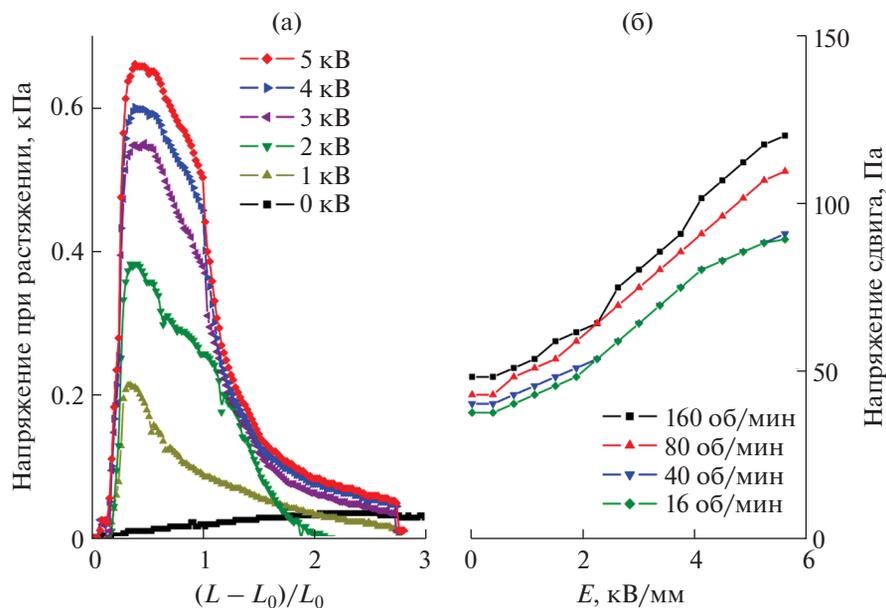


Рис. 4. Электрореологические свойства 60 мас. %-ной суспензии BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300: а – зависимости напряжения при растяжении (скорость растяжения 0.003 мм/с при стартовой величине межэлектродного зазора 1 мм и начальной напряженности электрического поля 0–5 кВ/мм) от степени растяжения; б – зависимости напряжения сдвига при различных скоростях сдвига от величины приложенного электрического поля.

начальных участков кривых растяжения, составляет 4.2 кПа.

Анализ зависимостей напряжения сдвига от напряженности электрического поля при различных скоростях сдвига для суспензии BiFeO_3 (рис. 4б) показал, что прочность суспензии на сдвиг закономерно увеличивается с ростом напряженности электрического поля. Влияние скорости сдвига на эту зависимость невелико, что отражается в практически одинаковых углах наклона соответствующих кривых вплоть до напряженности поля ~ 4 кВ/мм. Различное влияние гидродинамического и электростатического факторов на механические характеристики данной системы проявляется только при напряженности поля выше 4 кВ/мм для низких скоростей сдвига. При низкой скорости сдвига суспензия не проявляет значительного гидродинамического сопротивления, основное влияние на ее механические свойства оказывает электростатический фактор, что отражается в выходе зависимостей на плато. Максимальные значения напряжения сдвига достигают ~ 100 Па при напряженности электрического поля 5 кВ/мм.

На рис. 5 представлены результаты определения реологических свойств суспензий на основе BiFeO_3 в электрических полях различной напряженности в режиме сжатия. На основании анализа зависимостей напряжения сжатия от напряженности электрического поля (рис. 5а) был проведен расчет напряжения сдвига при сжатии (рис. 5б). Для этого сжатие жидкости было рассмотрено как

ее сдвиговой поток при вытеснении из межэлектродного зазора с изменяющейся шириной $\tau = \frac{P \times 3h}{D}$, где P – напряжение при сжатии, Па, h – межэлектродное расстояние в данный момент времени, D – диаметр электродов [38]. Предел текучести при сдвиге отражает макроскопические взаимодействия частиц в ЭРЖ вдоль направления сдвига и перпендикулярно направлению электрического поля.

Характер зависимостей напряжения сдвига τ при сжатии (рис. 5б) указывает на то, что процесс сжатия диэлектрической суспензии во внешнем электрическом поле включает в себя две стадии. Первая стадия соответствует вязкоупругому сжатию жидкости за счет взаимного отталкивания поляризованных частиц дисперсной фазы, которое сопровождается вязким трением, вторая – выходу напряжения сдвига при сжатии на насыщение за счет разрушения структуры диэлектрической суспензии и ее течения из межэлектродного зазора. Различия в поведении системы в режимах сдвига при сжатии и тангенциальной нагрузке (рис. 4б, 5б) заключаются в разном механизме истечения жидкости из зазора при сжатии и сдвиге. В первом случае дисперсионная среда выдавливается через поры структур, образованных частицами наполнителя в электрическом поле (аналогично выдавливанию жидкости из губки), во втором – трение, возникающее между слоями жидкости при вращении электрода, передается от внешнего слоя к внутренним слоям жидкости.

