



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09D 5/32 (2006.01); H01Q 17/002 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016149752, 19.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2016

Дата регистрации:
19.04.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.12.2016

(45) Опубликовано: 19.04.2018 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, НИТУ "МИСиС", отдел защиты
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Труханов Алексей Валентинович (BY),
Труханов Сергей Валентинович (BY),
Костишин Владимир Григорьевич (RU),
Панина Лариса Владимировна (RU),
Читанов Денис Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2247759 C1, 10.03.2005. RU
2247760 C1, 10.03.2005. RU 2410402 C2,
27.01.2011. EA 005456 B1, 24.02.2005. DE
102012213190 A1, 30.01.2014. US 5770304 A,
23.06.1998.

(54) Способ получения поглощающего материала на основе замещенного гексаферрита бария

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению магнитно-диэлектрических материалов, поглощающих электромагнитное излучение, и может быть использовано в радиоэлектронной технике при производстве принимающих антенн, осуществляющих селективное радиопоглощение в субтерагерцовом диапазоне (0,09-0,1 ТГц). Материал получают путем синтеза замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $0.5 \leq x \leq 2$, из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$ с нанесением

диэлектрического слоя легкоплавкой эвтектики в процессе единого цикла твердофазной реакции за счет добавления в исходную шихту 1-2 мас.% B_2O_3 . Порошки подвергают мокрому помолу, после чего смесь прессуют и подвергают обжигу на воздухе при 1150-1250°C до спекания, затем медленно охлаждают. Способ получения поглощающего материала является простым, а полученный материал имеет коэффициенты поглощения -19,6...-22,7 дБ и эффективен для поглощения в субтерагерцовой области спектра (0,09-0,1 ТГц). 6 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 5/32 (2006.01)
H01Q 17/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09D 5/32 (2006.01); *H01Q 17/002* (2006.01)

(21)(22) Application: **2016149752, 19.12.2016**

(24) Effective date for property rights:
19.12.2016

Registration date:
19.04.2018

Priority:

(22) Date of filing: **19.12.2016**

(45) Date of publication: **19.04.2018** Bull. № 11

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, V-49, Leninskij pr-kt, 4,
NITU "MISiS", otdel zashchity intellektualnoj
sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Trukhanov Aleksej Valentinovich (BY),
Trukhanov Sergej Valentinovich (BY),
Kostishin Vladimir Grigorevich (RU),
Panina Larisa Vladimirovna (RU),
Chitanov Denis Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
tekhnologicheskij universitet "MISiS" (RU)**

(54) **METHOD OF THE SUBSTITUTED BARIUM HEXAFERRITE BASED ABSORBING MATERIAL PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to the production of absorbing electromagnetic radiation magnetically-dielectric materials, and can be used in radio electronic equipment in the production of receiving antennas, which perform selective radio absorption in the sub-terahertz range (0.09–0.1 THz). Material is produced by the substituted barium hexaferrite $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ synthesis, where $0.5 \leq x \leq 2$, from the Fe_2O_3 , Al_2O_3 oxides and $BaCO_3$ carbonate with the low-melting eutectic dielectric layer application in the process of a single cycle of a solid-phase reaction due to the addition of

B_2O_3 1–2 wt% to the initial charge. Powders are subjected to wet grinding, after which the mixture is compacted and subjected to calcination in air at 1,150–1,250 °C until sintering, then slowly cooled down. Absorbent material producing method is simple, and the resulting material has absorption coefficients of -19.6...-22.7 dB and is effective for absorption in the sub-terahertz region of the spectrum (0.09–0.1 THz).

EFFECT: simplification of the absorbent material production method.

1 cl, 6 dwg, 3 ex

Изобретение относится к области получения магнитно-диэлектрических материалов, поглощающих электромагнитное излучение, и может быть использовано в радиоэлектронной технике при производстве принимающих антенн, осуществляющих селективное радиопоглощение в субтерагерцовом диапазоне (0,09-0,1 ТГц).

5 Известен способ получения композиционного радиопоглощающего материала, состоящего из магнитных частиц (на основе ферритов), диспергированных в полимерном компаунде (см. В.М. Петров, В.В. Гагулин. Радиопоглощающие материалы. Журнал "Неорганические материалы", 2001, т. 37, №2, с. 135-141). Применение данного материала имеет основной недостаток - энергия электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне
10 поглощается только за счет магнитных потерь в феррите (процессы резонанса доменных границ - РДГ и естественного ферромагнитного резонанса - ЕФМР). Данные процессы направлены на поглощение только лишь магнитной составляющей, не учитывая диэлектрических потерь в материале. Как результат - невысокая эффективность (менее -10 дБ) поглощения СВЧ-энергии.

