

УДК 537.868.3;537.874

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

М.О. МОЛОДЕЧКИН, д-р физ.-мат. наук, доц. **В.А. БОГУШ**,
(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск);
канд. техн. наук, доц. **Т.В. МОЛОДЕЧКИНА**
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены особенности формирования композиционных материалов на основе диоксида титана, установлены технологические режимы синтеза. Исследованы характеристики передачи и отражения электромагнитного излучения композиционными материалами. Показано, что структура и состав исходных компонентов влияют на экранирующие характеристики композитов в частотном диапазоне 8–12 ГГц.

Введение. Материалы, существующие в природе, достаточно хорошо изучены, исследованы их основные функциональные характеристики. С развитием техники, расширением практической деятельности человека возникает необходимость иметь материалы с большим набором электрофизических свойств, таких как расширенный диапазон рабочих температур, радиационная стойкость, устойчивость к электромагнитному излучению. Поскольку созданные природой материалы не могут полностью удовлетворить комплексу предъявляемых требований, возникает необходимость в создании новых, композиционных материалов с заданным набором свойств [1, 2].

Для изготовления компонентов электронной техники широко используются оксиды и керамика на их основе. Керамика – это неметаллические неорганические материалы на основе кристаллических соединений неметаллов и металлов, синтезированных и консолидированных различными методами для придания заданных свойств и геометрии. Многообразие составов, структур и технологий керамических материалов предопределяет достижение широкого спектра их свойств и областей применения. Керамика относится к структурно- и фазочувствительным материалам. Даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от исходных материалов, методов и параметров технологии, структуры и фазового состава спеченных материалов, промежуточных методов обработки и качества поверхности, методов определения свойств. Керамики обладают высоким уровнем межатомной связи и применяются в качестве конструкционных и функциональных материалов. Функциональными называют материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, тепловыми, оптическими, пьезоэлектрическими и др. [3].

Керамические материалы отличаются широким набором потребительских свойств, разнообразием способов получения. К перспективным способам синтеза таких материалов относятся методы порошковой металлургии, золь-гель технологии [3–5].

Экспериментальная часть. Представлены результаты работы по формированию и изучению свойств композиционных материалов, которые могут применяться для изготовления экранов и поглотителей электромагнитного излучения. Выбор материала экрана проводится исходя из обеспечения требуемой эффективности экранирования в заданном диапазоне частот при определенных ограничениях. Эти ограничения связаны с массогабаритными характеристиками экрана, его влиянием на экранируемый объект, с механической прочностью и устойчивостью экрана против коррозии, значением максимальной рабочей температуры, технологичностью его конструкции.

При выборе метода формирования экранирующих слоев исходили из анализа известных способов: нанесение через сито, при помощи скребка, прокатка через вальцы. Выбранный нами метод трафаретной печати обеспечивает высокую равномерность нанесения пасты и точность поддержания толщины слоя, при этом достаточно прост в реализации [6]. Образцы изготавливали методом печати на полуавтоматическом устройстве трафаретной печати SP002 В (Швейцария). Сущность процесса заключается в нанесении на подложку через сетчатый трафарет слоя пасты, который затем подвергается термообработке, в результате чего образуется прочная монолитная структура. Трафареты изготавливали из тонкой мелкоячеистой сетки, сотканной из нейлона, закрепляли в установке трафаретной печати на расстоянии при-

мерно от 0,5 до 2 мм от поверхности подложки (основания). Пасту выливали на поверхность трафарета, затем ракелем продавливали ее сквозь сетку до соприкосновения с подложкой.

Технология трафаретной печати позволяет наносить пасты различного состава: проводящие, резистивные, диэлектрические. В состав паст входят органический растворитель, функциональная фаза, связующее вещество. Для изготовления исследуемых образцов мы использовали пасту, в составе которой в качестве материала-носителя применяли этилцеллюлозу, либо каучук дивинилстирольный марки ДСТ-30. Основным функциональным наполнителем пасты был выбран диоксид титана, также использованы оксиды и соли различных материалов, керамика.