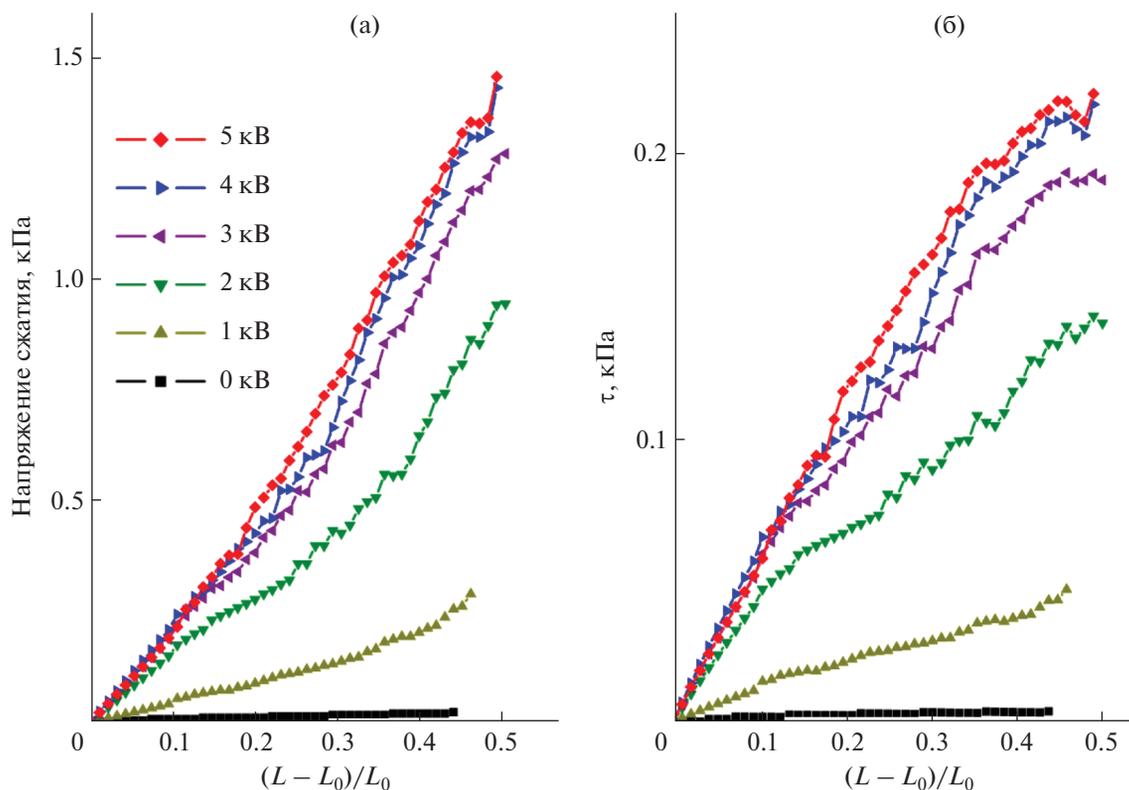


Рис. 5. Зависимости напряжения сжатия (а) и напряжения сдвига τ (б) для суспензии BiFeO_3 в полидиметилсилоксане ПМС-300 от степени сжатия при различном начальном напряжении. Исходная ширина межэлектродного зазора 2 мм, скорость сжатия 0.003 мм/с.

Диэлектрические и электрореологические характеристики диэлектрических суспензий $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Анализ диэлектрических и электрореологических характеристик диэлектрических суспензий $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300 был выполнен для систем с различной концентрацией дисперсной фазы (60, 70 и 80 мас. %). Анализ диэлектрических характеристик данных суспензий (рис. 6) указывает на то, что характер их диэлектрической релаксации, как и у суспензий на основе BiFeO_3 , носит недебаевский характер. Отметим, что величина диэлектрической проницаемости для суспензий на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ близка к аналогичной характеристике для суспензий на основе BiFeO_3 ,

а величина тангенса угла диэлектрических потерь заметно выше (рис. 3, 6). Результаты обработки полученных данных в рамках уравнения Гаврильяка–Негами (1) приведены в табл. 1.

Данные, полученные в результате обработки экспериментальных результатов с использованием уравнения Лихтенеккера (см. выше), позволили оценить значения параметров ϵ_∞ и ϵ_0 для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, которые составили 14 и 22000 соответственно.

