

К. т. н. Б. А. ДЕМЬЯНЧУК, к. ф.-м. н. В. Е. ПОЛИЩУК

Дата поступления в редакцию
26.05 2006 г.

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
E-mail: badem@rambler.ru

Оппонент к. т. н. Э. Н. ГЛУШЕЧЕНКО
(НПП "Сатурн", г. Киев)

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ В ТЕПЛОВУЮ: ТРЕБОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ

Обсуждаются требования к материалам — преобразователям электромагнитной энергии в тепловую. Предложена технология синтеза их ферромагнитных наполнителей и модификации их связующей основы.

В общем виде проблема изготовления и практического использования эффективных материалов для преобразования энергии поля в тепловую, широко применяемых в новых системах микроволновой обработки диэлектрических материалов [1], применяемых для защиты аппаратуры от разнообразных фоновых и промышленных помех, для развязки узлов аппаратуры и для обеспечения электромагнитной совместимости систем телевидения и связи, наконец, для экранирующей защиты от утечки компьютерной информации, — вся эта многогранная проблема является нерешенной, несмотря на установленные строгие международные стандарты по допустимым уровням фоновых излучений и несмотря на возрастающий к ней интерес [2, 3]. Этот интерес стимулируют нарастающие мощности и многообразие частот фоновых излучений средств телевидения и связи, ничем не ограниченное массовое распространение излучающих мобильных телефонных аппаратов.

В качестве причин сложившейся ситуации, по-видимому, можно назвать совокупность следующих факторов:

— технологическая сложность задачи синтеза наполнителя радиоматериалов с необходимыми диссипирующими поле свойствами, задачи выбора и модификации связующей основы для этих материалов, поскольку решение именно этих задач может обеспечить достижение требуемых радиофизических свойств и механических, эксплуатационных характеристик;

— отсутствие общепринятых критериев для оценки качества таких материалов; в лучшем случае существуют лишь технологические методики, детально регламентирующие процесс измерений тех или других параметров образца, имеющих, кстати, весьма отдаленное отношение к обобщающим оценкам количественных характеристик потребительского качества таких материалов [4];

— наконец, издержки узкопрофильной подготовки специалистов для решения научно-теоретических и технологических задач на стыке наук — радиотех-

ники, термоэлектродинамики и материаловедения; сетования полувекковой давности известного радиофизика А. Хиппеля по этому поводу остались без последствий, и сегодня они еще более актуальны [5].

Публикации последних лет в известной мере восполняют пробелы, касающиеся обоснования критериев для сопоставления материалов и выбора лучших, а также технологии коррекции свойств материалов в процессе их отверждения [6, 7].

Нерешенной частью общей проблемы создания радиоматериалов являются задачи обоснования требований к электромагнитным параметрам этих материалов, совершенствования технологии синтеза их наполнителей, а также вопросы выбора и модификации их связующей основы.

Целью статьи является обоснование требуемых количественных значений коэффициента отражения и коэффициента прохождения однослойных материалов, применимых для экранирования аппаратуры и для преобразования энергии поля в тепловую в технологиях микроволновой обработки диэлектрических материалов; обсуждение одного из новых способов синтеза токопроводящих дисперсных ферромагнитных наполнителей, а также вариантов выбора и отверждения связующей основы.

Обсудим вначале некоторые электродинамические параметры радиоматериалов, представляющих собой изотропную или квазиизотропную среду с электромагнитными потерями, т. е. среду, содержащую сторонние токи.

Электромагнитное поле в такой среде, в отличие от поля в среде без потерь, зависит как от длины пути z , пройденного бегущей волной от границы раздела «воздух—поверхность», так и от составляющих комплексных значений диэлектрической ($\epsilon\epsilon_0 + i\sigma_j/\omega$) и магнитной ($\mu\mu_0 + i\sigma_m/\omega$) проницаемостей, т. е. от параметров, характеризующих отражающие и поглощающие свойства среды при ее взаимодействии с электромагнитным полем.

