

06 Микроволновые свойства композита с высоким содержанием микрочастиц карбонильного железа различных марок

© А.В. Номоев, Б.З. Гармаев, Е.Б. Атутов, Е.Ю. Коровин, И.А. Южаков, Д.Г. Цыдыпов

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия
E-mail: nomoevav@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 сентября 2024 г.
В окончательной редакции 16 декабря 2024 г.
Принято к публикации 17 декабря 2024 г.

Представлены результаты экспериментов по получению конструкционного радиоматериала, перспективно-го для защиты радиоэлектронной аппаратуры с повышенным (более 80 mass%) содержанием микропорошков карбонильного железа различных марок в силиконовом компаунде. Измеренные значения комплексной магнитной проницаемости в интервале частот 0.1–6 GHz значительно превышают известные при более низком содержании микропорошков. Самые высокие коэффициенты поглощения наблюдаются у созданного композита с содержанием 88.9 mass% микропорошка марки P10.

Ключевые слова: радиопоглощение, карбонильное железо, комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости, гистерезис.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60158.20130

Разработка радиопоглощающих материалов для защиты радиоэлектронной аппаратуры и снижения отражений электромагнитных волн в различных диапазонах частот является актуальной задачей [1]. Радиопоглощение на сверхвысоких частотах (СВЧ) различных частиц, обладающих магнитными свойствами, как в отдельности, так и в сочетании с полимерами, проводящими и диэлектрическими нано- и микроструктурами, а также многослойных покрытий исследуется во многих работах [2–5]. Особенный интерес вследствие сочетания высокой намагниченности насыщения и электрической поляризуемости вызывают микрочастицы карбонильного железа (СІР), радиопоглощающие свойства которых изучаются длительное время [6–9].

Известно [10], что комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости являются ключевыми параметрами радиопоглощающего материала, поэтому их определение может выявить подходы к существенному повышению радиопоглощающих свойств композита. В работе [11] измерялись комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости композиционных материалов, изготовленных из полимерного связующего на основе фосфатированного СІР (P100Ф-2), в диапазоне частот от 0.1 до 39 GHz. В этой публикации изучена зависимость от концентрации наполнителя (от 3.3 до 40.3 vol.%) для композитов и установлено, что статическая диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость композитов логарифмически растут с увеличением процента наполнения, мнимая часть магнитной проницаемости растет вплоть до значения 1.2. Комплексная магнитная проницаемость композита Fe-SiO₂+ парафиновая матрица с наполнением 20 vol.% при частотах до 20 GHz определялась в [12], ее мнимая часть не превышает значения 0.5.

В целом СІР в композитах продемонстрировали хороший потенциал для поглощения СВЧ-радиоволн. Необходимы дальнейшие исследования для разработки эффективных поглотителей в конкретных диапазонах частот и практического применения.

Одним из подходов к росту поглощения является увеличение содержания СІР в композите. Композит, состоящий из хлорированного полиэтилена (СРЕ) и СІР, изготовлялся экструдированием смеси с последующим пропусканием через два валька, показал снижение потерь на отражение (весовое отношение СІР:СРЕ изменялось от 81 до 94 mass% СІР) в области 2–18 GHz. Однако измерений комплексных показателей проницаемостей композитов не проводилось [13]. У композита, состоящего из силиконовой резины и СІР с содержанием 50–80 mass%, изготовленного под давлением 15.5 МПа, увеличилось поглощение с ростом концентрации СІР с 50 до 70 mass%, но не изменилось при 80 mass% [14]. В опубликованной в 2021 г. обзорной публикации [15] о поглощающих свойствах композитов с СІР с большой концентрацией делается вывод о необходимости определения оптимального процента СІР для получения высокого поглощения. С помощью мешалки готовились образцы эпоксидной краски для покрытия военного оборудования с содержанием СІР 75–80 mass%, нанесенные на металлическую пластину. Радарные измерения затухания СВЧ-излучения в изготовленных образцах сравниваются с измерениями для эпоксидной краски без СІР, сообщается, что у образцов с 75 mass% затухание выше, чем при 80 mass% [8]. На возможные высокие значения комплексной магнитной проницаемости композитов с высоким содержанием СІР указывают теоретические, рассчитанные по дисперсионному уравнению значения при 100% содержании