15 Известен способ получения поглощающего порошкообразного материала (см. Патент USA №5965056, H01Q 17/00, от 12.10.1999), состоящего из магнитной компоненты - никель-цинковый феррит (99,9 вес. %) со структурой шпинели (состав феррита: 49-50 мол. % Fe_2O_3 ; 32-35 мол. % ZnO ; 3-9 мол. % CuO ; и 9-14 мол. % NiO) и диэлектрической
20 компоненты - оксид молибдена (0,1 вес. % MoO_3). Основным недостатком данного способа является сложный контроль равномерности распределения диэлектрической компоненты и невысокая степень эффективности радиопоглощения (менее 18 дБ в диапазоне 50-400 МГц).

Наиболее близким к предложенному способу является способ получения
25 поглощающего материала на основе ферритового наполнителя с нанесенными диэлектрическими слоями на поверхность ферритовых гранул. В качестве прототипа нами принят способ формирования композиционного материала для поглощения электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне (см. Патент РФ №2247759 «Композиция для поглощения электромагнитного излучения и способ получения композиции» от
30 10.03.2005). Для реализации поставленной задачи в прототипе предлагается формировать поглощающий материал путем совмещения связующего с магнитодиэлектрическим наполнителем, в качестве наполнителя используют материал, полученный спеканием при 1150-1250°C и последующего деагрегирования спека, состоящего из 61,5-86,7 об.
35 % магнитных частиц ферритового материала, полученного химическим осаждением ферритовой фазы из водных растворов, и остальное - из диэлектрических слоев оксидов, осажденных на поверхность магнитных частиц ферритового материала наномолекулярным наслаиванием из газовой среды. В качестве ферритов (магнитная компонента) предлагается использовать такие широко известные радиопоглощающие группы ферритов, как гексаферриты бария с общей формулой $BaFe_{12}O_{19}$ (с вариацией
40 замещения в А-подрешетке бария на стронций - $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$, кальций - $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ или свинец - $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$) и феррошпинели никель-цинкового составного ряда $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (с вариацией замещения никеля и/или цинка на такие металлы, как марганец, кобальт, медь, железо и т.п.). В качестве материала, из которого формируются диэлектрические слои на поверхности частиц ферритов, предлагается использовать
45 такие известные диэлектрики, как оксиды алюминия, кремния, титана и т.п.. Осаждение диэлектрических слоев оксидов на поверхность частиц ферритов проводится методами наномолекулярного наслаивания из газовой среды на специальной установке.

Решение прототипа имеет ряд недостатков. Трудоемкий процесс синтеза феррита и

нанесения диэлектрических слоев. В прототипе указан метод химического осаждения из жидкой фазы (раствор нитратов соответствующих катионов) с последующим отжигом при 1150-1250°C (6 часов) с последующим нанесением диэлектрических слоев на поверхности феррита с использованием специализированной аппаратуры (наномолекулярное наслаивание из газовой среды). Также недостатком являются относительно невысокие коэффициенты поглощения СВЧ-энергии (-2.6...-11.8 дБ в диапазоне 0.5-40 ГГц).

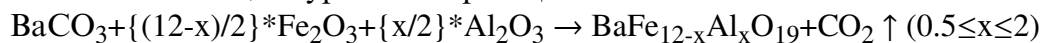
Технический результат - упрощение способа получения поглощающего материала (синтез гексаферритов и нанесение диэлектрических слоев на поверхность зерен в едином цикле твердофазной реакции), эффективного для поглощения (коэффициенты поглощения -19,6...-22,7 дБ) в субтерагерцовой области спектра (0,09-0,1 ТГц).

Технический результат достигается тем, что синтезируют замещенный гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $0.5 \leq x \leq 2$, из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната BaCO_3 , взятых в строго стехиометрическом соотношении, при этом перед смешиванием в исходную шихту из смеси оксидов и карбоната добавляют легкоплавкую эвтектику - B_2O_3 1-2 мас. %, смешанные порошки подвергают мокрому помолу, после чего смесь порошков прессуют и подвергают синтезирующему обжигу на воздухе при 1150-1250°C до спекания, а затем медленно охлаждают.

