

УДК 621.369.9:546.73:546.733.732

МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ИЗМЕНЯЕМЫМИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

В. Н. Горшенев¹, В. В. Колесов², А. С. Фионов², Н. С. Эрихман¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва

² ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2016 г.

Аннотация. Разработана технология получения композиционных материалов на основе поливинилхлорида с наполнителями различных типов и исследованы электрофизические свойства этих материалов. Коэффициенты отражения в СВЧ-диапазоне подтверждают выводы, сделанные в результате модельных экспериментов, о целесообразности разработки и формирования материалов с градиентным распределением электропроводящих, диэлектрических и магнитных наполнителей в матрице полимера.

Ключевые слова: радиопоглощающие материалы и покрытия, градиентные композиционные материалы, электрофизические характеристики, коэффициент отражения.

Abstract. The progress of telecommunications systems, microelectronics and radio electronics requires the development of materials for effectively shielding and absorbing electromagnetic radiation. The use of metal screens is limited because the reflected radiation causes interference and disables a sensitive device. Radar absorbing materials and coatings significantly reduce the radiation which reflected from the metal screens.

The one of approaches to the coordination of wave resistance is the creation of multilayer coatings, in which the wave resistance decreases with passage of radiation into the coating. To solve the problem of optimal choice of parameters of radar absorbing materials was performed the mathematical simulation of the frequency characteristics of reflection coefficients using a model of multilayer coatings.

Calculations were performed for various combinations of conductivity and thickness of composite layers on metal and dielectric substrates.

Experimental investigations were made of the samples of composite materials based on polyvinylchloride elaston with dioctylphthalate plasticizer. The filler used is thermally expanded graphite, annealed powder of barium titanate, colloidal graphite powder, amorphous magnetic alloy based on cobalt. We investigated the options of coatings consisted of two layers of the absorbent composite with different mass concentration of thermally expanded graphite and a layer of the underlying dielectric material with $\varepsilon \approx 4...10$, in which the composition of the filler was varied.

The reflection coefficients in the microwave range confirms the conclusions, made as a result of the experiments, that there is the feasibility of developing and forming of materials with gradient distribution of conductive, dielectric and magnetic fillers in the polymer matrix.

Key words: radar absorbing materials and coatings, the gradient composite materials, electrophysical characteristics, the reflection coefficient.

1. Введение

Интенсивное развитие телекоммуникационных систем, микроэлектроники и радиоэлектроники остро ставит вопросы по созданию материалов, эффективно экранирующих и поглощающих электромагнитное излучение. Для предотвращения непреднамеренного выхода ЭМИ, генерируемого в различных электронных устройствах, во внешнее пространство, а также для исключения влияния излучения на отдельные чувствительные элементы внутри радиотехнических приборов, необходимо решать задачи по электромагнитной совместимости. Металлы отражают практически всё падающее на них электромагнитное излучение, поэтому во многих приборах металлические экраны не применяются, так как отражённое излучение вызывает помехи и выводит из строя чувствительные к излучению устройства. Применяя радиопоглощающие материалы (РПМ) и покрытия, ослабляющие ЭМИ, можно значительно уменьшить отраженное излучение от

металлических экранов.

Задача снижения отражений ЭМИ от облицовочных материалов решается при проектировании безэховых камер [1]. В качестве облицовочных материалов безэховых камер часто применяют пирамиды из пенополиуретана, пропитанного коллоидно-графитовыми суспензиями, или полимерные пирамиды, которые заполнены образцами электропроводящих бумаг.

Одним из подходов к созданию покрытий, согласованных по волновому сопротивлению со средой, является создание многослойных покрытий, в которых волновое сопротивление Z^* изменяется (уменьшается) по мере погружения вглубь покрытия. Это позволяет избежать резких скачков волнового сопротивления и, следовательно, нежелательных отражений [2-4]. Наиболее простым вариантом такой структуры является двухслойное покрытие из материала с разной проводимостью, где верхний слой с меньшими значениями σ часто называют согласующим, а нижний (с большими σ) – поглощающим. Коэффициент поглощения для многослойных покрытий зависит довольно сложным образом от диэлектрических и магнитных свойств, а также толщины каждого из слоёв. Он может быть рассчитан, например, через произведение волновых матриц передачи каждого слоя и последующим приведением компонентов полученной общей матрицы передачи к коэффициентам отражения. Для решения задачи оптимального выбора параметров РПМ проводилось математическое моделирование частотных характеристик коэффициентов отражения с использованием модели многослойных покрытий.

