

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2023 году

по проекту **«Исследование электрофизических свойств функциональных материалов на основе сегнетоэлектриков и ферромагнетиков для создания по аддитивной технологии сенсоров микроволнового излучения»**,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 22-29-20248

Руководитель: Бадьин Александр Владимирович, канд. физ.-мат. наук

На основе полимерного связующего вещества термопластичного полиуретана (TPU), термопластичного эластомера (TPE) и полученных порошков гексаферрита ($BaFe_{12}O_{19}$), сегнетоэлектрика ($BaTiO_3$) изготовлены полимерные композиционные филаменты для использования в FDM 3D печати под стандарт 1,75 мм. Усовершенствована методика изготовления композиционного филамента из термопластичных полимеров. Методика изготовления композиционного филамента состояла из нескольких этапов: подготовки исходных компонент (связующего и наполнителя), высокоточного взвешивания на цифровых весах Shimadzu, расплавления термопластичного полиуретана в тигле в специально изготовленной плавильной ванне, поэтапного смешивания с наполнителем, полимеризации образца, измельчения готовой композиционной смеси для последующей формовки филамента с использованием авторской методики многократной бесшнековой горячей экструзии.

Определена степень пористости изготовленных филаментов для 3D принтера при помощи оптической микроскопии поверхности поперечных срезов композиционных филаментов с применением статистического анализа, пористость составила 0,7–6,6 %. Исследование фазового состава и структурных параметров наполнителей полимерной матрицы методом рентгенофазового анализа показало чистоту фазы $BaTiO_3$ в порошке сегнетоэлектрика 100%. Проведены испытания пластических свойств на растяжение полученных материалов и исходных полимерных матриц по стандарту ASTM D638 Type 5. Испытания показали снижение прочности композиционного материала при добавлении наполнителей в матрицу. Добавление сегнетоэлектрика в исходную матрицу из термопластичного полиуретана оказывает влияние на уменьшение механопрочностную характеристику удлинения до разрыва сильнее, в сравнении с добавлением ферромагнетика.

Оптическая микроскопия поверхности изготовленных 3D печатью образцов из композиционных эластомеров позволила установить зависимость однородности 3D печати от диаметра филамента, скорости подачи. Ввиду особенностей ручной подачи материала в технологии бесшнековой горячей экструзии эластомеров и его повышенной текучести диаметр готового филамента варьировался в пределах 1,18–1,62 мм. В процессе 3D-печати данными филаментами изменение толщины филамента менее 1,75 мм приводит к неплотной укладке. Для компенсации данного явления был подобран режим оптимальной скорости подачи филамента, когда формируется однородный слой.

Получены изображения экспериментальных образцов композиционных филаментов на основе эластометрических полимеров с включением микрокристаллического порошка сегнетоэлектрика (BaTiO_3) и гексаферрита ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) для 3D-печати методом оптической и сканирующей электронной микроскопии. В качестве сканирующего электронного микроскопа использовалась система с электронным и сфокусированным ионными пучками Quanta 200 3D. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ и напылении исследуемой поверхности золотом. В качестве растрового электронного микроскопа для элементного анализа использовался Philips SEM 515 с приставкой микроанализатором EDAX Genesis.

Разработана методика формования сложнопрофильных структур из композиций сегнетоэлектриков и ферромагнетиков горячей экструзией на основе технологии послойного наплавления материала одним экструдером. Экспериментально установлен оптимальный режим 3D печати ферритосодержащих эластомеров на основе термопластичного полиуретана и порошка гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для композиционного эластомера с размерами частиц порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ менее 100 мкм оптимальный режим (однородное заполнение контура слоя при 3D печати) достигался при диаметре сопла более 800 мкм, температуре стола 60 °С, температуре сопла 190 °С. Скорость подачи композиционного филамента из эластомера увеличивалась до 130–150 % от исходных значений.

Исследование электрофизических свойств образцов, полученных FDM 3D-печатью композиционными филаментами на основе эластомеров на ЛОВ- и импульсном спектрометрах показало, что добавление в полимерную матрицу микрокристаллического сегнетоэлектрика (BaTiO_3) приводит к повышению действительной части средней диэлектрической проницаемости с 2,7 (для исходной полимерной матрицы) до 4,6 (при добавлении 50 массовых % BaTiO_3) в диапазоне 0,034 до 1 ТГц. При добавлении в матрицу с TPU ферромагнетика $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к повышению действительной части средней диэлектрической проницаемости с 2,5 до 3,7, а в матрицу с TPE с 2,6 до 4,2.

Для образцов, изготовленных из TPU и TPE с добавлением масс. 20–50 % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, выявлена область естественного ферромагнитного резонанса на частотной зависимости коэффициента прохождения на частоте около 49 ГГц. Аппроксимация интерференционной кривой уточнила комплексную диэлектрическую проницаемость $3,50 - i0,25$ для 50 масс.% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$., комплексная магнитная проницаемости в области ферромагнитного резонанса достигает $\mu' = 1,06$ отн. ед. и $\mu'' = 0,12$ отн. ед.

Проведено в диапазоне частот 115–258 ГГц численное моделирование в программе CST Studio электромагнитного отклика пористых структур на основе полимерной матрицы (акрилонитрилбутадиенстирол и электропроводящий композиционный полимер на основе акрилонитрилбутадиенстирола, модифицированного углеродными нановолокнами), заполненной сферическими воздушными включениями диаметром 700 мкм. Объемное содержание пор

варьировалось в диапазоне 5–9 %. Методом FDM 3D печати были изготовлены пористые структуры, и проведена оценка диаметра пор методом оптической микроскопии, получены снимки срезов конструкций.

Изготовлен сенсор продольной деформации на основе одномерной ферритосодержащей (50 масс. % BaFe₁₂O₁₉) дифракционной решетки, нанесенной на диэлектрическую подложку из термопластичного полиуретана аддитивной технологией послойного наплавления. Проведенные испытания сенсора в квазиоптическом тракте спектрометра СТД-21 при линейном растяжении в пределах 0–30 мм показали максимальную чувствительность $12,7 \cdot 10^{-3}$ отн ед./мм при частоте падающего электромагнитного излучения 185 ГГц при зазоре в дифракционной решетке 500 мкм.

Проведен численный расчет и экспериментальные измерения электромагнитного отклика образцов сенсора продольной деформации на основе одномерной ферритосодержащей дифракционной решетки, нанесенной на диэлектрическую подложку аддитивной технологией послойного наплавления, при вариации параметров решетки. Полученные результаты хорошо коррелируют с численным расчетом. Анализ поляризационных свойств изготовленного аддитивной технологией послойного наплавления гибкого анализатора ТГц излучения показал, что в диапазоне 180–250 ГГц обладает анизотропными свойствами.

Результаты выполнения проекта за 2023 год представлены:

- на XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (3–8 июля 2023 г., п. Эльбрус, республика Карачаево-Черкессия, Россия);

- на 33-й Международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (10–16 сентября 2023 г., Севастополь, Республика Крым, Россия).

По результатам второго года опубликованы 2 статьи в изданиях, входящих в БД «Scopus». В рамках выполнения проекта была подготовлена и успешно защищена диссертация «Пространственное распределение электромагнитных характеристик неоднородных композиционных диэлектриков в терагерцовом диапазоне частот» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук исполнителем проекта Бердюгиной А.И.