

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**КРИВОБОК Р.В., ЛІСАЧУК Г.В., ВОЛОЩУК В.В.,  
ЗАХАРОВ А.В., КРИВОБОК А.В., БАГЛАЙ В.Ю.**

**КОМПОЗИЦІЙНІ РАДІОПОГЛИНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ  
НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ СПОЛУК**

Монографія



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2025

УДК 666.3/7, 537.8

К63

**Рецензенти:**

*В. І. Голеус*, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів УДУНТ;

*І. В. Луцюк*, доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри хімічної технології силікатів НУ «ЛП»

Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХП»,  
протокол № 8 від 01.11.2024 р.

**К63**

**Композиційні** радіопоглинаючі матеріали на основі феромагнітних сполук : монографія / Кривобок Р.В., Лісачук Г.В., Волошук В.В. та ін. – Видавничий дім «Гельветика», 2025. – 104 с.

ISBN 978-617-554-455-6

Розглянуто основні джерела електромагнітного випромінювання, їх потужність та частотний діапазон. Досліджено характеристики існуючих радіопоглинаючих матеріалів та проаналізовані їх спеціальні властивості. Проведено триангуляцію системи  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , розраховані відсутні геометро-топологічні характеристики елементарних трикутників, склади та температури евтектик та обґрунтовано області для синтезу феритів. Розроблено склади  $\text{Ni-Zn}$  феритів та приведені дослідження електродинамічних характеристик розроблених композиційних радіопоглинаючих матеріалів. Робота спрямована на розвиток наукових основ та ідей створення нових феритових матеріалів та технологічних параметрів виготовлення функціональних радіопоглинаючих матеріалів на їх основі.

Монографія призначена для науковців та фахівців у галузі тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів, а також може бути корисною для студентів і аспірантів відповідних спеціальностей.

УДК 666.3/7, 537.8

ISBN 978-617-554-455-6

© Р.В. Кривобок, Г.В. Лісачук, В.В. Волошук,  
А.В. Захаров, А.В. Кривобок, В.Ю. Баглай, 2025

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ПЕРЕДМОВА.....	6
ГЛАВА 1. СИСТЕМНИЙ ПІДХІД В ОБЛАСТІ СТВОРЕННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	8
1.1 Стан питання в області створення радіопоглинаючих матеріалів.....	8
1.2 Фізичні принципи ослаблення електромагнітного випромінювання.....	11
1.3 Радіопоглинаючі властивості феритів.....	19
1.4 Технології отримання феритів.....	22
1.5 Фактори, що впливають на радіо-поглинальні властивості феритів.....	28
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ПІДРУНТТЯ РОЗРОБКИ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	34
2.1 Оцінка областей для синтезу феритів в системі NiO – ZnO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
2.2 Фазоутворення в системі NiO – ZnO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	46
3.1 Характеристика сировинних матеріалів і технологія виготовлення зразків.....	46
3.2 Виготовлення дослідних зразків на основі Ni-Zn феритів.....	47
3.3 Вплив режимів подрібнення та поверхнево-активних речовин на щільність та радіопоглинаючі властивості феритів.....	49
3.4 Дослідження впливу модифікуючих і легуючих добавок на базовий склад нікель-цинкового фериту.....	59
3.5 Вивчення морфологічних особливостей Ni-Zn фериту.....	69

ГЛАВА 4. ОТРИМАННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ТИПІВ МАТРИЦІ.....	71
4.1 Радіопоглинаючі матеріали на основі славсонітової керамічної матриці.....	71
4.2 Радіопоглинаючі матеріали на основі керамічної маси для виготовлення облицювальної плитки в якості матриці.....	78
4.3 Радіопоглинаючі матеріали на основі полімерної матриці.....	85
ГЛАВА 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗРОБЛЕНИХ НІКЕЛЬ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ.....	87
ВИСНОВКИ .....	94
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	97

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- ДТА – диференційно-термічний аналіз;
- ЕМВ – електромагнітне випромінювання;
- МА – мікрохвильова абсорбція;
- ПАР – поверхнево-активні речовини;
- РПКМ – радіопоглинаючий керамічний матеріал;
- РПК – радіопоглинаюча кераміка;
- РПМ – радіопоглинаючі матеріали;
- РФА – рентгенофазовий аналіз;
- НВЧ – надвисокочастотний;
- ТКЛР – температурний коефіцієнт лінійного розширення.

## ПЕРЕДМОВА

Широке застосування в електроніці струмів високої частоти створює фон електромагнітного випромінювання (ЕМВ), посилення якого внаслідок багаторазового повторного відбивання від стін у приміщеннях негативно впливає персонал і може призвести до збоїв роботи устаткування. Також зараз спостерігається висока потреба розробці нових маскувальних матеріалів для війська в умовах російської агресії, тому створення нових матеріалів для зниження потужності ЕМВ є дуже актуальною. Радіопоглинаючі матеріали повинні мати високий електроопір, термостійкість, низьку горючість, а власне покриття – невелику товщину.

Ефективність поглинання випромінювання визначається процесами дисипації та інтерференції і багато в чому залежить від значень магнітної та діелектричної проникності матеріалу. Наприклад, захисні покриття, що використовуються як екран, найкращим чином працюють коли його величина шару покриття є співвідносним з довжиною електромагнітної хвилі. Для захисту від ЕМВ в інтервалі частот від 50 МГц до 1 ГГц застосовують покриття на основі феритових матеріалів. Ефективність феритів зумовлена поєднанням високих значень магнітної проникності та питомого опору. Для створення покриттів товщиною менше ніж 1 см за частот менше ніж 50 МГц потрібне розроблення матеріалу з високим значенням добутку діелектричної та магнітної проникності, що має перевищує  $10^7$ . Радіопоглинаючі ферити відомі своєю високою магнітною проникністю, що наближається до максимально можливих значень, але мають низьку діелектричну проникність. Це обставина створює потребу у дослідженнях з підвищення діелектричної проникності цих матеріалів.

За частот менше ніж 100 МГц перспективним є використання в якості поглиначів ЕМВ нікель-цинкових феритів із питомим опором близько  $10^6$  Ом·м та з високими значеннями магнітної (до 1800) і діелектричної

проникності (до 1700). Це дає можливість виготовляти ефективні поглинаючі шари з товщиною не більше 10 мм у діапазоні частот 50-100 МГц. Якщо значення магнітної проникності 1800 близькі до граничних значень, то існує можливість підвищення діелектричної проникності феритів на порядок. При значеннях діелектричної проникності феритів до 20 000 можна створювати на їхній основі радіо поглинаючі матеріали з робочим діапазоном поглинання 10-100 МГц.

Отже, покращення технологічних процесів виготовлення феритів та радіопоглинаючих матеріалів на їх основі з відповідною структурою і заданим складом, чинитиме позитивний вплив на збільшення діелектричної проникності, що є дуже актуальним для поліпшення їхніх поглинаючих властивостей.

# ГЛАВА 1.

## СИСТЕМНИЙ ПІДХІД В ОБЛАСТІ СТВОРЕННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1 Стан питання в області створення радіопоглинаючих матеріалів

В останні десятиліття наша країна вслід з рештою світу переходить до шостого технологічного устрою, який нерозривно пов'язаний з розвитком різних галузей науки, техніки, електроніки. В світі відбувається активний розвиток нового покоління матеріалів та технологій, зростає роль інноваційної політики, що значно впливає на функціонування всіх галузей економіки. Високими темпами, особливо в час неспровокованої російської агресії, розвиваються промисловість, збільшується кількість серійної продукції, що відповідає всім сучасним стандартам якості. Наприклад, останнім часом відбувається все більша заміна металевих матеріалів композиційними [1]. В тому числі композиційні матеріали починають широко використовувати в космонавтиці та в авіабудуванні. Наукові відкриття дають можливість вийти на більш високий рівень розвитку, отримати новий комплекс експлуатаційних характеристик та властивостей. Глобальний вплив фундаментальної та прикладної науки на економіку є основою розвитку та благополуччя будь-якої країни.

З розвитком науково-технічного прогресу пов'язано зростання негативного впливу небажаного електромагнітного випромінювання, захист від якого в Україні зустрічається не часто [2]. В багатьох країнах прийняті вимоги і норми до електромагнітної сумісності, що поширені на технічні засоби схильні до впливу всіх видів електромагнітних перешкод і які є їх джерелами. До технічним джерелам електромагнітних випромінювання відносяться установки радіостанції та радары, високовольні лінії електропередачі, індукційні та мікрохвильові печі, високочастотні сушильні установки, люмінесцентної лампи, двигуни, установки для дугового зварювання, цифрові прилади, силова електроніка, електронно-обчислювальні машини та інше. У зв'язку з

зростаючими темпами впровадження у всі сфери життя суспільства і галузі економіки мікроелектроніки, обладнання інформаційних технологій і засобів радіозв'язку, що мають підвищену чутливість до електромагнітних перешкод, необхідний їх захист [3].

Небажане електромагнітне випромінювання також є шкідливим для здоров'я людини, в деяких клінічних дослідженнях зазначалося, що даний тип впливу може стати причиною онкологічних захворювань [4]. В свою чергу потужні випромінювання сучасних радіолокаційних передавачів створюють небезпечний вплив в різних ситуаціях. Надвисокочастотні поля є небезпечними для людей та навколишніх об'єктів. В потужному НВЧ-полі відбувається значне поглинання енергії тканинами організму, що в результаті збільшує температуру тіла. Граничне значення щільності потоку потужності величиною  $5 \text{ Вт/см}^2$  відповідає НВЧ-полю такого рівня, при якому можливе займання парів пального [5].

Для захисту від небажаного впливу ЕМВ, зазвичай, використовують матеріали та покриття наступних типів: поглинаючі та ізолюючі (екрануючі). Захист об'єктів екрануючими матеріалами досягається за рахунок відбиттям хвиль від поверхні матеріалу (екрану). При цьому нерідко відбувається посилення відбитого сигналу за рахунок інтерференції хвиль. Застосування екрануючих матеріалів доцільно у випадках можливості коректної роботи об'єктів, що є джерелами випромінювання, у випадках підвищеного електромагнітного фону, а також при знаходженні об'єктів, що захищають, зовні захисного екрану. В інших випадках застосовують матеріали, що поглинають ЕМВ, принцип роботи яких заснований на переході енергії коливань у теплову енергію. Завдяки цьому вони мають низький коефіцієнт відображення в порівнянні з екрануючим матеріалом [6].

Радіопоглинаючі матеріали зустрічаються у вигляді покриттів, що безпосередньо наносяться на виріб, або їх елементи, як у процесі виготовлення, так і в процесі експлуатації у вигляді конструкцій, що являють собою композиційні структури, здатні нести силові навантаження [7].

*Радіопоглинаючі покриття*, як правило, є композиційними матеріалами, що наповнені функціональними частинками різних складів і морфології. Матриця таких композиційних матеріалів повинна мати високу адгезію до різних типів поверхонь. Залежно від призначення та умов експлуатації радіопоглинаючі покриття мають різні робочі діапазони частот, можуть складатися як з одного шару, так і з кількох, характеризуватися гідрофобністю та бути негорючим [8, 9].

*Конструкційні радіопоглинаючі матеріали*, як правило, являють собою композиційні матеріали, що складаються з декількох шарів тканини, що не проводить струм, просочених зв'язуючим, з функціональним наповнювачем. Прикладом такого матеріалу є монолітний склопластик радіотехнічного призначення [10, 11].

При взаємодії електромагнітного випромінювання з радіопоглинальними матеріалами в останніх має місце поглинання (діелектричні та магнітні втрати), розсіювання (внаслідок структурної неоднорідності радіопоглинаючих матеріалів) та інтерференція радіохвиль. Радіопоглинаючі матеріали з діелектричними втратами, як правило, представляють собою композиційні матеріали, що містять функціональний наповнювач, за рахунок якого енергія електричного поля переходить у теплову. Під дією зовнішнього електромагнітного поля в функціональних частинках діелектричного типу збуджується електричний струм, який згасає за рахунок власного опору частинок, а також переорієнтації збуджених частинок наповнювача (диполів) по відношенню до напрямку вектора напруженості діючого зовнішнього електричного поля, що приводить до перетворення електромагнітної енергії в теплову.

Починаючи з п'ятдесятих років минулого століття, як наповнювач електричного типу використовували електропровідну сажу, пізніше вуглецеві волокна. Як правило, РПМ діелектричного типу мають високі габаритні характеристики. Для зменшення їх товщини при збереженні або розширенні робочого частотного діапазону, останнім часом як наповнювач

використовують нанорозмірні вуглецеві частинки [12]. До того ж наночастинки, що вводяться в матрицю, не тільки задають радіотехнічні характеристики одержуваних матеріалів, але і надають армуючий вплив, що є їх ще однією відмінністю [13].

Інтерференційні радіопоглинаючі матеріали складаються з діелектричних і з провідних шарів, що чергуються, в яких відбувається накладення падаючих і відбитих електромагнітних хвиль від електропровідних шарів у протифазі, що і призводить до згасання електромагнітного випромінювання. При цьому дані матеріали, як правило, вузькосмугові та налаштовані на конкретні робочі діапазони частот [14].

Гradientні радіопоглинаючі матеріали діелектричного типу мають багатшарову структуру з плавною та ступінчастою зміною комплексної електричної проникності за товщиною, зазвичай за гіперболічним законом. Зовнішній (вхідний або узгоджувачий шар) виготовляють з діелектричного матеріалу з великим вмістом повітряних включень (наприклад, з пінопласту) з діелектричною проникністю, близькою до одиниці. Інші поглинаючі шари – з діелектриків з високою діелектричною проникністю з поглинаючими провідним наповнювачем діелектричного типу, наприклад – вуглецеві волокна, вуглецеві нанотрубки.

Умовно до gradientних радіопоглинаючих матеріалів відносяться також матеріали з рельєфною зовнішньою поверхнею, що утворюється виступами у вигляді шипів, конусів і пірамід та називаються шиповидними радіопоглинальними матеріалами. Зменшенню коефіцієнта відбиття в них сприяє багаторазове відбиття хвиль від поверхні шипів, з поглинанням частини енергії хвиль при кожному відбитті [15].

## **1.2 Фізичні принципи ослаблення електромагнітного випромінювання**

Явище мікрохвильової абсорбції (МА) відоме та інтенсивно вивчаються протягом кількох останніх десятиліть, що дозволило дослідно

встановити та теоретично описати основні причини виникнення мікрохвильового поглинання, перейти до вирішення практичних завдань проєктування поглиначів [16]. Збільшено інтенсивність та затребуваність цих досліджень. За винятком наукового інтересу, диктується наростаючими потребами у збереженні безпечного навколишнього середовища, зниженням рівня негативних впливів на здоров'я людини слабких радіочастотних полів природного фону [17-19].

Мікрохвильове випромінювання при падінні на дисперсний матеріал призводить до нагрівання, що пов'язано з взаємодією електромагнітного поля з молекулярною та електронною структурою такого матеріалу.

Гомогенні та гетерогенні середовища при мікрохвильовому впливі прийнято характеризувати двома матеріальними параметрами: комплексними діелектричними  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  та магнітними  $\mu^* = \mu' + i\mu''$  проникностями, а також тангенсом кута втрат матеріалу, що визначається співвідношеннями:  $\operatorname{tg}\delta(\varepsilon) = \varepsilon''/\varepsilon'$  та  $\operatorname{tg}\delta(\mu) = \mu''/\mu'$ , де  $\delta(\varepsilon)$  – кут діелектричних,  $\delta(\mu)$  – кут магнітних втрат матеріалу [20, 21].

Поглинання енергії матеріалами визначається уявними складовими діелектричної  $\varepsilon''$  і магнітної  $\mu''$  проникностей. В області частот, де дійсні частини  $\varepsilon'$  і  $\mu'$  набагато більше уявних  $\varepsilon''$  і  $\mu''$ , поглинання за період буде незначним і матеріал можна вважати прозорим. Таким чином, параметри  $\varepsilon'$  та  $\mu'$  пов'язані з передачею енергії електромагнітного випромінювання, а  $\varepsilon''$  і  $\mu''$  – з її втратою або енергетичним розсіюванням у матеріалах за рахунок провідності, резонансних та релаксаційних механізмів.

Енергія змінного електромагнітного поля перетворюється на механічну (кінетичну та потенційну) енергію частинок дисперсного середовища. Електромагнітне випромінювання, що падає на матеріал, викликає і зворотний процес переходу механічної енергії частинок, що рухаються, в електромагнітну енергію. Таким чином, за Максвелом, всередині матеріалів електромагнітна енергія середовища складається як з енергії вихідного поля,

що визначається інтегралом за обсягом  $V$  від квадратів електричної напруженості  $E$  та магнітної індукції  $B$ :

$$W_{\text{зовн}} = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + B^2) dV,$$

так і енергії, що збуджується при механічних рухах частинок.

Частинки середовища та зовнішнє електромагнітне поле не можуть утворювати енергетично замкнуту систему. При непружних зіткненнях відбувається лише часткова передача енергії електромагнітного поля руху частинок, що викликає зниження рівня знову генерованого ними поля. У цьому випадку частина енергії поля падаючої електромагнітної хвилі безповоротно перетворюється на механічну енергію хаотичного руху зарядів. Цим пояснюється дисипація енергії електромагнітного поля тепло. Зазначимо, що вклад провідних та діелектричних втрат важко розділимо.

В умовах збереження амплітудного значення зовнішнього електромагнітного поля за рахунок підведення джерела додаткової енергії, що компенсує її поглинання в середовищі всередині її характеристики поля не повинні змінюватися. Для цього режиму збігаються значення середніх за період густин поглиненої енергії ( $j$ ) та роботи електромагнітних сил ( $E$ ) над зарядами:

$$q = \overline{j \cdot E}.$$

При розрахунку щільності поглиненої енергії монохроматичної хвилі, що падає на матеріал, необхідно враховувати комплексність величин  $j$  та  $E$ :

$$q = \frac{\omega}{8\pi} (\varepsilon'' |E|^2 + \mu'' |H|^2).$$

*Проходження, відображення та розсіювання електромагнітного випромінювання.* Для композиційних матеріалів, що мають, як правило, множинні гетероструктурні включення, для аналізу взаємодій слід враховувати різноманітність граничних умов.

Виникаючі локальні просторові варіації для електромагнітного поля можуть сильно впливати на поглинання енергії в таких межах, що пояснюється його квадратичною залежністю від інтенсивності електричного поля [22, 23]. Це підтверджується аналізом взаємодії електромагнітного випромінювання з композитом, що складається з  $n$  шарів різних матеріалів, покритим з одного боку металевою пластиною, що проводить. Провідність у кожному окремому шарі поглинача відсутня, тобто дорівнює нулю. При аналізі нормального падіння електромагнітної хвилі на такий багат шаровий композит для кожного  $i$ -ого шару враховується товщина –  $d_i$ , комплексний внутрішній імпеданс –  $\eta_i$  та постійне поширення хвилі –  $\gamma_i$ . Тоді хвильовий імпеданс ( $Z_i$ )  $i$ -ого шару такої структури, згідно з [22, 23] буде визначатися:

$$Z_i = \eta_i \frac{Z_{i+1} + \eta_i \operatorname{th}(\gamma_i d_i)}{\eta_i + Z_{i-1} \operatorname{th}(\gamma_i d_i)}, \quad (1.1)$$

де  $\eta_i = \eta_0 \sqrt{\frac{\mu_i}{\varepsilon_i}}$ ,  $\gamma_i = j \cdot 2\pi f \frac{\sqrt{\mu\varepsilon}}{c}$ ,  $\eta_0$  – характеристики імпедансу вільного простору;  $\varepsilon_i$  та  $\mu_i$  – комплексні діелектрична та магнітна проникності  $i$ -ого шару. З урахуванням того, що  $\eta_0 = 0$  імпеданси металевої пластини та першого шару збігаються:

$$Z_1 = \eta_1 \operatorname{th}(\gamma_1 d_1). \quad (1.2)$$

Втрати на розсіювання ( $RL$ ) нормальної падаючої електромагнітної хвилі на поверхні поглинача визначається:

$$RL = 20 \lg |\Gamma| = 20 \lg \left| \frac{Z_n - \eta_0}{Z_n + \eta_0} \right|, \quad (1.3)$$

де  $\Gamma$  – коефіцієнт відбивання. Підстановка рівняння (1.1) в (1.2) дозволяє визначити величини магнітної та діелектричної проникності, які задовольняють умові узгодження імпедансів. Саме на цій основі будуються НВЧ-поглиначі з високими показниками.

Для одношарового поглинач з металевою пластиною втрати на відбивання складуть:

$$RL = 20\lg|I| = 20\lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \operatorname{th}\left(j\frac{2\pi vd}{c}\sqrt{\mu\varepsilon}\right) - 1}{\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \operatorname{th}\left(j\frac{2\pi vd}{c}\sqrt{\mu\varepsilon}\right) + 1} \right|. \quad (1.4)$$

В [24] визначено коефіцієнт згасання  $\alpha$  (дійсна частина коефіцієнта поширення  $\gamma$ ):

$$\alpha = \operatorname{Re}(\gamma) = \operatorname{Re}\left(\frac{j\omega\sqrt{\mu\varepsilon}}{c}\right) = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon' + \sqrt{(\mu'^2 + \mu''^2)(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}}, \quad (1.5)$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі. Коефіцієнт згасання залежить як від комплексної магнітної та діелектричної проникності, так і частоти.

Зазначимо, що для діамагнітних матеріалів, до яких належать вуглецевмісні структури, поглинання викликається лише діелектричними втратами.

Інша ситуація виникає у разі феритів, які мають сильні гістерезисні втрати, різко зростають в області феромагнітного резонансу. Мінімізація втрат на відображення відповідно до залежності (1.4) досягається при:

$$\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \operatorname{th}\left(j\frac{2\pi vd}{c}\sqrt{\mu\varepsilon}\right) = 1.$$

Зазвичай,  $\left(j\frac{2\pi vd}{c}\sqrt{\mu\varepsilon}\right) \ll 1$ . Ця умова виконується, тому що глибина проникнення електромагнітного випромінювання в матеріал –  $d$  дуже мала порівняно з довжиною хвилі, а також  $\varepsilon$ , як правило, теж невелика. Отже, визначення мінімуму можна скористатися наближенням:

$$j\frac{2\pi vd}{c}(\mu' - j\mu'') = 1,$$

в якому

$$\mu' = 0 \text{ та } \mu'' = \frac{c}{2\pi vd}.$$

Тоді відповідна цій умові просторова частота становитиме:

$$\nu_m = \frac{c}{2\pi\mu''d}. \quad (1.6)$$

Частота  $\nu_m$ , як правило, є резонансною. Відповідно до [24, 25] з урахуванням полів магнітної анізотропії ( $H_\alpha$ ) матеріалу, його власна частота дорівнює:

$$\nu_m = \frac{\gamma}{2\pi} H_\alpha,$$

де  $\gamma/2\pi = 2,8$  МГц,  $C$  – гіромагнітне відношення. Поле анізотропії зазвичай визначається з урахуванням констант анізотропії –  $K_1$  і намагніченості насичення –  $M_s$ , що відповідають вибраному матеріалу [26]:

$$H_\alpha = \frac{2|K_1|}{\mu_0 M_s}. \quad (1.7)$$

Ріст намагніченості насичення знижує поле анізотропії, що викликає зсув резонансної частоти. Поєднанням змін  $M_s$  та  $K_1$  досягається найкращий взаємозв'язок між шириною смуги поглинання електромагнітного випромінювання та резонансною частотою, що визначається відповідною просторовою частотою [27].

У випадку діелектричного поглинача, коли  $\mu = 1 - j_0$ , рівняння (1.4) може бути перетворено:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} \tanh(j \frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon}) - 1}{\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} \tanh(j \frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon}) + 1} \right|.$$

В цьому випадку повинна виконуватись умова:  $\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} \operatorname{th} \left( j \frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon} \right) < 1$ .