Анализ реологических характеристик диэлектрических суспензий на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в статическом электрическом поле показал, что для них электрореологический эффект является ярко выраженным и существенно превосходит по величине электрореологический отклик суспензий на основе BiFeO_3 .

Анализ зависимостей напряжения при растяжении в электрическом поле от степени деформации суспензий (рис. 7) указывает на существенно более высокую прочность суспензий $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ по сравнению с материалами на основе BiFeO_3 . Так, прочность при растяжении электрореологической жидкости, содержащей 60 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, более чем в два раза выше, чем прочность жидкости, со-

Таблица 1. Значения параметров уравнения Гаврильяка–Негами (1) для зависимостей диэлектрической проницаемости суспензий $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300 с различной концентрацией дисперсной фазы от частоты при напряжении 1 В

$C_{\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9}$, мас. %	ϵ_∞	ϵ_0	$\Delta\epsilon$	α	β	τ , с
60	3.25	13.0	9.8	0.8	0.65	0.155
70	3.80	26.0	12.2	0.81	0.73	0.294
80	4.86	73.0	14.1	0.85	0.53	5.9

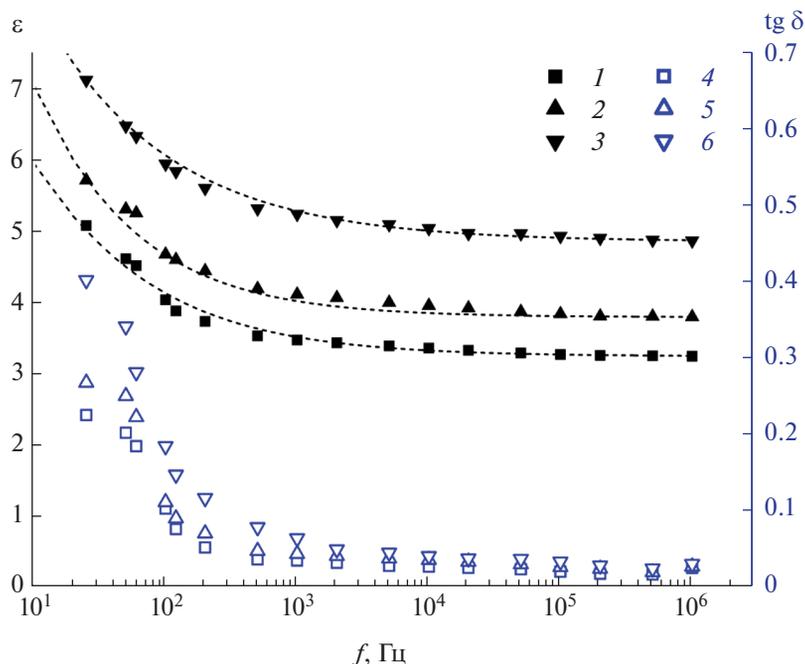


Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε (1–3) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (4–6) для суспензий $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300 с различной концентрацией дисперсной фазы: 1, 4 – 60; 2, 5 – 70; 3, 6 – 80 мас. %.

державшей 60 мас. % BiFeO_3 , при той же напряженности поля и степени деформации (рис. 4а, 7а).

Для сравнительного анализа вязкоупругих свойств полученных материалов при растяжении была проведена оценка значений модуля Юнга ЭРЖ на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, которые составили 36.2, 60.0 и 78.5 кПа для систем с концентрацией дисперсной фазы 60, 70 и 80 мас. % соответственно. Отметим, что зависимость значений модуля Юнга от объемной доли наполнителя близка к линейной и коррелирует с диэлектрическими характеристиками полученных материалов. В целом величина электрореологического отклика жидкостей на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ оказалась выше, чем жидкостей на основе BiFeO_3 , в ~ 9 раз.

Зависимости напряжения тангенциального сдвига для ЭРЖ на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ от напряженности электрического поля при различных скоростях сдвига приведены на рис. 8. Из приведенных данных можно видеть влияние концентрации наполнителя на электрореологический эффект. Для суспензии, содержащей 60 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, при различных скоростях сдвига увеличение напряженности поля вплоть до 2 кВ/мм не приводит к существенному изменению напряжения сдвига. Увеличение напряженности электрического поля приводит к увеличению напряжения сдвига суспензии, и по достижении напряженности 4 кВ/мм величина напряжения сдвига выходит на насыщение. Для суспензии с концентрацией 70 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$,

описанная зависимость является менее выраженной. Для суспензии, содержащей 80 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, зависимость напряжения сдвига от напряженности электрического поля близка к линейной. Сравнение электрореологических свойств суспензий BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с одинаковой концентрацией дисперсной фазы в режиме тангенциального сдвига (рис. 4б, 8а) показывает, что использование в качестве наполнителя $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ обеспечивает намного более значимый электрореологический эффект, и влияние скорости сдвига на напряжение сдвига в электрическом поле для этой жидкости более выражено.