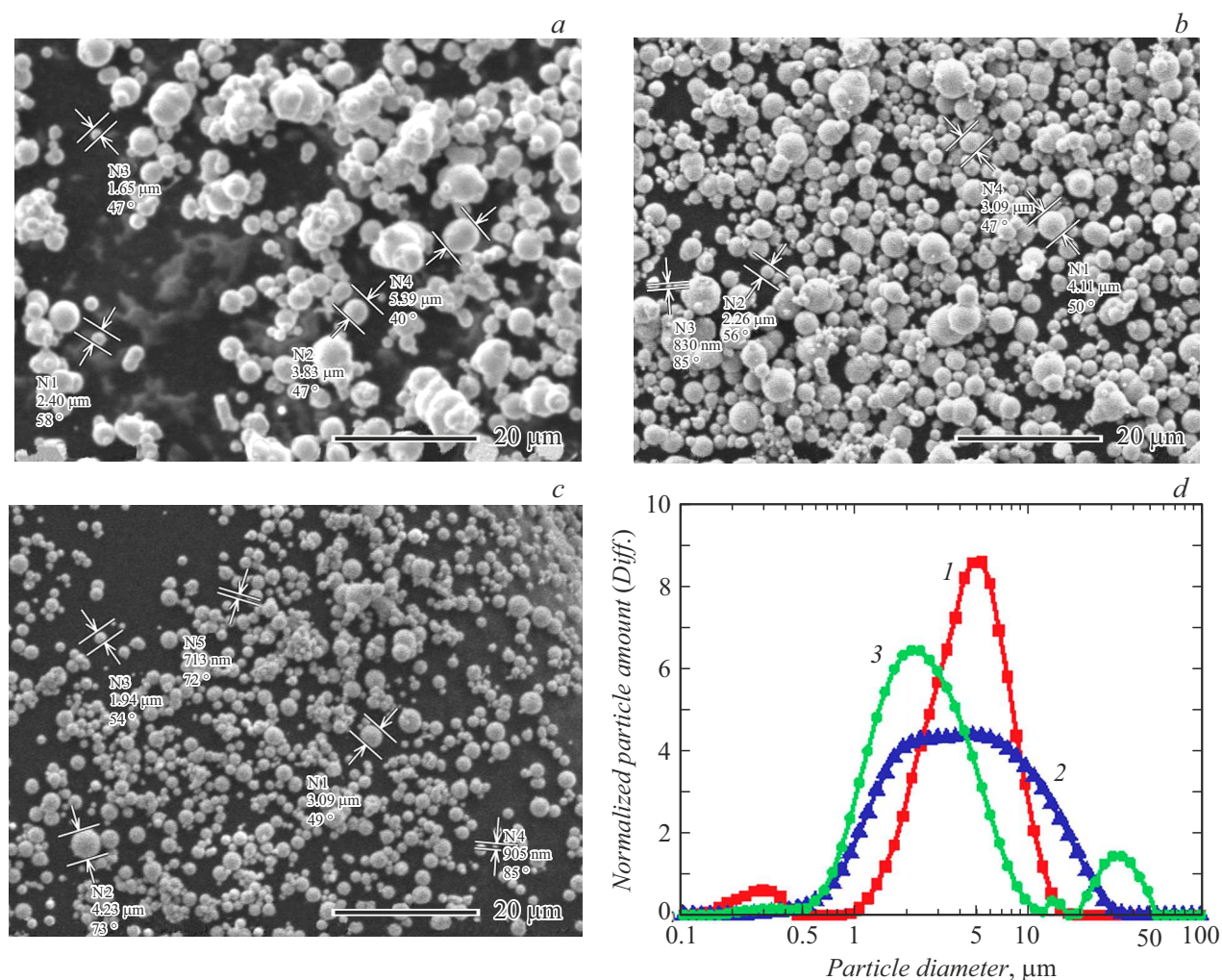


Рис. 1. СЭМ-изображения микропорошков карбонильного железа P10 (a), P20 (b), P100Φ-2 (c). d — распределение микрочастиц по размерам: P10 (1), P20 (2), P100-Φ2 (3).

(intrinsic value) [11]. По нашему мнению, публикаций по радиопоглощению композитов с высоким содержанием СР недостаточно, а полученные экспериментально величины комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов в основном не достигают значений, которыми могут обладать композиты с СР. Кроме того, остаются неизвестными сравнительные данные по радиопоглощению композитов с различными марками СР.