Важное требование к разработчику радиозащитного материала — обеспечить в широком диапазоне частот минимум отражений электромагнитной волны от границы раздела «воздух—радиоматериал» путем решения задачи уравнивания характеристических (волновых) сопротивлений W_1 , W_2 граничащих сред — встречает на практике наибольшие технические трудности.

Определим необходимые условия для согласования характеристических сопротивлений сред.

Учтем, что для воздушной среды волновое сопротивление равно

$$W_1 \approx \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 120 \pi. \quad (1)$$

Для среды с потерями это сопротивление имеет вид

$$\dot{W}_2 = \sqrt{\frac{\dot{\mu}}{\dot{\epsilon}}} \approx \sqrt{\frac{\mu' - i\mu''}{\epsilon' - i\epsilon''}}, \quad (2)$$

$$\text{где } \mu' = \mu_0 \mu; \epsilon' = \epsilon_0 \epsilon; \mu'' = \frac{\sigma_m}{\omega}; \epsilon'' = \frac{\sigma_\epsilon}{\omega}; \quad (3)$$

μ_0, ϵ_0 — проницаемости воздушной среды;

μ, ϵ — проницаемости среды с потерями;

$\sigma_\epsilon, \sigma_m$ — проводимости сред;

ω — круговая частота колебаний электромагнитного поля.

При применении несовершенных диэлектриков в качестве среды с потерями справедливо считать, что $\epsilon'' \ll \epsilon', \mu'' \ll \mu'$. В этом случае представление (2) степенным рядом с сохранением первых слагаемых дает формулу в виде

$$\dot{W}_2 = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\epsilon_0 \epsilon}} \cdot [1 + 0,5 i (\text{tg } \delta_\epsilon - \text{tg } \delta_m)], \quad (4)$$

где тангенсы угла диэлектрических и магнитных потерь равняются, соответственно,

$$\text{tg } \delta_\epsilon = \frac{\sigma_\epsilon}{\omega \epsilon_0 \epsilon}; \quad \text{tg } \delta_m = \frac{\sigma_m}{\omega \mu_0 \mu}. \quad (5)$$

Из (1), (4) и (5) следует, что среды (воздушная и с потерями) могут быть согласованы, а условия согласования имеют вид

$$\mu = \epsilon; \quad \sigma_\epsilon / \epsilon_0 = \sigma_m / \mu_0. \quad (6)$$

Эти условия имеют определяющее значение для решения на практике нескольких задач:

- 1) ослабления отражений от границы раздела сред;
- 2) ослабления поля внутри среды (покрытия) при допустимых значениях толщины покрытия — преобразователя энергии поля в тепловую;
- 3) регулирования набега фазы в средах с потерями.

Для решения первой задачи достаточно обеспечить выполнение условия (6). Для решения второй задачи в случае, когда радиоматериал нанесен на металлическую подложку, требуется выполнение и условия (6), и условия в виде неравенства $(\text{tg } \delta_\epsilon = \text{tg } \delta_m) \gg 1$, что позволяет обеспечивать требуемый малый уровень отражений поля.

Для решения третьей задачи проанализируем комплексное волновое число радиоматериалов, характеризующее, как известно, фазовые набеги и потери поля в среде.

Для среды с потерями волновое число, как известно, имеет вид

$$\dot{K} = \omega \sqrt{\dot{\epsilon} \dot{\mu}} = \omega \sqrt{(\epsilon' - i\epsilon'')(\mu' - i\mu'')}. \quad (7)$$

При условиях $\epsilon'' \ll \epsilon', \mu'' \ll \mu'$ и разложении (7) в ряд Тейлора в окрестности 1 получаем:

$$\dot{K} = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \mu} \cdot [1 - 0,5 i (\text{tg } \delta_\epsilon + \text{tg } \delta_m)]. \quad (8)$$

Если соблюдаются условия (6), то, согласно (7), имеем волновое число в виде

$$\dot{K} = \omega \frac{\epsilon}{c} - i \frac{\omega}{c} \epsilon \text{tg } \delta_\epsilon = \frac{\omega}{c} \mu - i \frac{\omega}{c} \mu \text{tg } \delta_m; \quad (9)$$

$$\dot{K} = K' - i K'' = \frac{\omega}{c} \epsilon - i \frac{\sigma_\epsilon}{c \epsilon_0} = \frac{\omega}{c} \mu - i \frac{\sigma_m}{c \mu_0}. \quad (10)$$