Максимум  $\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} \operatorname{th} \left( j \frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon} \right)$  досягається, якщо  $\frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon} \ll 1$ , тобто:

$$\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} = j \frac{2\pi\nu d}{c} \sqrt{\varepsilon}.$$

Враховуючи, що дійсні та уявні частини діелектричної проникності для такого поглиначя повинні визначатися як:

$$\varepsilon' = 0 \quad \text{та} \quad \varepsilon'' = \frac{c}{2\pi v d}, \quad (1.8)$$

отримуємо рівняння подібне до умови необхідної для феритів. Таким чином, максимальні втрати на відбивання в діелектричному поглиначі визначаються таким чином:

$$[RL]_{max} = 20 \lg \left| \frac{\frac{1}{\varepsilon} - 1}{\frac{1}{\varepsilon} + 1} \right|.$$

Максимальні втрати на розсіювання визначаються  $\varepsilon''$  і тангенсом втрат  $\text{tg}\delta$ . Зазвичай велика  $\varepsilon''$  викликає зростання тангенсу втрат. При оптимізації вибору  $\varepsilon''$  і пов'язаного з нею тангенсу втрат слід брати до уваги, що занадто маленька або занадто велика  $\varepsilon''$  не призведуть до зростання поглинання. Це підтверджується аналізом рівняння коефіцієнта згасання:

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{-\varepsilon' + \sqrt{(\varepsilon')^2 + \varepsilon''^2}}.$$

Після введення  $\text{tg}\delta$ , отримаємо або:

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{\frac{\varepsilon''}{\tan\delta} (-1 + \sqrt{1 + \tan^2\delta})},$$

або

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{-\varepsilon' (-1 + \sqrt{1 + \tan^2\delta})}.$$

Використання на поверхні виробів феритового шару з підвищеною електропровідністю суттєво впливають на процеси відбиття та поглинання високочастотної електромагнітної хвилі.

Поширення електромагнітної хвилі та її взаємодії з феритом може бути оцінено за допомогою його хвильового опору заданому діапазоні частот, які

в свою чергу визначається комплексними параметрами діелектричною проникністю ( $\varepsilon$ ) та магнітною проникністю ( $\mu$ ) [28].

Комплексний коефіцієнт відбиття електромагнітної хвилі від поверхні матеріалу, можливо, визначити як:

$$r = \frac{1-Z_1}{1+Z_1} = \frac{\sqrt{\varepsilon_\alpha} - \sqrt{\mu_\alpha}}{\sqrt{\varepsilon_\alpha} + \sqrt{\mu_\alpha}},$$

а енергетичний коефіцієнт відбиття:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{1-Z_1}{1+Z_1} \right|^2,$$

де  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon\varepsilon_0$  – комплексна діелектрична проникність;  $\mu_\alpha = \mu\mu_0$  комплексна магнітна проникність, а  $Z_1 = \sqrt{\frac{\mu_\alpha}{\varepsilon_\alpha}}$  – хвильовий опір.

Зміна діелектричної проникності матеріалу з частотою зі збільшенням його електропровідності відбувається відповідно за формулою Друге:

$$\varepsilon_\alpha(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega},$$

де  $\sigma$  – електропровідність матеріалу, а  $\varepsilon_\infty$  – дійсна частина діелектричної проникності.

Коефіцієнт згасання електромагнітної хвилі у провідному магнітному середовищі визначається як:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon_\alpha\mu_\alpha}{2} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_\alpha} \right)^2} - 1 \right)}.$$

Якщо збільшення електропровідності фериту відбувається не у всьому об'ємі, а тільки в тонкому шарі значно меншому, ніж товщина скін-шару, то основна частина електромагнітної енергії проходить через шар з підвищеною електропровідністю вглиб матеріалу. Оскільки електрофізичні властивості шару суттєво відрізняються від властивостей основного матеріалу, то від

межі розподілу «шар із підвищеною електропровідністю та зниженою магнітною проникністю» – основний феритовий матеріал, буде відбуватися відбиття електромагнітної хвилі. Якщо відомі величини хвильових опорів шару  $Z_2$  та вихідного матеріалу  $Z_1$ , то коефіцієнт відбиття визначається як:

$$R_{12} = |r_{12}|^2 = \left( \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2.$$

Аналіз умов узгодження хвильових опорів поглинаючого шару фериту та вільного простору показав, що згідно з дисперсійною залежністю магнітної проникності, ферити мають два робочі діапазони значного поглинання електромагнітної енергії: основний у низькочастотній області та додатковий у високочастотній області.

### **1.3 Радіопоглинаючі властивості феритів**

Унікальні магнітні характеристики та низька електропровідність зробила ферити провідним магнітним матеріалом у високочастотній техніці. Зустрітися з феритами у повсякденному житті можна практично повсюдно. Наприклад, ферит став основою захисту електронних приладів. Феритове кільце, надіте на кабель, допомагає знизити вплив радіочастотних та електромагнітних перешкод на сигнал, який передається дротом. Багато хто бачив на кабелях живлення комп'ютера невеликі циліндри – це і є те саме «феритове кільце». Комп'ютерний кабель, як і кабелі іншого силового обладнання, можуть працювати як антени – випромінювати різні шуми, створюючи тим самим перешкоди для електроніки навколо. І навпаки, сам комп'ютерний кабель може стати "жертвою" перешкод від інших пристроїв. Ось для усунення всіх цих негараздів і використовується феритове кільце.

Це, звичайно, далеко не єдиний приклад застосування феритів у повсякденному оточенні. Ферити використовуються у виготовленні безконтактних датчиків для електронних пропускових систем, у вбудованих антенах мобільних телефонів для посилення сигналу, у слухових апаратах для зменшення їх розміру. Як і тисячоліття тому знайшли своє застосування і

в лікуванні – ферити застосовуються в магнітотерапії при остеохондрозі, для поліпшення кровообігу.

В оборонній промисловості також багато прикладів використання феритів. Наприклад, вони входять до складу деталей антенних систем сухопутних, морських та авіаційних радіолокаторів. На основі феритів створені фазообертачі, які використовуються у фазованих антенних решітках.

«Поглинаючі» ферити прямо протилежні за своєю призначенню. Наприклад, їх можна виявити у складі покриттів військових об'єктів, які повинні характеризуватися малою помітністю. Плиткою з «поглинаючих» феритів покривають стіни приміщень, де працює секретне обладнання. Такі матеріали використовуються для виготовлення безехових камер.

*Характеристика феритів.* До феритних матеріалів відносяться складні оксидні сполуки, обов'язковою складовою яких є оксид заліза  $Fe_2O_3$ . З оксидів металів можуть використовуватися оксиди магнію, нікелю, марганцю, міді, цинку, кадмію тощо.

Область застосування феритів в даний час все більше розширюється у зв'язку з інтенсивним розвитком техніки високих частот. Якщо раніше ферити використовували в радіотехніці та телебаченні, то в даний час вони знайшли застосування у техніці зв'язку, запам'ятовуючих і обчислювальних машинах. Заміна електронних ламп в електронно-обчислювальних машинах на деталі, виготовленні з феритів, що мають прямокутну петлю гістерезису, що забезпечує зменшення габаритів машин в десятки і сотні разів.

По-перше, безперервно покращуються магнітні властивості феритів, які наближають їх до металевих матеріалів, що роблять ферити конкурентоспроможними в традиційних областях застосування, наприклад, в радіотехніці. По-друге, синтезують ферити з новими властивостями, що дозволяє застосовувати їх в різних магнітних підсилювачах, модуляторах, перемикачах, вібраторах тощо. Можливості синтезу феритів з новими властивостями практично необмежені через необмежену здатність феритів до ізоморфного заміщення іонів у структурі.

Для феритів характерні такі ознаки:

- всі ферити є оксидними сполуками з наявністю іонно-ковалентного зв'язку;
- всі феритні матеріали мають високий питомий електричний опір і відносяться до класу напівпровідників;
- всім феритам характерне явище непрямої обмінної взаємодії;
- магнітні та електричні властивості феритів обумовлені хімічним складом, кристалічною структурою і мікроструктурою.

За магнітними властивостями ферити поділяються на магнітом'які, магнітотверді та ферити з прямокутною петлею гістерезису.

Ферити з хімічною формулою  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  кристалізуються в шпінельну структуру, що являє собою кубічні щільно упаковані ґратки атомів кисню. Ферити – іонні сполуки, в яких аніоном є кисень. Під час опису кристалічних ґраток іонних з'єднань можна виходити з принципу дуже ретельної упаковки аніонів, так як їх розміри, як правило, значно більше розмірів катіонів. Аніони утворюють щільну упаковку по одному з можливих варіантів, а катіони розташовуються в пустотах, що утворюються в процесі укладання аніонів.

До перспективних радіопоглинаючих матеріалів відносяться Ni-Zn-ферити, оскільки вони інтенсивно поглинають електромагнітні хвилі в інтервалі частот від 0,1 ГГц до 2 ГГц. Основною перевагою Ni-Zn-фериту є використання в якості сировини недорогого оксиду нікелю. Коефіцієнт відбиття електромагнітного випромінювання, що визначається як відношення потужності відбитого випромінювання до падаючої потужності, значною мірою залежить від інтерференційних процесів та процесів поглинання електромагнітного випромінювання в результаті резонансних явищ у фериті [29]. Поряд з феромагнітним резонансом і резонансом доменних стінок, важливу роль відіграють діелектричні втрати на радіопоглинаючі властивості феритів [30].

Відомо, що уявна діелектрична проникність феритів багато в чому визначається співвідношенням електропровідності зерен і меж зерен [31].

Мікроструктура, що складається із зерен з певною електропровідністю, ізольованих діелектричними межами зерен, характеризується високими значеннями електроємності та забезпечує підвищені значення діелектричної проникності. Спінання в печах зі зниженим парціальним тиском кисню, що дозволяє підвищити електропровідність зерен при збереженні діелектричних властивостей меж зерен, як правило, збільшує діелектричні втрати.

#### **1.4 Технології отримання феритів**

Технологічні операції отримання всіх феритів типові:

- приготування шихти;
- проміжне випалювання;
- розмелювання випаленого порошку;
- формування заготовок;
- спінання.

Приготування шихти в кінцевому рахунку зводиться до приготування суміші оксидів або хімічних сполук, які здатні виділяти оксиди металів. У виробництві феритів основними вихідними речовинами є оксиди, солі, гідроксиди відповідних металів. Найбільш складним і багатоступеневим є процес спільного осадження солей або гідроксидів з подальшим розкладанням їх до оксидів. Більш простим є процес термічного розкладання солей відповідних металів до оксидів. Найпростішим способом є приготування шихти шляхом змішування і розмелювання готових порошкоподібних оксидів. У деяких випадках застосовуються комбіновані методи приготування суміші оксидів, прикладом чого може служити співвідношення шихти з оксидами і солями.

До переваг методу приготування шихти з суміші порошкоподібних оксидів належать: можливість дотримання точно заданого складу, відсутність відходів, відсутність шкідливих виділень, що забруднюють атмосферу, простота технологічної схеми виробництва.

До недоліків методу необхідно віднести особливу ретельність подрібнення і змішування оксидів з метою отримання суміші високої

однорідності. Основними перевагами методів розкладання солей і спільного осадження гідроксидів є: можливість отримати гомогенні суміші, які не потребують ретельного розмелювання і перемішування; забезпечення певних фізико-хімічних і структурних характеристик шихти.

Загальними недоліками цих двох методів є: необхідність переробляти велику кількість сировини, з якої корисно використовують лише 1/3; виділення відходів, які забруднюють під час термічного розкладання атмосферу та воду.

У більшості випадків синтез феритів здійснюють дотримуючись таких способів:

- синтез феритів з механічної суміші оксидів або карбонатів;
- синтез феритів термічним розкладанням твердої суміші солей;
- синтез феритів з гідроксидами.

Загальна схема отримання феритів представлена на рис.1.1.

*Приготування шихти з порошкоподібних оксидів.* Оксиди зазвичай являють собою порошки з різними фізико-хімічними властивостями, різної зернистості, різним вмістом вологи і домішок. Тому для отримання однорідної суміші початкові оксиди необхідно укрупнювати по партіях, висушувати, просіювати для видалення агломератів та інших крупних частинок. Сушіння вихідних оксидів і солей бажано проводити за підвищених температур (300-500 °C), не допускаючи їх розкладання або плавлення.

Оксиди перемішують і подрібнюють найчастіше в кульових або вібраційних млинах. Тривалість перемішування залежить від вимог, що висувають до фериту, від середовища, в якому проводиться перемішування і розмелювання. Однорідність суміші буде тим вище, чим ретельніше проводиться процес змішування і чим вища дисперсність окремих компонентів шихти. Мокре розмелювання забезпечує більш високе подрібнення, ніж сухе. Середовищем під час мокрого розмелювання можуть бути полярні та неполярні рідини. З полярних рідин застосовують воду, спирти, з неполярних – чотири-хлористий вуглець, гас, бензин.

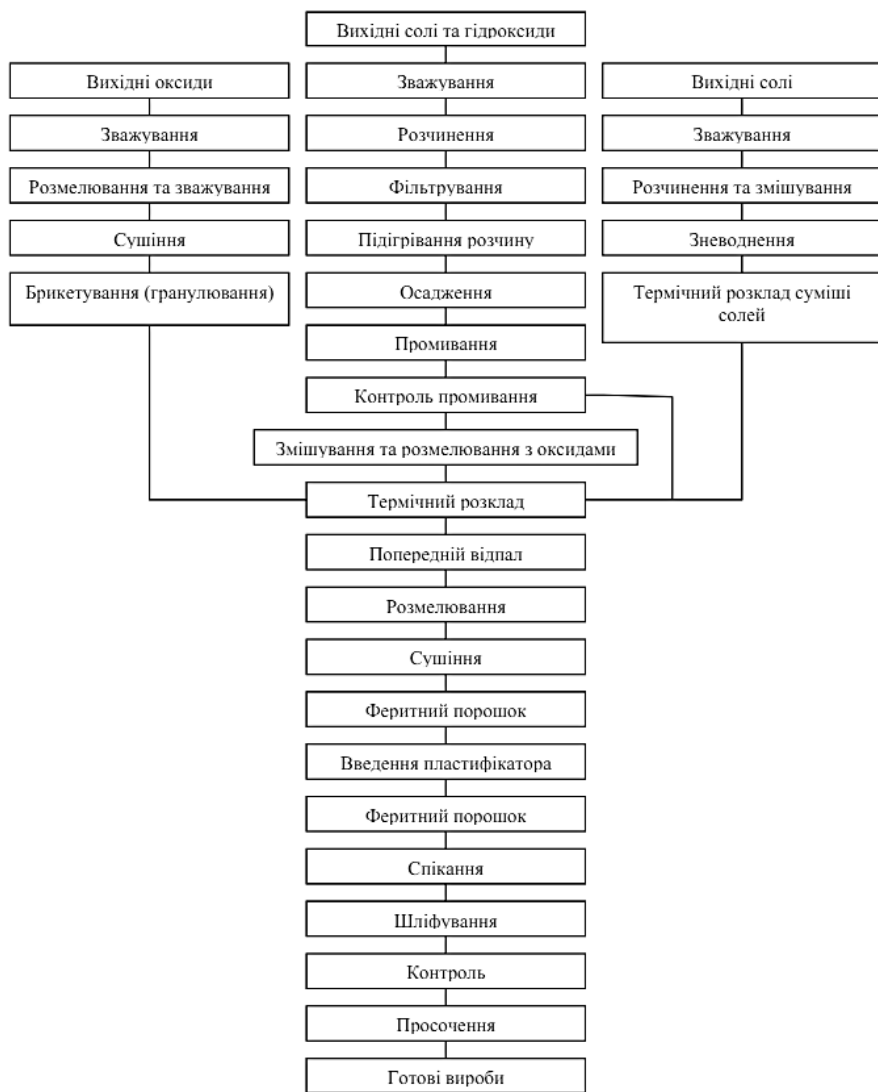


Рисунок 1.1 – Технологічна схема отримання феритів

Встановлено, що в кульових млинах мокре розмелювання достатньо проводити протягом 10-20 годин, у вібромлині – протягом 1-2 годин. Шихту у вигляді брикетів, гранул або порошку випалюють за температури 800-1300 °С протягом 1-8 годин і повторно розмелюють. Іноді проводять кілька

таких випалів і розмелювань, щоб підвищити гомогенність і магнітну проникливість матеріалів. Відпал порошкової шихти сприяє обміну шихти з навколишнім середовищем, що зберігає необхідну кількість кисню у матеріалі. Однак при цьому погано відбувається процес феритизації в результаті малої контактної поверхні. Тому частіше шихту пресують у брикети діаметром до 30 мм і висотою до 15 мм за тиску 50-100 МПа або гранулюють у невеликі гранули.

*Приготування шихти термічним розкладанням солей.* Цей спосіб передбачає застосування в якості вихідних матеріалів сірчаної кислоти або вуглекислої солі. Кожну сіль подрібнюють до розміру частинок 1-2 мм і перемішують, проसують, не допускаючи розкладання, завантажують у залізний бак. На кожні 5 кг солі додають 1 л води і поступово нагрівають до кипіння. Після випаровування вологи температура підвищують до 300 °С для видалення кристалізаційної води. Тривалість процесу зневоднення зазвичай складає близько 24 годин. Отриманий матеріал прожарюють за температури, що перевищує температуру початку розкладу найбільш стійких солей (~ 950 °С) до припинення виділення газів (3-5 годин). Потім суміш розмелюють у кульовому млині протягом 3-4 годин. Порошок брикетують за тиску 30-50 МПа. Випалюють брикети за 900-1100 °С протягом 4-6 годин, потім подрібнюють і розмелюють у кульових (5-6 годин) або вібраційних (0,5-1 годин) млинах.

*Приготування шихти методом осадження солей і гідроксидів.* При цьому способі використовують наступні варіанти:

- спільне осадження всіх компонентів суміші;
- індивідуальне осадження кожної зі складових після змішування;
- осадження однієї або декількох складових з подальшим змішуванням з оксидами.

Найбільш однорідну шихту отримують в результаті спільного осадження всіх компонентів.

Гідроксиди або їх суміші осаджують з водного розчину солей за допомогою водного розчину аміаку або лугів. Осадження солей з водних розчинів проводять вуглекислим амонієм.

Солі та осадник розчиняють окремо в дистильованій воді і фільтрують для видалення механічних домішок. Потім поступово зливають розчини з перемішуванням. Іноді для прискорення процесу його підігривають. Отриманий осад фільтрують після відстоювання рідини. Осад кілька разів промивають водою або слабким розчином осадника для видалення домішок. Під час спільного осадженні всіх компонентів осад висушують і нагрівають до температури розкладання найбільш термостійкої складової частини суміші.

Якщо осідає тільки частина компонентів, а інші вводяться в вигляді оксидів, то під час розмелювання у воді мокрий осад змішують з оксидами і піддають розмелюванню у кульовому млині протягом 15-20 годин або в вібраційному млині протягом 1-2 годин.

*Формування заготовок* найчастіше здійснюють пресуванням шихти. Для покращення здатності до пресування оксидної шихти в неї вводять пластифікатори, полівініловий спирт, парафін, віск, декстрин, ефіри, целюлозу. Найбільш поширеним методом формування феритових сердечників є метод пресування в прес формах на гідравлічних або автоматичних пресах з ваговим або об'ємним дозатором шихти. Тиск пресування (50-600 МПа) вибирається залежно від властивостей шихти і розмірів сердечника. При цьому враховують, що з ростом тиску пористість зменшується, але одночасно погіршуються умови обміну киснем між феритом і зовнішнім середовищем. У ряді випадків феритові сердечники складної форми формують методом лиття під тиском або виточують з заготовок на токарних верстатах.

*Спикання заготовок.* Термообробка феритів є найбільш складною і відповідальною операцією, коли необхідно провести вибір середовища, температури, витримки, швидкостей нагріву і охолодження. Ферити спікають

у середовищах від окислювальних до нейтральних. Спікають ферити за температур 1000 – 1400 °С. Ізотермічна витримка складає від декількох хвилин до декількох годин.

Нагрівання брикетів проводять поступово: до 100 – 250 °С відбувається випаровування в'язучих речовини, від 300 до 600 °С – реакція між частинками вихідних оксидів. Для Ni-Zn-феритів, наприклад, повна феритизація завершується за температурі 960 °С. Її результатом є утворення твердих розчинів оксидів з заданою кристалічною структурою і розташуванням іонів металів. Високопроникні ферити спікають за більш високих температур, ніж низькопроникні. Щоб уникнути утворення тріщин в спеченому виробі швидкість підйому температури до ізотермічної витримки не повинна перевищувати 400 °С/год.

У більшості випадків ферити спікають на повітрі, проте для деяких складів потрібне спеціальне середовище. Залежно від швидкості охолодження змінюється величина внутрішніх напружень, розподіл іонів і розміри кристалів, що значно відбивається на електромагнітних параметрах.

Швидкість охолодження визначається вимогами, що висувають до феритів, і їх хімічним складом. Наприклад, високо проникні ферити з низьким коефіцієнтом втрат вимагають повільного охолодження (50-100 °С/год), для марганцевих і мідних феритів застосовують загартування на повітрі.

*Механізм утворення феритів.* Ферити переважно отримують з полікристалічних порошків з хімічно співосаджених сумішей гідроксидів, оксалатів, сульфатів та інших солей.

Можна виділити три різні способи синтезу феритів за співосадженням сумішей:

- 1) спільне осадження гідроксидів відповідних металів з подальшим термічним розкладанням і феритизацією за 800...1000 °С;
- 2) отримання водних сумішей відповідних металів з дегідратацією, термічним розкладанням і феритизацією за 800...1000 °С;

3) отримання твердих розчинів ізоморфних солей з подальшим термічним розкладанням і феритизацією за 800...1000 °С.

Особливість методу отримання феритів з сумішей, одержаних хімічним співосадженням, полягає в надзвичайно ретельному перемішуванні вихідних компонентів. Таким чином, створюють сприятливі умови для протікання реакції утворення фериту, оскільки при цьому практично повністю усувається найбільш повільна стадія – дифузія реагуючих компонентів через шар продуктів реакції.

Характерним для зазначених методів синтезу є те, що ферити утворюються за більш низьких температур, ніж у випадку отримання їх з механічних сумішей оксидів. При цьому утворюються ферити недосконалої структури з великою кількістю дефектів, для усунення яких необхідно проводити прожарювання утворених феритів за 800...1000 °С, тобто за температури їх синтезу з механічних сумішей оксидів. Однак ферити, синтезовані з співосаджених сумішей, виходять більш однорідними за складом і структурою.

### **1.5 Фактори впливу на радіопоглинаючі властивості феритів**

На властивості фериту, що отримується за керамічною технологією, впливають базовий склад та якість вихідної сировини, зокрема – його агломерованість, а також дотримання необхідних технологічних режимів.

З метою управління процесами еволюції властивостей дисперсних систем від вихідних компонентів до готового феритового матеріалу доцільно використовувати модифікатори – поверхнево-активні речовини (ПАР) та мікродобавки оксидів, що вводяться на стадії першого чи другого подрібнення. ПАР дозволяють керувати реологічними властивостями дисперсних систем, а легуючі добавки – процесами формування мікроструктури у процесі спікання [32-34].

Дослідження показали актуальність розробок складів легуючих добавок та модифікування самого технологічного процесу отримання

феритових матеріалів із необхідними властивостями [32,35]. Таким чином, модифікування забезпечує можливість керування ходом технологічного процесу за допомогою малих впливів, що призводить до найбільш оптимального досягнення необхідних властивостей [32,33].

Високе значення діелектричної проникності Mn-Zn-феритів можна пояснити вкладом бар'єрної ємності меж зерен через суттєву різницю електропровідності зерен і меж зерен [31,36]. Однак, низький питомий електроопір цих феритів (0,1–10 Ом·м), обумовлений високим вмістом оксиду заліза в базовому складі (51,0...53,0 моль %), призводить до значного відображення електромагнітних хвиль. Тому сучасні дослідження у напрямі підвищення якості радіопоглинаючих феритів проводяться за двома напрямками:

перший – підвищення питомого опору феритів;

другий – збільшення вкладки бар'єрної ємності у феритах.