Анализ поведения ЭРЖ на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при сжатии показывает значительную зависимость вязкоупругих свойств данной системы от напряженности внешнего электрического поля (рис. 9). Максимальная величина напряжения сжатия возрастает как с увеличением напряженности электрического поля, так и с ростом концентрации дисперсной фазы, достигая 12 кПа для диэлектрической суспензии, содержащей 80 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, при напряженности поля 5 кВ/мм. При нулевой напряженности электрического поля кривая сжатия содержит начальный линейный участок упругой деформации, затем по достижении предела текучести переходит в плато, параллельное оси абсцисс. Кривые сжатия суспензии в электрическом поле практически линейны, и на них невозможно выделить участки, отвечающие режимам

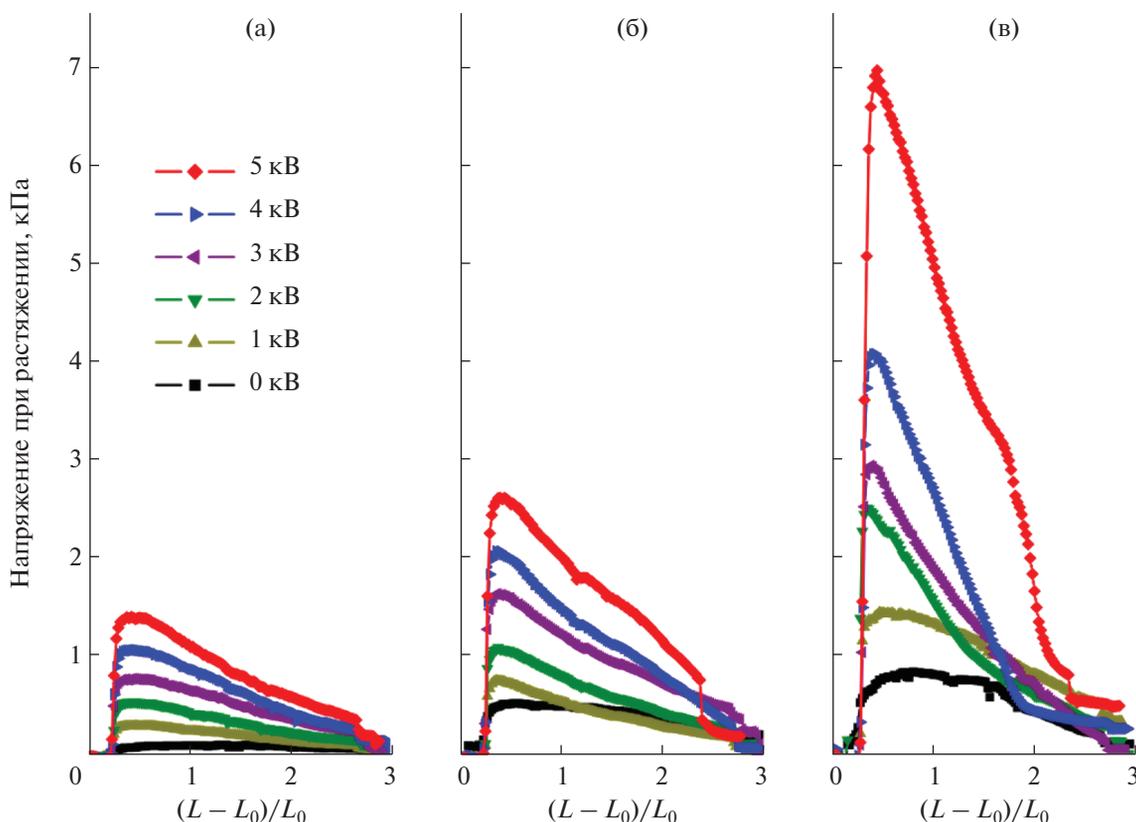


Рис. 7. Влияние электрического поля на зависимости напряжения при растяжении от относительного растяжения для ЭРЖ, содержащих 60 (а), 70 (б) и 80 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (в) в полидиметилсилоксане ПМС-300. Скорость растяжения 0.003 мм/с при стартовой величине межэлектродного зазора 1 мм и начальной напряженности электрического поля 0–5 кВ/мм.