Из (8) и (10) следует, что коэффициент фазы, равный

$$K' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon \mu} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon \mu} \quad (11)$$

для среды с потерями, согласованной с воздушной средой, не отличается от коэффициента фазы для среды без потерь с аналогичными параметрами, равными

$$\bar{\epsilon} = \epsilon; \quad \bar{\mu} = \mu.$$

Этот вывод означает, что в практических задачах, во-первых, для обеспечения одинакового набега фазы электромагнитного поля в среде без потерь и в среде с потерями, согласованной с воздушной средой, требуется выполнить условие (6) и применить покрытия одинаковой толщины; во-вторых, если требуется при одинаковой толщине покрытий обеспечить смещение волны по фазе (например, компенсационное) в противоположном направлении при наложении указанных сред, то требуемые параметры согласованной среды без потерь, применяемой для компенсации набега фазы в среде с потерями, при этом могут быть вычислены из соотношений

$$\begin{cases} \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon \mu} \cdot z = \left[\text{ent} \left(\frac{z}{\lambda} \sqrt{\epsilon \mu} \right) + 1 \right] \cdot 2\pi - \varphi; \\ \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\bar{\epsilon} \bar{\mu}} \cdot z = \varphi; \end{cases} \quad (12)$$

$$\sqrt{\bar{\epsilon} \bar{\mu}} = \lambda \cdot \frac{1}{z} \left[\text{ent} \left(\frac{z}{\lambda} \sqrt{\epsilon \mu} \right) + 1 \right] - \sqrt{\epsilon \mu}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что при толщине покрытия $z = 2 \cdot 10^{-3}$ м, длине волны $\lambda = 3 \cdot 10^{-2}$ м, проницаемостях $\epsilon = \mu = 10$ требуемое для компенсации набега фазы значение произведения $\bar{\epsilon} \bar{\mu}$ можно найти, решив уравнение

$$\text{ent} \left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}} \sqrt{10^2} \right) = 0. \quad \text{Тогда получаем искомое произведение: } \sqrt{\bar{\epsilon} \bar{\mu}} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot 1 - 10 = 5 \Rightarrow \bar{\epsilon} \bar{\mu} = 25.$$

Если же требуется обеспечить одинаковый сдвиг по фазе в средах с потерями и без потерь, не совпадающих пространственно и имеющих неодинаковую толщину, то параметры среды без потерь при этом определяются по формуле

$$\bar{\epsilon} \bar{\mu} = \epsilon \mu \cdot \frac{z^2}{z^2}, \quad (14)$$

где z — толщина соответствующего покрытия.

Коэффициент потерь поля в толще радиоматериала K'' (в согласованной среде), согласно (10), (5), (6) и (1), равняется

$$\begin{aligned} K'' &= -I_m \dot{K} = \frac{\omega}{2c} \sqrt{\epsilon \mu} \left(\frac{\sigma_\epsilon}{\omega \epsilon_0 \epsilon} + \frac{\sigma_m}{\omega \mu_0 \mu} \right) = \\ &= 120 \pi \sigma_\epsilon \quad (1/\text{м}). \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) следует, что для согласованной среды с потерями коэффициент потерь не зависит от проницаемостей материала. Однако это утверждение несправедливо, например, для сегнетоэлектриков, омические потери в которых на переполяризацию (под действием поля) электрических доменов пропорциональны, в частности, диэлектрической проницаемости, а в целом — площади петли гистерезиса сегнетоэлектрика. Аналогичное замечание касается и магнетиков, омические потери в которых на вихревые токи и на перемагничивание также пропорциональны магнитной проницаемости. В указанной ситуации потери, обусловленные переполяризацией и перемагничиванием, как известно, существенно выше других потерь в сегнетоэлектриках и магнетиках.