Наполненные полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Для синтеза полимерных композитов можно использовать разные методы: механическое смешивание полимерных компонентов и наполнителей с последующей переработкой в готовые изделия, обработка полимерных пленок парами металлов, химические реакции солей металлов в полимерных суспензиях с последующим выделением

соответствующего полимера, полимеризация металлсодержащих мономерных систем и др. Структурированные материалы на полимерной основе широко применяются при разработке новых конструкционных композитных наноматериалов [5-11].

Разработанные композитные материалы на основе полимерных технологий представляют собой однородную неупорядоченную дисперсную систему, в которой полимерная матрица является дисперсионной средой, а частицы наполнителя - дисперсной фазой.

2. Математическое моделирование взаимодействия многослойного покрытия с электромагнитным излучением (ЭМИ)

В зависимости от условий взаимодействия, интенсивности излучения, количества слоев (или их толщины), электрической проводимости, электрофизических характеристик материалов, граничащих с исследуемым образцом, результаты взаимодействия с ЭМИ могут быть различными.

Процесс взаимодействия ЭМИ с покрытием характеризуется количествами отражённой (R), поглощённой (Q) и прошедшей энергии (T). Известно, что величины R , Q , T определяются комплексными значениями диэлектрической, магнитной проницаемости образцов материалов, длиной волны излучения, толщиной материала в простой идеализированной модели материала. В рамках теоретической модели с комплексными значениями диэлектрических проницаемостей (магнитная проницаемость равна 1) по взаимодействию электропроводящих материалов различной проводимости с электромагнитными волнами длиной 0.1, 1.0 и 10 см исследованы зависимости изменений величин (R , Q , T).

Рассмотрена задача о прохождении электромагнитного излучения через многослойное покрытие. Каждый слой характеризовался параметрами комплексной диэлектрической проницаемости, проводимостью и толщиной. Процесс взаимодействия ЭМИ с электропроводящими образцами композиционных материалов характеризуется количествами отражённой энергии; количеством поглощённой энергии и количеством прошедшей

энергии.

Уравнения для определения коэффициентов отражения и прохождения через систему из пяти слоёв имеют вид:

$$\begin{aligned}
 E_1^+ + E_1^- &= E_2^+ + E_2^- \\
 E_1^+ - E_1^- &= Z_{12} (E_2^+ - E_2^-) \\
 E_2^+ e^{ik_2 d_2} + E_2^- e^{-ik_2 d_2} &= (E_3^+ e^{ik_3 d_2} + E_3^- e^{-ik_3 d_2}) \\
 E_2^+ e^{ik_2 d_2} - E_2^- e^{-ik_2 d_2} &= Z_{23} (E_3^+ e^{ik_3 d_2} - E_3^- e^{-ik_3 d_2}) \\
 E_3^+ e^{ik_3 d_{23}} + E_3^- e^{-ik_3 d_{23}} &= (E_4^+ e^{ik_4 d_{23}} + E_4^- e^{-ik_4 d_{23}}) \\
 E_3^+ e^{ik_3 d_{23}} - E_3^- e^{-ik_3 d_{23}} &= Z_{34} (E_4^+ e^{ik_4 d_{23}} - E_4^- e^{-ik_4 d_{23}}) \\
 E_4^+ e^{ik_4 d_{234}} + E_4^- e^{-ik_4 d_{234}} &= (E_5^+ e^{ik_5 d_{234}} + E_5^- e^{-ik_5 d_{234}}) \\
 E_4^+ e^{ik_4 d_{234}} - E_4^- e^{-ik_4 d_{234}} &= Z_{45} (E_5^+ e^{ik_5 d_{234}} - E_5^- e^{-ik_5 d_{234}}) \\
 E_5^+ e^{ik_5 d_{2345}} + E_5^- e^{-ik_5 d_{2345}} &= (E_6^+ e^{ik_6 d_{2345}} + E_6^- e^{-ik_6 d_{2345}}) \\
 E_5^+ e^{ik_5 d_{2345}} - E_5^- e^{-ik_5 d_{2345}} &= Z_{56} (E_6^+ e^{ik_6 d_{2345}} - E_6^- e^{-ik_6 d_{2345}}) \\
 E_6^+ e^{ik_6 d_{23456}} + E_6^- e^{-ik_6 d_{23456}} &= E_7^+ e^{ik_7 d_{23456}} \\
 E_6^+ e^{ik_6 d_{23456}} - E_6^- e^{-ik_6 d_{23456}} &= Z_{67} E_7^+ e^{ik_7 d_{23456}}
 \end{aligned}$$

