

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

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

Дата поступления в редакцию
13.03 2007 г.

Оппоненты к. х. н. О. Я. МРУЗ,
И. М. СЫВОРОТКА
(НПП «Карат», г. Львов)

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ОКСИДОВ — НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАДИОМАТЕРИАЛОВ

Обсуждаются особенности технологии синтеза дисперсных оксидов переходных металлов системы Ni—Co. Описаны их электрофизические свойства и перспективы применения в качестве наполнителей радиоматериалов.

Широкое распространение дисперсных ферромагнетиков-шпинелей — химически сложных оксидов типа $A^{2+}R_2^{3+}O_4$ (A^{2+} — Mg, Fe, Ni; R^{3+} — Fe, Al, Cr, Co) в качестве наполнителей для радиоматериалов в настоящее время ограничивается технологическими сложностями. Так, технология получения никель-кобальтовой шпинели методом химического соосаждения солей металлов никеля и кобальта (или гидроокисей этих металлов) не удовлетворяет потребностям практики из-за своей сложности и продолжительности синтеза (общее время соосаждения, промывки, фильтрации, сушки и измельчения материала занимает целую неделю [1]).

Настоящая работа посвящена обсуждению возможностей синтеза шпинелей системы Ni—Co с высокой электропроводностью в необходимом количестве методом термохимической реакции восстановления в углеродной среде в течение нескольких часов, а также исследованию перспективности их применения в качестве наполнителей радиоматериалов.

Основными достоинствами таких наполнителей являются:

- высокая чувствительность к электромагнитному полю в широком диапазоне частот;
- широкий динамический диапазон допустимых мощностей воздействия электромагнитного поля;
- устойчивость свойств в процессе эксплуатации.

Согласованность времени релаксации (перемагничивания) материала τ с периодом колебаний электромагнитного поля $T_{\Pi} = 2\pi/\omega$ является необходимым условием для обеспечения интенсивных электромагнитных потерь в материале на перемагничивание его магнитных доменов.

Однако для существенного ослабления электромагнитных колебаний при их распространении в радиоматериалах, созданных на основе шпинелей, только этой особенности шпинелей недостаточно, поскольку потери поля на перемагничивание в ферро-

магнитных материалах пропорциональны площади петли гистерезиса доменов. Так как рассматриваемые материалы обладают малым временем перемагничивания, т. е. малым значением энергии активации, у них петля гистерезиса является сжатой по оси абсцисс и, следовательно, имеет малую площадь. Это означает, что для создания достаточных условий для эффективного ослабления поля в материале необходимо повышать концентрацию мелкодисперсных доменов шпинели, имеющих малую магнитную вязкость. Таким образом, наличие в материале большого количества малоинерционных доменов позволяет разрешить противоречие между необходимостью уменьшать инерционность доменов (а значит, и площадь их петли гистерезиса) и увеличивать диссипирующие свойства. Эти предположения подтверждаются и количественным анализом.

Изменение намагниченности ΔM (например при однократном скачкообразном изменении напряженности поля) в зависимости от времени t описывается формулой [2, с. 550]

$$\Delta M(t) = (M_{\infty} - M_0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),$$

где M_0, M_{∞} — значения намагниченности в начальный момент и в установившемся состоянии;

τ — время релаксации, константа, характеризующая скорость процесса перемагничивания (в разных материалах может иметь величину 10^{-9} с и более).

Магнитная вязкость в материалах рассматриваемого класса уменьшается, видимо, за счет термофлюктуационного механизма, т. е. тепловых флюктуаций, способствующих преодолению доменными стенками энергетических барьеров в магнитных полях, меньших критического уровня поля.

Известно, что время релаксации количественно определяется прежде всего энергией активации E вещества и равняется [2, с. 551]

$$\tau = \tau_{\infty} e^{\frac{E}{kT}}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана;

T — температура, К;

τ_{∞} — время релаксации при $T \rightarrow \infty$.