После нанесения пасты следовал этап сушки отпечатанной сырой пленки. Органику, вводимую для придания пастам вязкости, необходимой для выполнения операции печати, частично удаляли сушкой при температуре около 60 °С в ИК-печи или в обычной муфельной печи в течение 30 мин. В нашем случае использовали в качестве растворителя уайт-спирит. После сушки пленки затвердевают, и таким образом защищены от случайных механических повреждений. Пленки необходимой толщины формировали путем последовательного нанесения слоев. Далее пленку отделяли от основания (в нашем случае электротехнический картон) и помещали в печь СНОЛ для отжига при температуре 80–100 °С. В таблице 1 представлен состав образцов, изготовленных методом трафаретной печати.

Таблица 1 – Состав образцов

Номер образца	Вид связующего вещества	Состав
1	целлюлоза	TiO ₂ + CuO
2	каучук	TiO ₂ + FeSO ₄ nH ₂ O
3	целлюлоза	TiO ₂ + Fe ₂ O ₃
4	целлюлоза	TiO ₂ + CuSO ₄ nH ₂ O

Исходными компонентами при изготовлении керамики, используемой в качестве функционального наполнителя паст, были выбраны оксиды железа Fe₂O₃ и титана TiO₂. Для формирования порошка диоксида титана модификации рутил был проведен отжиг золя титана на воздухе при температуре 1000 °С в течение 1–2 ч. Кристаллографическое строение порошка подтверждено результатами анализа [7]. Порошок оксида железа использовали заводского производства.

Изготовление опытных образцов проводили по базовому технологическому процессу ферритовой керамики, используя механическое смешивание исходных порошков. Использованный метод синтеза материала-наполнителя (керамическая технология) позволяет широко варьировать технологические режимы формирования [8]. Были изготовлены образцы, соотношение оксидов в составе шихты менялось в пределах от 1:1 до 2:1. Необходимое количество исходных компонентов определяли путем расчета, взвешивание проводили на аналитических весах типа EP 214 С.

Помимо основных параметров стадии спекания – температурно-временного режима и газовой атмосферы – на параметры кинетики процесса формирования микроструктуры керамики значительное влияние оказывают такие факторы, как физико-химическое состояние исходных компонентов, степень их помола, однородность перемешивания, режим предварительного спекания, способ и условия формирования заготовок и т.д. В связи с этим основные исследования были направлены на изучение влияния состава исходной шихты, температуры и длительности отжига, количества и вида связующего компонента на свойства синтезируемой керамики [9].

Операцию смешивания компонентов проводили с помощью пестика и ступки (что обычно в лабораторных условиях при небольшом количестве материала), а также с помощью вибрационной мельницы. Для хорошего смешивания небольших порций достаточно 30 мин. Возможны два варианта проведения смешивания: сухое и с добавлением воды (в количестве от 2 до 5 масс. %). Сухое смешивание удобнее мокрого, т.к. при этом отпадают операции обезвоживания и сушки, уменьшается вероятность изменения заданного состава шихты, но эффективность сухого смешивания ниже. Обезвоживание малых количеств шихты проводили с использованием фильтровальной бумаги. Во время смешивания происходит одновременное измельчение частиц порошка и обеспечивается гомогенность состава образцов.

Просеивание позволяет разделить исходные порошки на фракции и отделить от основных компонентов всевозможные посторонние примеси и включения, для чего использовали капроновое сито. Обес-

печение однородности состава изготавливаемого материала достигали путем многократно повторения операций измельчения и просеивания.

В керамическом производстве применяют следующие основные методы формования заготовок изделий: холодное прессование в пресс-формах, горячее прессование, горячее литье, мундштучное прессование на экструзионных машинах, изостатическое прессование, вибрационное уплотнение [4].