Наиболее вероятно, это обусловлено получением проводящих электрический ток образцов, что приводит к несогласованности импедансов и, как следствие, отражению электромагнитных волн при недостаточной концентрации связующего в композите, и технологическими препятствиями, возникающими при создании СР с высокими (более 80 mass%) концентрациями.

Таким образом, цель настоящей работы — разработка и исследование композитов с высоким (более 80 mass%) содержанием СР различных марок в силиконовом компаунде для выявления подходов к созданию

материала с повышенным поглощением радиоволн СВЧ-диапазона. Для этого были определены и сравнены размеры и форма микрочастиц, созданы такие композиты, определены коэффициенты отражения, прохождения и поглощения, а также измерены комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости композитов в диапазоне частот 0.1–6 GHz. Выбор силиконового компаунда в качестве диэлектрического материала обоснован следующими причинами: простая в технологическом отношении возможность размешивания микропорошка карбонильного железа в жидком виде до полимеризации и высокая пластичность сформированного компаунда, а диапазон частот обусловлен высокой востребованностью в настоящее время материалов с низким отражением электромагнитного излучения в радиоэлектронной аппаратуре, генерирующей СВЧ-излучение.

Определение эффективности взаимодействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с композитными материалами (прохождение, отражение, поглощение) осуществлялось векторным анализатором цепей (ВАЦ)

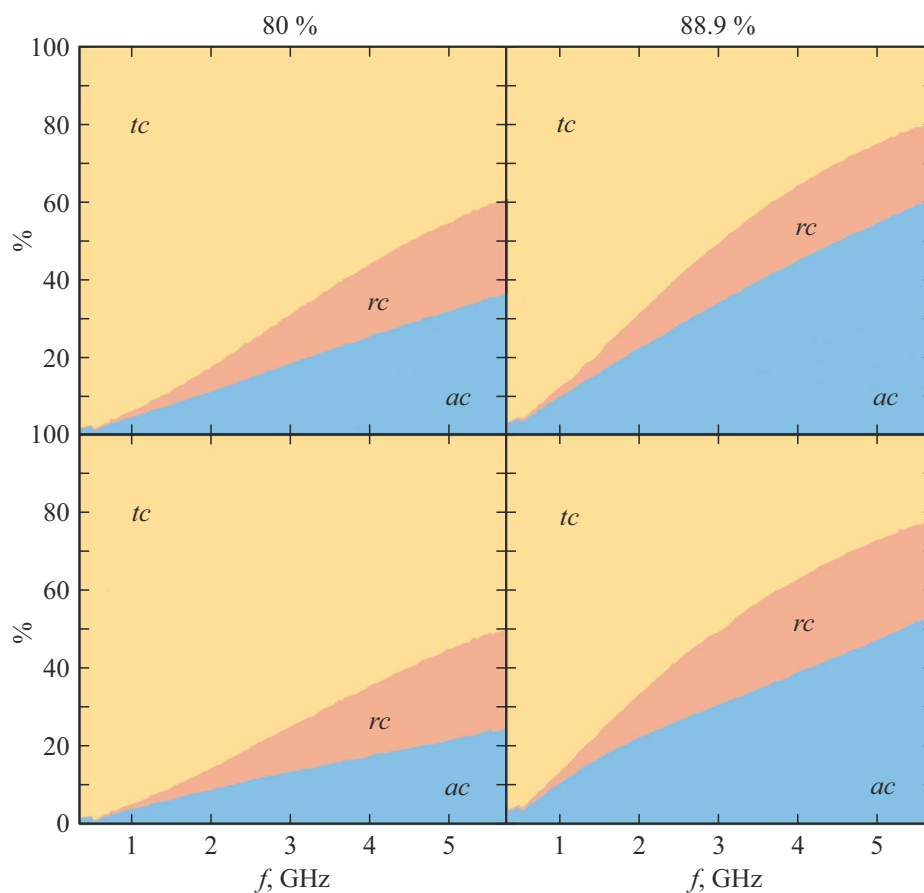


Рис. 2. Коэффициенты отражения, поглощения, прохождения электромагнитного излучения для силиконовой матрицы SilcoTin 25 с микропорошками P10 (верхний ряд), P20 (нижний ряд) и разным наполнением карбонильного железа; *ac*, *rc*, *tc* — обозначение областей, соответствующих поглощению, отражению и прохождению микроволнового излучения.