упругой деформации и вязкого течения. Такое поведение системы связано с формированием в суспензии в электрическом поле цепочечных агрегатов частиц, направленных вдоль силовых линий электрического поля и вдоль направления сжатия. В ходе сжатия цепочечные агрегаты частиц обеспечивают упругий отклик системы, при этом одновременно за счет уменьшения межэлектродного зазора и увеличения напряженности электрического поля происходит усиление межчастичных взаимодействий, приводящее к увеличению прочности цепочечных структур. Кривые нагрузки при этом типичны для сжимаемого вязкоупругого материала, прочность которого прямо пропорциональна степени сжатия. На основании полученных данных рассчитаны зависимости модуля сжатия ЭРЖ (μ_{comp}) от напряженности электрического поля E (для $E \geq 2$ кВ/мм), которые составили: $\mu_{\text{comp}}, \text{ Па} = 163 + 905E, 617 + 2580E$ и $2470 + 4270E$ для суспензий, содержащих 60, 70 и 80 мас. % $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ соответственно. Интересно отметить, что коэффициент при напряженности поля E практически линейно зависит от концентрации наполнителя, а свободный член зависит от концентрации квадратичным образом.

Зависимости напряжения сдвига при сжатии (τ) от степени деформации (рис. 9) включают в себя линейный участок, отражающий процесс упругого сжатия, точку перегиба, отвечающую пределу прочности при сжатии, и участок, соответствующий разрушению сформированных структур и образованию сдвигового потока. Отметим, что с увеличением напряженности электрического поля наблюдается увеличение протяженности линейного участка.

Совместный анализ реологических свойств диэлектрических суспензий BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане позволяет предположить, что более высокие значения электрореологического отклика материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ связаны не столько с различием в диэлектрических свойствах высокодисперсных наполнителей, сколько с различной формой частиц ферритов висмута.

В частности, при равных концентрациях дисперсной фазы (60 мас. %) величина электрореологического эффекта при растяжении жидкости на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, состоящего из пластинчатых частиц, существенно больше, чем для жидкости на основе BiFeO_3 с практиче-