При этом действительная и мнимая части комплексной относительной магнитной проницаемости

шпинели μ описываются формулами, являющимися функциями частоты колебаний поля ω и времени релаксации [2, с. 561; 3, с. 330]:

$$\begin{aligned} \mu' &= 1 + \chi^m (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}; \\ \mu'' &= \chi^m \omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где χ^m — магнитная восприимчивость материала.

Значение коэффициента затухания волны в ферромагнитной среде с поглощениями зависит от $\dot{\mu} = \mu' + i\mu''$ и равняется

$$K'' = -I_m \left\{ \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 (\mu'^2 + \mu''^2)} \cdot \exp\left(-\frac{i}{2} \arctg \frac{\mu''}{\mu'}\right) \right\}, \quad (3)$$

где I_m — знак мнимой части комплексного числа; $\epsilon_0(\mu_0)$ — диэлектрическая (магнитная) проницаемость вакуума.

Учитывая величину энергии активации (доли эВ) и время релаксации ($\tau=10^{-9}$), полагая, что $\chi^m=10^3$, по формуле (3) в соответствии с (2) и (1) для $\omega=10^9$ получим [4, с. 244]:

$$\begin{aligned} K'' &= 10^9 \sqrt{\frac{1}{36\pi} \cdot 10^{-9} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \left(\frac{10^6}{4} + \frac{10^6}{4}\right)} \times \\ &\times \sin \frac{1}{2} \arctg 1 \approx 10^3. \end{aligned}$$

Значение K'' , наряду с длиной пути z , пройденного волной в материале, является, как известно, показателем степени множителя ослабления в формуле для плотности потока энергии в материале. Такое значение коэффициента затухания в шпинели может обеспечить ослабление в e раз электромагнитного поля, определяемое множителем $\exp(-K''z)$, даже при толщине покрытия, равной 1,0 мм, за счет потерь энергии поля на перемагничивание доменов шпинели.

Но не менее существенным оказывается и ослабление поля в шпинели за счет омических потерь на вихревые токи в связи с высокой концентрацией и подвижностью ($10-10^2$ м²/(В·см)) носителей зарядов в шпинели, что является причиной высокой удельной электрической проводимости этого материала.

Структура ферромагнитных наполнителей рассматриваемого типа определяет, как известно, их важные свойства.

Синтез соединений, имеющих разновалентные катионы в октаэдрических подрешетках элементарной ячейки, обеспечивает получение наполнителей с удельной электропроводностью, равной 10^2 См/см и более. Это позволяет создавать балластные покрытия с требуемыми свойствами даже при 30%-ном наполнении связующей основы, например полимерной, а также покрытия с коэффициентом прохождения волны -10 дБ/мм и менее.

Требуемые полупроводниковые высокочастотные свойства этих ферромагнитных неметаллов определяются особенностями кристаллической структуры, реализуемой в процессе синтеза. Шпинель NiCo₂O₄

кристаллизуется в кубическую структуру, характеризующую плотной упаковкой ионов — анионов кислорода O²⁻ с двухвалентными и трехвалентными катионами, распределенными в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках в зависимости от режима технологии синтеза структуры.

Шпинель с магнитоупорядоченной структурой (нормальная) относится, как известно, к магнитным диэлектрикам. Такие ферромагнетики при температуре 300 К имеют весьма низкую удельную электропроводность, равную $10^{-7}-10^{-5}$ См/см. Шпинель, у которой в результате синтеза 8 двухвалентных катионов (Ni) занимают исключительно октаэдрические положения, а 16 трехвалентных катионов (Co) расположены наполовину в тетраэдрических, наполовину в октаэдрических подрешетках, имеет удельную электропроводность (при 300 К) $10-10^2$ См/см. Такие ферриты-шпинели являются, как известно, магнитными полупроводниками, активно диссипирующими энергию электромагнитного поля.