серии „Панорама“ P4226 (Микран, Россия). Производилась полная двухпортовая калибровка измерительного тракта набором калибровочных мер типа SOLT с фильтром промежуточной частоты 1 kHz.

Композиты изготавливались внесением двухкомпонентного силиконового компаунда на основе олова марки SilcoTin 25 (Химснабкомпозит, Россия) в порошок радиотехнического карбонильного железа широко используемых марок P10, P20 и фосфатированного СІР марки P100Ф-2 (ОАО Синтез, Россия) с последующим механическим смешиванием. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку, имеющую диаметр центральной жилы 3.05 mm и диаметр внешнего электрода 7 mm. Размеры и форма частиц карбонильного железа P10, P20, P100Ф-2 определены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JCM-6000 (JEOL Ltd, Япония) (рис. 1, *a–c*).

Средний диаметр микрочастиц по изображениям СЭМ: P10 — в интервале 2–4 μm , P20 — 1–3 μm , P100Ф-2 — 1–2 μm , форма частиц шарообразная. Распределение микрочастиц по размерам микропорошков в дистиллированной воде (для P10 и P100-Ф2 бимодальное, со средними размерами 3.8 и 2.7 μm соответствен-

но, для P20 с одним более пологим максимумом, со средним размером 3.8 μm) определялось анализатором размеров частиц SALD-7500 (Shimadzu, Япония) (рис. 1, *d*). Рентгенофазовый анализ порошков карбонильного железа показал, что все три микропорошка состоят из альфа-железа. Вязкая композиция помещалась в пресс-форму и подвергалась сжатию с давлением 10 МПа. Исследуемые образцы композитов вырезались пробойником из полученного композита в форме плоского кольца с внутренним диаметром 3 mm и внешним 6 mm, толщина изменялась в пределах 1.9 ± 0.2 mm. Электрический ток образцы проводят слабо, как показали измерения цифровым мультиметром DT-830B (Wenzhou Tosun Electric Co., КНР), сопротивление образцов не менее 1 М Ω на расстоянии между измерительными щупами 1 mm.

Результаты экспериментального исследования взаимодействия СВЧ-излучения с композитами, содержащими 80 и 88.9 mass% СІР, представлены на рис. 2, 3.

С увеличением содержания наполнителя начиная с 80 mass% коэффициент поглощения растет для всех образцов, а коэффициент отражения приблизительно остается неизменным. Особенно высокий рост коэффициента поглощения (до 60 % при частоте 6 GHz и