Дослідження [37,38] підтвердили, що значення проникності феритів визначаються їх щільністю, базовим складом, легуючими добавками та параметрами мікроструктури. Ряд досліджень спрямований на модифікацію складів та застосування легуючих добавок, використання нових режимів дезагрегації порошків, розробку сполучних речовин з метою усунення міжгранульних пор у прес-заготовках, збільшення щільності та рівня значень діелектричної проникності [39-41].

З джерел [32, 35] відомо, що для досягнення високої щільності феритів необхідно виключити великі пори між агрегованими частинками та міжгранульні пори.

Встановлено помітний вплив режимів подрібнення порошків у вібраційному млині на процеси дезагрегації та вплив сполучних та поверхнево-активних речовин на процеси видалення міжгранульних пор при пресуванні гранульованих феритових порошків та властивості спечених феритів [42, 43].

Експериментальні дослідження [44] показують, що зі збільшенням тривалості подрібнення ростуть щільність (рис. 1.2), магнітна та діелектрична проникність феритів (рис. 1.3), що є наслідком руйнування агрегатів, підвищення щільності та формування крупнозернистої структури.

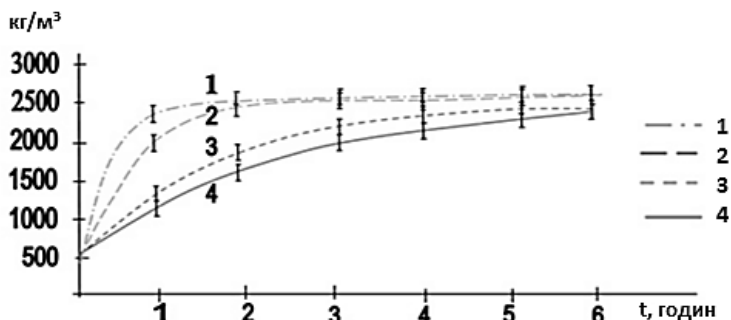


Рисунок 1.2 –Вплив типу млина та часу подрібнення на насипну щільність шихти фериту  $Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$ : 1 – вібротлин 3000 об/хв; 2 – вібротлин 1500 об/хв; 3 – атритор; 4 – кульовий млин [44]

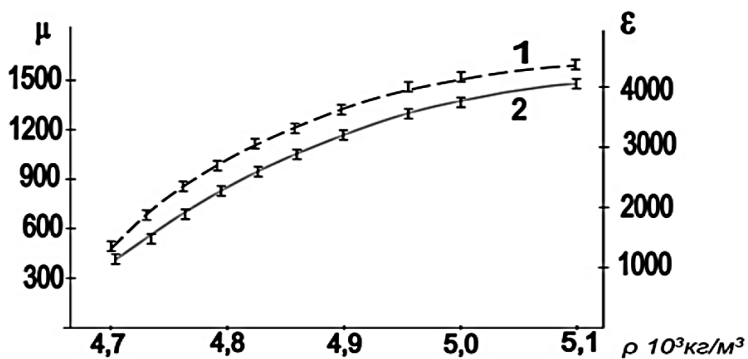


Рисунок 1.3 –Залежності магнітної (1), діелектричної (2) проникності фериту  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$  від щільності при частоті 1 МГц [44]

У роботі [44] встановлено, що збільшення частоти обертання дебалансного валу вібраційного млина з 1500 до 3000 об/хв, дозволило покращити радіопоглинаючі властивості феритів і змістити пік поглинання у

бік низьких частот. При цьому час сухого подрібнення скорочується до однієї години, а насипна щільність, що досягається, змінюється з 1500 до 2000 кг/м<sup>3</sup> (спечена щільність змінюється з 4700 до 4900 кг/м<sup>3</sup>). Це можна пояснити зростанням сили удару куль, пропорційної квадрату частоти, тобто. відбувається повніша дезагрегація.

У роботах [45, 46] запропоновані нові модифікуючі склади поверхнево-активних речовин на основі олеату триетаноламонію для подрібнення порошків, а також сполучні речовини на основі поліакрилатів і цитратів, що забезпечують пластифікацію гранульованих порошків. Розроблена зв'язка дозволяє на 20-30 % знизити зусилля пресування та підвищити густину прес-заготовок на 5–7 %.

Проведені дослідження показали [43, 46], що використання розробленої зв'язки забезпечує значне зниження енерговитрат у виробництві прес-порошків, на операції пресування сирих заготовок, дозволяє підвищити щільність феритових прес-заготовок та спечених феритів на 10-14 %, що призводить до збільшенню магнітної та діелектричної проникності і зміщує в область низьких частот поглинання випромінювання пікового рівня.

З метою збільшення насипної щільності прес-порошку використовують також запобіжне ущільнення маси зі зв'язкою перед гранулюванням, що забезпечує підвищення щільності гранул [35]. При цьому встановлено, що отримані за такою технологією прес-порошки вимагають підвищених тисків пресування для видалення міжгранульних пор. З метою забезпечення деформації гранул використовували модифіковані зв'язки, що містять 0,5 мас. % цитрату триетаноламонію [32, 35].

Розроблені в [43, 47] технології гранулювання дозволяють підвищити щільність прес-заготовок та щільність спечених феритів за рахунок активації спікання. При цьому формується більш крупнозерниста структура, що забезпечує великі значення діелектричної проникності, що дає можливість змістити діапазон поглинання випромінювання в область низьких частот (рис. 1.4).

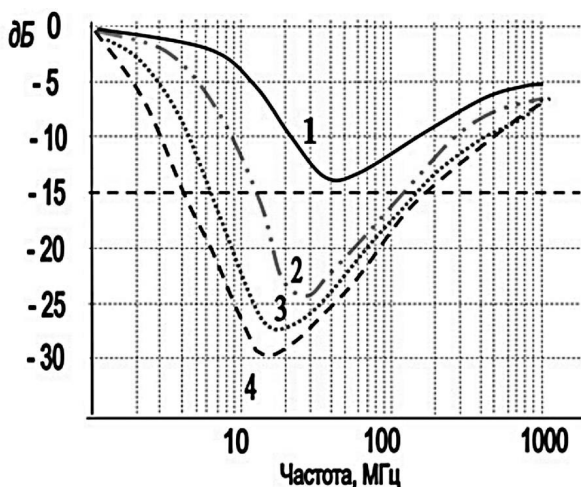


Рисунок 1.4 – Вплив тиску попереднього пресування маси перед протиранням через сітку на частотну залежність  $K_{\text{погл}}$  фериту  $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : 1 – 0 МПа; 2 – 100 МПа; 3 – 400 МПа; 4 – 400 МПа із додаванням 0,5 мас. % цитрату триетаноламонію [43]

Дослідження, проведені в роботах [41, 48] на Ni-Zn-феритах, показали, що зі збільшенням температури від кімнатної до 95..100 °С діелектрична проникність феритів збільшується і помітно знижується з подальшим зростанням температури, причому температура, що відповідає піковим значенням діелектричної проникності, приблизно збігається з температурою Кюрі зразків та повторює перебіг температурної залежності магнітної проникності. Дані отримані на зразках, спечених та охолоджених у повітряному середовищі, а дані на зразках, одержаних охолодженням у середовищі зі зниженим парціальним тиском кисню після спікання. Зазначені закономірності приблизно однакові як для легуваних оксидами кальцію і титану зразків, так і для зразків, що не містять легуючих добавок.

Дослідження [40, 49] показали, що легування оксидами титану зразків, що містять у базовому складі оксид заліза понад стехіометрію, підвищує рівень поглинання електромагнітного випромінювання при частотах менше 100 МГц. Значний вплив на діелектричну проникність феритів має величина

парціального тиску кисню в зоні охолодження після спікання [49]. Це пов'язано зі зміною електропровідності зерен внаслідок зміни концентрації іонів  $Fe^{2+}$ . Підвищення рівня поглинання, мабуть, пов'язане зі зменшенням довжини хвилі випромінювання у фериті через підвищення їх діелектричної проникності в результаті формування емнісного бар'єрного механізму Окадзакі в зерно граничних шарах.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ПІДГРУНТТЯ РОЗРОБКИ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

### 2.1 Оцінка областей для синтезу феритів в системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дослідження субсолідусної будови системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (оксидів нікелю, цинку та заліза) є важливим для розуміння фазових рівноваг та поведінки матеріалів у цій системі. Такі дослідження мають значення для багатьох прикладних задач, зокрема в галузі матеріалознавства та хімічної технології.

Фазова діаграма системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відображає рівноважний стан між різними фазами при зміні температури та складу системи. Вона дозволяє визначити умови існування різних фаз, таких як тверді розчини, оксиди зі складними структурами тощо. В системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можуть утворюватися тверді розчини, де іони Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup> заміщають один одного в кристалічних решітках відповідних оксидів. Такі тверді розчини можуть мати різні фізико-хімічні властивості, залежно від складу і температури, що впливає на структурні та магнітні властивості матеріалів.

Дослідження субсолідусної будови системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили багато науковців, серед яких є відомі фахівці з матеріалознавства, хімії та фізики.

Торопов та Борисенко [50, 51] вивчили псевдо-бінарну систему NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, де утворюється безперервний ряд твердих розчинів – змішаних феритів (тверді розчини першого роду) зі шпінельною структурою. Автори показали, що термічна дисоціація оксиду заліза в системі спостерігається тільки понад 1250 °С, тобто змішані ферити більш стійкі, ніж відповідні бінарні системи ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та NiO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Окрім того, в системі утворюються також шпінель ні більш складніші тверді розчини обмеженої концентрації, компонентами яких є вищезгадані змішані нікель-цинкові ферити і, або низькотемпературна γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, або оксиди двовалентних металів окремо або спільно. Фазові області приведено на рис. 2.1.

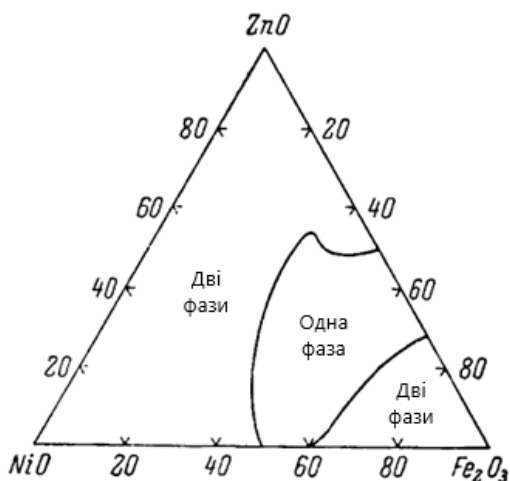


Рисунок 2.1 – Схематична діаграма фазових співвідношень в системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (за Тороповим)

Входження в твердий розчин  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а не  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) командою під керівництвом Торопова доведено на основі даних кристалохімії. Параметр елементарних комірок твердих розчинів нікель-цинкових феритів з надлишком Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> завжди менше, ніж у самих нікель-цинкових феритів, що і пояснюється входженням у решітку феритів  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що має менше значення параметра елементарної комірки 8,32 Å. Для нікель-цинкових феритів параметр елементарної комірки знаходиться в межах 8,32...8,42 Å. В твердих розчинах Ni<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> –  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зі збільшенням оксиду заліза збільшується як відносна кількість іонів Fe<sup>3+</sup>, так і їх число в тетраедричних положеннях.

Торопов зі співробітниками [61] показав, що при підвищенні температури випалу понад 1250 °C з'являється залізо двовалентної форми і утворюється магнетит, кількість якого доходить до 1 %, для зразків випалених при температурі 1400 °C.

Пискарьов [53] на підставі визначення точок Кюрі вважає, що надлишок двовалентних оксидів не входить у твердий розчин з нікель-цинковим феритом, змінюються тільки співвідношення оксиду нікелю та оксиду цинку в порівнянні з тим співвідношенням, яке було у вихідного

нікель-цинкового фериту. Однак Ван Еркель зі співробітниками [54] ще в 1936 році довели, що нікель-цинкові ферити можуть приймати в твердий розчин до 30 % оксиду цинку і 15% оксиду нікелю. Твердий розчин між нікель-цинковим феритом з оксидом заліза може існувати тільки до певного вмісту надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подальше невелике збільшення надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  призводить до розпаду твердого розчину на вихідний нікель-цинковий ферит і  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  звідки Пискарьов робить припущення, що твердий розчин, що розглядається, являє собою метастабільну фазу.

Сучасні дослідження діаграми стану потрійної системи  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  зосереджені на складових бінарних оксидів системи нікель-цинкового фериту, відповідно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  та  $\text{ZnO}$ . Дослідники [55] вивчали розрив змішуваності твердих розчинів для псевдобінарної системи  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  в діапазоні температур 950 – 1180 °С, використовуючи термодинамічні характеристики [56], діаграма стану зображено на рис. 2.2.

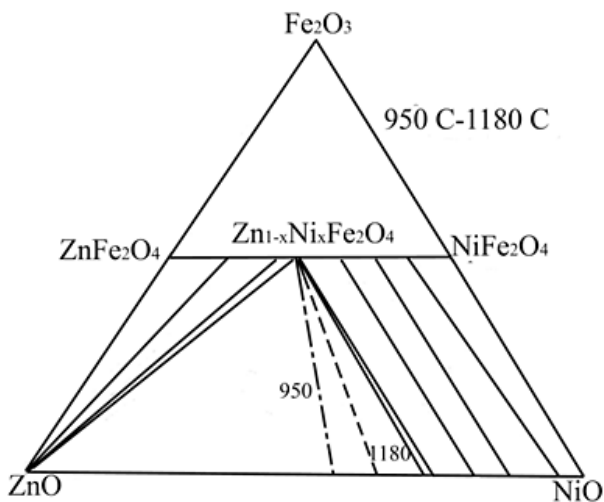


Рисунок 2.2 – Схематична діаграма фазових співвідношень в системі  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (за Swaminathan)

## 2.2 Фазоутворення в системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дослідження субсолідусної будови системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є ключовим для розуміння поведінки цих матеріалів в різних умовах. Це має велике значення для розвитку нових матеріалів з покращеними властивостями, зокрема в області кераміки, магнітних матеріалів та каталізаторів.

Аналіз існуючих відомостей про будову системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що містяться в довідковій і спеціальній періодичній літературі, а також сучасній базі даних «Phase Equilibria diagrams» [57] показав, що інформація щодо будови цієї системи є вкрай обмеженою. Тому в роботі проведено фізико-хімічні розрахунки з використанням графоаналітичного методу для встановлення субсолідусної будови цієї системи, що є необхідною умовою для дослідження обраної системи та розробки на її основі композицій для отримання феритів з високою діелектричною проникністю.

Одним з методів прогнозування субсолідусної будови багатокомпонентних оксидних систем, а також температурних меж кристалізації сполук є розрахунки за відомими методиками, що розроблені на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Для розрахунку кривих ліквідуса в подвійних системах евтектичного типу можуть бути використані рівняння Пінеса-Каменецького, Шредера-Лешательє та Епштейна-Хауленда [58].

Систему NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> складають такі бінарні підсистеми NiO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та NiO – ZnO відповідно. У бінарних підсистемах утворюються сполуки NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Літературні джерела в повній мірі не містять інформації, щодо будови цих систем, і тому їх було побудовано розрахунковим методом.

З метою встановлення геометро-топологічних характеристик елементарних трикутників та фаз системи розраховували довжини конод, за якими визначали площі елементарних трикутників згідно методики. Вихідні

дані щодо концентрацій оксидів у складі сполук, які належать дослідній системі наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Концентрації оксидів у сполуках, існуючих у системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Сполуки	Концентрації оксидів у складі сполук, долі одиниці		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0	0
NiO	0	1	0
ZnO	0	0	1
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,681	0,319	0
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,662	0	0,338

Для визначення вірогідності утворення співіснування фаз в досліджуваній трикомпонентній системі було розраховано значення зміни вільної енергії Гіббса для протікання реакцій в інтервалі температур 298...1698 К:



Для розрахунків були використані термохімічні дані, наведені авторами [59], що представлені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 –Термодинамічні константи досліджуваних речовин

Формули сполук	- ΔH° <sub>298</sub> , кДж/моль	S° <sub>298</sub> Дж/моль/град	C <sub>p</sub> , Дж/моль/град	C <sub>p</sub> =f(T), Дж/моль/град		
				a	b · 10 <sup>3</sup>	-c · 10 <sup>-5</sup>
NiO	239,701	37,991	44,309	46,81	8,46	-
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1081,1	131,8	145,599	120,5* 145,16**	86,67* 31,44**	-
ZnO	350,46	43,639	41,086	48,97	5,1	9,12
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1171,579	151,67	142,972	23,72* 34,70**	31,33* 7,73**	-

*Примітка:* коефіцієнти, позначені символами «\*» і «\*\*» отримано розрахунковим методом. Перше значення використовується для низькотемпературної гілки, а друге для високотемпературної гілки.

Графічна інтерпретація результатів розрахунків взаємодії сполук (р. 2.1 та 2.2) в середині трикутника системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведено на рис. 2.3.

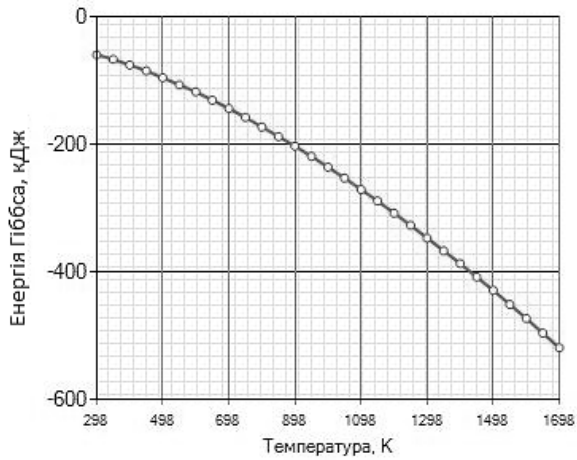


Рисунок 2.3 – Зміна енергії Гіббса за реакцією 2.1

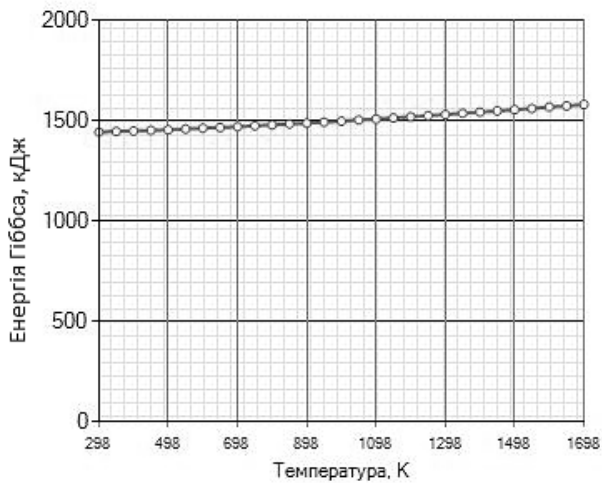


Рисунок 2.4 – Зміна енергії Гіббса за реакцією 2.2

Виявлено, що абсолютне значення вільної енергії Гіббса для реакції (2.1) знаходиться у від'ємному полі та показує співіснування пари

NiO – ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в дослідному діапазоні температур. Таким чином, перебудова існуючої коноди між сполуками NiO – ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, на коноду NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ZnO, у всьому досліджуваному інтервалі температур не відбувається. Отримані розрахункові та літературні дані показують, що в системі є 7 конод, 2 з яких є внутрішніми (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Довжини конод системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Фаза	Співіснуючі фази та довжини конод, ‰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (338), NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (319)
NiO	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (681), ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (881), ZnO (1000)
ZnO	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (662), NiO (1000)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (319), NiO (681), ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (329)
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (338), NiO (881), ZnO (662), NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (329)

Отримані дані дозволяють провести триангуляцію системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та визначити області найбільш перспективні для розробки нікель-цинкових феритів на основі їх твердого розчину. Встановлено, що дана система розбивається на 3 елементарні трикутники, наведених в табл. 2.4 з їх площами та ступенями асиметрії (К). З використанням даних, поданих в табл. 2.1, визначили площі елементарних трикутників.

Таблиця 2.4 – Елементарні трикутники системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№	Трикутник	S <sub>Δ</sub> , ‰	К
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	108	1,06
2	NiO – ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	230	2,68
3	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – NiO – ZnO	662	1,51

Як можна побачити з даних наведених в табл. 2.4, найбільшу площу має трикутник ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiO – ZnO, відповідно 662 ‰. Положення елементарних трикутників в системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та їх взаємозв'язок наведені на рис. 2.5.

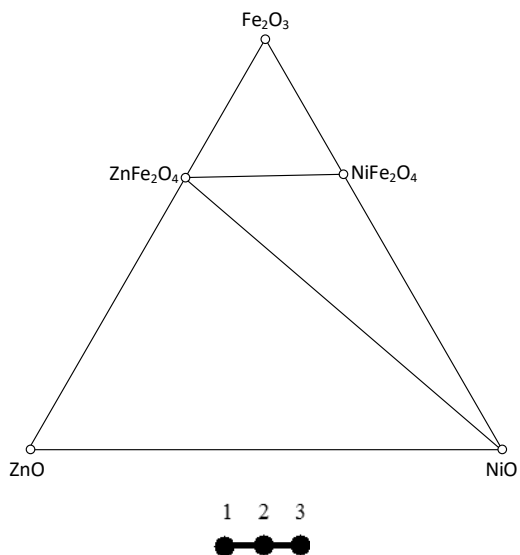


Рисунок 2.5 – Положення елементарних трикутників системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та топологічний граф взаємозв’язку елементарних трикутників

Характеристика топологічного графу взаємозв’язку елементарних трикутників системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: вершин ступеня 1 – одна (висяча точка – ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiO – ZnO), вершин ступеня 2 – два трикутники.

Геметро-топологічна характеристика фаз системи, зокрема дані щодо кількості співіснуючих фаз, кількості елементарних трикутників, в яких вони присутні, сумарні площі цих елементарних трикутників та імовірності існування в них фаз наведено у табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Геометро-топологічна характеристика фаз, що належать системі NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість трикутників, у яких присутня фаза	Площа існування S <sub>i</sub> , %	Імовірність існування, ω <sub>i</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1	108	0,036
NiO	3	2	892	0,297
ZnO	2	1	662	0,221
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	2	338	0,113
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4	3	1000	0,333
Σ			3000	1

За даними табл. 2.5, досліджувана система NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> містить фази з високою імовірністю існування, зокрема ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,333), NiO (0,297), ZnO (0,221), що належать трикутникам, сумарна площа існування яких є максимальною. Використовуючи дані про температури плавлення сполук за методом Епштейна-Хауленда та прикладну програму, були розраховані температури і склади евтектик бінарних перетинів та елементарних трикутників.

Головною фазою необхідною для виготовлення радіопоглинаючих матеріалів є ферит, в нашому випадку в обраній системі існують 2 ферити, а конода між ними є безперервним складом твердих розчинів. Тому для досліджень оцінки мінімальної температури утворення розплаву нами обрано перерізи трикутника, що містять оксид заліза (III), їх склади приведені в табл. 2.6, а на рис. 2.6 – 2.9 приведено графічне зображення вивчених евтектик.

Таблиця 2.6 – Склади та температури евтектик у перерізах системи NiO – ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Перерізи	Температура евтектики, T <sub>евт</sub> К	Склад евтектики, мол. %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1653	X(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 57,2; X(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 42,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1545	X(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 38,8; X(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 61,2
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1576	X(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 29,2; X(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 70,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1499	X(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 32,24; X(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 19,11; X(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – 48,64

Найбільш висока температура появи розплаву знаходиться в перерізі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 1653 К. Композиції цього перерізу можна рекомендувати при розробці технологій високотемпературних спеціальних конструкційних матеріалів. Композиція перерізу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризується найнижчою температурою евтектики (1545 К) досліджуваного концентраційного трикутника, що в першу чергу пов'язано з активністю цинку. І тому їх можна

рекомендувати для синтезу феритів в склокристаличних покриттях за механізмом направленої кристалізації.