Из (15) следует также, что для обеспечения значительного ослабления поля в согласованной среде с потерями при толщине слоя радиоматериала, например, $z=2$ мм, требуется его удельная проводимость, соизмеримая с несколькими сименсами на метр. Действительно, при $\sigma_3=5$ См/м, с учетом (15), находим показатель степени затухания, равный $K_z=120\pi\sigma z=3,77$.

Такой по существу полупроводниковый уровень электрической проводимости радиоматериалов может быть достигнут, как показывает опыт, при применении (в качестве целесообразных наполнителей материалов, преобразующих энергию поля в тепловую) сложных оксидов переходных металлов обращенного типа, поскольку именно такие материалы являются магнитными полупроводниками с весьма низким уровнем энергии активации и, следовательно, с высокой чувствительностью, малым временем релаксации и широким динамическим диапазоном изменения интенсивностей входных воздействий электромагнитного поля [1].

Кратко обсудим особенности технологии синтеза электромагнитных полупроводников-наполнителей для получения никель-кобальтового соединения $\text{NiCo}_2\text{O}_4=\text{Ni}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$, сложного оксидно-соединения переходных металлов.

Никель-кобальтовый оксид NiCo_2O_4 — магнитный материал, обладающий в СВЧ-диапазоне значительной электрической проводимостью. Технология его синтеза направлена на обеспечение такого уровня обращенности этого соединения, при котором трехвалентные катионы кобальта занимали бы часть октаэдрических позиций его элементарной молекулярной ячейки, а другая часть таких позиций была бы занята двухвалентными катионами никеля. Не менее существенно влияет на конечные свойства такого оксида уровень его нестехиометрии (несоответствия формульному составу) по катионам никеля, кобальта и по анионам кислорода, т. е. недостаток и избыток ионов приводят к деформациям кристаллической решетки, которые существенно определяют электромагнитные свойства синтезированного материала.

Соизмеримость ионных радиусов катионов кобальта и никеля обеспечивает высокую степень обращенности этого соединения, что является условием придания ему полупроводниковых свойств. Малые ионные радиусы двух- и трехвалентных катионов (никеля и кобальта) способствуют высокой под-

вижности носителей заряда при их диффузионном перескоке с катиона на катион, тем самым имеет место необычно малый уровень энергии активации носителей заряда, составляющий десятые и даже сотые доли электрон-вольт. Малый уровень магнитной вязкости (инерции) этого материала проявляется в малом значении времени релаксации, т. е. времени изменения направления ориентации магнитных спин-спиновых и спин-орбитальных моментов под действием электромагнитного поля. Эффективность взаимодействия этого материала с полем объясняется соизмеримостью времени релаксации (которое пропорционально $\tau\sim\exp(E/kT)\leq 10^{-9}$ с, где E — энергия активации, k — постоянная Больцмана, T — температура по Кельвину) с периодом колебаний электромагнитного поля.

Указанные преимущества никель-кобальтового оксида могут реализоваться лишь при соблюдении специальных условий его синтеза. Возможно, потому это соединение в природе не встречается (в отличие, например, от феррит-ферритового), а в практике применяется редко. Даже в литературе его свойства и применение практически не упоминаются.

Опыт работы с этим оксидом позволяет реализовать с помощью термохимической реакции существенно более простую технологию получения этого наполнителя для радиоматериалов, чем известные. При этом главное преимущество заключается в быстром получении этого материала-наполнителя в произвольных количествах, с воспроизводимыми и устойчивыми электромагнитными свойствами.

Технология получения состоит в спекании в присутствии кислорода воздуха во вращающейся печи (реакторе) гидроокисей никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$. Вращение реактора способствует более полному и интенсивному разложению простых оксидов и улучшению условий взаимодействия атомов никеля, кобальта и кислорода при образовании кристаллической решетки шпинели.

Регулирование нестехиометрии по катионам никеля и кобальта обеспечивается при этом изменением весового соотношения между загружаемыми в реактор порошкообразными гидроокисями никеля и кобальта. Регулирование нестехиометрии шпинели по кислороду осуществляется дозированной присадкой, например, технического углерода, загружаемого в виде смеси с гидроокисями до нагрева реактора.