Исходные компоненты не обладают пластичностью, поэтому ввели связующее вещество, количество которого варьировалось в пределах от 2 до 5 масс. %. В качестве связки использовали крахмал, поливиниловый спирт, восковую эмульсию. Некоторые образцы были сформованы без связующего вещества. Количество связки влияет на наличие и размеры пор, что, в свою очередь, определяет условия роста зерен керамики, однородность зеренной структуры и форму границ между зернами. Эти характеристики формируются в основном в процессе высокотемпературного отжига материала.

После тщательного перемешивания порошков исходных компонентов производили формование методом прессования, поскольку подвергнутые сжатию порошки взаимодействуют в твердой фазе интенсивнее, чем порошки, не подвергавшиеся сжатию. Использовали масляный пресс марки ПГРП и металлические пресс-формы, обладающие высокой механической прочностью, стойкостью к истиранию, точностью размеров. При прессовании необходимо уменьшить силу трения гранул о поверхность стенок металлической формы, так как при большей силе трения давление не будет передаваться непосредственно на порошок, поэтому в качестве смазки применяли вазелиновое масло. Давление при прессовании составляло 150 кг/см².

Сформованные заготовки помещали в электрическую печь марки СНОЛ, температуру в которой измеряли платино-платинородиевой термопарой. Образцы отжигали на воздухе при различных температурах, в диапазоне от 500 до 1100 °С в течение 2 ч, а затем выдерживали в печи в течение 24 ч до полного остывания. Восстановление в водороде проводили при температуре 1000 °С в течение 40 мин. Изготовленные образцы керамики измельчали механически и использовали как наполнитель для приготовления пасты.

Исследование экранирующих характеристик сформированных пленок в диапазоне 8–12 ГГц выполняли по известной методике [10] на панорамном измерителе ослабления и коэффициента стоячей волны (КСВН) Я2Р-67 с ГКЧ-61, исследуемые материалы герметизировали полиэтиленом, чтобы исключить влияние влажности окружающей среды. Результаты оценивались через коэффициенты передачи и отражения измерительного тракта с образцом. Коэффициент передачи показывает долю мощности электромагнитной энергии, прошедшей через образец, коэффициент отражения – долю мощности электромагнитной энергии, отраженную от образца. Во время эксплуатации экраны и поглотители электромагнитного излучения могут подвергаться воздействию повышенной температуры, поэтому была создана лабораторная установка на базе измерительной системы, описанной выше, модернизированная таким образом, что обеспечивалась возможность нагревать образцы.

Результаты и обсуждение. Полученные в результате исследования характеристики образцов, состав которых указан в таблице 1, приведены на рисунках 1–4. По результатам проведенных измерений был сделан вывод, что пониженная температура (–12 °С) мало влияет на характеристики, поэтому полученные в этом диапазоне данные не представлены на графиках.

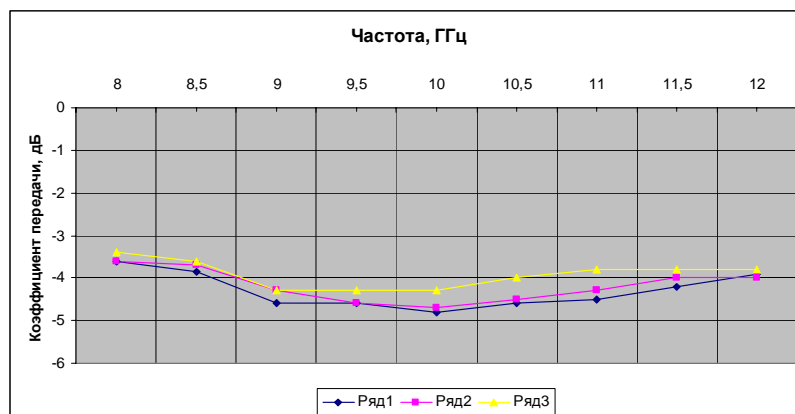


Рисунок 1 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитной энергии образца № 1: ряд 1 – температура 20 °С, ряд 2 – температура 40 °С, ряд 3 – температура 70 °С