Здесь:

E_j – поле в j -ом слое, d_a – толщина a -ого слоя, $d_{ab\dots} = d_a + d_b + \dots$, $k_a = \alpha_a + i\beta_a$ – комплексный волновой вектор,

$$\begin{aligned}
 Z_{ab} &= \frac{\mu_a k_b}{\mu_b k_a} \\
 \alpha_a &= \omega \left(\frac{\mu_a \varepsilon_a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma_a^2}{\varepsilon_a^2 \omega^2}} + 1 \right) \right)^{1/2} \\
 \beta_a &= \omega \left(\frac{\mu_a \varepsilon_a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma_a^2}{\varepsilon_a^2 \omega^2}} - 1 \right) \right)^{1/2}
 \end{aligned}$$

ω , ε_a и μ_a – циклическая частота, диэлектрическая и магнитная проницаемости a -ого слоя.

Коэффициенты отражения и прохождения электромагнитной волны:

$$R = \left| \frac{E_1^-}{E_1^+} \right|^2, \quad T = \left| \frac{E_7^+}{E_1^+} \right|^2$$

Доля поглощенной энергии:

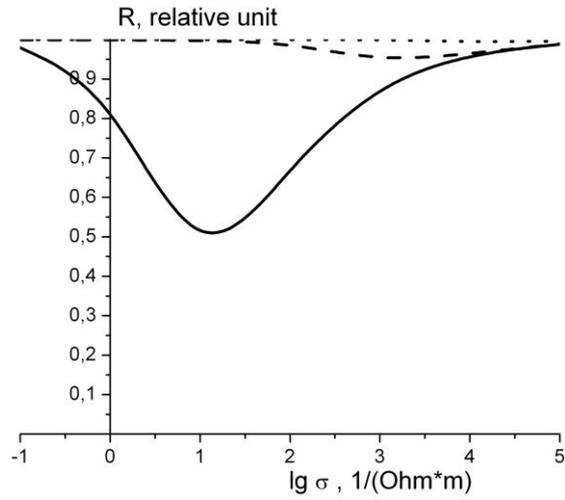
$$Q = 1 - R - T$$

Были выполнены расчеты для комбинаций различных по электропроводности и толщине композитных слоев, расположенных на металлической и диэлектрической подложках.

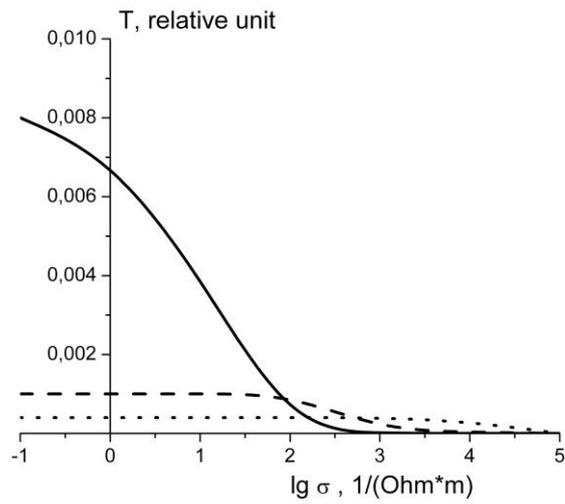
Зависимости коэффициентов отражения $R(\sigma)$, прохождения $T(\sigma)$ и поглощения $Q(\sigma)$ от электропроводности композита на подложке при различных частотах падающего излучения: 300 ГГц (сплошная линия), 30 ГГц (пунктир) и 3 ГГц (точки) представлены на рис. 1 а, б и в (металлическая подложка с электропроводностью $\sigma_m=10^7$ 1/(Ом·м)) и рис. 2 а, б и в (керамическая подложка с $\epsilon_c=10$). Толщина композитной пластинки 0.07 мм, диэлектрическая проницаемость $\epsilon=5$, магнитная проницаемость материалов $\mu=1$.

На рис. 3, 4 и 5 представлены зависимости коэффициентов отражения R (сплошная линия) и поглощения Q (пунктир) от толщины композита d . Композит, с подстилающим слоем или без такового, лежит на металлической подложке с высокой электропроводностью $\sim \sigma_{Cu}$, электропроводность самого композита при этом принята равной: а) $\sigma=5$ 1/(Ом·м); б) $\sigma=200$ 1/(Ом·м).