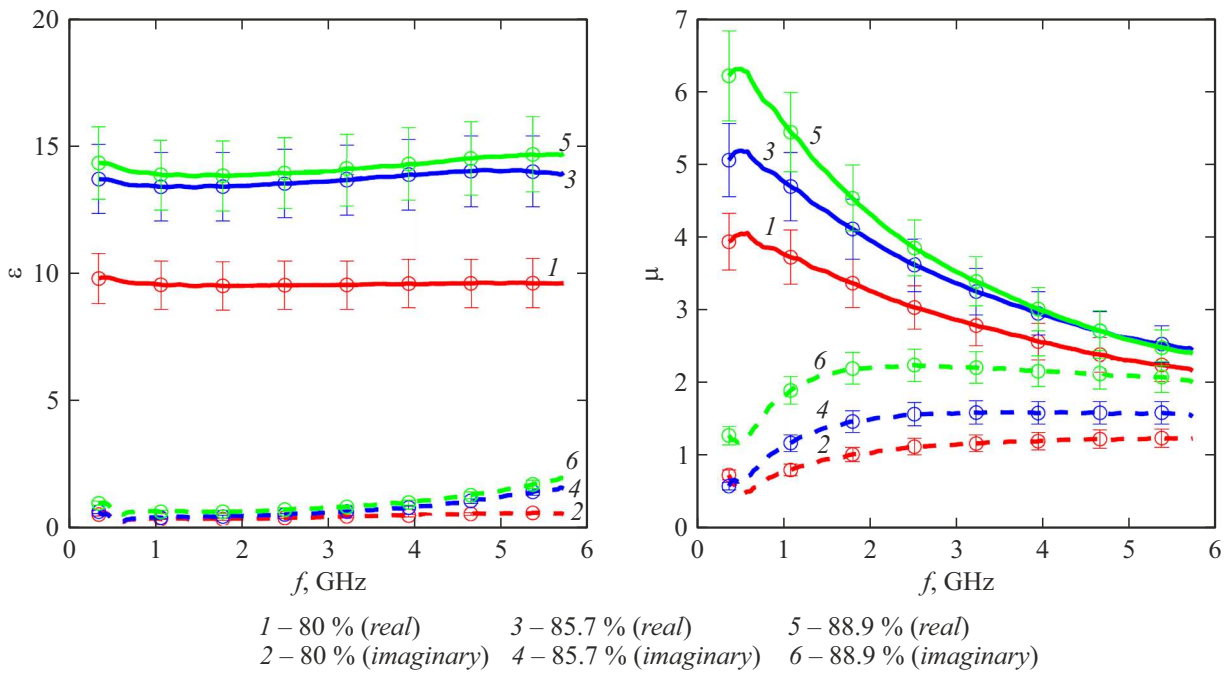


Рис. 3. Комплексная диэлектрическая ϵ и магнитная μ проницаемости для композитных материалов с силиконовой матрицей SilcoTin 25 с наполнением 80, 85.7, 88.9 mass% карбонильного железа микропорошка P10.

наполнении 88.9 mass%) наблюдается для композита с P10 с наполнением порошка к силиконовому компаунду в ряду концентраций 4:1, 6:1, 8:1 (80, 85.7, 88.9 mass% СІР), поэтому далее рассматриваются свойства этого композита. Значения коэффициентов поглощения, отражения и прохождения находятся в промежутке между данными для 80 и 88.9 mass% СІР.

Магнитная и диэлектрическая проницаемости определялись с помощью разработанной программы [16] расчета частотных зависимостей комплексных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей материалов по данным измеренных ВАЦ обобщенных параметров рассеяния „traveling power waves“ (S -параметров). Результаты вычисления проницаемостей для композита с P10 представлены на рис. 3. Сглаживание данных измерений производилось методом скользящей средней по пяти точкам. Погрешность вычисления по программе не более 2%, однако общая ошибка определения проницаемостей была больше вследствие разной шероховатости, разбросов размеров образцов, неравномерного распределения частиц в композите. Поэтому она оценивалась по отклонениям от скользящего среднего значения по данным измерений трех-пяти образцов с одинаковым наполнением, толщиной, маркой СІР и не превышала 10%. Значения для проницаемостей при 85.7 mass% СІР в композите промежуточные между данными для кривых для наполнения 80 и 88.9 mass%. Видно, что мнимая часть комплексной магнитной проницаемости зависит от наполнения СІР. Полученные в настоящей работе значения мнимой части магнитной проницаемости композитов приблизительно в 2 раза

превышают значения для композитов, содержащих СІР с меньшими концентрациями 40.3 vol.% (~ 52.9 mass%) и 43.7 vol.% (~ 69.7 mass%), которые были измерены в работах [11,12], и с высокой концентрацией СІР 70 mass% [17], 80 mass% [14]. Оценочный перевод в массовые проценты выполнен с учетом плотности полимерного силиконового связующего, равной ~ 1.2 g/cm³, и насыпной плотности СІР ~ 2.0 g/cm³. Особенно высокий рост мнимой части магнитной проницаемости наблюдается также для композита с порошком P10 и наполнением СІР силиконового компаунда в ряду массовых концентраций 4:1, 6:1, 8:1 (80, 85.7, 88.9 mass% карбонильного железа). Достоверность полученных данных подтверждается сходными результатами для комплексных проницаемостей и коэффициентов отражения, поглощения для эпоксидного композита с содержанием СІР 80 mass%, измеренных в работе [18]. Значение мнимой части магнитной проницаемости растет до 2 при частоте 1 GHz и достигает 2.3 в области 2–6 GHz. Действительная часть диэлектрической проницаемости композитов изменялась от 9 до 16 в зависимости от вида микропорошков, мнимая часть — от 0 до 2. Высокие поглощающие характеристики композита с микропорошком P10 в сравнении с P20 и P100Ф-2 объясняются более высокими потерями на гистерезис и остаточными потерями в P10, которые, согласно ГОСТ 13610–79, составляют $(3–5) \cdot 10^{-6}$ м/А и 0.15–0.25 соответственно, что приблизительно в 2 раза превышает эти потери в P20 и P100Ф-2.