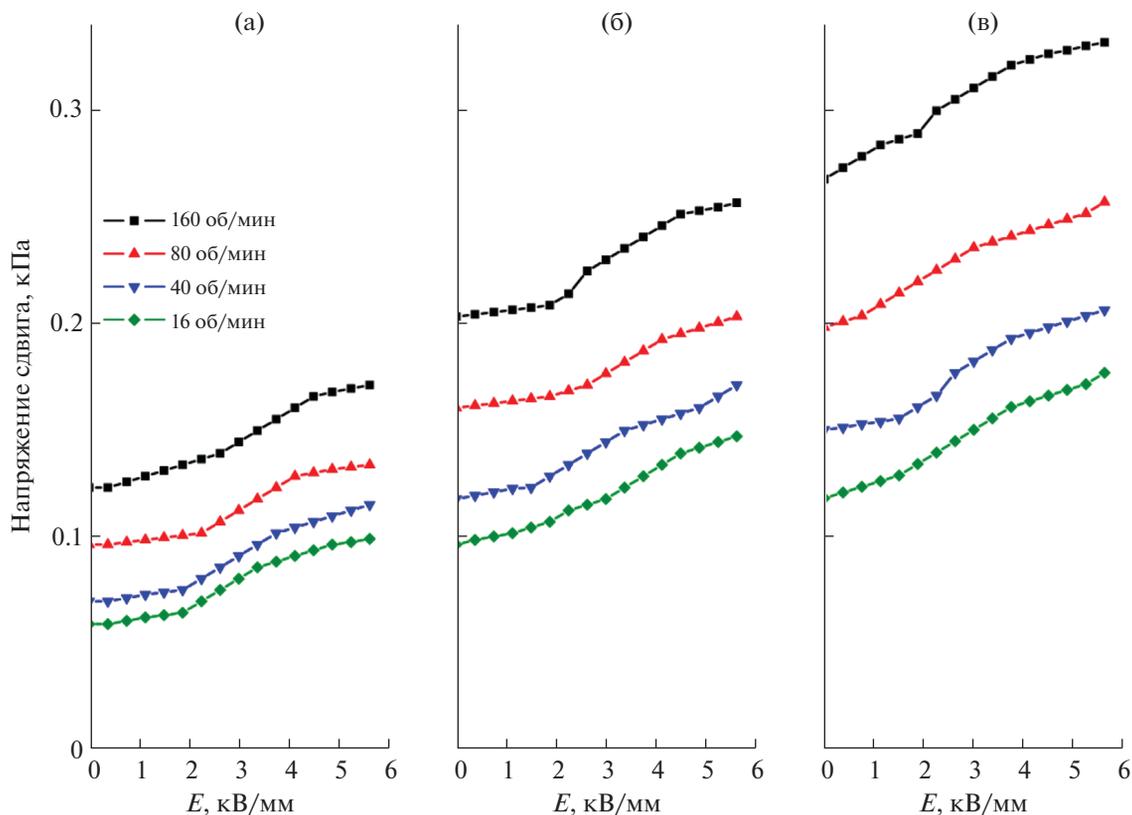


Рис. 8. Зависимости напряжения сдвига для различных скоростей сдвига при тангенциальном сдвиге ЭРЖ на основе $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с концентрацией дисперсной фазы 60 (а), 70 (б) и 80 мас. % (в) от напряженности поля в межэлектродном зазоре 1 мм.

ски изотропными частицами. Более высокий электрореологический отклик для системы, содержащей $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, связан, вероятно всего, с тем, что при наложении внешнего электрического поля и поляризации пластинчатых частиц происходит их упорядочение и ориентация параллельно друг другу и перпендикулярно направлению электрического поля. Такое упорядочение приводит к образованию в диэлектрической суспензии системы плоских конденсаторов, сила притяжения между которыми составляет $F = \epsilon\epsilon_0 S E^2$, где E – напряженность электрического поля, S – площадь обкладок конденсатора [39]. Очевидно, что сила притяжения диэлектрических частиц неправильной формы и меньшего размера за счет аналогичного эффекта будет существенно меньше.

Кроме того, образование системы конденсаторов из плоских частиц в диэлектрической жидкости увеличивает сопротивление дисперсной системы к механическим нагрузкам за счет известного эффекта втягивания молекул жидкого диэлектрика между обкладками конденсаторов. На молекулы полидиметилсилоксана действуют силы, направленные из областей с относительно слабым электрическим полем (на границах плос-

ких кристаллов) в области с большим полем (между пластинчатыми частицами).

При сжатии ЭРЖ происходит вытеснение диэлектрической жидкости из межчастичных зазоров и концентрирование частиц дисперсной фазы, сопровождаемое ростом напряженности электрического поля при постоянном напряжении, поданном на сближающиеся электроды. Как следует из рис. 5а, предел текучести при сжатии жидкости на основе непластинчатых частиц в электрическом поле с начальной напряженностью 1.5 кВ/мм и выше стремится к предельному значению, составляющему во всех случаях ~ 200 Па. Такое поведение системы может свидетельствовать о слабом взаимодействии между частицами наполнителя и поляризованными молекулами полидиметилсилоксана, что облегчает процесс выдавливания жидкости из межчастичных зазоров. Напротив, предел текучести при сжатии ЭРЖ, наполненной пластинчатыми частицами, существенно зависит от напряженности поля (рис. 9а). Это может быть обусловлено сильным взаимодействием между пластинчатыми частицами в электрическом поле, приводящим к формированию прочных колончатых структур и увеличению их концентрации в межэлектродном зазоре при сжатии.