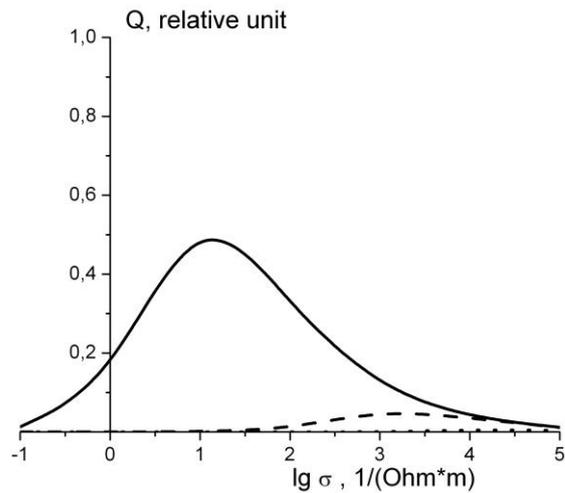
Таким образом, в рамках модели двухслойного покрытия продемонстрировано различие в эффектах взаимодействия электромагнитного излучения с проводящими образцами, расположенными на диэлектрической и металлической подложке. Показано, что при изменении частоты излучения для достижения оптимальных (максимальных) уровней отражения и поглощения необходимо подобрать соответствующие значения σ , d , ϵ . слоев.



a)

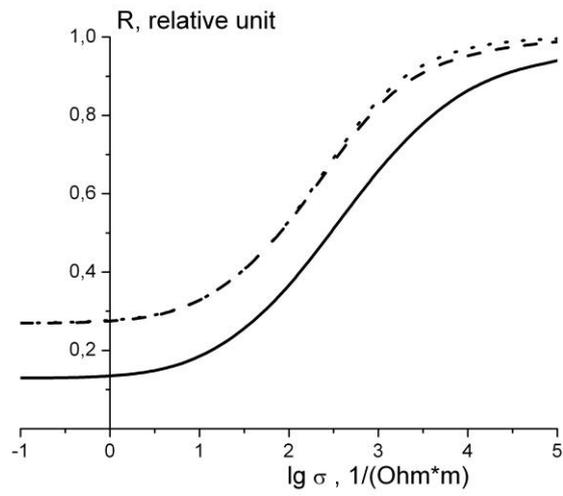


б)

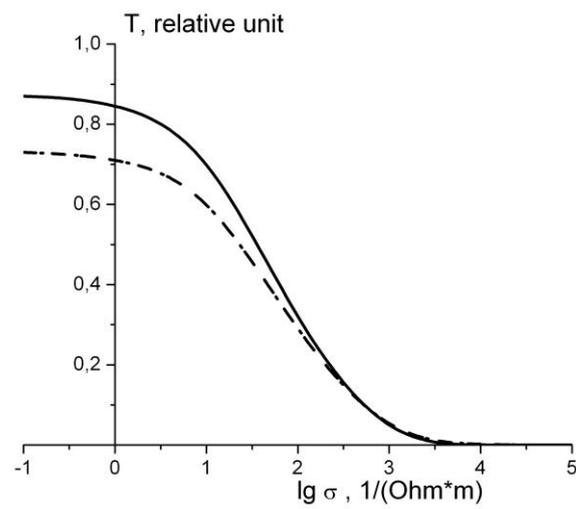


в)

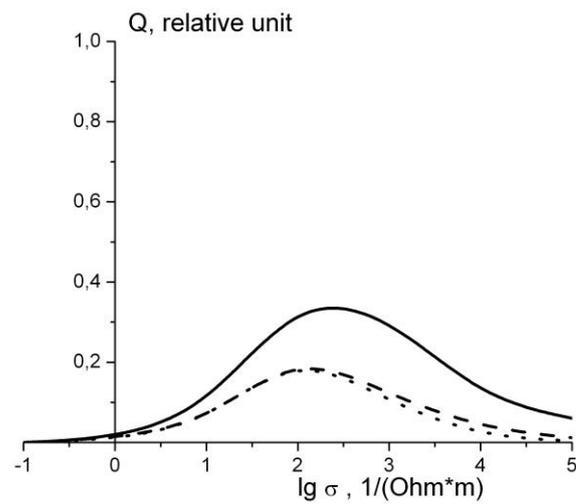
Рис. 1. Композитная пластинка на металлической подложке: зависимости коэффициентов отражения $R(\sigma)$, прохождения $T(\sigma)$ и поглощения $Q(\sigma)$ от электропроводности композита.



a)