В заключение отметим, что создание силиконовых композитов с большой концентрацией СІР позволяет

получить материалы с высокими коэффициентами поглощения, значениями комплексной магнитной проницаемости и согласованным импедансом. Несмотря на большую концентрацию (выше 80 mass% СІР) образцы слабо проводят электрический ток. С ростом концентрации СІР в композите растут электромагнитные потери. Наибольшее значение поглощения электромагнитного излучения от 10 до 60 % на частотах 0.1–6 GHz наблюдается для образцов, содержащих микропорошок P10. Значения коэффициентов отражения монотонно возрастают от 5 до 20 % в исследуемом диапазоне частот.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.Л. Девин, А.С. Агафонова, И.И. Соколов, Труды ВИАМ, № 8(90), 94 (2020).
DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-94-100
- [2] X. Yan, X. Mu, Q. Zhang, Z. Ma, C. Song, B. Hu, *Materials*, **15** (7), 2499 (2022). DOI: 10.3390/ma15072499
- [3] H. Guan, D.D.L. Chung, *Carbon*, **157**, 549 (2020).
DOI: 10.1016/j.carbon.2019.10.071
- [4] D.D.L. Chung, *Mater. Chem. Phys.*, **255**, 123587 (2020).
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123587
- [5] Y. Akinay, U. Gunes, B. Çolak, T. Cetin, *Chem. Phys. Mater.*, **2** (3), 197 (2023). DOI: 10.1016/j.chphma.2022.10.002
- [6] Y.Y. Zhou, L.Y. Ma, R. Li, D. Chen, Y.Y. Lu, Y.Y. Cheng, X.X. Luo, H. Xie, W.C. Zhou, *J. Magn. Mater.*, **524**, 167681 (2021). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167681
- [7] H. Xie, Y.Y. Zhou, Z.W. Ren, X. Wei, S.P. Tao, C.Q. Yang, *J. Magn. Mater.*, **499**, 166244 (2020).
DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166244
- [8] W. Przybył, A. Januszko, N. Radek, M. Szczepaniak, K.A. Bogdanowicz, I. Plebankiewicz, B. Szczodrowska, R. Mazurczuk, *Def. Technol.*, **22**, 1 (2023).
DOI: 10.1016/j.dt.2022.06.013
- [9] В.А. Журавлев, В.И. Сусяев, Е.Ю. Коровин, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович, *Изв. вузов, физика*, **53** (9-2), 198 (2010).
https://elibrary.ru/download/elibrary_16036654_56095559.pdf
- [10] M.L. Huang, C.L. Luo, C. Sun, K.Y. Zhao, Y. Ou, M. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **178**, 201 (2024).
DOI: 10.1016/j.jmst.2023.08.052
- [11] A.N. Lagarkov, V.N. Semenenko, V.A. Chistyayev, I.T. Iakubov, *J. Magn. Mater.*, **324** (21), 3402 (2012).
DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.02.052
- [12] V.N. Semenenko, V.A. Chistyayev, A.A. Politiko, S.G. Kibets, V.N. Kisel, C.P. Gallagher, C. McKeever, A.P. Hibbins, F.Y. Ogrin, J.R. Sambles, *Phys. Rev. Appl.*, **16** (1), 014062 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.014062
- [13] L. Liu, Y. Duan, S. Liu, L. Chen, J. Guo, *J. Magn. Mater.*, **322** (13), 1736 (2010).
DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.017
- [14] Y. Duan, G. Li, L. Liu, S. Liu, *Bull. Mater. Sci.*, **33**, 633 (2010). DOI: 10.1007/s12034-010-0096-7
- [15] K.S. Sista, S. Dwarapudi, D. Kumar, G.R. Sinha, A.P. Moon, *J. Alloys Compd.*, **853**, 157251 (2021).
DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157251
- [16] Б.З. Гармаев, Е.Ю. Коровин, А.В. Номоев, Е.Б. Атутов, *Программа расчета частотных зависимостей комплексных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей материалов*, свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № RU 2024618769 (заявл. 08.04.2024, опубл. 17.04.2024). EDN: TDAGIB
- [17] D. Yuping, W. Guangli, G. Shuchao, L. Shuqing, M. Guojia, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5746 (2012).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.082
- [18] Г.Е. Кулешов, А.В. Сбродов, Т.Н. Шематило, в сб. *VIII Междунар. науч.-практ. конф. „Актуальные проблемы радиофизики (АІР-2019)“* (Изд. дом ТГУ, Томск, 2019), с. 214–217.