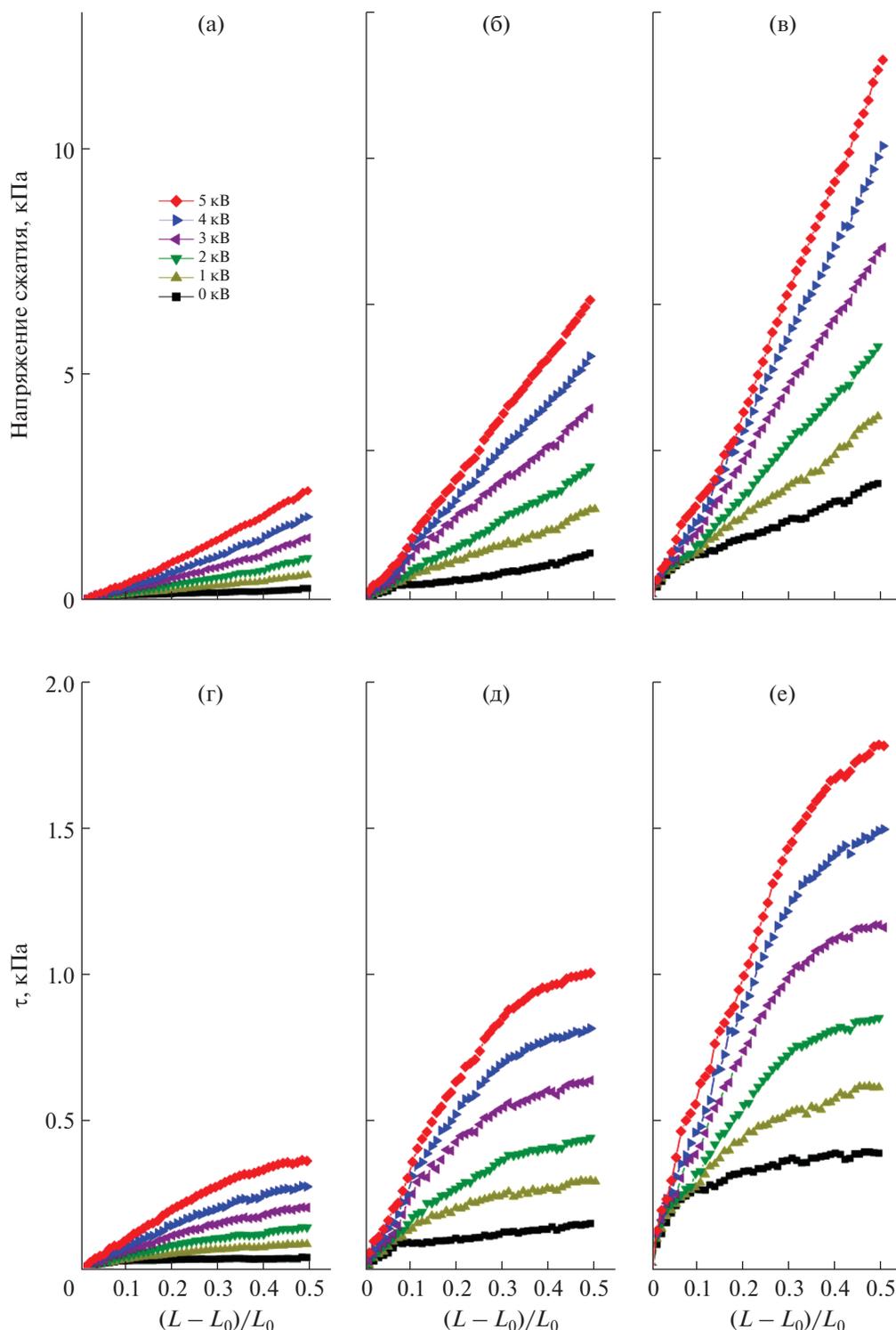


Рис. 9. Зависимости напряжения сжатия (а–в) и напряжения сдвига τ (г–е) суспензии $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300 от степени сжатия при различном начальном напряжении; исходная ширина межэлектродного зазора 2 мм, скорость сжатия 0.003 мм/с. Концентрация дисперсной фазы равна 60 (а, г), 70 (б, д) и 80 мас. % (в, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные, характеризующие эффективность ферритов висмута как наполнителей ЭРЖ. Проведен анализ влияния напряжен-

ности электрического поля на реологические характеристики концентрированных суспензий BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в полидиметилсилоксане ПМС-300 в режимах аксиального и тангенциаль-