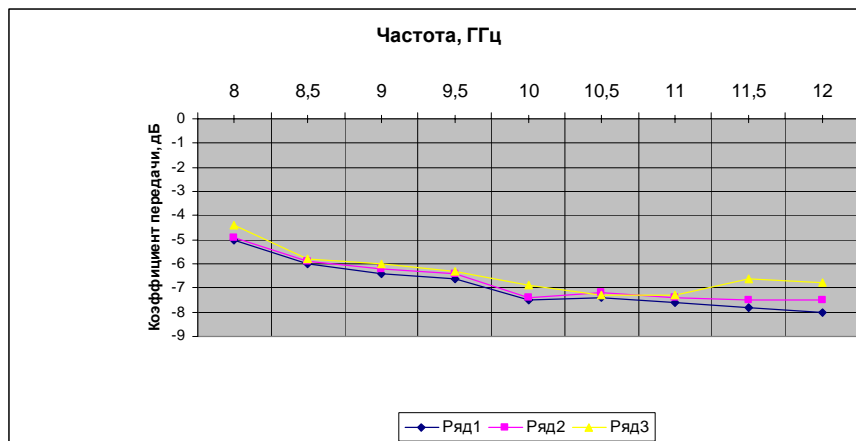


Рисунок 2 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитной энергии образца № 2: ряд 1 – температура 20 °С, ряд 2 – температура 40 °С, ряд 3 – температура 70 °С

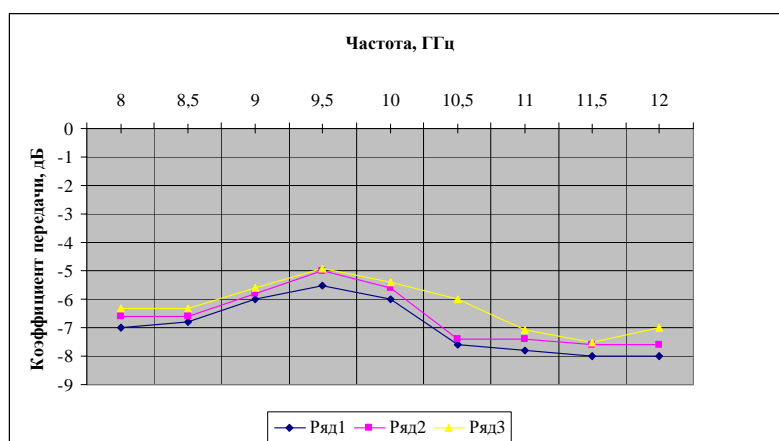


Рисунок 3 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитной энергии образца № 3: ряд 1 – температура 20 °С, ряд 2 – температура 40 °С, ряд 3 – температура 70 °С

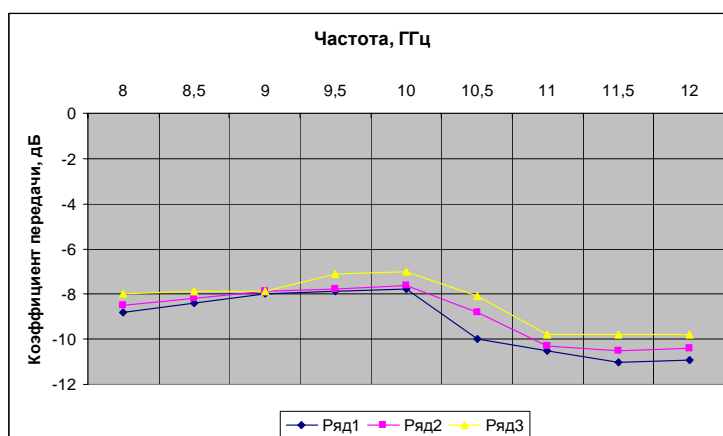


Рисунок 4 – Частотная зависимость коэффициента передачи электромагнитной энергии образца № 4: ряд 1 – температура 20 °С, ряд 2 – температура 40 °С, ряд 3 – температура 70 °С

Анализ результатов измерения показал, что наилучшие экранирующие характеристики получены для образца, содержащего в качестве функционального наполнителя TiO_2 и кристаллогидраты ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Можно предположить, что ослабление электромагнитного излучения в образце происхо-

дит за счет диэлектрических потерь и проводимости, обусловленной наличием воды в кристаллах медного купороса. Повышение температуры образцов до 70 °С привело к незначительному изменению коэффициентов передачи всех изученных составов. Сравнение относительного изменения коэффициентов передачи показало, что наибольшее значение получено для образцов № 2 и № 4, это можно объяснить наличием воды в составе кристаллогидратов.