Такая технология имеет преимущества перед известными (например, перед методом химического соосаждения солей металлов никеля и кобальта или гидроокисей этих металлов) не только по качеству получаемого материала (имеется в виду воспроизводимость и устойчивость требуемых электромагнитных свойств), но и по сложности и времени синтеза. При применении метода осаждения общее время соосаждения, промывки, фильтрации, сушки и измельчения готового материала занимает целую неделю.

Эффективной связующей основой для радиоматериалов считаются пластические материалы на основе эпоксидных смол, обеспечивающие стойкость покрытий к длительному пребыванию во влажной теплой атмосфере, при перепадах температуры от

–50°С до +250°С. К таким связующим относятся, прежде всего, кремнийорганические смолы. Однако применяемые в промышленности составы покрытий на основе смол обычно содержат растворитель. При сушке покрытия растворитель испаряется, оставляя микропоры, которые ухудшают влагозащитное действие покрытия. По этой причине даже покрытия на основе кремнийорганических смол оказываются влагонепроницаемыми.

С целью ускорения процесса отверждения эпoxикремниевых смол в отверждающую систему добавляют активный разбавитель УП-616 (крезилглицидиловый эфир). Добавление этого эфира в концентрации до 10 мас. ч. позволяет существенно увеличить скорость отверждения эпoxикремниевых смол.

В качестве быстротвердеющей связующей основы для покрытий целесообразно применять акрилоксид. Он представляет собой самотвердеющую пластмассу на основе акриловой и эпoxидной смол, типа "порошок—жидкость". После смешения порошка и жидкости (50 мас. ч. жидкости на 100 мас. ч. порошка) масса сохраняет пластичность, обеспечивающую изменение формы поверхности в течение 1,5—2,0 мин. Отверждение материала происходит при комнатной температуре в течение 8—10 мин, что является особенно удобным при проведении опытно-исследовательских работ, а также при изготовлении многослойных радиоматериалов.

Ясно, что высокие эксплуатационные свойства таких материалов, а именно, термостойкость, влагостойкость, нетоксичность, адгезионные, механические (прочностные) свойства и малая толщина и плотность — все это не может быть реализовано неким единственным связующим с универсальными свойствами. Это означает, что конкретные эксплуатационные условия определяют требуемый перечень эксплуатационных характеристик, которыми должны обладать конкретные связующие основы, выбираемые из альтернативных.

В настоящее время все большее распространение получают составы покрытий без растворителей. При этом возможно получение дополнительных преимуществ:

- 1) требуемая толщина покрытий при однократном нанесении;
- 2) отсутствие пор в покрытии (образование твердой пленки происходит не за счет удаления растворителя, а прежде всего за счет внутренней сшивки эпoxиполимера);
- 3) сокращение технологического процесса; нет необходимости в нанесении нескольких слоев и высушивании промежуточных слоев покрытия;
- 4) малая усадка покрытия, стабильность размеров;
- 5) уменьшение пожароопасности производства и улучшение санитарно-гигиенических условий труда при изготовлении покрытий.

В качестве недостатков таких материалов следует отметить следующее.

Стоимость составов без растворителей выше, чем с растворителями. Однако результирующая стоимость покрытия (без растворителя) той же толщины может оказаться заметно ниже за счет существенного сни-

жения трудоемкости процесса нанесения такого покрытия.

Для получения низковязких эпoxидных композиций без растворителя применяют смолы типа диглицидиловых эфиров карбоновых кислот (например, диглицидилфталат) в сочетании с низковязкими отвердителями. Для снижения вязкости в композицию вводят до 30% активных разбавителей или низковязких моно- и диэпoxидных соединений, которые легко соотносятся с основными эпoxисмолами.

В случае если покрытие должно эксплуатироваться в особо жестких температурных условиях, превышающих 1000°С, с перепадами температуры, — наиболее подходящей связующей основой является керамика на основе слоистых силикатов-каолинитов в виде $\{Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8\}$.