ного сдвига. Определены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ЭРЖ на основе BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в диапазоне частот 25– 10^6 Гц. Рассчитаны параметры уравнения Гаврильяка–Негами и проведена оценка величин угла диэлектрических потерь, диэлектрического фактора $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ и характеристического времени межфазной релаксации. Низкое значение диэлектрического фактора $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ для суспензий BiFeO_3 согласуется с низкими значениями экспериментально измеренного для них электрореологического эффекта. Большее значение $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ для ЭРЖ на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ соответствует существенно большему электрореологическому эффекту. В частности, для 80 мас. %-ной суспензии $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в электрическом поле 5 кВ предел текучести при растяжении составил ~ 7 кПа, а напряжение при сжатии – 12 кПа. Значимые различия реологических свойств суспензий BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в электрическом поле помимо диэлектрического фактора могут быть обусловлены различной формой и размером частиц наполнителей – практически изотропных частиц BiFeO_3 размером ~ 500 нм и плоских частиц $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с латеральным размером ~ 2 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (16-13-10399) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao T. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 97. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00045-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00045-8)
2. Lu Q., Han W., Choi H. // *Molecules.* 2018. V. 23. P. 2854. <https://doi.org/10.3390/molecules23112854>
3. Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J. // *Soft Matter.* 2019. V. 15. P. 3473. <https://doi.org/10.1039/C9SM00210C>
4. Hutter K., Ursescu A., van de Ven A.A.F. // *Lect. Notes Phys.* 2006. V. 710. P. 279. https://doi.org/10.1007/3-540-37240-7_8
5. Ji X., Zhang W., Shan L. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 5. P. 18367. <https://doi.org/10.1038/srep18367>
6. He K., Wen Q., Wang C. et al. // *Soft Matter.* 2017. V. 13. P. 7879. <https://doi.org/10.1039/C7SM01422H>
7. Dong Y., Yin J., Zhao X. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 9812. <https://doi.org/10.1039/C4TA00828F>
8. Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A. et al. // *Rheol. Acta.* 2019. V. 58. P. 719. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01175-7>
9. Ivanov K.V., Agafonov A.V., Baranchikov A.E. et al. // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2018. V. 9. P. 746. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-746-753>
10. Agafonov A.V., Kraev A.S., Ivanova O.S. et al. // *Rheol. Acta.* 2018. V. 57. P. 307. <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1076-x>
11. Agafonov A.V., Davydova O.I., Krayev A.S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. P. 6732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04131>
12. Agafonov A.V., Krayev A.S., Davydova O.I. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 88851. <https://doi.org/10.1039/C6RA15095K>
13. Ivanov K.V., Ivanova O.S., Agafonov A.V. et al. // *Colloid J.* 2017. V. 79. P. 204. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020041>
14. Agafonov A.V., Kraev A.S., Gerasimova T.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 625. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050023>
15. Wen W., Lu K. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 1046. <https://doi.org/10.1063/1.116243>
16. Winslow W.M. // *J. Appl. Phys.* 1949. V. 20. P. 1137. <https://doi.org/10.1063/1.1698285>
17. Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K., Kay M.I. // *Ferroelectrics.* 1972. V. 3. P. 17. <https://doi.org/10.1080/00150197108237680>
18. Badge S.K., Deshpande A.V. // *Solid State Ionics.* 2019. V. 334. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.028>
19. Ehara S., Muramatsu K., Shimazu M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981. V. 20. P. 877. <https://doi.org/10.1143/JJAP.20.877>
20. Takano G., Konno M. // *Nihon Reoroji Gakkaishi.* 2001. V. 29. P. 15. <https://doi.org/10.1678/rheology.29.15>
21. da Silva Luz G.M., Gelfuso M.V., Thomazini D. et al. // *Mater. Sci. Forum.* 2012. V. 727–728. P. 1462. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1462>
22. Soukhojak A.N., Chiang Y.-M. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 6902. <https://doi.org/10.1063/1.1324689>
23. Han J.-T., Huang Y.-H., Wu X.-J. et al. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2145. <https://doi.org/10.1002/adma.200600072>
24. Mohapatra S.R., Sahu B., Badapanda T. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 3645. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4203-9>
25. Egorysheva A.V., Kraev A.S., Gajtko O.M. et al. // *Powder Technol.* 2020. V. 360. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.027>
26. Egorysheva A.V., Kraev A.S., Gajtko O.M. et al. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. P. 344. <https://doi.org/10.1134/S0020168519030075>
27. Cherepanov V.M., Pokatilov V.S. // *Solid State Phenom.* 2009. V. 152–153. P. 89. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.89>
28. Shamir N., Gurewitz E., Shaked H. // *J. Magn. Mater.* 1978. V. 7. P. 66. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(78\)90152-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90152-X)

29. *Agafonov A.V., Kraev A.S., Kusova T.V. et al.* // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 3348.
<https://doi.org/10.3390/molecules24183348>
30. *Egorysheva A.V., Gaitko O.M., Rudnev P.O. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1304.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615110042>
31. *Koizumi H., Niizeki N., Ikeda T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1964. V. 3. P. 495.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.3.495>
32. *Mukherjee J.L., Wang F.F.Y.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. P. 31.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12162.x>
33. *Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 689.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619060160>
34. *Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al.* // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. P. 310.
<https://doi.org/10.1134/s0020168513030035>
35. *Lu J., Günther A., Schrettle F. et al.* // *Eur. Phys. J. B.* 2010. V. 75. P. 451.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00170-x>
36. *Hao T.* // *Studies Interface Sci.* 2005. V. 22. P. 152.
[https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(05\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(05)80020-1)
37. *Liu Y.D., Choi H.J.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 11961.
<https://doi.org/10.1039/c2sm26179k>
38. *Tian Y., Meng Y., Mao H., Wen S.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. P. 031507.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.031507>
39. *Ulaby F.T., Ravaioli U.* *Fundamentals of Applied Electromagnetics*. Upper Saddle River. New Jersey, USA: Pearson Education, Inc., 2015.