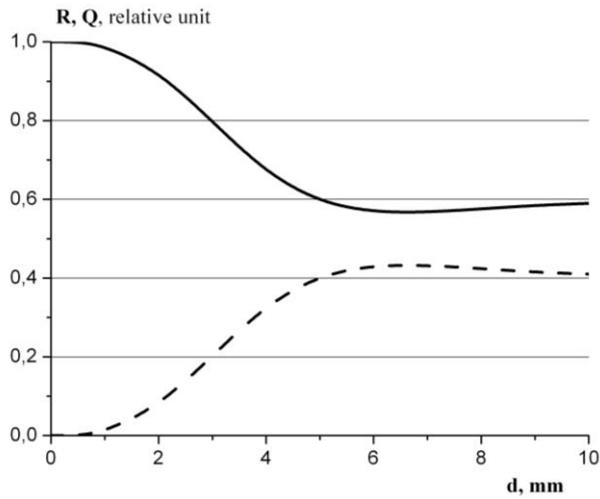


б)

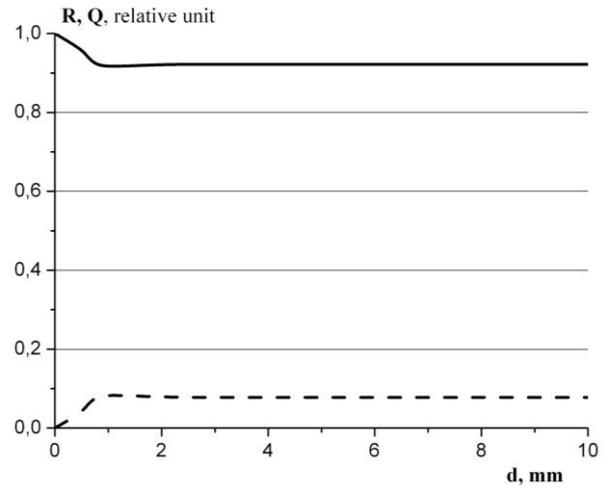


в)

Рис. 2. Композитная пластинка на керамической подложке: зависимости коэффициентов отражения $R(\sigma)$, прохождения $T(\sigma)$ и поглощения $Q(\sigma)$ от электропроводности композита.

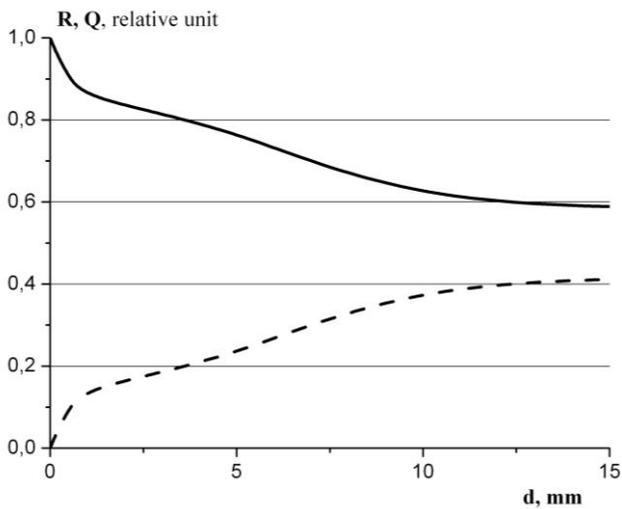


а)

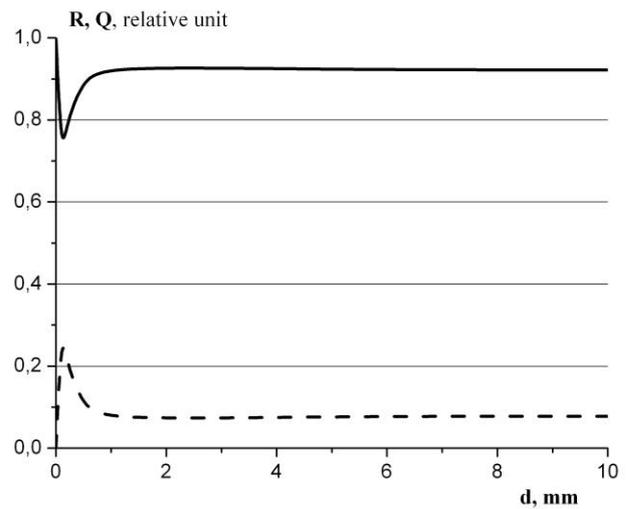


б)

Рис. 3. Композит без подстиляющего слоя на металлической подложке.



а)



б)

Рис. 4. Композит на металлической подложке. Между подложкой и композитом имеется диэлектрический подстиляющий слой с $\epsilon=50$ и толщиной 5 мм.