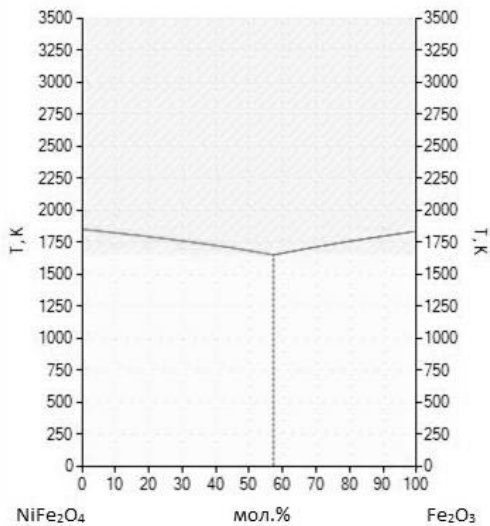


Рисунок 2.6 – Склад евтектики бінарного перетину системи  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$

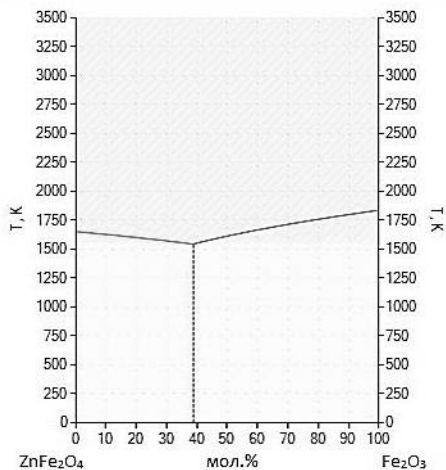


Рисунок 2.7 – Склад евтектики бінарного перетину системи  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$

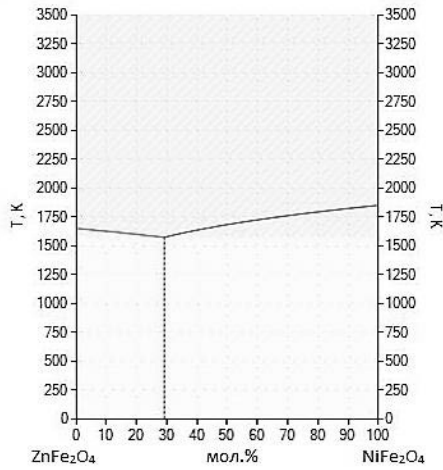


Рисунок 2.8 – Склад евтектики бінарного перетину системи  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$

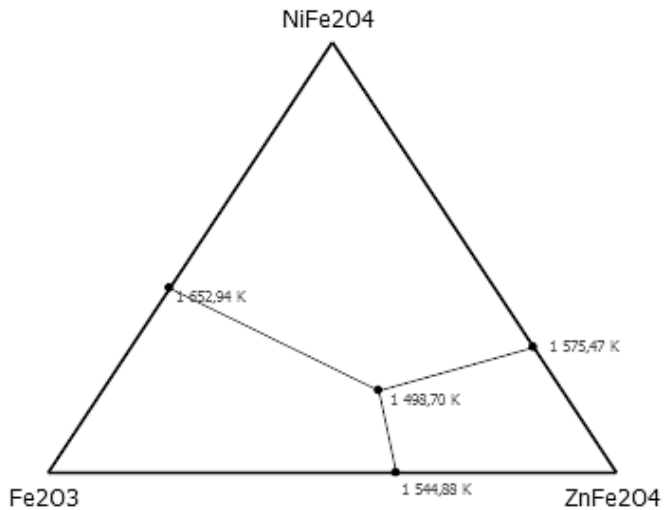


Рисунок 2.9 – Склад потрійної евтектики елементарного трикутника  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Евтектика перерізу  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  також характеризується не високою температурою – 1575 К, тому при розробці енергозберігаючій

технології виробництва феритів рекомендовано використовувати співвідношення нікелевого та цинкового феритів максимально наближене до складу розрахованої евтектики.

Аналіз результатів потрійної евтектики (1499 K) концентраційного трикутника  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  вказує на те, що перспективність розробки на основі склокристалічних матеріалів характеризуватимуться в першу чергу високою магнітною проникністю, а для створення феритових композицій актуальним буде лише переріз  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  з незначним (до 2 мол.%) надлишком оксиду заліза, що необхідний для створення зернограничних шарів.

## ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

### 3.1 Характеристика сировинних матеріалів і технологія виготовлення зразків

При проведенні досліджень для отримання нікель-цинкового фериту були використані реактивно чисті вихідні оксидні компоненти з вмістом основної речовини понад 99,6 мас.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  «чда»,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  «чда»,  $\text{ZnO}$  «чда»,  $\text{CuO}$  «чда»,  $\text{TiO}_2$  «ч»,  $\text{SnO}_2$  «чда»,  $\text{NiO}$  «чда». В якості поверхнево-активної добавки використовували триполіфосфат натрію.

Для конструкційних матриць використовували епоксидну смолу, керамічну масу (ПК), що використовується при виробництві плитки для внутрішнього облицювання стін, наступного хімічного складу:  $\text{SiO}_2$  – 70,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,3;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,7;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,9;  $\text{CaO}$  – 5,8;  $\text{MgO}$  – 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,2;  $\text{TiO}_2$  – 0,7, лозуватський польово-шпатовий матеріал, а також радіопрозору кераміку на основі стехіометричного складу славсоніту.

Хімічний склад сировинних матеріалів у табл. 3.1 виконаний за даними відомостей щодо діючих стандартів, технічних умов на сировину та характеристик технічних продуктів. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування сировини	Вміст оксидів, мас. %							В.п.п.
	NiO	ZnO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	CaO	CuO	$\text{TiO}_2$	
Оксид заліза (III)	-	-	99,98	-	-	-	-	0,02
Оксид нікелю	99,99	-	-	-	-	-	-	0,01
Цинкові білила	-	99,99	-	-	-	-	-	0,01
Гідроксид кальцію	-	-	-	-	75,68	-	-	24,32
Оксид купруму (II)	-	-	-	-	-	99,89	-	0,11
Оксид титану (IV)	-	-	-	-	-	-	100	-
Оксид стануму	-	-	-	99,0	-	-	-	1,0

Приготування експериментальних зразків феритової кераміки здійснювали за допомогою напівсухого пресування, що передбачає:

- 1) змішування сировинних компонентів шляхом сухого помелу в планетарному млині (або з додаванням ПАР);
- 2) брикетування шихти за допомогою пресування на лабораторному гідравлічному пресі ПРГ-10 під тиском 20 МПа, попередньо гранулюючи шляхом протирання через сито № 05;
- 3) за необхідності сушка брикетів у сушильній шафі до залишкової вологості не більше 1 %.
- 4) синтез феритової шихти в муфельній печі за температури 900-1000 °С.
- 5) подрібнення синтезованої феритової шихти в шаровому млині сухим помелом (або з додаванням ПАР) при 200 або 400 об./хв.
- 6) з синтезованої шихти, отриманої після основного помелу, отримання прес-порошків методом протирання через сітки з розміром комірки 1,0 мм.
- 7) для виготовлення зразків пластин та циліндрів використовували лабораторні гідравлічні преси.
- 8) випал феритових заготовок в муфельній печі при швидкості набору температури 10 град/хв, в інтервалі температур 1200...1300 °С; найдовша витримка за максимальної температури становила 6 годин.

### **3.2 Виготовлення дослідних зразків на основі Ni-Zn-феритів**

У роботі проводилися дослідження з розробки Ni-Zn-феритових зразків та для їх виготовлення, як вихідні феритоутворюючі компоненти, використовували оксиди високої чистоти.

Одержання феритових матеріалів проводилося за оксидною технологією із застосуванням сировини придатної для експериментів чистотою не менше 99 % і включало основні операції:

- синтез феритової шихти шляхом випалу вихідних оксидів;

- подрібнення у планетарному млині з метою дезагрегації синтезованої шихти та гранулювання дезагрегованого порошку з додаванням зв'язуючої речовини;
- формування виробів пресуванням та спікання в середовищі атмосферного повітря при 1200...1300 °С;
- шліфування та дослідження основних фізико-механічних та електромагнітних властивостей зразків.

За результатами літературного огляду та попередньо проведених розрахунків (розділ 2) для дослідження обрано склади шихти для синтезу нікель-цинкового фериту:  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$  (N3Z7),  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  (N5Z5) та  $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$  (N7Z3), шихтові склади наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Шихтовий склад модельних мас нікель-цинкового фериту

Сировинні матеріали	Шифр модельної композиції досліджуваного фериту		
	N3Z7	N5Z5	N7Z3
Оксид заліза (III)	67,0	67,19	67,57
Оксид нікелю	9,37	15,7	22,1
Цинкові білила	23,81	17,11	10,33

Рентгенофазовий аналіз синтезованого за температури 1000 °С порошку феритової шихти підтвердив повне протікання реакцій утворення твердих розчинів нікель-цинкового фериту. Зовнішній вигляд синтезованого фериту приведено на рис. 3.1, а результати РФА приведені на рис. 3.2.

На рис. 3.1 зображено зовнішній вигляд синтезованого та попередньо подрібненого нікель-цинкового, що відповідає співвідношенню за формулою  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ . Дослідні зразки всієї серії феритів досить легко піддавалися подрібненню, спостерігалися більш міцні агрегати розміром 2-3 мм, але це типово для синтезу феритів, та вирішується на етапі основної диспергації.

Аналіз результатів рентгенофазового дослідження (рис. 3.2) вказує на утворення серії твердих розчинів, кожен з яких відповідає формулі, що задавалась складом. На штрих-рентгенограмі це виражається незначним здвигом піків в сторону зменшення  $2\Theta$  кута.

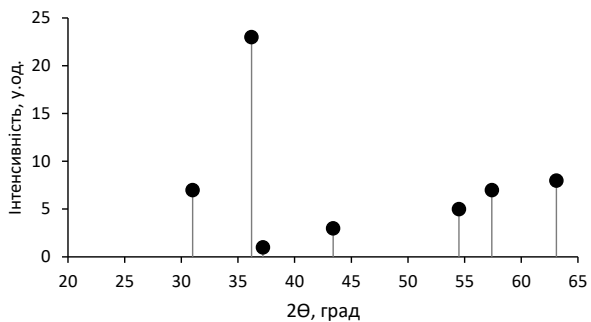


Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд нікель-цинкового фериту(N3Z7) синтезованого за температури 1000 °С при ізотермічній витримці 2 години

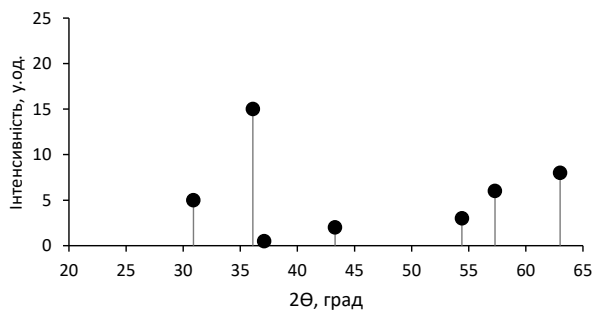
### **3.3 Вплив режимів подрібнення та поверхнево-активних речовин на щільність та радіопоглинаючі властивості феритів**

Відомо [60], що підвищення щільності феритів забезпечує збільшення магнітної та діелектричної проникності. Агрегований стан часток обумовлює формування великих міжагрегатних пор, які не видаляються при спіканні, що є однією з причин низької щільності феритів [61].

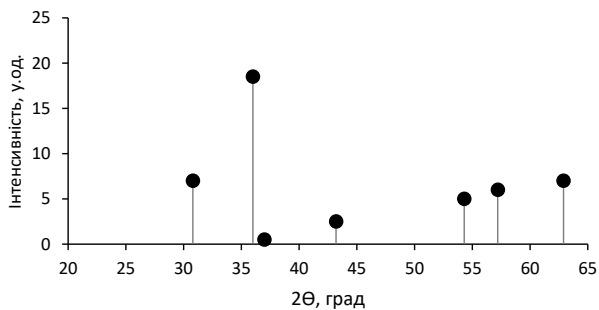
На етапі пресування в заготовках можуть формуватися великі міжгранульні пори через неповноту деформації гранул, що також дозволяють отримати щільні вироби при спіканні [61]. Повнота дезагрегації досягається якісним подрібненням, а видалення міжгранульних пор – вибором складу зв'язки. На рис. 3.3 показана технологічна схема одержання феритів за оксидною технологією.



а)



б)



в)

Рисунок 3.2 –Штрих-рентгенограми дослідних зразків синтезованих при температурі 1000 °С, а) –  $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , б) –  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в) –  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$

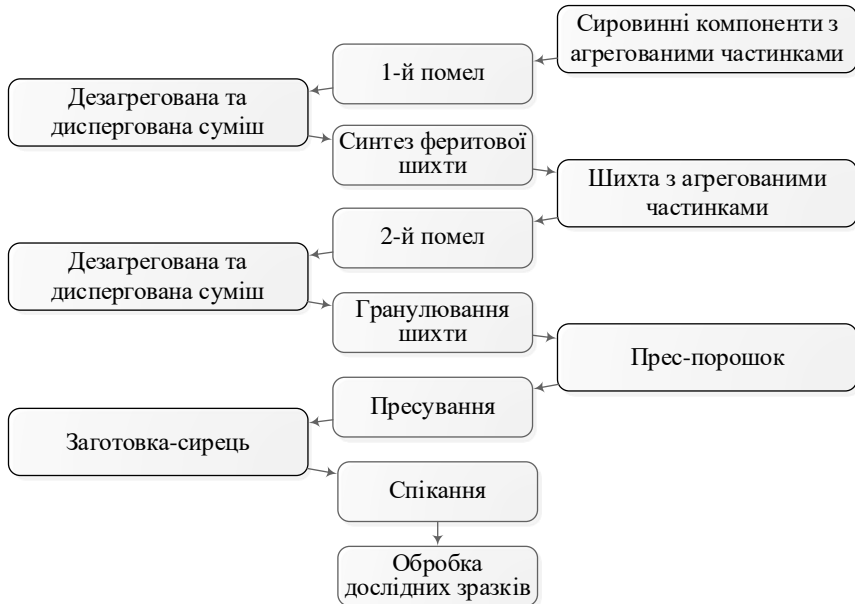


Рисунок 3.3 – Схема одержання феритів за оксидною технологією [61]

Як правило, вихідні феритоутворюючі оксиди, що застосовуються у виробництві феритів і готові феритові порошки, отримані високотемпературним синтезом, можуть містити великі агрегати, що підтверджується даними, наведеними на рис. 3.4 і 3.5.

Агрегати мають як правило, високу пористість і формуються на стадії термообробки у виробництві сировинних компонентів, коли окремі частинки досить міцно припікаються одна до одної з утворенням структур, що на порядок перевищують за розміром вихідні частки. Агрегати можуть утворитися також на операції синтезу феритової шихти. Найбільш міцні агрегати формуються на стадії синтезу при температурах понад 800 °С. Це значно ускладнює процес їх руйнування при подальшому подрібненні синтезованої шихти. Гранули прес-порошків також є агрегатами, що мають високу міцність при розмірах частинок фериту менше 1 мкм.

Великі міжгранульні пори, що формуються в прес-заготовці на етапі пресування не зникають при спіканні. Великі пори в спечених феритах

гальмують переміщення доменних границь, що суттєво знижує магнітну та діелектричні проникності фериту.

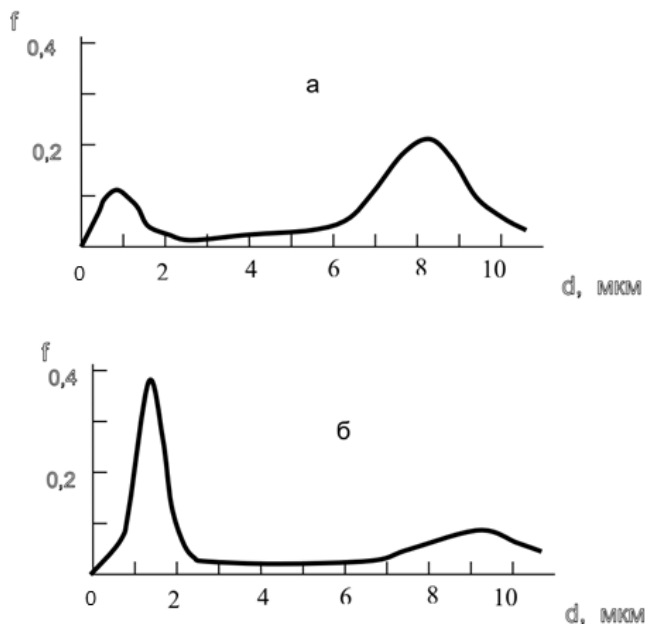


Рисунок 3.4 – Розподіл частинок за розмірами а) вихідного оксиду заліза б) суміші компонентів після першого подрібнення [70]

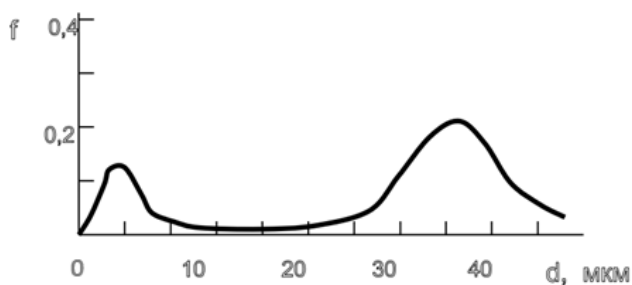


Рисунок 3.5 – Крива розподілу частинок за розмірами після синтезу феритової шихти, отриманої прокалюванням при 900 °С [61]

Ефективність дезагрегації шихти залежить від міцності агрегатів і, як правило, має бути забезпечено у процесі подрібнення вихідних компонентів

та синтезованого феритового порошку. При цьому розміри первинних частинок практично не змінюються, а розміри агрегатів помітно знижуються, що призводить до підвищення насипної густини порошоків і густини спечених заготовок [62]. Повноту дезагрегації при помелі порошоків у цій роботі оцінювали по кінетиці збільшення насипної щільності  $\rho_{\text{нас}}$  (рис. 3.6).

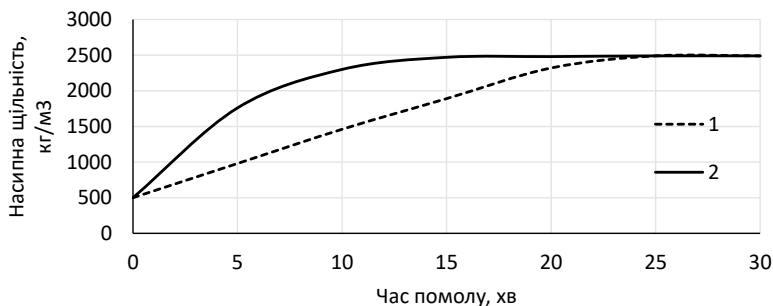
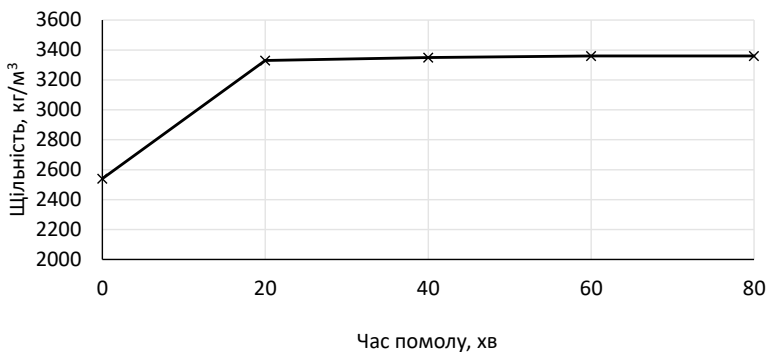


Рисунок 3.6 – Збільшення насипної щільності порошоків Ni-Zn-фериту в процесі обробки у планетарному млині: 1 – 200 об./хв; 2 – 400 об./хв

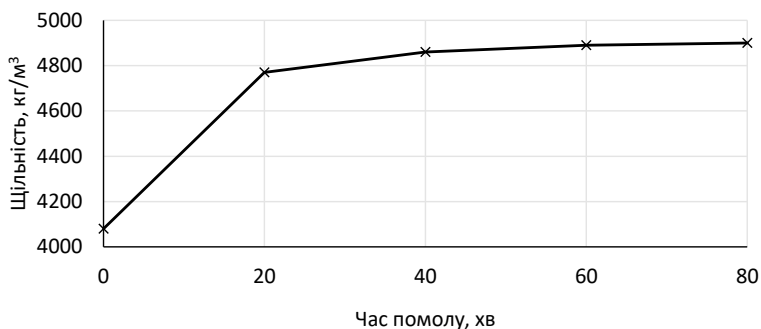
З рисунка видно, що збільшення кількості обертів сухого подрібнення шихти у планетарному млині з 200 до 400 об./хв. дозволяє скоротити тривалість подрібнення в 1,7-2,2 рази. Дослідження підтвердили, що дезагрегація шихти дозволяє підвищити щільність сирих прес-заготовок (140 МПа) та спечених виробів (рис. 3.7).

Пік на кривій розподілу частинок за розмірами, що відповідає агрегатам (рис. 3.8), помітно зменшується у процесі подрібнення. Отримані дані підтверджують, що процес подрібнення порошоків у вібраційному млині практично не знижує розміри первинних частинок, що являють собою кристаліти. Кристаліти мають високу міцність і важко руйнуються. Однак можливе накопичення різних дефектів на їхній поверхні.

Зі збільшенням тривалості подрібнення зростають щільність, діелектрична та магнітна проникності досліджуваних феритів. Це можна пояснити більш ефективним руйнуванням агрегатів та формуванням у феритах крупнозернистої мікроструктури з малою пористістю.



а)



б)

Рисунок 3.7 – Вплив часу подрібнення Ni-Zn-феритового порошку у планетарному млині при 400 об./хв. на щільність:

а) – до випалу, б) – після спікання при температурі 1250 °С

Дослідження показали, що збільшення частоти обертів планетарного млина з 200 об/хв до 400 об/хв, покращило радіопоглинаючі властивості феритів – збільшуючи магнітну та діелектричну проникність феритових зразків. Це також можна пояснити більш ефективним руйнуванням агрегатів і формуванням у феритах крупнозернистої мікроструктури з малою пористістю (рис. 3.9), густину змінювали змішуванням різних пропорцій шихти змеленої при 200 об/хв та 400 об/хв.