В то же время покрытия на основе керамики-каолинов по эластичности, плотности, по влагостойкости явно проигрывают покрытиям на основе, например, термоэластопластов и полиорганосилоксанов. Последние обладают высокими защитными свойствами, низким водопоглощением, стабильностью свойств в широком интервале температур, довольно высокой термостойкостью (до 350—400°С). Наряду с этим им свойственны недостаточно высокие физико-механические показатели.

Улучшение эксплуатационных показателей достигается путем модификации, например, полиорганосилоксанов алкидными или эпoxидными олигомерами, в частности, полиметилфенилсилазоборксановой смолой в толуоле. Модификатор обычно добавляют на стадии поликонденсации либо непосредственно к готовому раствору кремнийорганосилоксана в толуоле. Химическое взаимодействие между компонентами в этом случае происходит лишь в процессе отверждения на подложке. Модификация способствует значительному (в 3—5 раз) снижению температуры, при которой достигается высокая твердость покрытия.

В заключение необходимо отметить некоторые основополагающие моменты, без учета которых получение эффективного радиоматериала может оказаться проблематичным.

- 1) Несмотря на весьма широкую область применения радиозащитных, экранирующих материалов, преобразующих электромагнитную энергию в тепловую, и, следовательно, несмотря на широкий диапазон конкретных требований к таким материалам, во всех практически важных случаях неизменными остаются такие требования как малый уровень коэффициента отражения (менее –20 дБ); малый уровень коэффициента прохождения (менее –10 дБ/мм); частотная широкополосность; широкий рабочий диапазон температур; высокая влагостойкость; механическая прочность; низкий уровень доли реакционноспособных областей; нетоксичность при нагреве.

2) Качество изготовленного покрытия, т. е. его радиофизические и эксплуатационные свойства, в решающей степени зависят не только от свойств наполнителя и связующего (при всем определяющем значении этого факта), но и от квалификации как разработчика радиоматериалов, так и изготовителя, от их

умения найти целесообразный компромисс между требованиями, с одной стороны, высокого уровня радиофизических свойств, а с другой стороны, высокого уровня эксплуатационных показателей, поскольку это — всегда противоречивые требования. Известно, что чем выше концентрация наполнителя при конкретной его дисперсности, тем лучше радиофизические показатели, однако тем хуже показатели механической прочности, выше доля реакционноспособных областей покрытия, ниже устойчивость покрытия к эксплуатации во влажной среде.

3) Многослойные радиоматериалы позволяют реализовать наиболее высокие уровни и радиофизических, и эксплуатационных показателей, однако требуют больших затрат времени на изготовление, поскольку нанесение последующего слоя осуществляется лишь после отверждения предыдущего. Этот недостаток целесообразно преодолевать применяя высокочастотный нагрев отверждаемой смеси наполнителя и связующего. При этом процесс отверждения ускоряется в сотни раз, а доля реакционноспособ-

ных областей композита уменьшается примерно в четыре раза [8].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Демьянчук Б. А. Принципы и применения микроволнового нагрева.— Одесса: Черноморье, 2004.
2. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах.— М.: Мир, 1991.
3. ГОСТ 12.1.006–76. Предельно допустимые нормы плотности потока энергии электромагнитных полей.
4. ОСТ 4ГО. 054.102. Поглотители высокочастотной энергии.
5. Хиппель А. Р. Диэлектрики и волны.— М.: Изд-во иностр. литер., 1960.
6. Демьянчук Б. А. Коэффициент преобразования электромагнитной энергии в тепловую в кусочно-однородной среде с градиентом потерь // Сб. науч. трудов ОИСВ.— 2003.— № 8.— С. 36—40.
7. Демьянчук Б. А. Многокритериальное сопоставление экранирующих композитных преобразователей электромагнитной энергии в тепловую // Там же.— 2004.— № 9.— С. 31—38.
8. Штурман А. А., Черкашин А. Н. Ускоренное отверждение эпоксидных композитов в поле ТВЧ // Пластические массы.— 1987.— № 6.— С. 38—41.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