Экранирующие характеристики композиционных материалов связаны с магнитными свойствами входящих в их состав компонентов [11], поэтому при изготовлении радиопоглощающих материалов в композиты вносят магнитоактивные примеси.

Нами были изготовлены и исследованы образцы, в которых в качестве функционального наполнителя добавили частицы керамики. Для уточнения технологических параметров формирования и установления связи режимов отжига керамики с экранирующими характеристиками получаемых композитов провели серию предварительных исследований [7], в результате которых установили следующее. Образцы, приготовленные без связующего вещества, имели низкую механическую прочность, и после операции отжига на их поверхности были трещины, сколы. Самую высокую механическую прочность имели образцы, приготовленные на основе крахмала, оптимальное количество связующего вещества 3%. Фазовый состав образцов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей. Было установлено, что отжиг при температуре ниже 700 °С в течение 2 ч приводит к образованию материала, представляющего собой смесь исходных оксидов. При более высокой температуре отжига на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, подтверждающие присутствие феррита Fe_2TiO_5 , представляющего собой псевдобрукит (сингония: ромбическая, $Z = 4$, пространственная группа $Pbmm$, тип ячейки: примитивная, параметры элементарной ячейки: $a = 9,81$, $b = 9,95$, $c = 3,74$). В псевдобруките октаэдры TiO_2 связаны друг с другом противоположными вершинами в цепочки TiO_5 , простирающиеся вдоль оси c . Между собой цепочки соединяются посредством атомов Fe , находящихся в сильно искаженных октаэдрах. В псевдобруките Fe^{3+} частично замещается Ti . Результаты измерения экранирующих характеристик композиционного материала, в составе которого присутствовал Fe_2TiO_5 , показаны на рисунке 5.

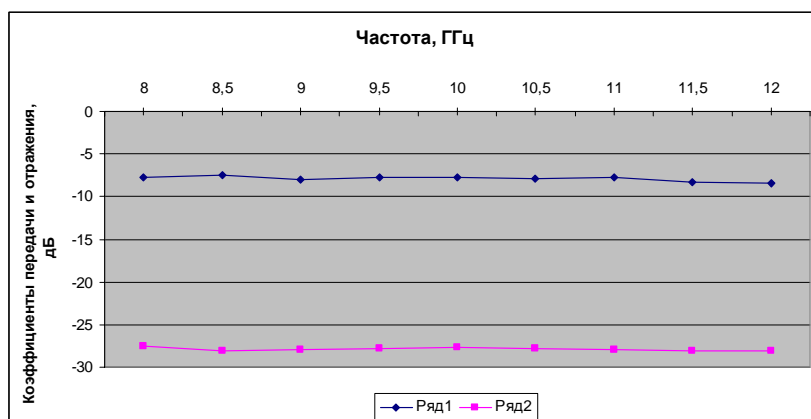


Рисунок 5 – Частотная зависимость коэффициента передачи и отражения электромагнитной энергии образца № 5, содержащего псевдобрукит (ряд 1 – коэффициент отражения, ряд 2 – коэффициент передачи)