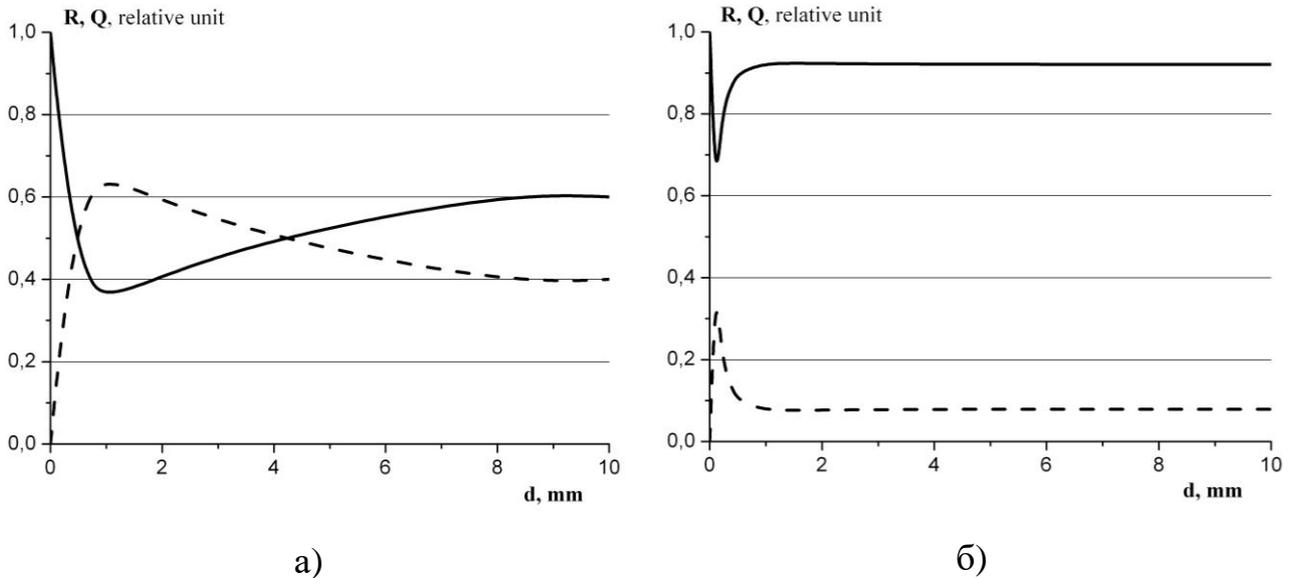


Рис. 5. Композит на металлической подложке. Между подложкой и композитом имеется диэлектрический подстилающий слой с $\epsilon=50$ и толщиной 10 мм.

3. Экспериментальное исследование многослойных покрытий с изменяемыми электродинамическими характеристиками

Пластизоли из ПВХ представляют собой дисперсию поливинилхлорида и/или сополимера в жидких пластификаторах. Количество пластификаторов (дибутилфталатов, диалкилфталатов и т.д.) составляет от 30 до 80%. При нагревании до 170°C в результате ускорения процесса набухания (желатинизация) пластизоли превращаются в высокосвязанные массы, которые после охлаждения переходят в эластичные материалы. В ПВХ пластизольную матрицу могут быть введены мелкодисперсные порошки магнитно-мягкого, диэлектрического и проводящего материалов.

Для экспериментального исследования были изготовлены образцы композиционных материалов на основе поливинилхлоридного (ПВХ) пластиката с диоктилфталатным (ДОФ) пластификатором. К пластикатной смеси добавляли наполнитель в заданной массовой концентрации, тщательно перемешивали, затем полученной массой заполняли форму и отверждали в сушильном шкафу при температуре $160\text{...}180^{\circ}\text{C}$. В качестве наполнителя использовали терморасширенный графит (ТРГ), отожженный порошок титаната

бария (BaTiO_3), коллоидный графит (КГ), порошок аморфного магнитного сплава на основе кобальта (АМАГ). В итоге получили набор плоскопараллельных образцов диаметром 40 мм и толщиной 1.4...4.3 мм с различным составом и концентрацией наполнителя, а также образцы ненаполненного полимера.

Табл. 1. Электрофизические свойства композитов на основе наполненных ПВХ пластикатов.