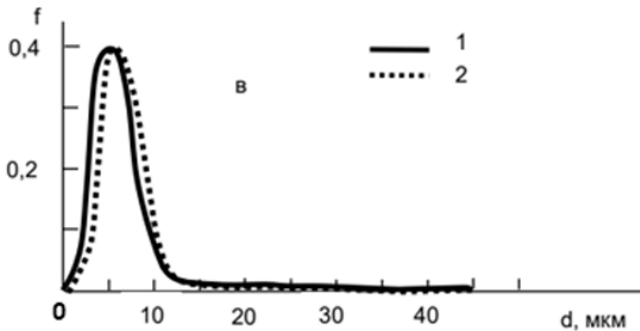
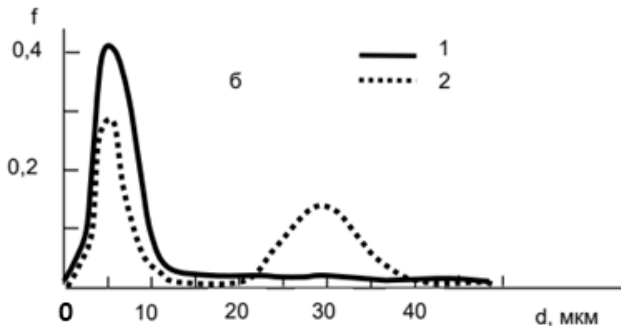
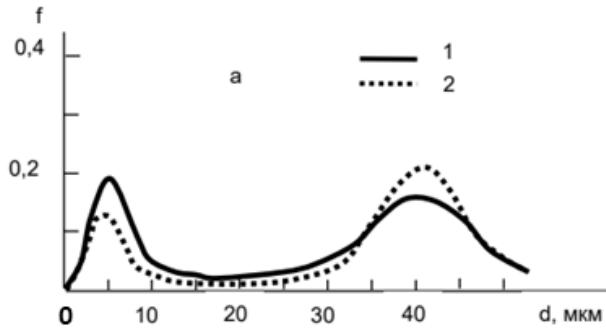
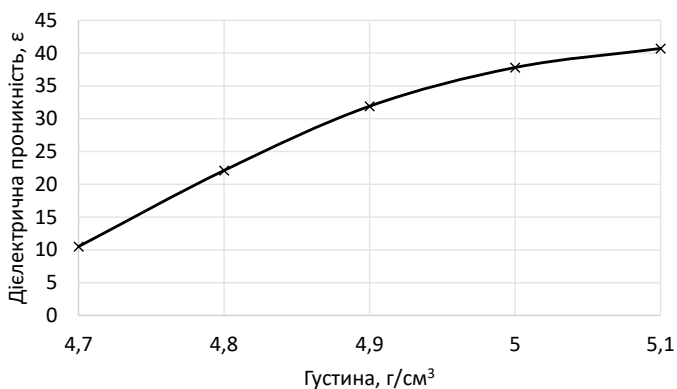
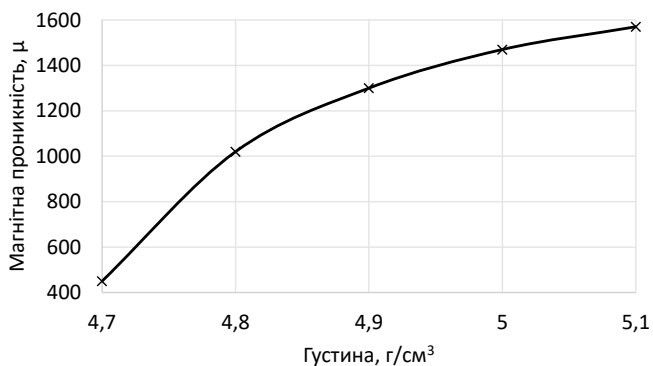


Рисунок 3.8 – Залежність кривої розподілу частинок шихти Ni-Zn фериту за розмірами, отриманими подрібненням у планетарному млині за різної частоти обертів: 1) 400 об/хв; 2) 200 об/хв, та тривалості подрібнення: а) 20 хвилин; б) 40 хвилин; в) 60 хвилин



а)



б)

Рисунок 3.9 – Вплив густини фериту складу N3Z7 на магнітну (а) та діелектричну (б) проникність, при частоті  $f = 1 \text{ кГц}$

Використання різних поверхнево-активних речовин впливає на величину кислотності середовища. Встановлено, що налипання шихти на стінки камери в кислому середовищі помітніше, ніж у лужному середовищі. Це, мабуть, пов'язано з утворенням подвійного електричного шару на металевій поверхні, інтенсивність та знак поля якого залежить від рН середовища. Причину слід шукати у різниці гідродинамічного об'єму іонів  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а також їх спорідненості до поверхні ємності млина (рис. 3.10).

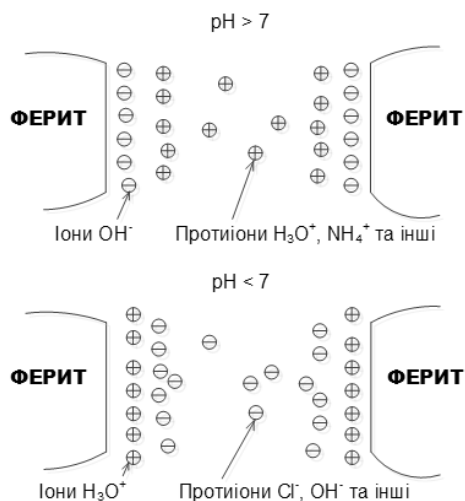
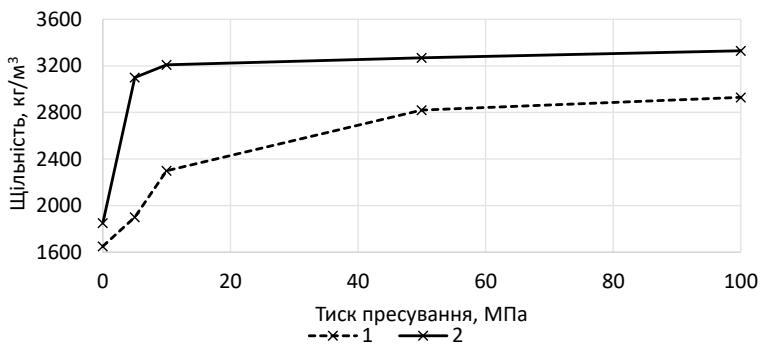


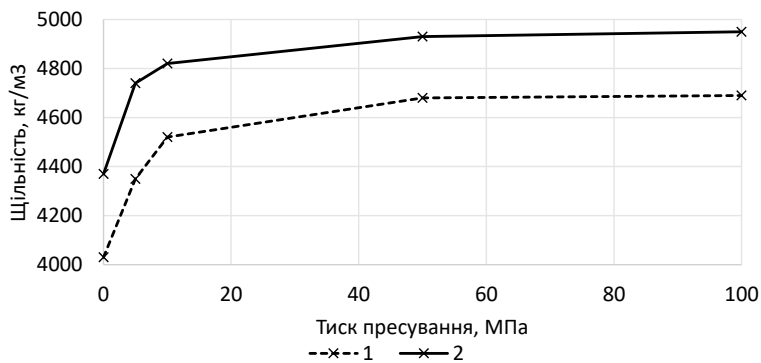
Рисунок 3.10– Схема формування подвійного електричного шару поверхні при зміні кислотності (pH) середовища [63]

Для формування лужного середовища в камері млина використовували триполіфосфат натрію у кількості 1,0 мас.% понад 100 мас.% шихти. Це дозволило зменшити масу налиплої шихти на стінки камери млина та помольні тіла, зменшити втрати шихти на операції подрібнення. Іони, що формуються в середовищі за наявності певної вологи, та гідроксильні іони на поверхні частинок перешкоджають налипанню частинок шихти на поверхню.

Проведено дослідження, які доводять, що використання триполіфосфату натрію покращує технологічні властивості гранульованих порошків. Встановлено, що здатність гранул з феритових порошків до деформації під тиском значною мірою залежить від гранулометричного складу шихти та зв'язки. Дослідження показали ефективність введення до складу триполіфосфат натрію, що формує негативний поверхневий заряд на поверхні частинок, знижуючи міжчасткове тертя під дією кулонівських сил взаємного відштовхування і формування сольватних шарів на поверхні матриці пресформи. Отримані результати дозволили на 15-30 % знизити зусилля пресування і на 6-12 % підвищити щільність заготовок, що виготовляються (рис. 3.11).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Вплив ПАР та зусилля пресування гранульованих порошоків на щільність: а) прес-заготовок, б) печених заготовок фериту; 1 – без добавок; 2 – з додаванням 1 мас. % ТПФН;

Як відомо [64], спікання заготовок супроводжується зменшенням вільної поверхні, концентрації дефектів і супутній їм зміні структури. Одним з основних параметрів при випалюванні заготовок є їх усадка, значення якої формує кінцеві розміри виробів. Тому контроль за величиною і однорідності усадки заготовки приділяється велика увага.

Проведені дослідження показали, що використання триполіфосфат натрію забезпечує значне зниження енерговитрат у виробництві прес-

порошків, на операції пресування сирих заготовок, що дозволяє підвищити щільність феритових прес-заготовок та спечених феритів на 8-10 %, а відповідно і дозволяє підвищити радіопоглинаючі властивості.

#### **3.4 Дослідження впливу модифікуючих і легуючих добавок на базовий склад нікель-цинкового фериту**

Нікель-цинкові ферити системи  $\text{NiO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  найбільш часто використовуються в якості радіопоглинаючого матеріалу в частотному діапазоні випромінювань від 30 до 1000 МГц. Основними причинами широкого застосування нікель-цинкових феритів є досить високі значення їх магнітної та діелектричної проникності (до 2000 та 10000 одиниць відповідно) у поєднанні з високим питомим електроопором (до  $10^6$  Ом·м). Однак для розширення діапазону радіопоглинання у бік низьких частот необхідне підвищення магнітної та діелектричної проникності.

Як відомо [65], високо проникні феритові матеріали характеризуються малими значеннями констант анізотропії та магнітострикції. Ni-Zn-ферити з надлишком  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понад стехіометричного складу являють собою тверді розчини Ni-Zn-феритів і магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Введення магнетиту до складу фериту дозволяє зменшити константу магнітострикції і тим самим підвищити магнітну проникність. Однак при цьому підвищується електропровідність фериту.

Відомо [66], що електрична провідність феритів помітно збільшується, коли в еквівалентних кристалографічних пустотах між аніонами кисню розташовані різновалентні катіони одного і того ж елемента. Це можна пояснити так званім перескоковим механізмом електричної провідності або стрибковою електричною провідністю Вервея.

Електрон іона  $\text{Fe}^{2+}$ , подолавши енергетичний бар'єр, може зробити стрибок до іона  $\text{Fe}^{3+}$  у результаті чого відбувається процес:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ . Цей процес спостерігається і без зовнішнього електричного поля [61]. В результаті Ni-Zn-ферит з діелектрика перетворюється на напівпровідник.

При цьому підвищується електропровідність зерен і формується мікроструктура, що містить діелектричні зернограничні прошарки, що повинно призвести до різкого збільшення діелектричної проникності близької за своїм значенням до Mn-Zn-феритів, у яких початковий надлишок заліза понад стехіометричний склад, зменшує константи кристалографічної анізотропії та константи магнітострикції. Це сприяє збільшенню магнітної та діелектричної проникності фериту [67].

Наявність магнетиту у твердому розчині фериту призводить до збільшення електропровідності. Магнетит має позитивну лінійну магнітострикцію, а нікелевий і цинковий ферити в слабких полях мають від'ємний коефіцієнт магнітострикції, що використовується при отриманні твердих розчинів з великою початковою магнітною проникністю. Позитивні значення константи магнітострикції  $\lambda_s$  магнетиту компенсує від'ємні значення  $\lambda_s$  інших феритів - шпінелей, підвищуючи їх магнітну проникність. Різке збільшення діелектричної проникності та збільшення на 10-20 % магнітної проникності Ni-Zn-феритів дає можливість здвинути область радіопоглинання у бік низьких частот, через зменшення довжини хвилі в матеріалі в  $\sqrt{\epsilon\mu}$  раз (рис. 3.12) [68].

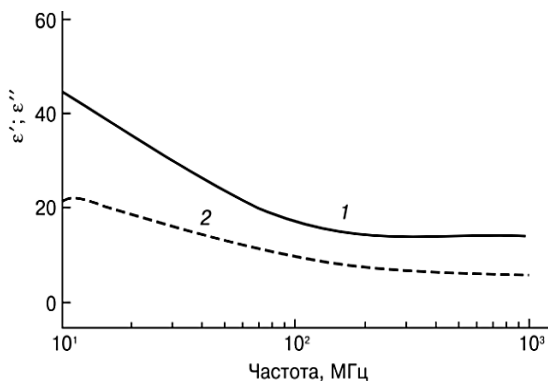


Рисунок 3.12 – Частотні залежності компонентів діелектричної проникності  $\epsilon'$  (1) і  $\epsilon''$  (2) зразка Ni-Zn-фериту, з надлишком оксиду заліза понад стехіометрію (52,3 моль %) [68].

Збільшення вмісту оксиду заліза в базовому складі призводить до збільшення електропровідності фериту, характерного для напівпровідників, при збереженні низької електропровідності діелектричних границь зерен, що призводить, згідно з бар'єрним механізмом Окадзакі, до збільшення  $\varepsilon'$ .

Відповідно до цього механізму, мікроструктуру феритового матеріалу можна представити у вигляді системи напівпровідних зерен, оточених діелектричними зернограничними прошарками, які мають ємність ( $C_t$ ):

$$C_t = \varepsilon_0 \varepsilon_r D^2 / d,$$

де  $\varepsilon_0$  – діелектрична постійна;

$\varepsilon_r$  – діелектрична проникність зернограничного прошарку;

$d$  – товщина зернограничного прошарку;

$D$  – середній розмір зерна.

Розглянемо кубічний зразок фериту з розміром ребра  $L$  для її оцінки електричної ємності. Для проведення розрахунків зразок розташуємо між мідними пластинами (рис. 3.13).

Ємність структури, що розглядається, можна описати за формулою:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\Phi L^2}{L} = \varepsilon_0 \varepsilon_r L,$$

де  $\varepsilon_\Phi$  – діелектрична проникність фериту.

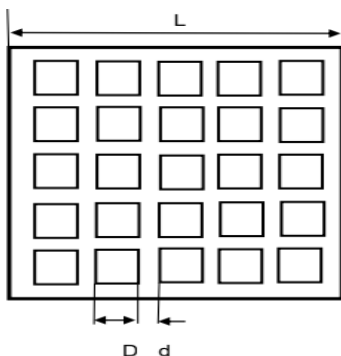


Рисунок 3.13 – Спрощена схема мікроструктури фериту, що складаються з зерен розміром  $D$ , розділених зернограничними прошарками товщиною  $d$

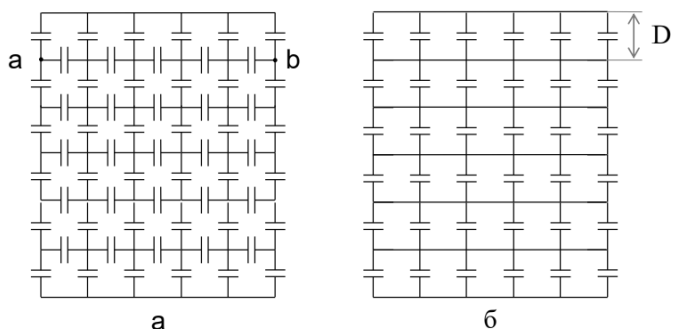


Рисунок 3.14 – Еквівалентна схема конденсаторів

Потенціали точок а і б однакові, тому від еквівалентної схеми на рис. 3.14 а можна перейти до розгляду спрощеної схеми рис. 3.14 б. При зменшенні товщини зразка до розміру  $D$  величина ємності зростає у  $n=L/D$  разів:

$$C_d = \varepsilon_0 \varepsilon_\phi L^2 / D.$$

В цьому випадку в зразку товщиною  $D$  буде міститися  $n$  зерен і така ж кількість міжзерених кордонів. Кількість конденсаторів у шарі  $n^2$ .

Загальну ємність системи можна розрахувати підсумовуючи ємності міжзерених кордонів, оскільки конденсатори з'єднані паралельно, з цього слідує, що діелектрична проникність фериту потрібно розраховувати за наступною формулою:

$$\varepsilon_\phi = \varepsilon_0 D / d.$$

Загальна діелектрична проникність Ni-Zn-феритів визначається середнім розміром зерен, товщиною міжзерених границь і діелектричної проникністю зернограничних шарів, при цьому великі значення відношення розміру зерна та зернограничного шару визначають аномально високі значення уявної діелектричної проникності феритів. Отже, для збільшення діелектричної проникності необхідно збільшити середній розмір зерен, і зменшити товщину зернограничних шарів, а також збільшити діелектричну проникність, власне зернограничного шару.

Дослідження показали, що невеликий надлишок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  позитивно позначається на збільшенні діелектричної проникності Ni-Zn-феритів. При цьому діелектрична проникність в досліджуваних частотах максимально збільшується при частоті 1 МГц (фактично в 3 рази – до 1180), що сприятиме отриманню фериту з хорошими поглинаючими властивостями в цьому діапазоні, результати приведено на рис. 3.15.

Відомо [65], що постійна  $\alpha$  кристалічної решітки у твердих розчинів Ni-Zn-феритів, що мають надлишок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , завжди менше, ніж у відповідних їм Ni-Zn-феритів стехіометричного складу. Зменшення постійної решітки в даному випадку може пояснюватись тільки тим, що утворюються тверді розчини з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\gamma$ -модифікації (постійна решітки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  дорівнює 8,34 Å, а постійна решітки Ni-Zn-феритів лежить в межах від 8,34 до 8,44 Å.

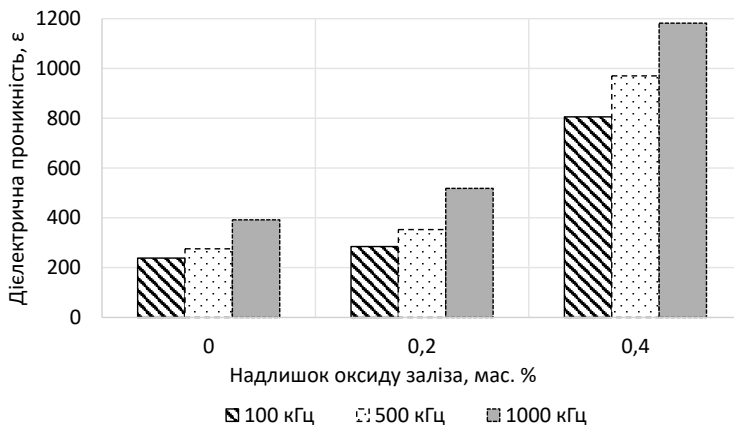
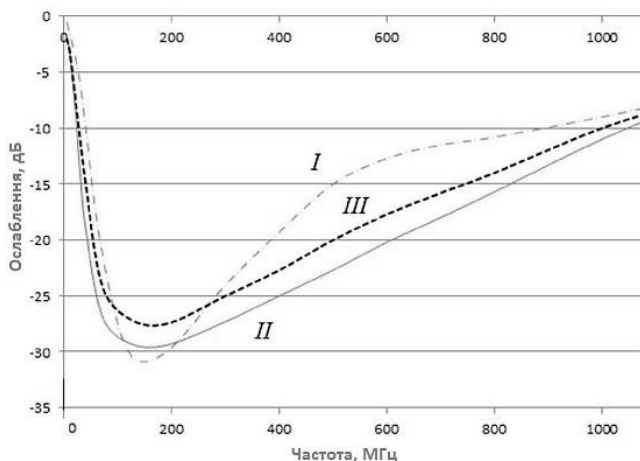


Рисунок 3.15 – Залежність діелектричної проникності дослідного складу фериту N3Z7 від надлишкової кількості  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та частоти

Відомо також [65], що кубічна модифікація окису заліза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  дуже нестійка і за температури близько 300 °С незворотно перетворюється на ромбоєдричну модифікацію окису заліза – гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Але, незважаючи на свою нестійкість у чистому вигляді, кубічна модифікація окису заліза може утворювати тверді розчини з металевими оксидами.

Кількість гематиту, що раптово утворюється у феритах при невеликому збільшенні надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (коли  $\theta$  і  $\alpha$  різко змінюються), дорівнює всій кількості надлишку оксиду заліза у складі шихти. Таким чином, твердий розчин між Ni-Zn-феритом і оксидом заліза може існувати тільки до певного вмісту надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Навіть невелике подальше збільшення надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  призводить до розпаду твердого розчину на вихідний Ni-Zn-ферит стехіометричного складу та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При переході в двофазну область його властивості змінюються стрибком, (тверді розчини Ni-Zn-феритів з  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  є метастабільними) [65]. Подальше збільшення надлишку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понад стехіометрію знижує поглинаючі властивості фериту (рис. 3.16 – III).



*I* – стехіометричного складу ( $x = 0$ ),

*II* – з вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понад стехіометрію ( $x=0.092$ ),

*III* – з вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понад стехіометрію ( $x=0.160$ )

Рисунок 3.16 – Залежність коефіцієнта відбивання потужності для зразків

Ni-Zn-фериту  $\text{NiO}_{0,3-0,4x}\text{ZnO}_{0,7-0,6x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  від вмісту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [65]

Відомо [65], що збільшення ZnO в базовому складі Ni-Zn-феритів забезпечує суттєве зростання початкової магнітної проникності до 2300 за кімнатної температури.

Якщо надлишок ZnO не перевищує 19 мол.%, то оксид цинку взаємодіє з вихідним Ni-Zn-феритом: частина надлишкового ZnO заміщає в Ni-Zn-фериті оксид нікелю. Витіснений оксид нікелю створює твердий розчин з вільним оксидом цинку, утворюючи галітну фазу (Ni, Zn)O. У міру збільшення надлишку ZnO від 0 до 19 мол.% відношення NiO/ZnO у феромагнітній фазі зменшується, точка Кюрі знижується до 200 °C відповідно до її залежності від вмісту ZnO для Ni-Zn-феритів стехіометричного складу (рис. 3.17).

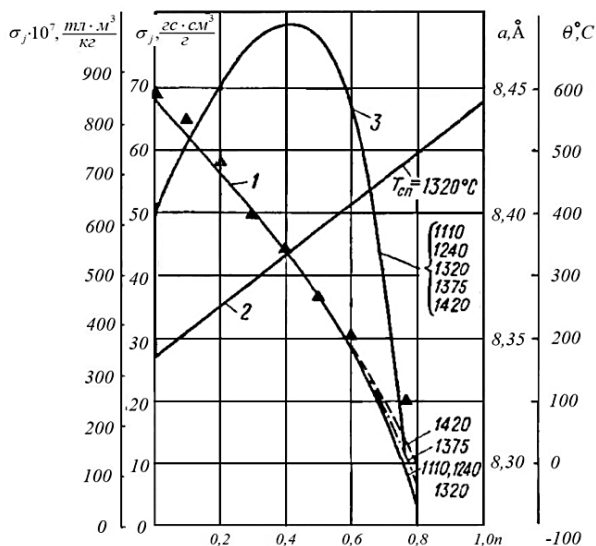
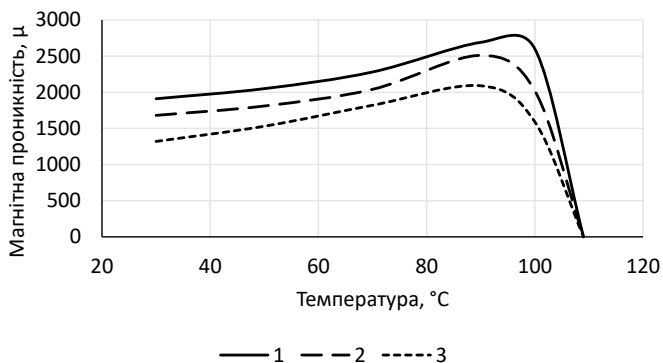


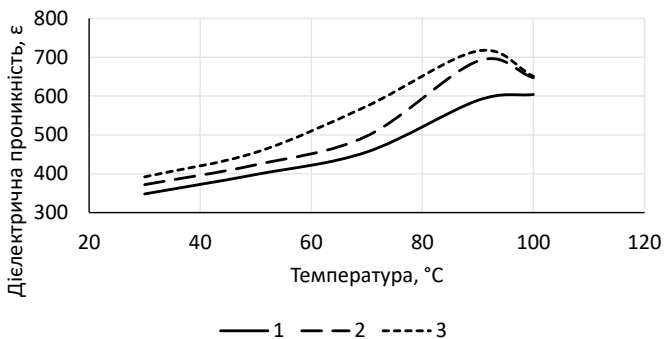
Рисунок 3.17 – Залежності точки Кюрі  $\theta$  (крива 1), постійної кристалічної решітки  $a$  (крива 2) та питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  за кімнатної температури (крива 3) від  $x$ -кількості цинку в еквімолярних феритах  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Цифри у кривих –  $T_{сп}$ , °C; трикутники – значення точок Кюрі за даними Потене [65]

Співвідношення NiO/ZnO у фазі зменшується, і коли надлишок ZnO сягає 19 мол.%, стає рівним 1,63. Подальше збільшення надлишку ZnO не змінює складу ні шпинельної, ні галітної фази. У складі феромагнетика при надлишку ZnO > 19 мол.% з'являється третя фаза – оксид цинку; її кількість у міру зростання надлишку ZnO дедалі більше збільшується.