Сравним характеристики образца № 2 (рисунок 2) и образца № 5, содержащего феррит состава Fe_2TiO_5 . В качестве исходных компонентов при приготовлении образцов были использованы одинаковые по количеству и химическому составу оксиды: $TiO_2 + Fe_2O_3$. Предварительная обработка образца, а именно синтез керамики в результате отжига при температуре выше 700 °С, позволили получить различные характеристики материалов. Так, образец, изготовленный методом трафаретной печати и не прошедший высокотемпературный отжиг, имеет коэффициент передачи –8 дБ на частоте 12 ГГц. Предварительный синтез керамики состава Fe_2TiO_5 позволил улучшить экранирующие характеристики образца № 5, коэффициент передачи которого на частоте 12 ГГц составляет –28 дБ. Объяснить это можно различиями в структуре образцов. Так, образец № 5 содержит в своем составе фазу, которая формирует магнитную подрешетку образца, с которой взаимодействует электромагнитное излучение, в результате происходит более интенсивное его поглощение.

Выводы. Установлено, что на электрофизические характеристики материалов, которые будут использованы для изготовления экранов и поглотителей электромагнитного излучения, влияют структура и состав исходных компонентов. Снизить коэффициенты передачи и отражения электромагнитной энер-

гии композиционных материалов возможно включением в их состав магнитоактивных примесей, например, феррита состава Fe_2TiO_5 . Формирование феррита состава Fe_2TiO_5 возможно путем отжига при температуре выше 700°C в течение 2 ч исходных оксидов железа (II) и титана (IV), при соотношении исходных компонентов 1:2. Введение в состав композиционного материала феррита Fe_2TiO_5 позволит получить коэффициент передачи электромагнитной энергии -28 дБ при коэффициенте отражения $-8,5$ дБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мырова, Л.О. Обеспечение стойкости аппаратуры связи к ионизирующим и электромагнитным излучениям / Л.О. Мырова, А.З. Чепиженко. – М., 1988.
2. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Пугтяев. – М. : Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
3. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. – Томск : Изд-во Томс. политехн. ун-та, 2008. – 196 с.
4. Таиров, Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов : учеб. для вузов / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – 2-е изд., перераб и доп. – М. : Высш. шк., 1990. – 423 с. ; ил.
5. Свирская, С.Н. Пьезокерамическое материаловедение / С.Н. Свирская С.Н. – Ростов н/Д : Изд-во Южного федер. ун-та, 2009. – 82 с.
6. Черняев, В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В.Н. Черняев. – М. : Радио и связь, 1987. – 464 с.
7. Borskaja, A. TiO_2 powders of different polymorphic modifications as a basis for detecting elements of gas sensors / A. Borskaja, M. Molodechkin, A. Apanasenko // National and European dimension in research : materials of junion researcher's III conference : 3 P. – Novopolotsk, 2011. – P. 1. – P. 159–161.
8. Катаржевская, С.В. Управление структурообразованием в керамике / С.В. Катаржевская, Е.В. Трахимович, М.О. Молодечкин // Труды молодых специалистов Полоц. гос. ун-та. Сер. Промышленность. – Новополоцк, 2011. – Вып. 53. – С. 110–112.
9. Трахимович, Е.В. Получение и свойства керамических оксидных материалов / Е.В. Трахимович, Е.В. Вейтко, М.О. Молодечкин // Труды молодых специалистов Полоц. гос. ун-та. Сер. Промышленность. – Новополоцк, 2013. – Вып. 68. – С. 153–156.
10. Новые материалы для экранов электромагнитного излучения / Лыньков Л.М. [и др.] // Доклады БГУИР. – Минск, 2004. – Т. 2, № 5. – С. 152–167.
11. Конструирование экранов и СВЧ-устройств / под ред. А.М. Чернушенко. – М. : Радио и связь, 1990. – 351 с.

Поступила 15.09.2015

**FEATURES OF FORMATION AND SHIELDING PROPERTIES
OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON TITANIUM DIOXIDE**

M. MALADZECHKIN, V. BOGUSH, T. MALADZECHKINA

The features of the formation of composite materials based on titanium dioxide is considered, technological modes of synthesis is determined. The characteristics of the transmission and reflection of electromagnetic radiation by composite materials are studied. It is shown that the structure and composition of the initial components influence on shielding effect characteristics of the composites in the frequency range 8–12 GHz.