Наполнитель	d, мм	ρ_v , Ом·м	ε (tg δ)	R	Q	Усл. № образца
-	1.400	$1.3 \cdot 10^8$	4 (0.1)	0.13	0.02	01
	2.285	$1.6 \cdot 10^8$	4 (0.2)	0.10	0.01	02
	3.520	$1.8 \cdot 10^8$	4 (0.2)	0.03	0.04	03
1 масс. % ТРГ	1.645	$0.6 \cdot 10^8$	6 (0.1)	0.22	0.23	1ТРГ-01
	2.755	$0.8 \cdot 10^8$	6 (0.1)	0.25	0.43	1ТРГ-02
	4.100	$1.0 \cdot 10^8$	6 (0.1)	0.13	0.51	1ТРГ-03
2 масс. % ТРГ	1.922	$0.8 \cdot 10^8$	6 (0.1)	0.10	0.46	2ТРГ-01
	2.802	$0.7 \cdot 10^8$	7 (0.1)	0.40	0.42	2ТРГ-02
	4.287	$0.8 \cdot 10^8$	8 (0.1)	0.25	0.62	2ТРГ-03
3 масс. % ТРГ	2.115	$0.5 \cdot 10^8$	13 (0.2)	0.46	0.39	3ТРГ-01
	2.802	$0.8 \cdot 10^8$	17 (0.5)	0.27	0.57	3ТРГ-02
	4.252	$0.4 \cdot 10^8$	19 (0.6)	0.30	0.63	3ТРГ-03
BaTiO_3	1.590	$1.6 \cdot 10^8$	7 (0.1)	0.25	0.11	ТБ-01
	2.407	$1.4 \cdot 10^8$	7 (0.1)	0.15	0.27	ТБ-02
	3.780	$1.5 \cdot 10^8$	7 (0.1)	0.09	0.32	ТБ-03
BaTiO_3 + КГ	1.690	$1.0 \cdot 10^8$	10 (0.1)	0.08	0.44	ТБКГ-01
	2.785	$0.8 \cdot 10^8$	9 (0.1)	0.35	0.39	ТБКГ-02
BaTiO_3 + АМАГ	1.655	$4.0 \cdot 10^9$	10 (0.1)	0.51	0.42	ТБАМ

Были исследованы электропроводящие свойства образцов на постоянном токе, а также диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь на частотах до 1 МГц. Измерения выполнялись при помощи измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339В и измерителя LCR Agilent E4980А с измерительными ячейками, входящими в комплект приборов. Результаты измерений электрофизических свойств представлены в таблице 1.

Для формирования многослойных покрытий было необходимо из полученного набора выбрать композиты для поглощающего градиентного слоя, состоящего из слоев 1 и 2 (см. рис. 6), и композиты для слоя подстилающего диэлектрика 3 с относительно низкими потерями и относительно высокой диэлектрической проницаемостью.

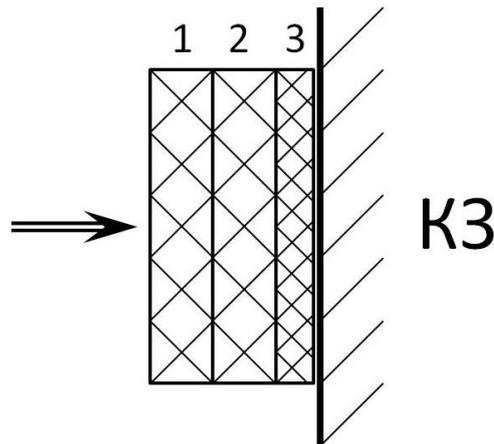


Рис. 6. Схема трехслойного покрытия в короткозамкнутом тракте. 1 и 2-слои поглощающего композита, 3- подстилающий диэлектрик. Стрелкой показано направление распространения падающей волны.

По результатам низкочастотных измерений, а также измерений коэффициентов отражения R и поглощения Q на частоте 30 ГГц (см. Табл. 1.) для исследования были выбраны комбинации из трех слоев, представленные в таблице 2.

Табл. 2. Трехслойные комбинации композитов на основе наполненных ПВХ пластикатов.

Слой 1		Слой 2		Слой 3	
№ образца	h_1 , мм	№ образца	h_2 , мм	№ образца	h_3 , мм
2ТРГ-02	2.802	3ТРГ-02	2.802	01	1.400
2ТРГ-02	2.802	3ТРГ-02	2.802	ТБ-01	1.590
2ТРГ-02	2.802	3ТРГ-02	2.802	ТБКГ-01	1.690
2ТРГ-02	2.802	3ТРГ-02	2.802	ТБАМ	1.655
1ТРГ-02	2.755	3ТРГ-02	2.802	01	1.400
1ТРГ-02	2.755	3ТРГ-02	2.802	ТБ-01	1.590
1ТРГ-02	2.755	3ТРГ-02	2.802	ТБКГ-01	1.690
1ТРГ-02	2.755	3ТРГ-02	2.802	ТБАМ	1.655
1ТРГ-02	2.755	2ТРГ-02	2.802	01	1.400
1ТРГ-02	2.755	2ТРГ-02	2.802	ТБ-01	1.590
1ТРГ-02	2.755	2ТРГ-02	2.802	ТБКГ-01	1.690
1ТРГ-02	2.755	2ТРГ-02	2.802	ТБАМ	1.655