В процессе синтеза конечный результат разложения гомогенной смеси гидрооксидов Ni(OH)₂ и Co(OH)₂ в тигле муфельной печи и образования обращенного соединения NiCo₂O₄ в присутствии восстановителя-углерода зависит от условий протекания процесса — предельной температуры нагрева, скорости наращивания температуры и режима охлаждения продукта синтеза. При этом чем выше степень обращенности шпинели, тем выше ее электропроводность, что особенно важно при применении ее в качестве наполнителя радиоматериалов, т. е. при взаимодействии с электромагнитными полями заранее неизвестной, в том числе малой, интенсивности.

При взаимодействии шпинели с электромагнитным полем реализуется сильная направленная в пространстве ковалентная связь между близко расположенными разновалентными катионами. В результате перескоков носителей тока между разновалентными катионами, а также за счет резонансного и релаксационного смещения границ магнитных доменов и вращения спинов внутри доменов, уровень энергии активации такой шпинели составляет около 0,1 эВ. Все это обуславливает малое время релаксации материала, которое оказывается соизмеримым с периодом колебаний электромагнитного поля, воздействующего на среду композитного материала с наполнителем-шпинелью. Тем самым достигается приемлемая электропроводность радиоматериалов на сверхвысоких частотах.

Наличие в шпинели разноименных катионов, а также наличие разноудаленных катионов, располагающихся в октаэдрической подрешетке (из-за избытка количества катионных вакансий, размещающихся в шпинели в результате синтеза) — все это способствует расширению полосы частот электромагнитного поля, эффективно диссипируемого в таких материалах. Заметим, что широкополосность наполнителя является условием широкополосности радиоматериалов для покрытий.

Наконец, еще одно полезное свойство обнаруживают шпинели — широкодиапазонность (динамиче-

ская) за счет их незонной (ненасыщаемой) полупроводниковой проводимости.

Таким образом, применение шпинелей в качестве наполнителей для радиоматериалов обеспечивает высокую чувствительность, требуемую высокую электропроводность, широкополосность и большой динамический диапазон — характеристики, нечасто встречающиеся одновременно в одном оксидном соединении.

Отметим также, что удельная электропроводность обсуждаемого наполнителя зависит не только от степени обращенности оксидного соединения, но и от величины его удельной поверхности, которая обратно пропорциональна размеру его частиц (обычно $\bar{r} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ м и менее).

Технология получения никель-кобальтового оксида $NiCo_2O_4 = Ni^{2+}Co_2^{3+}O_4$ состоит в спекании во вращающемся реакторе гидроокисей никеля и кобальта в присутствии кислорода воздуха. Вращение реактора способствует интенсивному и гомогенному разложению этих гидроокисей и улучшению условий взаимодействия атомов никеля, кобальта и кислорода при образовании кристаллической решетки шпинели.

Обеспечение стехиометрии по катионам никеля и кобальта обеспечивается при этом строгим весовым соотношением между загружаемыми в реактор порошкообразными гидроокисями никеля и кобальта. Регулирование стехиометрии шпинели по кислороду осуществляется дозированным применением углерода, загружаемого в реактор в смеси с гидрооксидами до его нагрева [4, с. 274].

Регулирование дисперсности синтезируемого наполнителя путем изменения максимального значения температуры термохимической реакции способствует регулированию магнитных свойств наполнителя, а следовательно, способствует решению задач согласования волновых сопротивлений на границе раздела радиоматериала и воздушной среды.

В процессе экспериментальной отработки технологии синтеза шпинели компоненты — гидроксиды никеля и кобальта брались с учетом молярной массы в соотношении 1:2. Для лучшего вымешивания смеси компоненты предварительно сушились при температуре 150°C. Начальная температура синтеза варьировалась от 300°C путем наращивания на 25—50°C в процессе поиска оптимального ее значения.

Фазовый состав продукта (образование обращенной шпинели $NiCo_2O_4$) контролировался методом рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра УМ-1.