Сущность изобретения состоит в следующем.

Поглощающий в субтерагерцовом диапазоне (~0.1 ТГц) материал формируется на основе поликристаллического гексаферрита бария с замещением ионов железа в В-подрешетке диамагнитными ионами алюминия $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (где $0.5 \leq x \leq 2$) с нанесением диэлектрического слоя легкоплавкой эвтектики B_2O_3 (1-2 мас. %) в едином цикле твердофазной реакции. Замещение ионов железа диамагнитными ионами алюминия увеличивает магнитокристаллическую анизотропию и может приводить к управляемому смещению пика поглощения (ЕФМР), в зависимости от предпочтения занимаемых кристаллографических позиций. Также диамагнитное замещение, за счет образования сильной несимметричной ковалентной связи пустыми d-оболочками диамагнитных ионов с окружающими анионами кислорода, способно значительно повысить удельное электросопротивление гексаферрита.

Поликристаллические образцы замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ получают из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 , и карбоната BaCO_3 (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Расчеты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производить в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:



Перед смешиванием в исходную шихту (смесь оксидов и карбоната) добавить легкоплавкую эвтектику - оксид бора (B_2O_3) в количестве 1-2 мас. %. Смешанные с соблюдением стехиометрии порошки подвергать мокрому помолу с добавлением этилового спирта на шаровой мельнице в течение 2 ч. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовать на гидравлическом прессе в цилиндрической форме (диаметр 10 мм, высота 5 мм). Компактированные составы подвергать синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C в течение 6 ч, а затем после промежуточного помола в течение 0.5 ч, образцы вновь компактировать и спекать при 1200°C в течение 3 ч. После спекания образцы медленно охлаждать со скоростью ~ 100°C/ч.

Предложенный способ получения поглощающего материала является более

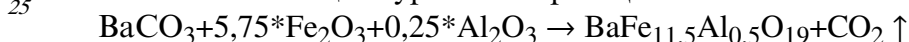
технологически выгодным по сравнению с методом, предложенным в прототипе, за счет уменьшения количества стадий при синтезе гексаферритов и упрощения способа нанесения диэлектрических слоев на поверхность зерен гексаферрита.

Как следствие предложенного метода (с использованием легкоплавкой эвтектики), были сформированы материалы на основе замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (где $0.5 \leq x \leq 2$) с диэлектрическим слоем (B_2O_3) на поверхности зерен. Измерения поглощающих характеристик в субтерагерцовом диапазоне (0.07-0.1 ТГц) показали высокую эффективность поглощения энергии электромагнитного излучения при использовании предложенного метода.

Отмечено, что при синтезе поглощающих материалов на основе замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии с нанесением диэлектрического слоя B_2O_3 , коэффициент поглощения достигает -19,6...-22,7 дБ при частотах 96.4-97.1 ГГц (0,0964-0,0971 ТГц), что является значительным преимуществом по сравнению с использованием в том же частотном диапазоне материала на основе замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии без диэлектрического слоя B_2O_3 .

Пример 1.

Поглощающий материал на основе замещенного гексаферрита бария $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ получают из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$ (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Расчеты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производить в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:



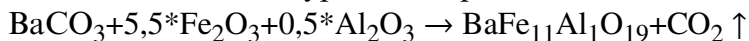
Перед смешиванием в шихту добавить низкотемпературную эвтектику - оксид бора (B_2O_3) в количестве 1 мас. %. Смешанные с соблюдением стехиометрии порошки подвергать мокрому помолу с добавлением этилового спирта на шаровой мельнице в течение 2 ч. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовать на гидравлическом прессе в цилиндрической форме (диаметр 10 мм, высота 5 мм). Компактированные составы подвергать синтезирующему обжигу на воздухе при $1200^\circ C$ в течение 6 ч, а затем после промежуточного помола в течение 0.5 ч образцы вновь компактировать и спекать при $1200^\circ C$ в течение 3 ч. После спекания образцы медленно охлаждать со скоростью $\sim 100^\circ C/ч$.

На Фиг. 1 и 2 представлены частотные зависимости коэффициента поглощения замещенного гексаферрита бария $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии без нанесения диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 1), и замещенного гексаферрита бария $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ полученного по стандартной керамической технологии с нанесением диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 2). Отмечено, что при использовании способа, описанного в данной заявке (с добавлением оксида бора), эффективность поглощения в субтерагерцовом диапазоне увеличивается и достигает - 22,7 дБ.