Проведені дослідження виявили дуже цікаві особливості впливу температури випробувальної камери на величини магнітної та діелектричної проникності нікель-цинкових феритів. Як видно з даних, наведених на рис. 3.18, при нагріванні до 100 °С відбувається збільшення діелектричної досягаючи максимуму біля температури Кюрі. Це можна пояснити впливом обмінної взаємодії на здвиг іонів у фериті під дією зовнішнього електромагнітного поля.



а)



б)

Рисунок 3.18 – Вплив добавок та температури на значення: а) магнітної проникності; б) діелектричної проникності фериту N3Z7 при частоті 100 кГц:

1 – без добавок; 2 – з добавкою 0,6 мас. % TiO<sub>2</sub>;

3 – з добавкою 0,3 мас. % CaO та 0,6 мас. % TiO<sub>2</sub>

Легування оксидами титану і кальцію дозволяє помітно підвищити діелектричну проникність зернограничних прошарків і при формуванні напівпровідникової провідності зерен сприятиме збільшенню рівня поглинання випромінювання при частотах менше 100 МГц. Це пояснюється збільшенням електричної ємності зернограничних прошарків внаслідок дії описаного вище бар'єрного механізму Окадзакі. Отримані результати детально викладені в роботі [67]. Результати досліджень приведено у вигляді діаграми на рис. 3.19.

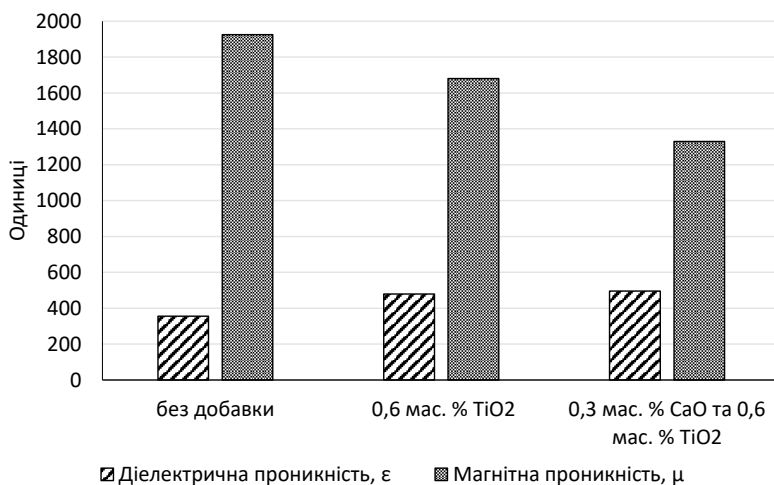


Рисунок 3.19 – Вплив легуючих добавок на значення діелектричної та магнітної проникності фериту N3Z7 при частоті 100 кГц

Дані рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3» не підтвердили утворення сегнетоелектричних фаз типу титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  на межах зерен. Тому зростання діелектричної проникності зі зростанням температури до магнітної точки Кюрі можна пояснити ослабленням магнітної обмінної взаємодії у феритах, що підвищує їх електричну поляризацію внаслідок полегшення зміщення аніонів та катіонів у полі зовнішнього електромагнітного випромінювання.

Вище температури Кюрі зникає магнітний порядок у феритах і процеси поляризації протікають без участі сил обмінної взаємодії. Зменшення діелектричної проникності з подальшим збільшенням температури пов'язане з хаотичним рухом іонів під дією енергії теплового руху. Для з'ясування повнішої картини температурної залежності діелектричної проникності феритів потрібні додаткові дослідження.

Також було досліджено вплив температури спікання на оптимальний склад (N3Z7-CTF), що містить одразу модифікуючі та легуючі добавки. 0,6 мас. % понад 100 мас. %  $Fe_2O_3$ , що додається на етапі синтезу, та 0,3 мас. % CaO та 0,6 мас. %  $TiO_2$  – на етапі помелу після синтезу. Результати приведено на рис. 3.20.

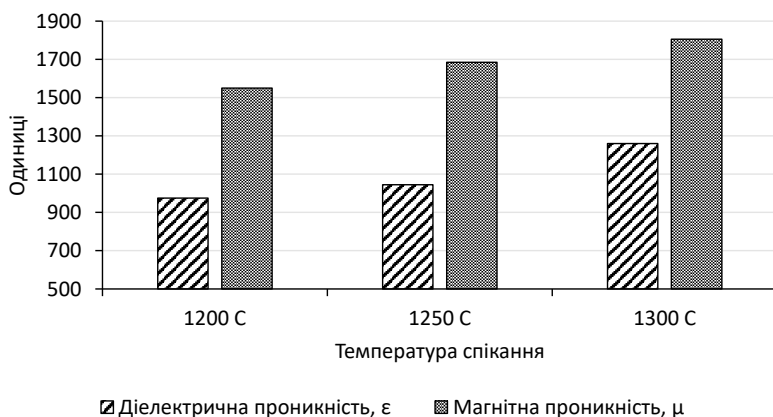


Рисунок 3.20 – Вплив температури спікання на значення діелектричної та магнітної проникності фериту N3Z7-CTF при частоті 100 кГц

Збільшення магнітної проникності, як і зростання діелектричної проникності феритів зі збільшенням температури спікання, можна пояснити збільшенням середнього розміру зерен. Це дозволяє отримати феритові матеріали з поєднанням високих значень магнітної та діелектричної проникності, що дозволяє змістити частотний інтервал поглинання випромінювання в область низьких частот.

### 3.5 Вивчення морфологічних особливостей Ni-Zn-фериту

Пористість і параметри мікроструктури впливають на механічні та електромагнітні властивості феритів. Багато в чому мікроструктура феритових виробів після спікання визначається структурою сирих прес-заготовок. Структура прес-заготовок, яка може містити великі міжгранульні пори та пори між великими агрегатами, багато в чому залежить від кількості агрегованих частинок та складом сполучних речовин. Реальна структура спечених виробів залежить від повноти перебігу стадій спікання та рекристалізації. На рис. 3.21 приведено мікроструктуру зразків фериту N3Z7-CTF випалених за температур 1200 та 1300 °C з витримкою за максимальної температури – 3 години.

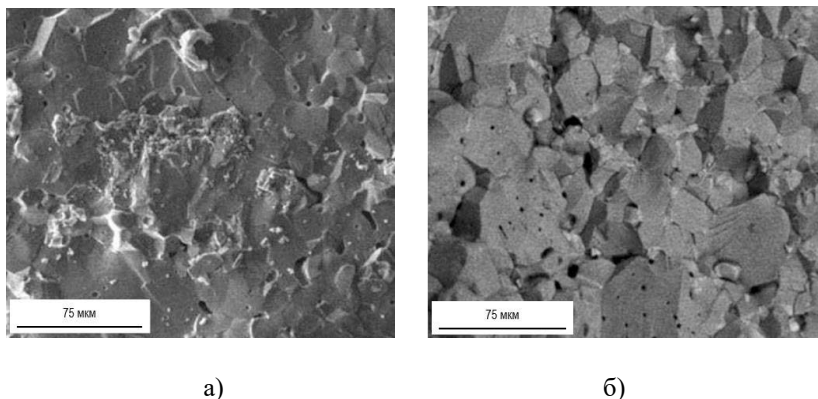


Рисунок 3.21 – Мікроструктура фериту N3Z7-CTF випаленого за температур 1200 °C (а) та 1300 °C (б)

Приведена мікроструктура на рис. 3.21 підтверджує вплив температури випалу на величину зерен фериту, зерна термооброблені за вищої температури мають більш виражену структуру та розміри, що в свою чергу впливає на електродинамічні властивості матеріалу, які наведено в попередньому пункті.

Отже, величина зерна і ступінь однорідності мікроструктури істотно позначаються на властивостях радіопоглинаючих феритів, формуючи рівень

поглинання електромагнітного випромінювання в заданому частотному інтервалі. Мікроструктура фериту в приведених дослідженнях регулювалася зміною наступних факторів:

- від температури спікання феритів – чим вище температура, тим швидше відбувається ріст зерен;
- від часу спікання – чим більше час спікання, тим більше розмір зерна;
- від змісту легуючих добавок – утворення за збільшення товщини зернограничного шару.

## ГЛАВА 4. ОТРИМАННЯ РАДІОПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ТИПІВ МАТРИЦІ

### 4.1 Радіопоглинаючі матеріали на основі славсонітової керамічної матриці

Для розробки сировинних композицій використовували попередньо синтезований славсоніт та Ni-Zn-ферит N3Z7-CTF. Відштовхуючись від попередньо встановлених значень діелектричної проникності створених матеріалів було розраховано діелектричну проникність керамічних матеріалів за формулою Ліхтенеккера [69]:

$$lg \epsilon_c = y_1 \cdot lg \epsilon_1 + y_2 \cdot lg \epsilon_2, \quad (4.1)$$

де  $y_1$  і  $y_2$  – об’ємний вміст кристалічних фаз;  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  – діелектрична проникність цих фаз.

Розрахункові значення діелектричної проникності досліджуваної кераміки наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Розрахункові значення діелектричної проникності

Шифр композиції	Кристалічна фаза								Діелектрична проникність композиції, $\epsilon$
	N3Z7-CTF				SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>				
	мас. %	$\rho$	об. %	$\epsilon$	мас. %	$\rho$	об. %	$\epsilon$	
F1	10	4950	6,47	1260	90	3080	93,53	6,7	97,31
F2	20		13,46		80		86,54		113,22
F3	30		21,05		70		78,95		130,49
F4	40		29,32		60		70,68		149,29
F5	50		38,36		50		61,64		169,84
F6	60		48,28		40		51,72		192,40
F7	70		59,21		30		40,79		217,28
F8	80		71,34		20		28,66		244,85
F9	90		84,85		10		15,15		275,58

Результати розрахунків шихтового складу композицій наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Шихтовий склад модельних мас радіопоглинаючої кераміки

Шифр композиції	Вміст компонентів, об. %		Вага наважки, г	
	N3Z7-CTF	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	N3Z7-CTF	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
F1	6,47	93,53	3,29	29,61
F2	13,46	86,54	6,59	26,32
F3	21,05	78,95	9,87	23,03
F4	29,32	70,68	13,16	19,74
F5	38,36	61,64	16,45	16,45
F6	48,28	51,72	19,74	13,16
F7	59,21	40,79	23,03	9,87
F8	71,34	28,66	26,32	6,59
F9	84,85	15,15	29,61	3,29

У лабораторних умовах попередньо дисперговані порошки фериту та славсоніту змішували сухим способом в кульових лабораторних млинах, а для додаткового контролю, просіювали через сито № 0063 до повного проходження. Формування відбувалось напівсухим способом пресування при 100 МПа, через відсутність пластичних складових у шихті в якості зв'язки використовувався розчин декстрину.

Після сушки до залишкової вологості 1 % зразки випалювали в лабораторній муфельній печі в слабо-окислювальній атмосфері за трьох температур 1250, 1300 та 1350 °С з витримкою в 2 години та охолодженням разом із піччю.

Випалені матеріали піддавали механічній обробці, для створення зразків з необхідними габаритами, які використовували при визначенні електрофізичних властивостей синтезованих керамічних матеріалів.

*Дослідження властивостей створених композицій радіопоглинаючої кераміки.* Основними властивостями, за якими опосередковано можна оцінити якість отриманого матеріалу, є водопоглинання, відкрита пористість та уявна густина. Властивості досліджених зразків, випалених за різних температур, наведені в табл. 4.3. Композиційні зразки, випалені за температури 1350 °С, мають ознаки високотемпературної деформації, а зразки F2, F3, та F4 зазнали повного розтікання. Співвідношення саме цих

композицій знаходиться в межах евтектики між кристалічною фазою славсоніту та твердим розчином  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ .

Таблиця 4.3 – Властивості синтезованих зразків та їх теоретична густина

Температура, °C	Шифр	Водопоглинання W, %	Відкрита поруватість $P_{відкр}$ , %	Уявна густина $\rho_{уяв}$ , кг/м <sup>3</sup>	Теоретична густина $\rho_T$ , кг/м <sup>3</sup>
1250	F1	3,61	9,97	2761	3210
	F2	2,51	7,52	2999	3332
	F3	1,99	6,42	3231	3474
	F4	0,84	2,81	3338	3628
	F5	0,92	3,20	3474	3797
	F6	0,65	2,33	3565	3983
	F7	0,66	2,45	3685	4187
	F8	0,48	1,83	3787	4414
	F9	0,28	1,10	3920	4667
1300	F1	2,76	8,34	3017	3210
	F2	0,87	2,80	3232	3332
	F3	0,37	1,26	3453	3474
	F4	0,29	1,02	3555	3628
	F5	0,60	2,17	3634	3797
	F6	0,66	2,48	3764	3983
	F7	0,66	2,58	3877	4187
	F8	0,30	1,21	4056	4414
	F9	0,28	1,20	4270	4667

Результати вимірювань показують, що різниця водопоглинання композиційних зразків випалених за температур 1250 та 1300 °C спостерігається при більшій кількості славсоніту. Що пов'язано з процесами ущільнення композицій в області складів, близьких до евтектики досліджуваних композицій, найкраще помітним цей ефект за температури випалу 1350 °C, коли зразки F2, F3, та F4 повністю розплавилась.

Відкрита пористість досліджуваної серії має подібну з водопоглинанням залежність. У зразків, випалених при 1300 °С, спостерігаються більш виражені ділянки низьких значень, що, ймовірно, вказує на початок утворення евтектичного розплаву.

Що стосується значень уявної густини, то, при збільшенні температури випалу, спостерігається незначне її підвищення та так само в області евтектики різниця між теоретичною та уявною густинами – найменша. Уявна густина композицій F2, F3, та F4, випалених за температури 1300 °С, відповідно становить 92,8, 93,6 та 93,9 % від теоретичної (рис. 4.1).

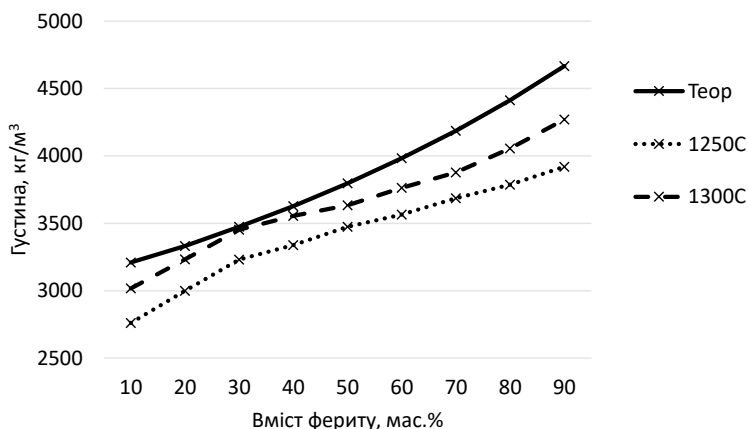


Рисунок 4.1 – Уявна густина зразків дослідної серії F (крок 10 мас. %), випалених за температури 1250 та 1300 °С та теоретична густина

Дослідження діелектричної проникності отриманих зразків проводилось при частоті 100 кГц та порівнювались з теоретичними значеннями. Результати наведені в табл. 4.4 та графічно зображені на рис. 4.2.

Досліджені температури випалу по різному впливають на значення діелектричної проникності.

Таблиця 4.4 – Діелектрична проникність зразків дослідної серії F

Шифр композиції	Температура випалу, °C		Розрахункова діелектрична проникність
	1250	1300	
F1	137	124	97,31
F2	139	116	113,22
F3	145	110	130,49
F4	153	121	149,29
F5	171	141	169,84
F6	177	160	192,40
F7	187	181	217,28
F8	198	205	244,85
F9	216	234	275,58

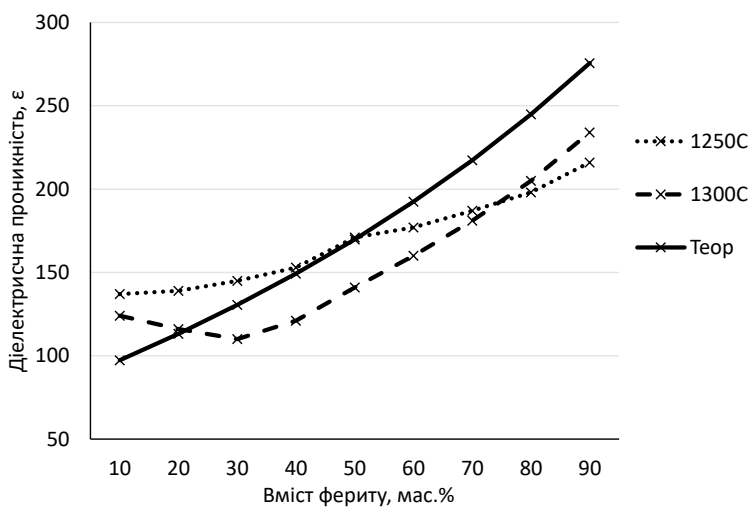


Рисунок 4.2 – Діелектрична проникність зразків дослідної серії F випалених при температурі 1250 та 1300 °C та теоретична

Для серії випаленої при температурі 1300 °C тенденція збільшення діелектричної проникності відносно розрахункової починає спостерігатись лише при вмісті нікель-цинкового фериту понад 40 мас.%, з постійним відставанням в 30-35 одиниць. А при вмісті від 10 до 40 мас.% для цієї

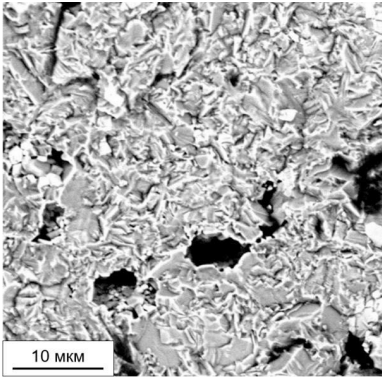
температури спостерігається зниження діелектричної проникності, що пояснюється утворенням значної кількості розплаву, що в результаті стане склофазою. Діелектрична проникність склофази утвореної з розплаву завжди менше, а ніж діелектрична проникність кристалічної фази того ж складу [70], тому її кількість потрібно обмежувати. Дослідження з розробки радіопрозорих матриць детально викладені в роботі [71].

Межа міцності при згині складів F3, F4 та F5 відповідно складає 48,3, 55,6 та 53,0 МПа, що також корелюється з близькістю до евтектичного співвідношення.

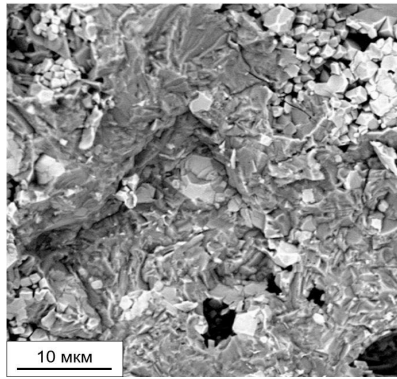
Якісний фазовий склад зразків, отриманий при досліджуваних температурах не зафіксував жодних інших фаз окрім славсоніту та твердого розчину нікель-цинкового фериту, лише в складах близьких до евтектики, випалених за температури 1300 °С, фіксується склофаза. Мікроструктуру зразків вивчали за допомогою растрової електронної мікроскопії, зображення зламів зразків F3, F5 та F8 (1300 °С) приведено на рис. 4.3.

Отримані знімки мікроструктури створених зразків радіопоглинаючої кераміки F3, F5 та F8, випаленої за температури 1300 °С, що відповідають вмісту N3Z7-CTF та  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  30:70, 50:50 та 80:20 мас. % відповідно, наочно підтверджують досліджені властивості:

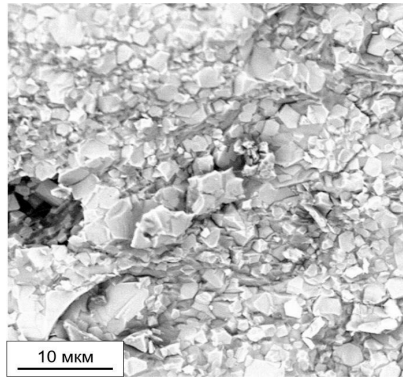
- мікроструктура зразку F3 характеризується найбільшою однорідністю структури, що викликано близькістю його співвідношення компонентів до евтектичного, але в той же час він має найбільшу кількість пор розміром до 10 мкм, що корелюється з найнижчими, серед трьох досліджуваних зразків, значеннями водопоглинання та відкритої поруватості;
- мікроструктура зразку F5 показує, що матеріал має більш виражену структуру, в порівнянні з зразком F3, з окремими скупченнями дрібних кристалів твердого розчину нікель-цинкового фериту з максимальним розміром до 2-3 мкм. У структурі також спостерігається незначна кількість закритих пор та окремі великі пори (до 10-15 мкм), які, ймовірно, утворилися на етапі формування;



а)



б)



в)

Рисунок 4.3 – Мікроструктура зразків F3, F5 та F8, випалених за температури 1300 °С та збільшенні  $\times 5000$

– мікроструктура зразку F8, характеризується найбільшим вмістом нікель-цинкового фериту (N3Z7-CTF), має однорідну дрібнозернисту структуру з чітко вираженою формою та розмірами кристалів від 2 до 5 мкм. Також спостерігається незначна кількість закритих пор шароподібної форми, розміром до 10 мкм, та зовсім поодиноких пор розміром до 10 мкм.

Таким чином, проведені дослідження створення радіопоглинаючих матеріалів дозволяють встановити взаємозв'язок між властивостями, фазовим складом та структурою отриманої композиційної кераміки з різними значеннями діелектричної проникності.

## **4.2 Радіопоглинаючі матеріали на основі керамічної маси для виготовлення лицювальної плитки в якості матриці**

Традиційно керамічні личкувальні матеріали мають гарні санітарно-гігієнічні, естетичні властивості і застосовуються для внутрішнього і зовнішнього личкування стін і підлоги. В роботі розглянуто можливість надання керамічній плитці властивостей, здатних знижувати або повністю поглинати електромагнітне випромінювання.

Основними компонентами для виготовлення керамічної плитки є керамічна маса та полива, що можуть використовуватись як окремі діелектричні матриці при створенні композиційних радіопоглинаючих матеріалів та покриттів. Що стосується керамічної маси, то як добавку можна використовувати різноманітні наповнювачі (провідні, сегнетомагнетики, феромагнетики та інші), а в разі глазурі, оскільки вона утворює тонкий шар, найкраще використовувати матеріали, що характеризуються магнітними властивостями так та синтезуються одразу спільно з іншими кристалічними фазами в тонкому шарі скло-розплаву.

Власне, керамічна плитка відноситься до класу діелектриків і не характеризується магнітними властивостями, тому для надання їй радіопоглинаючих властивостей було досліджено внесення розробленого складу нікель-цинкового фериту в технологічну шихту. Дослідження проводили на основі складу маси (ПК), що використовується для виробництва керамічної плитки для внутрішнього личкування стін на ПАТ «Харківський плитковий завод».

Вибір керамічної маси проводили виходячи з умови найменшої температури та часу випалу, враховуючи, що добавка може взаємодіяти з діелектричною матрицею. Виходячи з необхідності забезпечення технологічності маси, кількість фериту, що вводилась варіювалася від 15 до 25 мас. %. Для нівелювання опіснюючого ефекту до маси також додавали флюсуєчий компонент – Лозувацький кварц-польово-шпатовий матеріал, у кількості 5...15 мас. %.

Для перевірки теоретичних досліджень та вирішення задачі оптимізації мас композиційної радіопоглинаючої кераміки, доцільним є використання методу симплекс-решітчатого планування експерименту з використанням планів Шеффе. Суть методу полягає в отриманні аналітичної залежності будь-якої властивості суміші від її складу з використанням спеціальних алгоритмів. Дослідження проводилось для двох температур випалу 1060 та 1100 °С. Все це дозволить встановити оптимальне співвідношення компонентів, що, в свою чергу, забезпечить стабільно високий рівень фізико-механічних властивостей матеріалу. Вміст оксидів в сировинних сумішах варіювали в межах (мас. %):

- керамічна маса ПК – 70...80;
- розроблений нікель-цинковий ферит N3Z7-CTF – 15...25;
- Лозувацький КПШМ – 5...15.