Контроль электропроводности синтезированного продукта осуществлялся при температуре 20°C с применением прессования в диэлектрической пресс-форме путем сжатия порошка с максимальным давлением 125 кгс/см² до момента прекращения изменения сопротивления, измеряемого электронным омметром Ш-300. Сравнение уровней электропроводности образцов осуществлялось при одинаковой массе их навесок.

Экспериментальные результаты исследований параметров радиоматериалов со шпинелью в качестве наполнителя представлены на рис. 1—4.

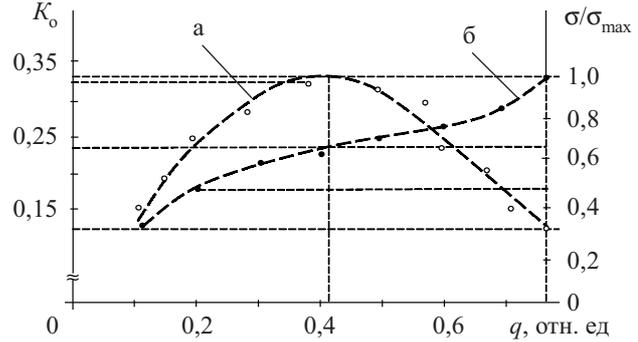


Рис. 1. Экспериментальные зависимости коэффициента отражения (а) и удельной электропроводности (б) радиоматериала на полимерной (термоэластопластовой) основе от концентрации наполнителя

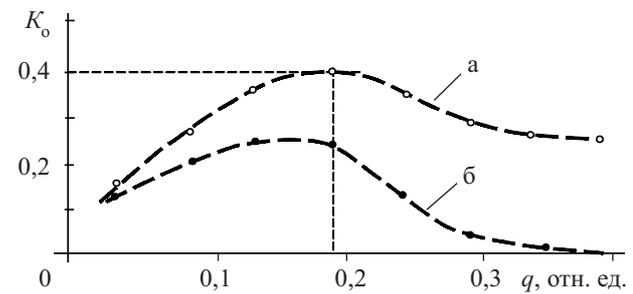


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента отражения радиоматериала на метакаолиновой основе от концентрации наполнителя:

а — до обжига образца; б — после обжига при температуре 750°C

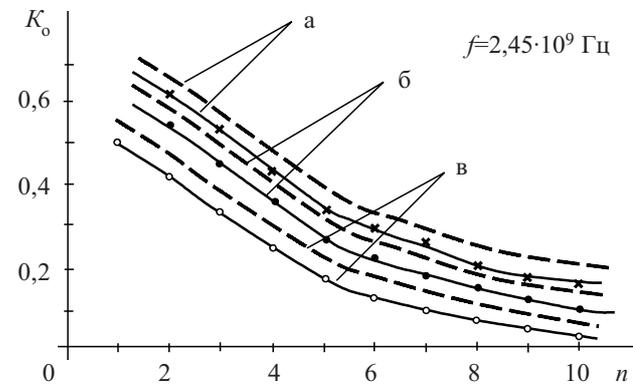


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения от количества слоев радиоматериалов на метакаолиновой (а), кремнийорганичесилосановой (б) и термоэластопластовой (в) основе:

--- верхняя граница ожидаемых значений рассчитанного K_0 ; — фактические значения K_0 , измеренные с помощью панорамного измерителя Р2-56

Из представленных на рис. 1 и 2 зависимостей видно, что при массовой концентрации наполнителя $q=0,4 \dots 0,3$ отн. ед. проявляется перколяционный эффект увеличения скорости нарастания электропроводности σ . При этом уменьшается коэффициент отражения электромагнитных колебаний от поверхности радиоматериала K_0 за счет улучшения условий согласования волновых сопротивлений.