Пример 2.

Поглощающий материал на основе замещенного гексаферрита бария $BaFe_{11}Al_1O_{19}$ получают из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$ (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Расчеты масс составных компонентов

образцов и формирование навесок производить в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:

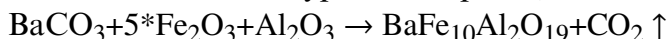


5 Перед смешиванием в исходную шихту добавить низкотемпературную эвтектику - оксид бора (B_2O_3) в количестве 2 мас. %. Смешанные с соблюдением стехиометрии порошки подвергать мокрому помолу с добавлением этилового спирта на шаровой мельнице в течение 2 ч. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовать на гидравлическом прессе в цилиндрической форме (диаметр 10 мм, высота 5 мм).
10 Компактированные составы подвергать синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C в течение 6 ч, а затем после промежуточного помола в течение 0.5 ч, образцы вновь компактировать и спекать при 1200°C в течение 3 ч. После спекания образцы медленно охлаждать со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$.

15 На Фиг. 3 и 4 представлены частотные зависимости коэффициента поглощения замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии без нанесения диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 3), и замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии с нанесением диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 4). Отмечено, что при использовании способа, описанного в данной заявке (с добавлением оксида
20 бора), эффективность поглощения в субтерагерцовом диапазоне увеличивается и достигает -23.1 дБ.

Пример 3.

25 Поглощающий материал на основе замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ получают из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната BaCO_3 (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Расчеты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производить в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:



30 Перед смешиванием в шихту добавить низкотемпературную эвтектику - оксид бора (B_2O_3) в количестве 2 мас. %. Смешанные с соблюдением стехиометрии порошки подвергать мокрому помолу с добавлением этилового спирта на шаровой мельнице в течение 2 ч. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовать на гидравлическом прессе в цилиндрической форме (диаметр 10 мм, высота 5 мм).
35 Компактированные составы подвергать синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C в течение 6 ч, а затем после промежуточного помола в течение 0.5 ч образцы вновь компактировать и спекать при 1200°C в течение 3 ч. После спекания образцы медленно охлаждать со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$.

40 На Фиг. 5 и 6 представлены частотные зависимости коэффициента поглощения замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ полученного по стандартной керамической технологии без нанесения диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 5), и замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, полученного по стандартной керамической технологии с нанесением диэлектрического слоя B_2O_3 (Фиг. 6). Отмечено,
45 что при использовании способа, описанного в данной заявке (с добавлением оксида бора), эффективность поглощения в субтерагерцовом диапазоне увеличивается и достигает -23.1 дБ.

(57) Формула изобретения

Способ получения поглощающего электромагнитное излучение материала в виде спеченного ферритового наполнителя с диэлектрическим слоем на поверхности ферритовых гранул, отличающийся тем, что синтезируют замещенный гексаферрит бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $0.5 \leq x \leq 2$, из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$, взятых в строго стехиометрическом соотношении, при этом перед смешиванием в исходную шихту из смеси оксидов и карбоната добавляют легкоплавкую эвтектику - B_2O_3 1-2 мас.%, смешанные порошки подвергают мокрому помолу, после чего смесь порошков прессуют и подвергают синтезирующему обжигу на воздухе при 1150-1250°C до спекания, а затем медленно охлаждают.