Область факторного простору, в якій проводився експеримент, та симплекс-решітка неповного 3-го порядку в графічному вигляді наведені на рис. 4.4. Факторами, за якими проводилося планування були шихтові суміші: керамічна маса ПК, розроблений нікель-цинковий ферит N3Z7-CTF та Лозувацький кварц-польово-шпатовий матеріал.

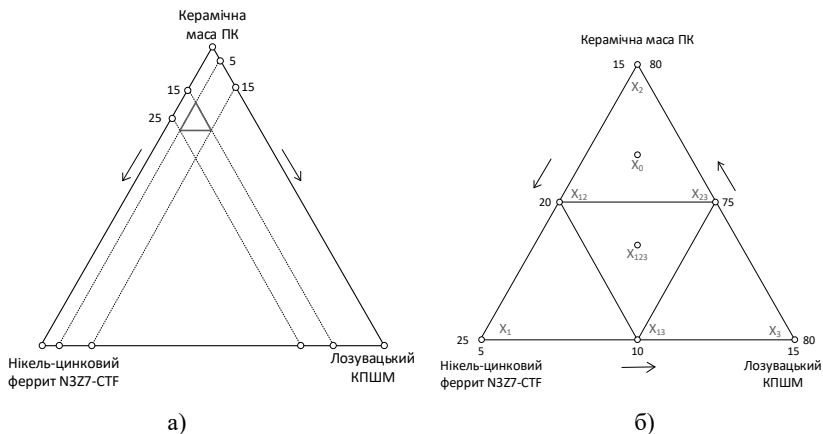


Рисунок 4.4 – Досліджувана область симплекс-решітчатого планування експерименту (а) та її збільшення (б)

Дослідження та обробка результатів планованого експерименту проводилися в системі координат « $X_n$ » у трикутнику  $X_1 - X_2 - X_3$ . План експерименту у кодованому та натуральному вигляді наведено у табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – План експерименту в кодованому та натуральному масштабі факторів

Координата точки	Кодовані фактори			Натуральні фактори		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	N3Z7- СТФ	керамічна маса ПК	Лозувацький КПШМ
$X_1$	1	0	0	25	70	5
$X_2$	0	1	0	15	80	5
$X_3$	0	0	1	15	70	15
$X_{12}$	0,5	0,5	0	20	75	5
$X_{13}$	0,5	0	0,5	20	70	10
$X_{23}$	0	0,5	0,5	15	70	10
$X_{123}$	0,33	0,33	0,33	18,33	73,33	8,33
$X_0$	0,167	0,665	0,167	16,66	76,66	6,66

Приготування зразків для досліджень проводили за стандартною технологією. Температура випалу для всіх зразків становила 1060 та 1100 °С, а тривалість 30 хв, що відповідає промисловим умовам.

У відповідності до задач дослідження було виготовлено зразки композиційних матеріалів. Як відгуки досліджені наступні властивості: водопоглинання ( $W$ , %), що характеризує ступінь спікання композиційної кераміки, межа міцності при згині ( $\sigma_{зг}$ ) та діелектрична проникність ( $\epsilon$ ). Середні арифметичні значення трьох паралельних вимірювань зазначених властивостей зразків, отриманих за різних температур випалу, представлені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Властивості зразків, отриманих за різних температур випалу

Координата точки	Властивості виготовлених зразків					
	Температура випалу 1060 °С			Температура випалу 1100 °С		
	W, %	$\sigma_{зг}$ , МПа	$\epsilon$	W, %	$\sigma_{зг}$ , МПа	$\epsilon$
X <sub>1</sub>	11,14	20,52	140	8,51	24,15	139
X <sub>2</sub>	8,65	25,14	125	6,37	27,40	123
X <sub>3</sub>	0,0	26,10	124	0,0	24,78	108
X <sub>12</sub>	10,25	23,43	130	7,79	26,07	136
X <sub>13</sub>	8,67	24,84	129	3,74	25,83	124
X <sub>23</sub>	4,44	25,81	125	0,55	26,72	112
X <sub>123</sub>	6,92	25,02	127	3,15	26,54	123
X <sub>0</sub>	8,01	25,88	126	4,63	26,81	124

Для обробки результатів планованого експерименту використовували програму «STATISTICA». Встановлено закономірності, що визначають вплив співвідношення вмісту компонентів у складі композиційної радіопоглинаючої кераміки на властивості зразків, випалених за температур 1060 та 1100 °С.

Графічна інтерпретація отриманих залежностей для розроблених композицій представлена у вигляді ізоліній рівних значень досліджених властивостей на трикутних діаграмах «склад – властивість» на рис. 4.5 – 4.7.

В результаті отримані математичні моделі (рис. 4.6 – 4.7) у вигляді поліному неповного третього порядку

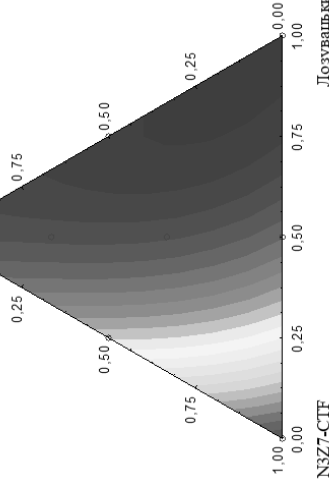
$$\hat{y} = \beta_1x + \beta_2y + \beta_3z + \beta_{12}xy + \beta_{13}xz + \beta_{23}yz + \beta_{123}xyz,$$

де  $\beta_{ij}$  – коефіцієнти поліному;  $x, y, z$  – кодовані значення факторів.

Як видно з представлених результатів, за температур 1060 та 1100 °С досягається необхідний рівень спікання матеріалу – значення водопоглинання та міцності перевищують допустимі межі, а саме, водопоглинання не вище 12 % без полив'яної частини, межа міцності при згині не менше 23 МПа.

$$\sigma_{ст} = 20,4895 * x + 26,0695 * y + 25,2919 * z + 5,9969 * x * y + 2,6445 * x * z + 1,005 * y * z + 7,3942 * x * y * z$$

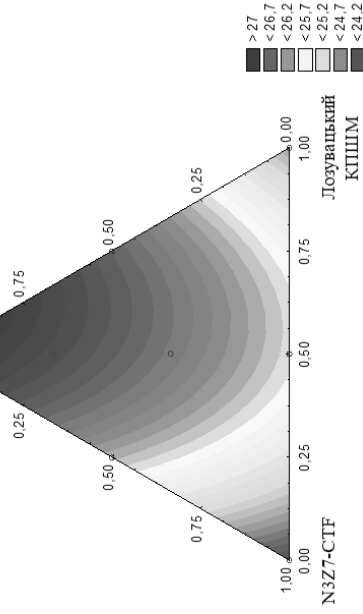
Керамічна маса ПК  
0,00 \* 1,00



а)

$$\sigma_{ст} = 24,1582 * x + 24,7882 * y + 27,3593 * z + 5,4929 * x * y + 1,1144 * x * z + 2,4544 * y * z + 0,6488 * x * y * z$$

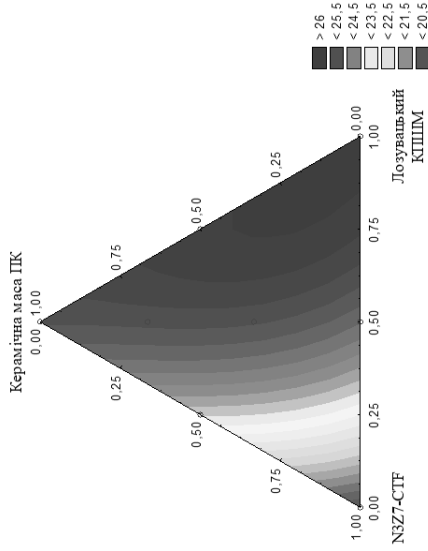
Керамічна маса ПК  
0,00 \* 1,00



б)

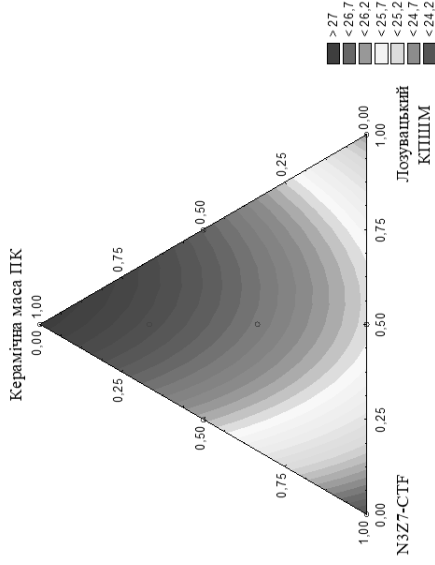
Рисунок 4.5 – Залежності склад – водопоглинання, % для композицій радіо поглинаючої кераміки випаленої за температур: а) 1060 °С; б) 1100 °С

$$\sigma_{\text{ср}} = 20,4895 * x + 26,0695 * y + 25,2919 * z + 5,9969 * x * y + 2,645 * x * z + 1,005 * y * z + 7,3942 * x * y * z$$



а)

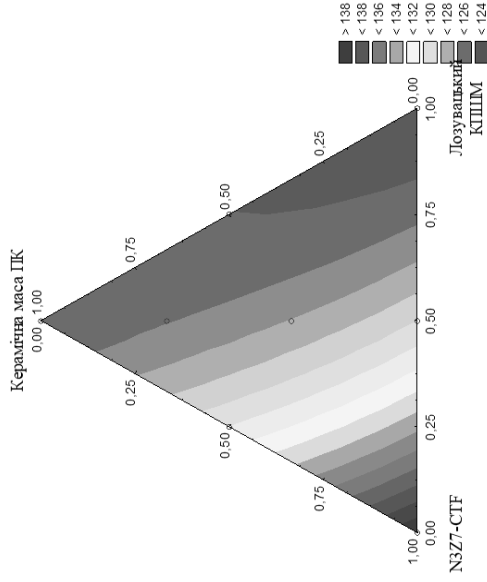
$$\sigma_{\text{ср}} = 24,1582 * x + 24,7882 * y + 27,3593 * z + 5,4929 * x * y + 1,1144 * x * z + 2,4544 * y * z + 0,6488 * x * y * z$$



б)

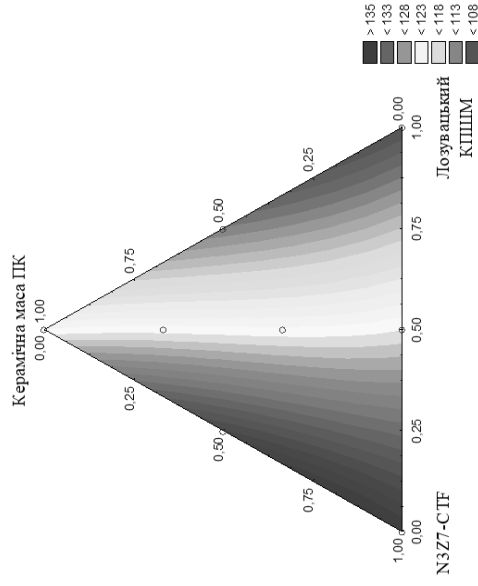
Рисунок 4.6 – Залежності склад – міцність при стиску, МПа для композицій радіопоглинаючої кераміки випаленої за температур: а) 1060 °С; б) 1100 °С

$$\epsilon = 139,9958 * x + 123,9958 * y + 125,0207 * z - 12,0168 * x * y - 9,9666 * x * z + 2,0334 * y * z - 11,2447 * x * y * z$$



а)

$$\epsilon = 138,9723 * x + 107,9723 * y + 123,1382 * z + 1,888 * x * y + 20,223 * x * z - 13,777 * y * z - 27,9633 * x * y * z$$



б)

Рисунок 4.7 – Залежності склад – діелектрична проникність для композицій радіопоглинаючої кераміки випаленої за температур: а) 1060 °С; б) 1100 °С

Лише в точці максимального вмісту нікель-цинкового фериту, за нижчої температури випалу, композиція має міцність менше норми – 20,5 МПа.

Зразки отримані за температури 1100 °С забезпечують для всіх точок симплекс-плану зменшення показників водопоглинання та підвищення міцності. Разом з цим для зразків  $X_3$  та  $X_{23}$  спостерігається різке зниження водопоглинання (< 1 %), що також відобразилось на зниженні міцності, це свідчить про різке збільшення розплаву, що у вигляді склофази зменшує міцність.

Підвищення температури випалу до 1100 °С істотно не вплинуло на діелектричні характеристики, протеза графіками прослідковується тенденція збільшення склофази в області доданого флюсоуючого матеріалу. Ймовірно, якщо збільшити температуру випалу, або час високотемпературної витримки, то одразу будуть зафіксовані ознаки високотемпературної деформації.

#### **4.3 Радіопоглинаючі матеріали на основі полімерної матриці**

В роботі проведено дослідження з розробки полімерних радіопоглинаючих композицій, зокрема, для створення гнучких та об'єднаних елементів для засобів маскування.

Як матрицю було використано епоксидну смолу. Як наповнювач для композитів використовували розроблений ферит N3Z7-CTF. Спечені вироби Ni-Zn-фериту подрібнювали в млині до отримання порошку фракції < 45 мкм. Експериментальні зразки отримувались змішуванням компонентів, формуванням та нагріванням, склад експериментальних зразків приведено в табл. 4.7. Зразки отримували у вигляді пластин 100 × 120 мм. Експлуатаційні властивості розроблених композицій приведено в табл. 4.8.

Експериментальні зразки характеризуються високими експлуатаційними властивості за даних співвідношень і є перспективними для виготовлення захисних гнучких матеріалів.

Таблиця 4.7 – Склад експериментальних зразків на основі полімерної матриці

Композиція	Масова кількість фериту, %	Об'ємна кількість фериту, %
Епоксидна смола (ЕС)	0	0
PCF20	20	5
PCF30	30	8
PCF40	40	13

Таблиця 4.8 – Експлуатаційні властивості розроблених композицій

Композиція	Ударна міцність, МПа	Розривна напруга при згині (міцність на вигин), МПа	Густина, кг/м <sup>3</sup>
Епоксидна смола	3	140,0±2,0	1195
PCF20	5,0±0,5	155,7±2,0	1310
PCF30	4,5±0,5	145,7±2,0	1350
PCF40	3,5±0,5	125,5±2,0	1430

Необхідно відмітити, що додаткове введення інших провідних добавок, може поліпшити поглинаючі характеристики композиту через втрати на вихрові струми і множинні відображення, тому це обмежує кількість фериту. Також важливою особливістю полімерних композитів, для отримання високих характеристик поглинання, є умова узгодження імпедансів та відповідності його товщини, що необхідно враховували для подальших досліджень.

Таким чином, отримані ферито-полімерні композиційні матеріали можуть використовуватися як ефективні РППМ, в яких можливе регулювання поглинаючих властивостей в широких діапазонах частот за рахунок зміни концентрації, так і як радіоекрануючі матеріали з низьким рівнем відбивання електромагнітного випромінювання.

## ГЛАВА 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗРОБЛЕНИХ НІКЕЛЬ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ

Ефективність захисту від дії електромагнітного випромінювання досліджуваних матеріалів визначали за показниками коефіцієнту екранного загасання. Досліджувані зразки на основі експериментальних складів виготовляли розмірами не менше ніж  $100 \times 100$  мм. Було досліджено наступні зразки:

- 1) нікель-цинковий ферит формули  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$  (N3Z7);
- 2) N3Z7 з надлишком  $Fe_2O_3$  0,2 мас. %;
- 3) N3Z7 з надлишком  $Fe_2O_3$  0,4 мас. %;
- 4) N3Z7 з добавкою  $TiO_2$  0,6 мас. %;
- 5) N3Z7 з добавкою  $TiO_2$  0,6 мас. % та  $CaO$  0,3 мас. %;
- 6) N3Z7 з добавкою  $TiO_2$  0,6 мас. %,  $CaO$  0,3 мас. % та з надлишком  $Fe_2O_3$  0,4 мас. % (оптимальний розроблений склад – N3Z7-CTF);
- 7) SASF30 (серія з славсонітовою матрицею);
- 8) SASF40(серія з славсонітовою матрицею);
- 9) SASF50(серія з славсонітовою матрицею);
- 10) CTF15 – керамічна плитка для внутрішнього личкування стін (без поливи);
- 11) CTF20 – керамічна плитка для внутрішнього личкування стін (без поливи);
- 12) CTF25 – керамічна плитка для внутрішнього личкування стін (без поливи);
- 13) PCF20 – полімерна композиція;
- 14) PCF30 – полімерна композиція;
- 15) PCF40 – полімерна композиція.

Результати досліджень наведені в табл. 5.1, а їх графічна інтерпретація на рис. 5.1-5.5.

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених матеріалів

№ з/п	Композиція	Частота при якій проводили вимірювання коефіцієнта ослаблення потужності відбитого випромінювання, МГц									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	N3Z7	-7,6	-14,2	-14,1	-12,9	-12,2	-11,5	-10,8	-10	-9,3	-8,8
2	N3Z7F0,2	-16,2	-24,6	-21,7	-19,3	-18,1	-16,9	-16	-15	-13,9	-13,2
3	N3Z7F0,4	-22,2	-31,5	-29,6	-26,2	-24	-22,4	-21	-19,9	-18,8	-17,8
4	N3Z7T	-27	-24,7	-22,3	-18,9	-17,1	-15,6	-14,7	-13,6	-12,7	-12
5	N3Z7TC	-32	-31,2	-29,7	-27,2	-25,2	-23,2	-21,1	-19,3	-18	-16,7
6	N3Z7-CTF	-33,5	-29,8	-27,1	-24	-22,2	-20,6	-18,9	-17,8	-16,7	-16,2
7	SASF30	-9,7	-9,6	-8	-7,6	-7,1	-6,7	-6,4	-6,2	-6	-5,9
8	SASF40	-9,8	-9,8	-8,3	-7,9	-7,5	-7,1	-6,8	-6,6	-6,5	-6,4
9	SASF50	-9,8	-10	-8,8	-8,2	-7,9	-7,6	-7,4	-7,3	-7,2	-7,1
10	CTF15	-6,7	-4,5	-3,7	-3,2	-3,1	-3	-2,9	-2,8	-2,7	-2,6
11	CTF20	-7	-4,8	-3,9	-3,4	-3,1	-3	-2,9	-2,8	-2,7	-2,6
12	CTF25	-7,4	-5,2	-4,1	-3,5	-3,2	-3	-2,9	-2,8	-2,7	-2,6
13	PCF20	-9,4	-7,6	-7	-6,7	-6,4	-6,1	-5,9	-5,7	-5,5	-5,4
14	PCF30	-11	-8,1	-7,2	-6,8	-6,5	-6,2	-6	-5,8	-5,6	-5,5
15	PCF40	-12,1	-8,6	-7,4	-6,9	-6,6	-6,3	-6	-5,8	-5,6	-5,5

З проведених досліджень та з рис. 5.1 можна зробити висновки, що збільшення вмісту оксиду заліза в базовому складі призводить до збільшення ослаблення ЕМВ, це може бути пов'язано зі збільшенням електропровідності фериту, що характерне для напівпровідників. Збереження низької електропровідності діелектричних границь зерен та збільшення діелектричної проникності, в свою чергу, пояснюється бар'єрним механізмом Окадзакі.

Максимальний ефект послаблення потужності електромагнітного випромінювання фіксується в діапазоні частот 18-29 МГц та має значення понад 30 дБ, що вказує на ефективність модифікуючої добавки та її кількості.

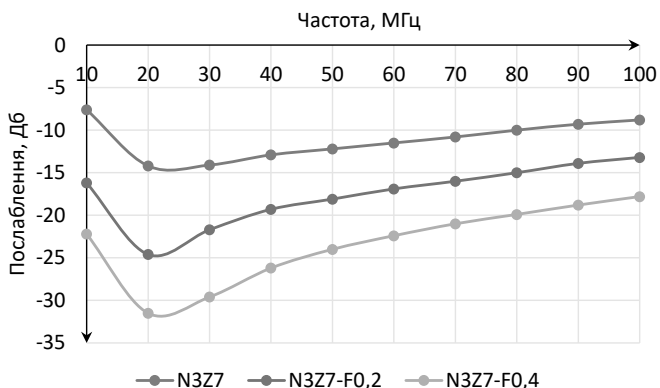


Рисунок 5.1 – Частотна залежність коефіцієнту ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених матеріалів від надлишкової кількості  $Fe_2O_3$ , N3Z7 – без добавок, N3Z7-F0,2 – 0,2 мас, %  $Fe_2O_3$ , N3Z7-F0,4 – 0,4 мас, %  $Fe_2O_3$

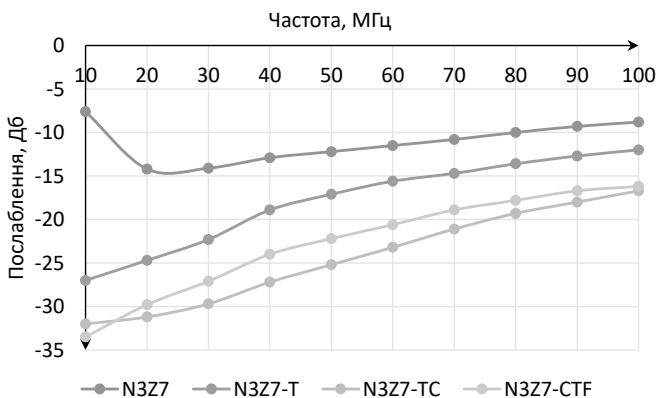


Рисунок 5.2 – Частотна залежність коефіцієнту ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених матеріалів модифікуючих та легуючих добавок, N3Z7 – без добавок; N3Z7-T – 0,6 мас, %  $TiO_2$ ; N3Z7-TC – 0,6 мас, %  $TiO_2$  та 0,3 мас, %  $CaO$ ; N3Z7-CTF – 0,6 мас, %  $TiO_2$ , 0,3 мас, %  $CaO$  та 0,4 мас, %  $Fe_2O_3$

Легування оксидами титану і кальцію, що дозволило помітно підвищити діелектричну проникність фериту відповідно призвело до збільшення рівня поглинання ЕМВ при частотах менше 100 МГц (рис. 5.2). Це пояснюється

збільшенням електричної ємності зернограничних шарів внаслідок дії описаного вище бар'єрного механізму Окадзакі. Також це є підтвердженням, що введення оксиду титану, який знаходиться на границях зерен, призводить до збільшення питомого електроопору феритів зернограничних шарів, що містять надлишкову (понад стехіометрію) кількість оксиду заліза  $Fe^{2+}$ .

Збільшення питомого електроопору зернограничних шарів у цих феритах можливо пояснюється тим, що іони  $Ti^{4+}$  можуть утворити стійкі пари з іонами  $Fe^{2+}$ . Це істотно знижує рухливість електронів, що перескакують від іонів  $Fe^{2+}$  до іонів  $Fe^{3+}$ , які є основою стрибкового механізму електропровідності Вервея.

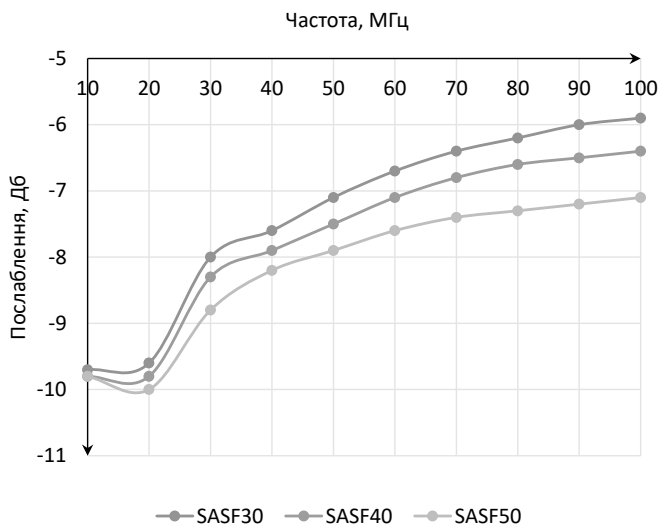


Рисунок 5.3 – Частотна залежність коефіцієнту ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених на основі славсоніту матеріалів:

SASF30 – містить 30 мас. % N3Z7-CTF; SASF40 – містить 40 мас. % N3Z7-CTF  
та SASF50 – містить відповідно 50 мас. % N3Z7-CTF

Максимальний ефект послаблення потужності ЕМВ для оптимально складу N3Z7-CTF фіксується в діапазоні частот нижче 10 МГц та, як видно з рис. 5.2, має значення понад 33,5 дБ, що вказує на ефективність добавок,

зокрема, на перенесення ефективного діапазону поглинання в область до 10 МГц. Цей склад з найкращими поглинаючими властивостями обрано для створення композиційних матеріалів.