Зависимости на рис. 3 и 4 показывают, что при применении шпинели в составе многослойных ра-

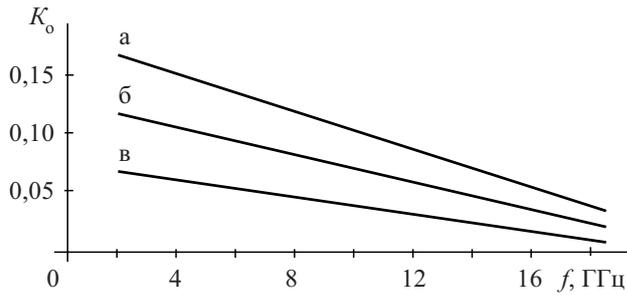


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения от частоты колебаний поля для радиоматериалов на различной основе (а, б, в — см. на рис. 3, измерители P2-56, -61, -67)

диоматериалов коэффициент отражения поля уменьшается при увеличении количества слоев n с градиентом концентрации наполнителя, а также с увеличением частоты колебаний поля f .

Проведенные исследования показали, что оксиды переходных металлов со структурой шпинели обращенного типа, синтезированные путем термохимической реакции восстановления в углеродной сре-

де, имеют приемлемые электромагнитные свойства и применимы в качестве наполнителей радиоматериалов-композитов в широком диапазоне частот.

Варьирование температурных и временных параметров синтеза позволяет получать с высокой производительностью наполнители, отличающиеся дисперсностью, магнитными и электропроводящими свойствами. Это способствует упрощению, как правило, сложного процесса согласования волновых сопротивлений на границе раздела сред воздуха и композита.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Демьянчук Б. А., Полищук В. Е. Материалы для преобразования электромагнитной энергии в тепловую: требования, технология // Технология и конструирование в электронной аппаратуре (ТКЭА).— 2006.— № 5.— С. 31—35.
2. Физическая энциклопедия. Т. 2. / Под ред. А. М. Прохорова.— М.: Сов. энциклопедия, 1990.
3. Хиппель А. Р. Диэлектрики и волны.— М.: Изд-во иностр. литер., 1960.
4. Демьянчук Б. А. Принципы и применения микроволнового нагрева.— Одесса: Черноморье, 2004.

НОВЫЕ КНИГИ

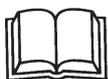
НОВЫЕ КНИГИ



Зелкин Е. Г. Решение дифференциальных уравнений в частных производных эллиптического типа применительно к задачам теории электромагнитного поля.— М.: САЙНС-ПРЕСС, 2006.— 80 с.

Рассмотрен метод решения дифференциальных уравнений в частных производных эллиптического вида на основе их расщепления на совместную систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений, где $P(x, y)+Q(x, y)=f(x, y)$; определены функции P и Q , обеспечивающие совместность системы и условия преобразования исследуемого уравнения в эквивалентное ему обыкновенное дифференциальное уравнение одного переменного. Установлены свойства интегрирующих множителей уравнения и их связи с решением исследуемого уравнения. Исследованы уравнения вида с параметром y и установлены свойства p и q , при которых это уравнение преобразуется в уравнение одного переменного без параметра. Результаты могут быть использованы при решении широкого класса задач электродинамики, акустики и в других разделах современной физики.

НОВЫЕ КНИГИ



Кардашев Г. А. Виртуальная электроника: компьютерное моделирование аналоговых устройств.— М.: Горячая линия—Телеком, 2007.— 260 с.

Дается введение в схемотехническое моделирование аналоговых электронных устройств на компьютере. Моделирование выполняется без формул на языке схем и графиков с использованием наиболее простых и популярных программ и Micro-Cap. Подробно рассматривается методика компьютерного моделирования более 150 простейших схем и приводятся соответствующие результаты в виде screen shot (экранных снимков). Изложение сопровождается необходимыми советами по применению программ. Поясняется смысл используемых научно-технических терминов и приводятся короткие этимологические и исторические справки. Разбираются парадоксы, возникающие при моделировании реальных устройств. Рассматривается компьютерное моделирование ряда аналоговых устройств, которые могут быть изготовлены самостоятельно из электронных наборов и модулей комплектов «Мастер КИТ».

Для широкого круга читателей.