15

20

25

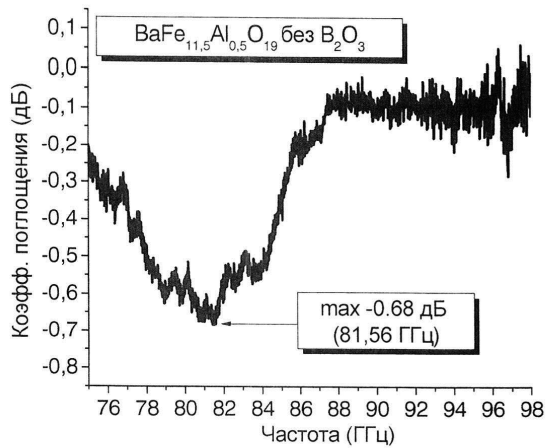
30

35

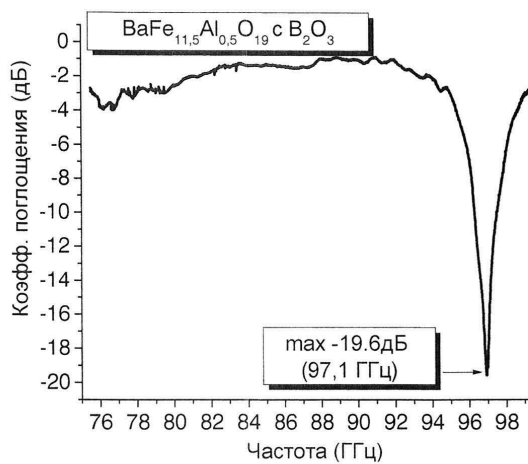
40

45

Способ получения поглощающего материала на основе замещенного гексаферрита бария

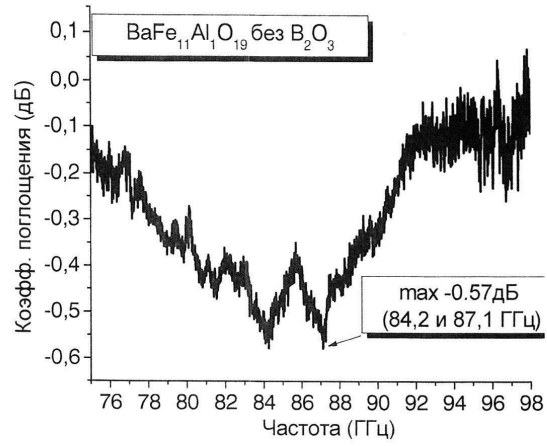


Фиг. 1

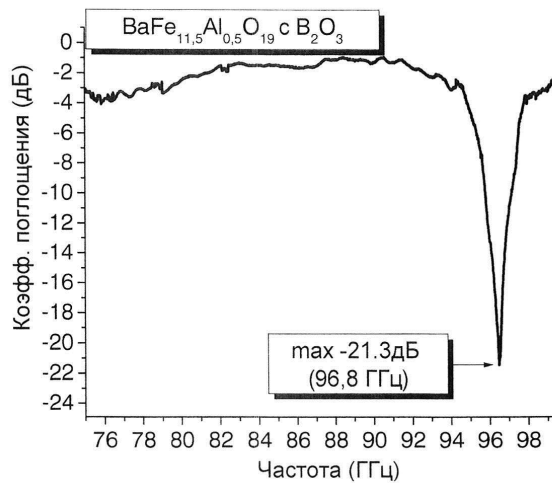


Фиг. 2

Способ получения поглощающего материала на основе замещенного
гексаферрита бария

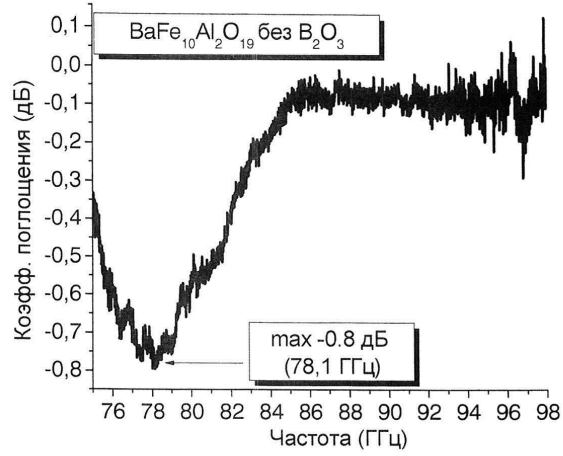


Фиг. 3

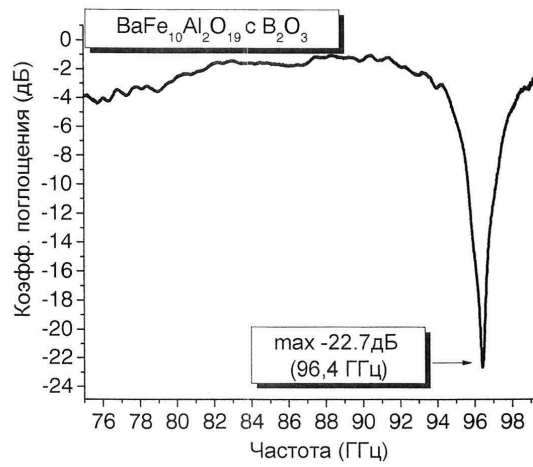


Фиг. 4

Способ получения поглощающего материала на основе замещенного
гексаферрита бария



Фиг. 5



Фиг. 6