Захисні властивості розроблених композицій керамічних матеріалів на основі славсонітової матриці (рис. 5.3), що характеризуються підвищеною міцністю та термостійкістю, мають максимум в діапазоні 10-30 МГц, рівень ослаблення досягає 10 Дб (в 100 раз). Також на графіку спостерігається незначний пік збільшення поглинання при частоті 40 МГц, що можна пояснити частковою взаємодією розробленого фериту з славсонітовою матрицею, що ймовірно проявляється хімічною активацією стронцію. Отримані значення роблять створений матеріал перспективним для потреб захисту військових об'єктів.

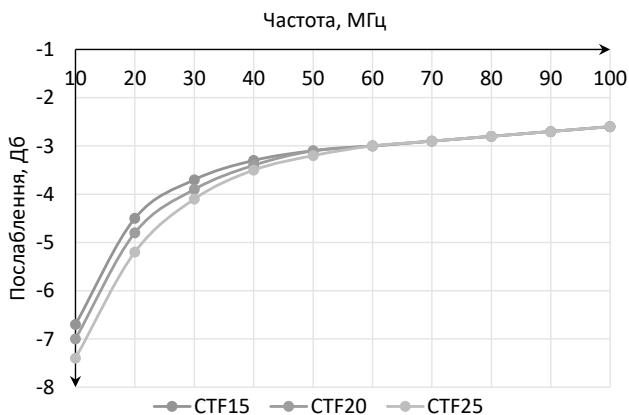


Рисунок 5.4 – Частотна залежність коефіцієнту ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених матеріалів на основі керамічної маси для личкувальної плитки: CTF15 містить 15 мас. % N3Z7-CTF; CTF20 містить 20 мас. % N3Z7-CTF; CTF25 містить 25 мас. % N3Z7-CTF

Створені композиційні керамічні матеріали на основі керамічних мас для виготовлення личкувальної плитки також характеризуються зниженням напруженості електромагнітного поля у діапазоні частот 10 – 100 МГц в

середньому на 7 дБ, проте максимальний ефект послаблення фіксується в діапазоні частот менше 20 МГц та досягає 12 дБ при 10 МГц з тенденцією до збільшення поглинання. Отримані характеристики є достатніми для нівелювання небажаного побутового електромагнітного випромінювання і забезпечить ефективний захист біологічних і технічних об'єктів.

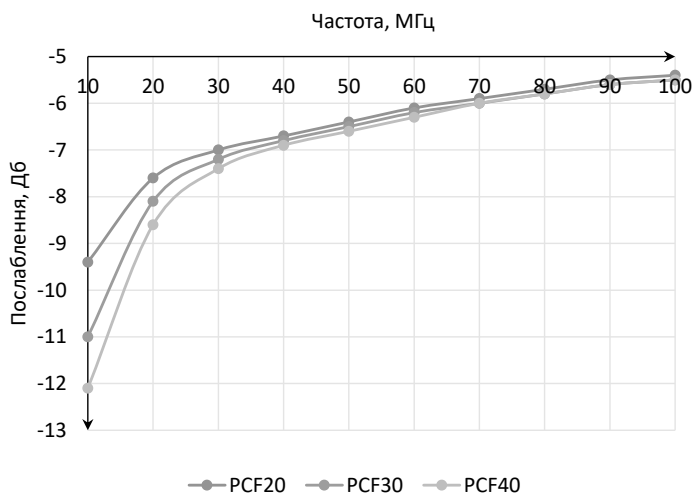


Рисунок 5.5 – Частотна залежність коефіцієнту ослаблення потужності відбитого випромінювання розроблених матеріалів на основі полімерної матриці: PCF20 містить 20 мас. % N3Z7-CTF; PCF30 містить 30 мас. % N3Z7-CTF; PCF40 містить 40 мас. % N3Z7-CTF

Полімерні композиції з радіопоглинаючим наповнювачем у вигляді подрібненого нікель-цинкового фериту N3Z7-CTF, графіки яких приведено на рис. 5.5, також характеризуються достатнім рівнем послаблення ЕМВ. Його максимум фіксується при частоті 10 МГц з тенденцією до збільшення рівня поглинання. Отримані дані свідчать перспективність розробки полімерних композицій, зокрема, для створення гнучких та об'ємних маскувальних засобів.

Аналізуючи отримані дані та графічні залежності, можна зробити висновок, що композиційні радіопоглинаючі матеріали на основі

розробленого нікель-цинкового фериту мають в цілому високий рівень захисних властивостей, зокрема в діапазоні 10-20 МГц. Таким чином, отримані результати свідчать про те, що розроблені композиційні радіопоглинаючі матеріали мають рівень захисних властивостей не нижчий за сучасні матеріали, що використовуються в світовій практиці.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу з розробки складів нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю та композиційних радіопоглинаючих матеріалів на їх основі з ефективним поглинанням в діапазоні 10-100 МГц.

Проведено систематичні дослідження світових тенденцій у використанні методів виготовлення виробів з технічної кераміки в залежності від складу та їх форми. Встановлено перспективні методи формування та актуальні технологічні параметри в розробці виробів з нових матеріалів.

1. Проведено триангуляцію системи  $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  за допомогою отриманого рівняння теплоємності для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , визначено співіснуючі фази та евтектики між феритами та в трикутнику між феритами та оксидом заліза (III), що дало можливість встановити область перспективних складів нікель-цинкових феритів та обрати базовий склад  $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  з мінімальним рівнем показників експлуатаційних властивостей для подальших досліджень.

2. Встановлено оптимальний режим помелу феритоутворюючих оксидів і феритового порошку у планетарному млині (400 об./хв, 85-90 % потужності), це забезпечує підвищення густини зразків та відповідно впливає на збільшення магнітної та діелектричної проникності та, відповідно, на рівень поглинання електромагнітного випромінювання.

3. Встановлено, що незначне збільшення вмісту оксиду заліза (на 0,2-0,4 мас. %) у складах нікель-цинкових феритів понад стехіометрію виконує роль модифікатора та приводить до збільшення діелектричної проникності в 3 рази та підвищує питомий електроопір до  $10^5 - 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , що пояснюється формуванням бар'єрної ємності на основі структури з напівпровідникових зерен, оточених діелектричними шарами, утворення яких відбувається на етапі синтезу. Встановлено вміст легуючих добавок – оксидів кальцію та титану в кількості 0,3 та 0,6 мас. % відповідно, що на 50-70 % підвищують діелектричну проникність досліджених феритів, що також

пояснюється бар'єрним механізмом емності Окадзакі. Механізм забезпечується формуванням зернограничного шару, що характеризується високою діелектричною проникністю та високим електроопором.

4. За результатами комплексних розрахункових та експериментальних досліджень розроблено технології виробництва композиційних радіопоглинаючих матеріалів на основі створеного нікель-цинкового фериту для застосування в інтервалі частот від 10 МГц до 100 МГц. Експериментально підтверджено, що розроблені композиційні радіопоглинаючі матеріали відповідають комплексу характеристик необхідних для застосування за основними функціональними призначеннями.

Створено композиційні керамічні матеріали на основі славсонітової матриці, що характеризуються підвищеною міцністю та термостійкістю. Композиційна кераміка SASF40, випалена за температури 1300 °С, характеризується наступними показниками: водопоглинання – 0,29 %, відкрита пористість – 1,02 %, уявна густина – 3555 кг/м<sup>3</sup>, що складає 93,9 % від теоретичної для даної суміші, межа міцності при згині – 55,6 МПа.

Створено композиційні керамічні матеріали на основі керамічних мас для виготовлення личкувальної плитки зі збереженням естетичних характеристик. Композиція STF25, випалена за температури 1100 °С, характеризується наступними показниками: водопоглинання – 8,51 %, межа міцності при згині – 24,15 МПа, діелектрична проникність становить 139 при частоті 1 кГц.

Встановлено можливість використання розробленого нікель-цинкового фериту як радіопоглинаючий наповнювач в полімерних композиціях, що мають високу актуальність з точки зору виготовлення гнучких та облежених засобів маскування. Розроблена полімерна композиція PCF30 характеризується наступними показниками: ударна міцність, 4,5±0,5 МПа; розривна напруга при згині 145,7 МПа; густина – 1350 кг/м<sup>3</sup>.

5. Експериментальні дослідження електродинамічних

характеристик підтвердили, що розроблені композиційні радіопоглинаючі матеріали характеризуються високими захисними властивостями.

Розроблений композиційний керамічний матеріал на основі славсонітової матриці забезпечує зниження дії електромагнітного випромінювання у діапазоні частот 10 – 100 МГц в середньому на 8,5 дБ.

Полімерна композиція з радіопоглинаючим наповнювачем у вигляді подрібненого нікель-цинкового фериту розробленого складу має середній рівень ослаблення 9 дБ.

Композиційний матеріал на основі керамічної маси для виготовлення личкувальної плитки забезпечує зниження напруженості електромагнітного поля у діапазоні частот 10 – 100 МГц в середньому на 7 дБ, що є достатнім для нівелювання побутового небажаного електромагнітного випромінювання і забезпечує ефективний захист біологічних і технічних об'єктів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wanasinghe D., Aslani F. A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 176, Art.107207.
2. Drobakhin O.O. Microwave Methods for Monitoring Parameters of Dielectrics Developed in Ukraine: Overview, Proceeding of 2019 XXIVth International Seminar/ Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED), Lviv, Ukraine, September 12–14, 2019. Lviv, 2019. 6.
3. Shneyderman Y.A. Radio-Absorbing Materials. *Foreign Technology Division*, 1985. 64 p.
4. Mirdehghan, S.A. Fibrous polymeric composites. In *Engineered Polymeric Fibrous Materials*. Woodhead Publishing: Sawston, UK. 2021. P. 1–58.
5. Padhy, S., Sanyal, S., Meena, R. S., Chatterjee, R., & Bose, A. Development and characterisation of (Mg, Mn) U-type microwave absorbing materials and its application in radar cross sections reduction. *IET Microwaves, Antennas & Propagation*. 2014. 8(3). P.165–170.
6. Eremin E.N., Kukushina K.G., Filatova T.N. The influence of filler dispersity on radio-absorbing properties of material based on synthetic rubber. *In Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1546, № 1, P.012074.
7. Gořalík M., Jurča M., Bubulinca C., Babayan V.A., Vilčáková J., Kazantseva N.E., Sáha P. Engineering magnetic type radio-absorbers based on composites with a dual-phase polymer matrix. *Electronic Materials Letters*, 2022. Vol. 18. № 4. P.345–360.
8. Wang, R.M., Zheng, S.R., Zheng, Y.G.. Polymer matrix composites and technology. Elsevier. 2011. 578 p.
9. Parfimovich I.D., Komarov F.F., Milchanin O.V., Shchegolkov A.V., Tkachev A.G., Shchegolkov A.V. Radio Absorbing Composite Materials of Scattering Type Based on Carbon Nanotubes. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023. Vol. 14. № 4. P. 962–967.

10. Демідчик, Ф.А., Ситнік, О.В. Шляхи підвищення ефективності маскування озброєння та військової техніки. *Збірник наукових праць Національної академії Державної прикордонної служби України. Сер.: Військові та технічні науки.* 2014. № 1. С. 31–42.
11. Singh, H. Radio Absorbing Material for Next-Generation Wireless Devices. *In E3S Web of Conferences.* 2024. Vol. 509, P. 03013.
12. Absorber ECCOSORB. Technical bulletin, Emerson & Cuming Microwave Products, a unit of Laird Technologies, <https://www.laird.com/products/absorbers/microwave-absorbing-foams/multi-layer-foams/eccosorb-an>. (дата звернення: 15.10.2023).
13. Kirillov, V.Y., Zhukov, P.A., Zhuravlev, S.Y., & Tomilin, M.M. Radar-absorbing materials for spacecraft. *Cosmic Research.* 2020. 58. P. 372-378.
14. Xu, Q., & Huang, Y. *Anechoic and Reverberation Chambers: Theory, Design, and Measurements.* John Wiley & Sons Ltd. 2018. 380 p.
15. Chung, B.K., Chuah, H.T., Bredow, J.W. A microwave anechoic chamber for radar-crosssection measurement. *IEEE Antennas and Propagation Magazine.* 1997. Vol. 39. № 3. P. 21–26.
16. Rouhi M., Hajizadeh Z., Taheri-Ledari R., Maleki A., Babamoradi M. A review of mechanistic principles of microwave absorption by pure and compositen and materials. *Materials Science and Engineering: B.* 2022. Vol. 286. Art. 116021.
17. Dawson T.W. Stuchly M.A., Caputa K., Sastre A., Shepard R.B., Kavet R. Pace make rinterference and low-frequency electric induction in humans by external field sand electrodes. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering.* 2000. Vol. 47. №9. P. 1211–1218.
18. Adair, E.R., Petersen, R.C. Biological effects of radio frequency microwave radiation. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques.* 2002. Vol. 50. № 3. P. 953–962.
19. Pophof B., Henschenmacher B., Kattinig D.R., Kuhne J., Vian A., Ziegelberger G. Biological effects of radio frequency electromagnetic fields above

100 MHz on fauna and flora. *Workshop report. Health Physics*. 2023. Vol. 124. № 1. P. 31–38.

20. Pozar D.M. *Microwave engineering*. Hoboken: John Wiley & Sons. 2005. 17 p.

21. Thostenson E.T., Chou T.W. Microwave processing: fundamental and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999. Vol. 30. №9. P. 1055–1071.

22. Oh, J.H., Oh, K.S., Kim, C.G., Hong, C.S. Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges. *Composites Part B: Engineering*. 2004. Vol. 35. № 1. P. 49–56.

23. Shen, G., Xu, Z., Li Y. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 301. №2. P. 325–330.

24. Kostishin V.G., Isaev I.M., Salogub D.V. Radio-absorbing magnetic polymer composites based on spinel ferrites: A Review. *Polymers*. 2024. Vol. 16. № 7. Art. 1003.

25. Kittel C., Maeda T., Sugimoto S., Kagotani T., Tezuka N., Inomata K. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Vol. 281. №2. P. 195–205.

26. Ignatov Y.A., Klimov A.A., Nikitov S.A., Shcheglov V.I. Propagation of surface magnetostatic waves in a one-dimensional magnon crystal of a variable thickness. *Physics of the Solid State*. 2010. Vol. 52. P. 2090–2098.

27. Appel-Hansen J. Reflectivity level of radio anechoic chambers. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 1973. Vol. 21. № 4. P. 490–498.

28. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92. № 2. P. 876–882.

29. Harrison G.R., Robinson G.H., Savage B.R., Taft D.R. Ferrimagnetic parts for microwave integrated circuits. *IEEE Transactionson Microwave Theory and Techniques*. 1971. Vol. 19. № 7. P. 577–588.
30. Krupka J., Geyer R.G. Complex permeability of demagnetized microwave ferrites near and above gyromagnetic resonance. *IEEE transactions on magnetics*. 1996. Vol. 32. № 3. P. 1924–1933.
31. Rado G.T. Magnetic spectra of ferrites. Review sof Modern Physics, 1953. Vol. 25. № 1. 81 p.
32. Naagar M., Chalia S., Thakur P., Thakur A. Nanoferrite-Based Structural Materials for Aerospace Vehicle Radomes. *In Emerging Applications of Low Dimensional Magnets*. 2022.P. 215–244.
33. Zong-Yu Z., Bi-Jun G., Xue-Ming M. A new technology of coprecipitation combined with high temperature-melting for preparing sing lecrystal ferrite powder. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1989. Vol. 78. № 1. P. 73–76.
34. Anupama, A.V., Kumaran, V., Sahoo, B. Synthesis of highly magnetic Mn-Zn-ferrite ( $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ ) ceramic powder and itsuseins martmagnetorheological fluid. *Rheologica Acta*. 2019. Vol. 58. P. 273–280.
35. Dalawai S.P., Kumar S., Aly M.A.S., Khan M.Z.H., Xing R., Vasambekar P.N., Liu S. A review of spinel-type of ferrite thickfilm technology: fabrication and application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 7752-7779.
36. Tolstopyatov, E.M. Measuring the frequency dependences of the dielectric constants and losses of submicron films. *Measurement Techniques*. 1984. Vol. 27. № 4. P. 349-351.
37. Serebryannikov, S.V., Cherkasov, A.P., Serebryannikov, S.S., Konshin, P.I., Epaneshnikova, I.K., Belevtsev, A.M., .Boldyreff, A.S.. Ferrosipinel ceramic containing oxides of titanium and cobalt.*In Millimetre Wave and Terahert zSensors and Technology XIII* (2020, September) Vol. 11541, P. 37–44.
38. Shahane G. S., Kumar A., Arora M., Pant R.P., Lal K. Synthesis and characterization of Ni–Zn-ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322. № 8. P. 1015–1019.

39. Roni, M.M., Hoque, K., Paul, T.C., Khan, M.N.I., Hossain, M.E. Synthesis of La-doped  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}La_xFe_{2-x}O_4$  and the study of its structural, electrical and magnetic properties for high frequency applications. *Results in Materials*.2021. 11, Art. 100215.
40. Yang, W. D., Wang, Y. G. Effects of  $TiO_2$  and  $Co_2O_3$  combination additions on the elemental distribution and electromagnetic properties of Mn–Zn power ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015.384, P. 13–17.
41. Abdeen, A.M. Dielectric behaviour in Ni–Zn-ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*.1999. 192(1). P. 121–129.
42. Yamamoto, Y., Makino, A. Core losses and magnetic properties of Mn-Zn-ferrites with fine grain sizes. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1994. 133(1-3), P. 500–503.
43. Halloran, J. W. Role of powder agglomerates in ceramic processing. *Forming of Ceramics*. Advances in Ceramics. 1983. 9, 67 p.
44. Okatan, M.B. Microstructured development in nickel zinc ferrites. *Master's thesis, Middle East Technical University*. 2005. P. 1160–1163.
45. Kalarus, J., Kogias, G., Holz, D., Zaspalis, V.T. High permeability–high frequency table Mn Zn ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2012.324(18). P. 2788–2794.
46. Alhusaiki-Alghamdi, H.M. Investigation of addition of manganese ferrite nanoparticles ( $MnFe_2O_4$  NPs) on polyvinyl alcohol/polyethyleneglycol blend for magneto electronics and optoelectronics applications. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2022.17(1).P.147–157.
47. Andreev, V.G., Menshova, S.B., Klimov, A.N., Vergazov, R.M., Bibikov, S.B., Prokofiev, M.V. Influence of microstructure on properties of Ni-Zn-ferrite radio-absorbing materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2015. 394, P.1–6.
48. Praveena, K., Sadhana, K., Matteppanavar, S., Liu, H.L. Effect of sintering temperature on the structural, dielectric and magnetic properties of

$\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  potential for radarabsorbing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017.423. P.343–352.

49. Mullick S., Rana G., Kumar A., Sharma G., Naushad M. Ferrites: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Ferrite: Nanostructures with Tunable Properties and Diverse Applications*. 2021.112. P.1–61.

50. Toropov N.A. A.I. Borisenko DAN SSSR, 76, №1, 85, 1951.

51. Toropov N.A. Borisenko A.I. TrudiLen. tekhnol. inst. im. Lensoveta, Vol. 76. №1 (85), 1951.

52. Toropov N.A., Rabkin L.I., Freidenfeld E.Zh. (1953). ZhTF, 23 (9), 1541.

53. Piskaryov K.A. Izv. AN SSSR, ser. fiz., 23, №3, 289, 1959.

54. Van Arkel, A. E., Verwey, E. J. W., & Van Bruggen, M. G.. Ferrites I. Recueildes Travaux Chimiquesdes Pays -Bas, 1936. 55(4), 331-339.

55. Swaminathan, R., Woods, J., Calvin, S., Huth, J., &McHenry, M. E.. Microstructural evolution model of the sintering behaviour and magnetic properties of Ni-Zn-ferrite nanoparticles. *Advancesin Science and Technology*. 2006, 45, P. 2337-2344.

56. L. Bashkirovand M.G. Bashkirova: *Inorganic Materials*, 197511(2), P. 247-249.

57. The American Ceramic Society and the National Institute of Standards and Technology: Phase Equilibria Diagrams Online Database (NIST Standard Reference Database 31). – USA, 2020.

58. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посібник : у 2 ч / О.Ю. Федоренко, Я.М. Пітак, М.І. Рищенко та ін. / ред. М.І. Рищенко. – Харків : Підручник НТУ «ХП», 2015. – Ч. 2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. – 336 с.

59. Бабушкин В.И., Матеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов, М.: Стройиздат, 1986. 408 с.

60. Diethelm C.W. Ferritals magnetostriktive Resonatore nunderen Anwendungen Elementeel etrischer Filter *Bull. Techn. PTT*. 1951. №8. P. 281-297.
61. Bhalla, D., Singh, D. K., Singh, S., Seth, D. Material processing technology for soft ferrites manufacturing. *American Journal of Materials Science*. 2012. 2(6), P. 165-170.
62. Zhou, Y., Jiang, T., Xu, B., Lin, Y., Zhang, M., Liu, L., Li, Q. Production of M-type strontiumh exaferrite magnetic powder with the high-pure magnetitec on centratevia the ceramic process. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2022. 10(2), P. 292-305.
63. Adams E. Slip-Cast Ceramics. *Refractory Materials*, 1971. №5, p 145-184.
64. Saravanan R. Ferrite materials formemory applications. *Materials Research Forum LLC*. 2017. 162 p.
65. Шольц Н.Н., Пискарев К.А. Фериты для радиочастот. Л.: Энергия, 1966. 324с.
66. Davis J.H., Searle C.W. Nuclear resonance and relaxation from domains and domain wallsin manganese ferrite. *Physical Review B*. 1976. 14(5), P. 2126.
67. Кривобок А.В. Розробка складів нікель-цинкового фериту з високою діелектричною проникністю для радіопоглинаючих матеріалів. *Інтегровані технології та енергозбереження*, 2024. № 2, С. 17-26.
68. Kang S.S., Choi K., Nam J.D., Choi H.J. Magneto rheological elastomers: Fabrication, characteristics, and applications. *Materials*. 2020. 13(20), P. 4597.
69. Корицкий Ю.В. Справочник по электротехническим материалам / Ю.В. Корицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев : В 3 т. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 368 с.
70. Дайнеко К.Б. Низькотемпературний електротехнічний фарфор: дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.11 / Дайнеко Катерина Борисівна. – Х., 2015. – 194 с.
71. Maistat M., Kryvobok A. Analysis of the structure of electrically conductive composite ceramics. *Technology Audit and Production Reserves*, 2024. № 1/3 (75). P. 6–8.

*Наукове видання*

**КРИВОБОК Р.В., ЛІСАЧУК Г.В., ВОЛОЩУК В.В.,  
ЗАХАРОВ А.В., КРИВОБОК А.В., БАГЛАЙ В.Ю.**

# **КОМПОЗИЦІЙНІ РАДІОПОГЛИНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ СПОЛУК**

Монографія

Підписано до друку 13.02.2025 р. Формат 60х84/16.  
Папір офсетний. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 6,04. Тираж 100. Зам. № 0225-39.  
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Друкарня ТакиБук:  
Телефон: +38 (050) 555 00 69  
E-mail: mailbox@takibook.od.ua

Видавництво – Видавничий дім «Гельветика»  
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1  
Телефони: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: mailbox@helvetica.ua  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 7623 від 22.06.2022 р.