Измерение коэффициентов ослабления и отражения в зависимости от массовой доли наполнителя в полимерном композите (рис. 6) произведено квазиоптическим методом на частоте 30 ГГц (длина волны 1 см). Ослабление мощности электромагнитного излучения радиопоглощающим материалом происходит за счет поглощения энергии (диэлектрические потери и электропроводность) и рассеяния (структурная неоднородность материала). Зависимость коэффициента отражения по мощности от массовой доли наполнителя немонотонна. Это позволяет варьировать характеристики поглотителей и подбирать их применительно к конкретным условиям.

На рис. 7 представлены зависимости коэффициента отражения (в англоязычной литературе- reflection loss) от частоты для трехслойных покрытий на основе ПВХ матрицы в полосе частот 17.44...25.86 ГГц, полученные при

создание эффективных радиопоглощающих покрытий с градиентным распределением электропроводящих, диэлектрических и магнитных наполнителей в матрице полимера. Разработанная технология на основе поливинилхлорида с наполнителями различных типов позволяет получать композиционные материалы и многослойные покрытия на их основе с изменяемыми электродинамическими характеристиками, что подтверждено исследованиями электрофизических свойств этих материалов на различных частотах.

Работа выполнялась в рамках Программы I.8П Президиума РАН и темы ГЗ 0030-2015-0155.

Литература

1. Мицмахер М.Ю., Торгованов В.А. Безэховые камеры СВЧ // Москва: Радио и связь. 1982. 129 с.
2. Вайнштейн Л.А. Электромагнитные волны // Москва: Изд-во «Советское радио». 1957. 580 с.
3. Уфимцев П.Я. Метод краевых волн в физической теории дифракции // Москва: Изд-во «Советское радио». 1962. 244 с.
4. Захарьев Л.Н., Леманский А.А. Рассеяние волн «черными» телами // Москва: Изд-во «Советское радио». 1972. 288 с.
5. Казарновский Д.М., Яманов С.А. Радиотехнические материалы // Москва: Высшая школа. 1972. 312 с.
6. White D.R.J. A Handbook of Electromagnetic Shielding Materials and Performance // Gainesville: Don White Consultants Inc. 1980. 170 p.
7. Bibikov S.B., Kulikovskij Ed.I., Kuznetsov A.M., Gorshenev V.N., Orlov V.V., Prokof'jev M. V. Application of radioabsorbing materials for the decision of a problem of the radioelectronic equipment compatibility // Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals, 2004 Second International Workshop. IEEE Conference Publications. 2004. P. 129 – 131. DOI: 10.1109/UWBUS.2004.1388072.

8. Kolesov V.V., Petrova N.G., Fionov A.S., Gorshenev V.N., Kulikovskiy E.I. Radio Absorption Materials on the Basis of Filled Polymers // 2006 16th International Crimean Microwave and Telecommunication Technology. IEEE Conference Publications. 2006. V. 2. P. 594 – 595. DOI: 10.1109/CRMICO.2006.256120.

9. Kolesov V.V., Petrova N.G., Fionov A.S., Gorshenev V.N. Efficient RF Absorbers on the Basis of Intercalated Graphite Substances // 2007 17th International Crimean Conference - Microwave & Telecommunication Technology. IEEE Conference Publications. 2007. P. 537 – 538. DOI: 10.1109/CRMICO.2007.4368841.

10. Gorshenev V.N., Erihman N.S., Kolesov V.V. Use of the carbon-containing materials for reduction in the reflections of the electromagnetic radiations // Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 2012 22nd International Crimean Conference. IEEE Conference Publications. 2012. P. 629 – 630.

11. Fionov A.S., Yurkov G.Yu., Kolesov V.V., Pankratov D.A., Ovchenkov E.A., Koksharov Yu.A. Composite material based on iron containing nanoparticles for applications in the problems of electromagnetic compatibility // Journal of Communications Technology and Electronics. 2012. V. 57. N. 5. P. 543-552. DOI: 10.1134/S1064226912040079